

Si-puolijohdekiteen hapettumisen hallinta ja vaikutukset

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Fysiikka
2018
LuK Juha-Pekka Lehtiö
Tarkastajat:
FT Pekka Laukkanen
DI Jaakko Mäkelä

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

Lehtiö, Juha-Pekka Si-puolijohdekiteen hapettumisen hallinta ja vaikutukset

Pro Gradu, 79 s., 0 liites.
Fysiikka
Toukokuu 2018

Puolijohdelaitteet ovat merkittävässä roolissa nykypäivän yhteiskunnassa. Puolijohdemateriaaleja, pääosin piitä, hyödynnetään elektroniikassa lähes kaikissa komponenteissa. Piistä valmistettavat mikroprosessorit ovat mahdollistaneet tietokoneiden ja puhelinten kehityksen. Valtaosa aurinkokennoista valmistetaan piistä. Se onkin ylivoimaisesti käytetyin puolijohdemateriaali. Piin kaikkia ominaisuuksia ei tunneta vielääkään täysin, joten sen tutkiminen on edelleen tärkeää. Uusilla löydöillä voi olla merkittäviä sovelluskohteita piin laajan hyödyntämisen vuoksi. Merkittävä kehityskohde ovat piin pinta- ja rajapintakerrokset, jotka reagoivat voimakkaasti ympäristön kanssa laitteiden valmistuksen aikana.

Tässä työssä tutkittiin Si-kiteen hapettumista UHV-tyhjiöolosuhteissa, jolloin löydettiin uusi materiaali: hapettunut pii, jolla on kiderakenne. Löytö poikkeaa merkittävästi aiemmista tuloksista, koska Si-kiteen hapettuneiden pintakerrosten on aiemmin havaittu olevan amorfisia, jolla ei siis ole kiderakennetta. Tässä työssä esitetään ensimmäistä kertaa kiteinen piidioksidi ja todisteet uuden materiaalin löytymiselle. Oksidin kiteisyys osoitetaan STM- ja LEED-tuloksilla, ja oksidin muodostuminen osoitetaan XPS-, STS- ja MOSCAP-tuloksilla. Tutkielmassa selvitettiin kiteisen oksidin rakennetta, sekä sen elektronisia ja sähköisiä ominaisuuksia. Näiden perusteella sille pohdittiin mahdollisia sovelluskohteita laitteissa. Lisäksi kiteisen oksidin toimintaa todellisissa laitteissa selvitettiin MOS-kondensaattorikokein.

Kiteinen oksidi muodostaa Si-pintaan positiivisen varauksen, jota voidaan hyödyntää pinnan passivoimiseen. Pinnassa oleva positiivinen varaus työntää varauksenkuljettajia pois pinnasta syvemmälle kiteeseen, jolloin ne eivät pääse vuorovaikuttamaan pinnassa olevien vikatilojen kanssa. Kiteinen oksidi saattaa myös pienentää pinnan vikatilatiheyttä, mutta toistaiseksi tätä ei voida osoittaa selvästi, koska rajapinnan ominaisuuksiin vaikuttaa ainakin kaksi erilaista passivointi-ilmiötä. Pinnan passivointi muistuttaa field-effect passivation -ilmiötä, jossa pinnalla oleva ulkoinen varaus painaa varauksenkuljettajat vastaavasti pois kiteen pinnalta. Pinnan passivointi on merkittävä ongelma esimerkiksi aurinkokennoissa, joihin kiteinen oksidi voi tarjota ratkaisun. Lisäksi kiteistä oksidia voidaan hyödyntää muodostamaan hallitusti positiivinen varaus pintaan, jos se on laitteen kannalta tarpeellista. Kiteisen oksidin valmistamiseen vaadittavan UHV-tyhjiötekniikan soveltuvuutta teollisessa hyödyntämisessä on vielä selvítettävä.

Avainsanat: Si, SiO₂, SiO_x, pii, piidioksidi, kiteinen oksidi, puolijohde, puolijohdelaitte, transistori, aurinkokenno, UVH, ALD, STM, LEED, XPS, MOSCAP, MOS-kondensaattori, varauksenkuljettajien elinaikamittaus, ellipsometria

Sisältö

Johdanto	1
1 Puolijohdelaitteet	2
1.1 Laite-esimerkkejä: transistori ja aurinkokenno	3
1.2 Hapettuneen Si(100)-pinnan rooli laitteissa (SOI)	9
1.3 Kehityskohteita	14
2 Si-kiteen ominaisuuksia	15
2.1 Si(100)-pinnan ominaisuuksia	16
2.2 SiO ₂ -Si -rajapinnan ominaisuuksia	18
3 Kokeelliset menetelmät	22
3.1 Tyhjiötekniikka	22
3.2 Atomic layer deposition	28
3.3 Matalaenergisten elektronien diffraktio	32
3.4 Tunnelointimikroskopia ja tunnelointispektroskopia	36
3.5 Fotelektronispektroskopia	41
3.6 MOS-kondensaattorien valmistus	45
3.7 Varauksenkuljettajien elinaikamittaus	50
3.8 Ellipsometria	52
4 Tulokset ja tulkinta	54
4.1 Havainto kiteisen Si-SiO _x -Si-rakenteen muodostumisesta	55
4.2 Kiteisen oksidin rakenteen karakterisointi	56
4.3 Kiteisen oksidin vaikutus elektronisiin ja sähköisiin ominaisuuksiin . .	60
4.4 Kiteisen oksidin tuottavat hapettamisolosuhteet	63
4.5 Laitekokeet MOS-kondensaattoreilla	67
4.5.1 MOS-kondensaattorien valmistus	67

4.5.2	Kapasitanssi-jännitemittaukset	71
5	Johtopäätökset ja jatkokehitys	74

Johdanto

Puolijohdelaitteiden kehittäminen on tärkeää, koska ne ovat merkittävä osa nykypäivän yhteiskuntaa. Laitteet, kuten puhelimet, tietokoneet ja aurinkokennot, perustuvat puolijohdemateriaaleihin ja niiden ominaisuuksiin. Pii on eniten käytetty materiaali kaikissa edellä mainituissa laitteissa. Piin ominaisuuksia ei vieläkään tunneta täysin sen pitkästä historiasta huolimatta. Tämän vuoksi sen tutkiminen on tärkeää, ja uusilla löydöillä voi olla merkittäviä sovelluskohteita materiaalin laajan hyödyntämisen vuoksi. Tässä työssä tutkittiin piikiteen hapettumista tyhjiössä ja tehtiin löytö uudesta materiaalista, kiteisestä piiksidista. Työssä tutkittiin uuden materiaalin ominaisuuksia ja selvitettiin sen soveltamista käytännön laitteissa.

Tutkielman ensimmäisessä kappaleessa esitellään piipohjaisten puolijohdelaitteiden historiaa, toimintaperiaatetta, valmistusta ja tulevaisuuden kehityskohteita. Toisessa kappaleessa esitellään piikiteen rakennetta ja ominaisuuksia, Si(100)-pinnan ominaisuuksia sekä pii-piidioksidi materiaaliyhdistelmän ominaisuuksia. Kolmannessa kappaleessa esitellään työssä käytetyt kokeelliset tutkimusmenetelmät. Neljännessä kappaleessa esitellään löydetty uusi materiaali, ja esitetään todisteet sille. Viidennessä kappaleessa kootaan uudesta materiaalista saatu tieto yhteen, esitetään mitä materiaalista tulisi vielä selvittää ja pohditaan sen hyödyntämistä teollisissa sovelluksissa.

Haluaisin kiittää Pekka Laukkasta ja Jaakko Mäkelää menetelmien ja laitteiden käytön opettamisesta, sekä avusta ja tuesta tulosten analysoinnissa. Kiitos myös Mikhail Kuzminille avusta kokeellisissa havainnoissa ja tulosten analysoinnissa. Lisäksi haluaisin kiittää koko Materiaalitieteen laboratorion henkilökuntaa saamastani avusta. Erityiskiitos laboratorion järjestämästä mahdollisuudesta osallistua SISC 2017-konferenssiin (San Diego, CA, USA), jossa pääsin esittämään ja keskustelemaan tähän tutkielmaan liittyvistä tuloksista. Lopuksi kiitos vanhemmilleni Pekalle ja Siskolle kannustuksesta työn aikana, ja Mariannalle motivoinnista kirjoittamiseen.

1 Puolijohdelaitteet

Piipohjaiset puolijohdelaitteet ovat merkittävässä roolissa nykypäivän yhteiskunnassa. Transistorin kehittäminen 1940-luvulla mahdollisti vähävirtaisen elektroniikan valmistamisen [1]. 1960-luvulla kehitetty mikropiiri sisällytti suuren määrän transistoreita yhdelle pienelle piipalalle (chip), mikä on perusta tietokoneiden, puhelinten ja internetin kehitykselle [2]. Aurinkokennot puolestaan mahdollistavat rajattoman uusiutuvan energianlähteen hyödyntämisen. Tulevaisuudessa uusiutuvien energianlähteiden käyttö tulee lisääntymään, jolloin tarve tehokkaammille aurinkokennoille lisääntyy. Transistorit, mikropiirit ja aurinkokennot valmistetaan edelleen lähes yksinomaan piistä. Lisäksi pii on päämateriaali muissa merkittävässä sovelluksissa, kuten sensoreissa. Se onkin ylivoimaisesti eniten käytetty puolijohdemateriaali tällä hetkellä ja pitkään tulevaisuudessakin [3].

Puolijohdelaitteiden kehittämisen kannalta on oleellista tuntea niissä käytettävien materiaalien ominaisuudet. Piitä on käytetty pääasiallisena puolijohdemateriaalina elektroniikassa viimeiset 70 vuotta, mutta sen kaikkia ominaisuuksia ei tunnetta vielä täsmällisesti. Materiaalien vaikutus erilaisten laitteiden toimintaan on samanlainen, vaikka laitteiden toiminta perustuukin eri ilmiöihin. Näin ollen kehittämällä materiaaleja laitteiden kannalta paremmaksi voidaan saada hyötyjä useissa eri sovelluksissa [3].

Useissa laitteissa toimivana osana on puolijohde-oksidirajapinta. Lisäksi näitä rajapintoja esiintyy kaikissa laitteissa, sillä puolijohdemateriaalit hapettuvat pinnaltaan erittäin helposti. Rajapinnat ovat usein epätäydellisiä, mikä johtuu siitä, että puolijohdepinnat reagoivat voimakkaasti ympäristönsä kanssa. Muilla puolijohdemateriaaleilla vastaavat oksidirajapinnat ovat yleensä paljon huonolaatuisempia kuin piin rajapinnat, ja heikentävät niistä valmistettujen laitteiden suorituskykyä. Si–SiO₂-rajapinta on ainutlaatuinen, sillä kaikista muista puolijohdemateriaaleista poiketen se on kohtuullisen virheetön, mikä mahdollistaa laitteiden toiminnan käy-

tännössä. Rajapinta sisältää myös elektronisia vikatiloja, mutta niiden tiheys pysytään pienentämään matalammaksi kuin muilla puolijohdemateriaaleilla. Si–SiO₂-rajapinnan muodostumista ja rakennetta ei tunneta vielääkään täydellisesti, mikä johtuu pitkälti siitä, että SiO₂ on amorfinen aine. Parantamalla rajapinnan laatua entisestään on mahdollista valmistaa yhä tehokkaampia laitteita [3].

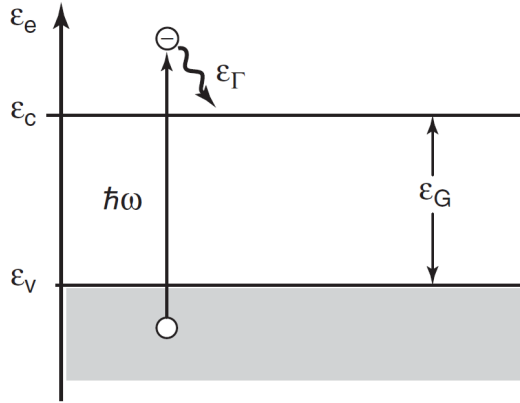
Tässä työssä tutkittiin Si-pinnan hapettumista ja tehtiin yllättävä havainto siitä, että Si-kiteen pintaa voitiin hapettaa poikkeuksellisen paljon säilyttäen kuitenkin materiaalin kiteisyys. Kiteisen oksidin avulla rajapinnasta yritettiin valmistaa yhä virheettömämpi. Tutkittua tekniikkaa voidaan periaatteessa hyödyntää kaikissa edellä mainituissa piipohjaisissa laitteissa parantamaan niiden suorituskykyä.

1.1 Laite-esimerkkejä: transistori ja aurinkokenno

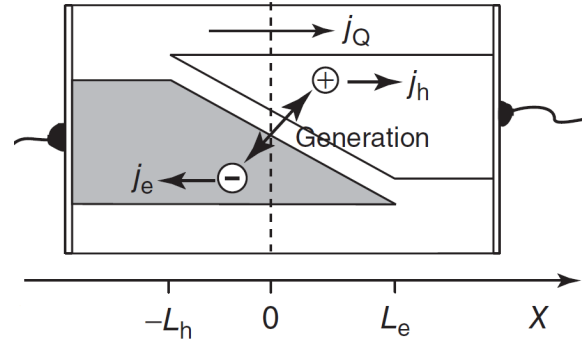
Transistorit ja aurinkokennot ovat hyviä esimerkkejä puolijohdelaitteista, joita hyödynnämme jokapäiväisessä elämässämme. Niiden, kuten muidenkin puolijohdelaitteiden, toiminta ja sovelluskohteet eroavat merkittävästi toisistaan. Laitteiden toiminnan kannalta merkittävät asiat ovat kuitenkin samoja.

Aurinkokenno on laite, joka muuttaa auringon valoa suoraan sähköenergiaksi. Valtaosa aurinkokennoista valmistetaan puolijohdemateriaaleista, pääosin piistä. Piipohjaisten aurinkokennojen osuus kaikista aurinkokennoista on noin 90%. Puolijohdemateriaalissa sähkövirta syntyy, kun auringon valo virittää elektroneja valenssivyöltä johtovyölle, ja elektronit pakotetaan kulkemaan tiettyyn suuntaan. Elektronin virittyminen valenssivyöltä johtovyölle on esitetty kuvassa 1. Aurinkokenno koostuu yksinkertaisimmillaan yhdestä pn-liitoksesta, jossa p-tyyppisen puolijohteen päällä on ohut kerros n-tyyppistä puolijohdetta. P-tyyppisessä puolijohteessa on enemmän aukkoja ja n-tyyppisessä puolijohteessa enemmän elektroneja verrattuna intrinsiikkiseen puolijohteeseen. Pn-liitoksen sisäinen sähkökenttä erottaa aukot ja elektronit toisistaan. Elektronit virtaavat aurinkokennon toimiessa n-tyyppisen

materiaalin johtovyölle, josta ne virtaavat edelleen metallikontaktin kautta virtapiiriin ja edelleen toisen metallikontaktin kautta p-tyypin materiaalin valenssivyölle. Varauksenkuljettajien erottelu pn-liitoksessa on esitetty kuvassa 2 [4].



Kuva 1. Elektronin virittyminen valenssivyöltä johtovyölle. Elektroni saa $\hbar\omega$ verran energiaa, jonka ansiosta se virittyy johtovyön minimin yli. Elektroni palaa välittömästi johtovyön minimille luovuttaen energiaa fononina ε_{Γ} . Kuva on lähteestä [4].



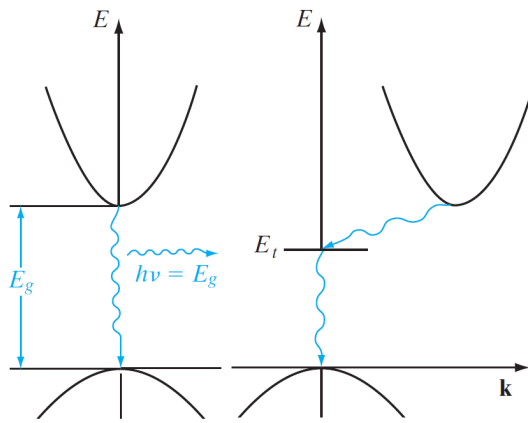
Kuva 2. Elektroni-aukkopari syntyy pn-liitoksessa ja varauksenkuljettajat erotellaan. Elektroni kulkee n-tyyppiselle materiaalille (vasemmalla) ja aukko p-tyyppiselle materiaalille. Varauksenkuljettajat kulkevat edelleen metallikontakteille ja virtapiiriin. Kuva on lähteestä [4].

Ideaalitilanteessa elektronin virittämiseen valenssivyöltä johtovyölle vaaditaan energiaa vähintään voitä erottavan potentiaalinnan verran. Käytännössä materiaalin kidevirheiden takia valenssi- ja johtovyön välissä on vikatiiloja, joiden kautta elektroni voi myös virittyä vaiheittain johtovyölle. Tällöin virittyminen voi tapahtua, vaikka virittävä energia olisikin energia-aukon potentiaalia pienempi. Elektronin virittyessä johtovyölle, valenssivyölle jää tyhjä elektronitila eli aukko. Elektroni-aukkopari muodostavat yhdessä eksitonin, jossa ne ovat sidoksissa toisiinsa Coulombin vetovoimalla. Puolijohdemateriaaleissa sidosenergia on kuitenkin niin pieni, että elektronit ja aukot ovat vapaita hiukkasia. Elektronin virittäminen voi tapahtua myös hilavärähtelyjen avulla, mutta fotonin absorptiolla tapahtuva virittyminen on aurinkokennon tapauksessa oleellista. Virityksen energian ollessa suunnilleen energia-aukon suuruinen,

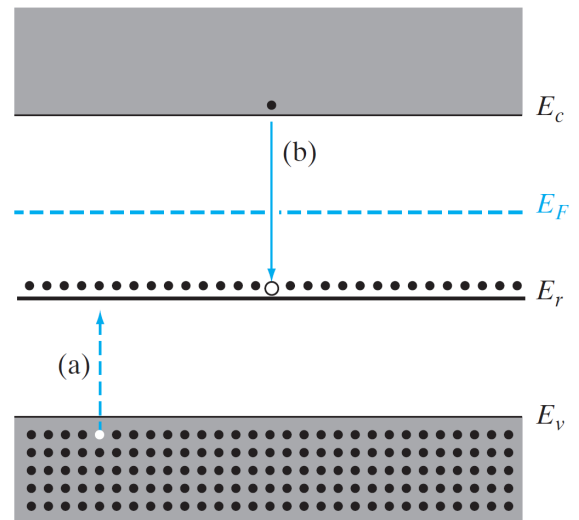
virittyminen tapahtuu valenssivyön maksimilta johtovyön minimille. Tällöin suoran energia-aukon puolijohteilla, esimerkiksi GaAs:lla, elektroni-aukkoparin liikemäärä ei muutu virityksessä, koska valenssivyön maksimi ja johtovyön minimi sijaitsevat samassa paikassa käänteisvaruudessa. Epäsuoran energia-aukon puolijohteilla, kuten piillä, virittämiseen tarvitaan lisäksi liikemäärää, jotta elektroni pääsee liikkumaan Brillouin kopin alueella johtovyön minimiin. Havainnekuva suorasta ja epäsuorasta energia-aukosta on esitetty kuvassa 3. Tarvittava liikemäärä saadaan hilavärähtelystä, eli fononista, joka elektronin on absorboitava tai emittoitava. Virityksen ollessa suurempi, elektroni pystyy virittymään suuremman energia-aukon yli, jolloin se voi virittyä alemmilla valenssivyön tiloilta ylemmille johtovyön tiloille ilman liikemäärän muutosta. Virityksen ollessa riittävä, elektronin virittyminen suoraan ilman liikemäärän muutosta on huomattavasti todennäköisempää, mikä on erittäin oleellista esimerkiksi aurinkokennon toiminnan kannalta [4].

Elektroni-aukkoparin tuhoutumista kutsutaan rekombinaatioksi. Rekombinaatiossa elektronin viritystila purkautuu ja se palaa johtovyöltä takaisin valenssivyölle. Viritystilan purkautumisessa vapautuva energia emittoituu fotonina tai fononina. Energian vapautuessa fotonina prosessia kutsutaan radiatiiviseksi rekombinaatioksi (radiative recombination). Esimerkki tästä on kuvan 3 vasemmalla puolella. Prosessi on täsmälleen vastakkainen, kuin aurinkokennossa elektroni-aukkoparin synty. Syntyvän fotonin energia on valenssi- ja johtovyön välinen energiaero. Viritystilan purkautumisesta vapautuva energia ei välttämättä synnytä fonia, jolloin tapahtuu ei-radiatiivinen rekombinaatio. Esimerkki tästä on kuvan 3 oikealla puolella. Viritystilan purkautumisesta vapautuva energia siirtyy tällöin muille hiukkasille, kuten toiselle elektronille, tai fononina kiteeseen. Energia saattaa esimerkiksi siirtyä johtovyöllä olevalle elektronille ja virittää sen korkeammalle energiatasolle. Elektroni edelleen purkaa viritystilaansa johtovyöllä törmäilemällä hilaan aiheuttaen hilavärähtelyjä eli lämpöenergiaa. Tätä prosessia kutsutaan Auger-rekombinaatioksi [4].

Aurinkokennojen kannalta haitallisin rekombinaatio tapahtuu kuitenkin kidevirheiden avulla. Puolijohdekiteessä oleva kidevirhe, esimerkiksi epäpuhtausatomi, aiheuttaa ympärilleen irtonaisia sidoksia, joissa elektronin tilatiheys osuu puolijohteen valenssi- ja johtovyöiden väliin. Esimerkki tällaisesta tilanteesta on esitetty kuvassa 4. Haitallisimpia vikatiloja ovat energia-aukon puolessa välissä olevat vikatilat, koska niiden ja vöiden välinen energia-ero on mahdollisimman pieni. Rekombinaatiossa elektronit putoavat johtovyöltä ensin vikatilaan, jonka jälkeen ne putoavat edelleen valenssivyölle. Vikatiloja voi olla myös useampia eri energiatasoilla, jolloin elektroni putoaa niitä pitkin valenssivyölle. Vikatilojen kautta tapahtuva rekombinaatio on yleensä ei-radiatiivista rekombinaatiota, jolloin vikatilalta toiselle siirryttäessä elektroni saa purettua viritystilan pieninä osina hilavärähtelyiksi. Energian muuttaminen fononeiksi on huomattavasti helpompaa pienemmissä osissa, kuin suoraan johtovyöltä valenssivyölle siirryttäessä, joten rekombinaatiota vikatilojen kautta tapahtuu huomattavasti enemmän [4].



Kuva 3. Suora - ja epäsuora energia-aukko. Suorassa energia-aukossa valenssivyön maksimi ja johtovyön minimi ovat samalla kohdalla k-avaruudessa. Tällöin elektronin liikemäärä ei muutu virityksen aikana. Kuva on lähteestä [5].



Kuva 4. Elektroni-aukkoparin rekombinaatio energia-aukossa olevien vikatilojen kautta. Vikatilat ovat energia-aukon alueella noin puolessa välissä energia-aukkoa, joten rekombinaatio tapahtuu helposti. Kuva on lähteestä [5].

Kidevirheitä esiintyy erityisen paljon pinnoissa ja rajapinnoissa. Aurinkokennon

tapauksessa tämä on erittäin ongelmallista, koska auringon valon keräämistä varten kennolla tulee olla mahdollisimman suuri pinta-ala. Materiaaleilla ja valmistustekniikoilla onkin erittäin suuri merkitys aurinkokennon hyötysuhteeseen. Aurinkokennon hyötysuhdetta saadaan parannettua huomattavasti esimerkiksi valmistamalla se yksittäiskiteisestä piistä monikiteisen piin sijaan. Monikiteisessä materiaalissa rae-rajojen välisissä alueissa on huomattava määrä vikatiloja, jotka heikentävät kennon hyötysuhdetta alle puoleen yksittäiskiteeseen verrattuna. Yksittäiskiteen valmistaminen on tosin kalliimpaa. Yksittäiskiteisestä materiaalista valmistetussa kennossa vikatiloja on kennon päällä ja pohjassa, sekä pn-liitosten rajapinnassa. Pinnoissa vikatilat aiheutuvat vapaista sidoksista, jotka eivät enää sitoudu mihinkään kiteen loppumisen takia. Yleensä nämä sidokset ovat hyvin reaktiivisia ja ne muodostavat sidoksia esimerkiksi ilmakehän hapen kanssa. Pintaan saattaa myös tarttua muita epäpuhtausatomeita, kuten metalleja ja hiiltä ympäristöstä. Pinta ei ole enää näin olleen puhdas yksittäiskide, vaan siihen muodostuu amorfisia tai monikiteisiä alueita, joissa on huomattava määrä vikatiloja. Vastaavasti vikatiloja voi syntyä myös pn-liitokseen valmistustekniikasta riippuen. Pintojen ja rajapintojen hyvä laatu onkin erittäin tärkeässä roolissa aurinkokennojen hyvän hyötysuhteen saavuttamisessa [4].

Transistorit ovat puolijohdelaitteita, joita voidaan käyttää vahvistimina tai kytkiminä elektroniikassa. Ne ovat yksi tärkeimpiä puolijohde-elektroniikan sovelluksia ja niitä hyödynnetään nykyään lähes kaikissa elektronisissa laitteissa. Transistorissa on kolme kontaktia, joista kahden välissä kulkee sähkövirta transistorin läpi. Virran kulkua voidaan ohjata syöttämällä pientä jännitettä transistorin kolmanteen kontaktiin. Transistorin kontaktit ovat hila, nielu ja lähde. Virta kulkee nielulta lähteelle ja hilalla ohjataan virran kulkua. Transistorin tyypistä riippuen transistori voidaan esimerkiksi kytkeä päälle syöttämällä positiivinen jännite hilaan, tai sillä voidaan vahvistaa heikkoa vaihtovirtasignaalia syöttämällä se hilalle, jolloin lähteeltä saadaan sama signaali vahvistettuna. Kanavatransistori (field-effect tran-

sistor, FET) on tyypillinen esimerkki elektroniikassa käytettävistä transistoreista. Siinä virta kulkee puolijohdemateriaalissa olevassa kanavassa, jonka muotoa ohjataan hilan ja puolijohteen välisen sähkökentän avulla. Kanavatransistori sopii erityisen hyvin kytkentä-tyyppiseen käyttöön, koska sen hilassa on korkea impedanssi (high input impedance). Niistä valmistetaan tyypillisesti miljardeja transistoreja sisältäviä piirejä, kuten muisteja ja mikroprosessoreja [5].

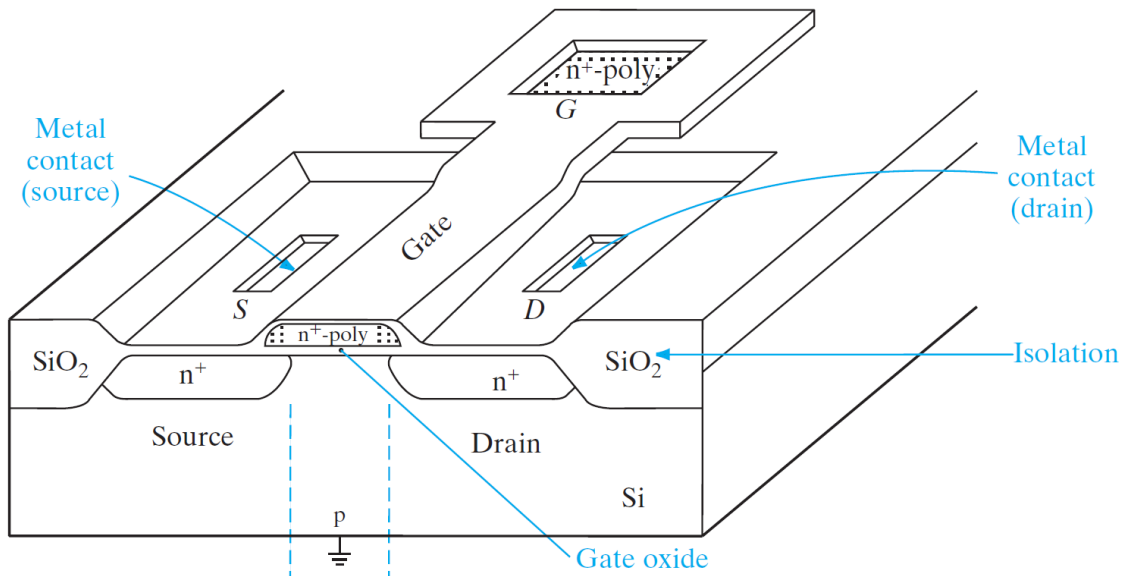
Yksinkertaisin kanavatransistori on liitoshila-kanavatransistori (junction gate field-effect transistor JFET, jossa esimerkiksi n-tyyppinen kanava kulkee kahden p-tyyppisen kontaktin välistä. Ilman hilajännitettä kanavan läpi pääsee kulkemaan virtaa. Virran kulku saadaan katkaistua kytkemällä negatiivinen jännite hilaan, jolloin tyhjennysalue levenee n-tyyppiseen kanavaan ja kanavan efektiivinen leveys kapenee, kunnes tyhjennysalue katkaisee koko kanavan. Kanava-alueen resistanssi riippuu sen dopanttiatomien määrästä, joten kanavan resistanssi riippuu vain sen poikkipinta-alasta. Tyhjennysalue estää samalla virran kulkeutumisen hilaan, joten negatiivisella hilajännitteellä virtaa ei kulje mistään kontaktista toiseen. Valitsemalla materiaalit sopivasti voidaan hila valmistaa myös metallista, jolloin riittää yhdyntyyppinen, esim. n-tyyppinen, puolijohde. Tällaista laitetta kutsutaan metalli-puolijohde-kanavatransistoriksi (metal-semiconductor field-effect transistor, MES-FET). Hilan kontaktimetalli on valittava siten, että se muodostaa Schottky-vallin puolijohteen kanssa, minkä ansiosta kanavaan voidaan luoda tyhjennysalue sopivalta jännitteellä, kuten JFET:n tapauksessa. Yleisimmät kanavatransistorit valmistetaan kuitenkin eristämällä hilan kontaktimetalli puolijohdeesta ja valmistamalla kanava eri tyyppisestä puolijohdeesta. Näitä transistoreja nimitetään metalli-eriste-puolijohde kanavatransistoreiksi (metal-insulator-semiconductor field-effect transistor, MISFET), joista yleisin on metalli-oksidi-puolijohde kanavatransistori (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET) [5].

MOSFET transistori rakenteeltaan on aiempia esimerkkejä monimutkaisempi,

mutta se soveltuu ominaisuuksiltaan parhaiten useisiin käytännön sovelluksiin. MOSFET valmistetaan douppaamalla esimerkiksi n-tyyppiset alueet lähteelle ja nielulle p-tyyppiseen substraattiin. Tällöin lähteen ja nielun väliin jää p-tyyppinen kanava, joka päällystetään eristeellä ja kontaktimetallilla. Havainnekuva MOSFET-transistorin rakenteesta on esitetty kuvassa 5. Hilajännitteen ollessa nolla, tällaisen transistorin läpi ei kulje virtaa vaikka nielun ja lähteen välillä olisikin jännite, sillä lähde-hila-nielu-välillä on kaksi pn-liitosta ja p-tyyppisessä kanavassa on liian vähän elektroneja virran kuljettamiseksi. Positiivinen hilajännite ns. vetää elektroneja lähelle hilaeristettä, jolloin sen alle syntyy johtava kanava. Puolijohteen valenssi- ja johtovyöt ovat taipuneet hilan kohdalla siten, että Fermi-taso on lähempänä valenssivyötä, kuten p-tyypin materiaalissa kuuluukin olla. Positiivisella hilajännitteellä vyöt saadaan taivutettua alaspäin siten, että Fermi-taso on lähempänä johtovyötä, kuten n-tyypin puolijohteessa, ja elektronit pääsevät liikkumaan johtovyötä pitkin esteettä. MOSFET voidaan valmistaa myös siten, että nielu ja lähde ovat p-tyyppistä materiaalia ja kanava on n-tyyppinen. Tällöinkin transistori on ei-johtavassa tilassa hilajännitteen ollessa nolla, ja se voidaan kytkeä johtavaan tilaan negatiivisella hilajännitteellä. Molemmat edellä mainitut transistorit ovat ns. avaustyyppisiä (enhancement mode). Kumpaakin douppausta käytetään yleisesti, mutta n-tyyppinen kanava on parempi, koska piissä elektronien liikkuvuus (mobility) on parempi kuin aukkojen [5].

1.2 Hapettuneen Si(100)-pinnan rooli laitteissa (SOI)

Silicon on insulator (SOI) on puolijohdelaitteiden valmistuksessa käytettävä tekniikka, jossa laiterakenne valmistetaan eristekerroksen päällä olevalle ohuelle kiteiselle piipinnalle. Eristemateriaali voi olla esimerkiksi piidioksidia, timanttia tai safiiria, ja se valitaan käyttötarkoituksen mukaan. SOI:n avulla saadaan parannettua laitteiden hyötysuhdetta, nopeutta ja toimintavarmuutta, minkä lisäksi se yksinkertaistaa joi-

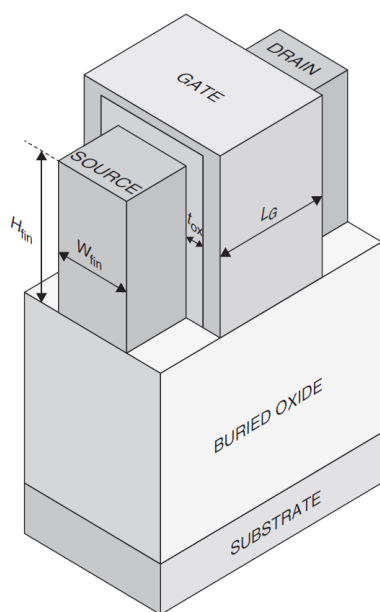


Kuva 5. MOSFET-transistorin rakenne. Nielu ja lähde on valmistettu substraattiin douppaamalla niiden alueet, ja hila on eristetty kanavasta hilaeristeen avulla. Kuva on lähteestä [5].

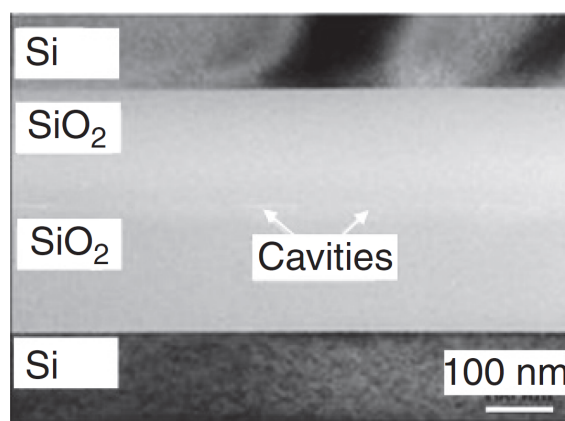
takin valmistusprosesseja ja auttaa skaalaamaan laitteiden kokoa yhä pienemmäksi. SOI helpottaa myös erilaisten materiaalien yhdistämistä substraattiin. SOI:a hyödynnetään lähes kaikissa erityyppisissä puolijohdelaitteissa, ja esimerkiksi valtaosassa mobiililaitteiden ja pelikonsolien prosessoreista hyödynnettiin SOI-teknologiaa jo vuonna 2012. SOI-substraatit eli kiekot (wafer) ovat tyypillisesti jonkin verran kalliimpia kuin tavalliset kiekot. Kiekkojen massatuotanto kuitenkin painaa niiden hintaa voimakkaasti alas. Lisäksi kiekkojen hinta on vain pieni osa valmiiden laitteiden hinnasta, joten kalliimman SOI-kiekon käyttö ei nosta valmiin tuotteen hintaa kovinkaan paljoa. SOI-kiekon prosessointi on myös joissain tapauksissa helpompaa, jolloin kalliimman substraatin käyttö pienentää valmistuskustannuksia [6].

Mikroelektronikassa SOI-rakenne on tyypillisesti kiteisen piipinnan alle upotettu oksidikerros, tyypillisesti amorfina piidioksidi. Kiekon pinnan tulee olla kiteistä piitä, sillä kidevirheet estävät valmiiden laitteiden toiminnan. SOI-kerroksen tarkoitus on sähköisesti eristää yksittäiset laitteet substraatista ja toisistaan. Eriste pienentää laitteiden ja substraatin välisiä parasiittisiä kapasitansseja (parasitic capaci-

tance), mikä edelleen pienentää tehonkulutusta. Laitteista saadaan nopeampia ja luotettavampia, kun niiden jumiutumisen (latchup effect) voidaan estää eristämällä n- ja p-kanavaiset laitteet toisistaan. Lisäksi laitteet kestävät paremmin ionisoivaa säteilyä, kun eriste rajoittaa säteilyn aiheuttamien häiriöiden vaikutusta. Havainnekuva SOI-rakennetta hyödyntävästä FINFET-transistorista on esitetty kuvassa 6. SOI-kiekot ovat yleensä yhteensopivia perinteisten mikroelektroniikan valmistusprosessien kanssa. Teknologia voidaankin yleensä ottaa käyttöön pienin muutoksin valmistusprosessissa. SOI-tekniikalla valmistetut laitteet kuitenkin eroavat rakenteeltaan jonkin verran perinteisistä laitteista, koska niissä eristekerros pyritään hyödyntämään osana laitetta. Poikkileikkauskuva SOI-rakenteesta on esitetty kuvassa 7 [6].



Kuva 6. Havainnekuva FINFET-transistorista, jossa hyödynnetään SOI-rakennetta. BOX-kerros eristää koko laitteen substraatista, jolloin substraatti ja vierekkäiset laitteet eivät vaikuta toistensa toimintaan. Kuva on lähteestä [6].

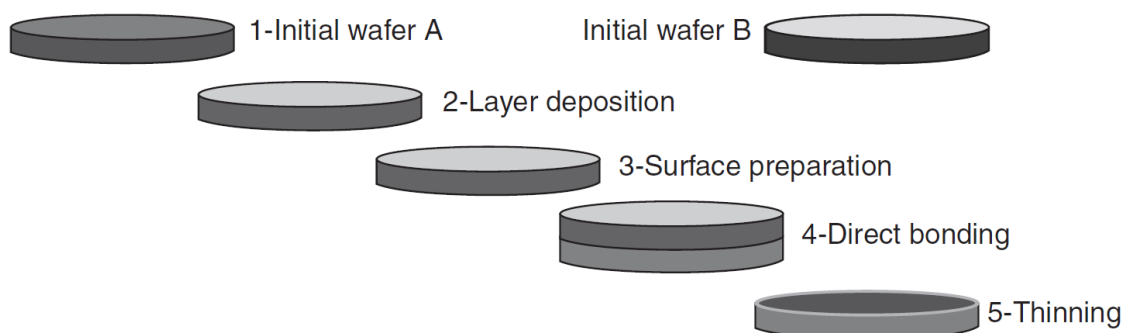


Kuva 7. Poikkileikkaus SOI-rakenteesta, joka on valmistettu liittämällä kaksi oksidoitua kiekkoa päällekkäin. Liitoskohdassa on havaittavissa rakoja, koska muodostunut liitos ei ole täydellinen. Kuva on lähteestä [6].

SOI-kiekkujen valmistukseen on kehitetty useita erilaisia prosesseja 1970-luvulta alkaen. Yleisimmät teollisuudessa käytetyt prosessit ovat SIMOX, BESOI, Eltran[©]

ja Smart CutTM. Separation by implantation of oxygen (SIMOX) -prosessissa koko piikiekkoon valmistetaan upotettu oksidikerros (buried oxide layer, BOX) happi-ionisuihkulla ja korkean lämpötilan, yli 1300 °C, lämpökäsittelyllä. Kiekkoa lämmitetään myös ionipommituksen aikana 600 °C:ssä, koska kiteen läpi lentävät ionit katkovat sidoksia ja aiheuttavat kidevirheitä. Korkean lämpötilan lämpökäsittely on tärkeää ionipommituksen jälkeen, koska BOX-kerros muodostuu vasta siinä piiatomien reagoiessa happiatomien kanssa muodostaen piidioksidia. SIMOX-prosessissa valmistuskustannukset riippuvat suurelta osin SOI-kerrokseen halutusta hapen määrästä. Pienemmällä pommituksella myös siitä aiheutuvien kidevirheiden määrä pienenee. Prosessia on kehitetty eteenpäin siten, että pienemmällä hapen määrällä ja sopivilla parametreilla saadaan ohut hyvälaatuinen BOX-kerros. Bond and Etch-Back Silicon On Insulator (BESOI) -prosessissa käytetään kahta kiekkoa, joista ainakin toiseen kasvatetaan terminen oksidi. Tämän jälkeen kiekot liitetään päällekkäin siten, että oksidi jää kiekkojen väliin. Toinen kiekkoista hiotaan tai syövytetään pois siten, että siitä jää jäljelle vain hyvin ohut kerros kiteistä piitä. Jäljelle jäävä pii ja kiekkojen välissä oleva oksidi muodostavat SOI-rakenteen. Prosessin haittapuolena on, että siinä menetetään aina uhrattava kiekko. BESOI-prosessissa uhrattavan kiekon päälle voidaan kasvattaa uhrikerros esimerkiksi piitä ja germaniumia, jonka päälle kasvatetaan epitaksiaalisesti piitä, josta valmistetaan SOI-kerros. Uhrikerroksen avulla saadaan valmistettua huomattavasti ohuempia SOI-kerroksia. Havainnekuva BESOI-prosessista on esitetty kuvassa 8. Eltran[©] -prosessissa piikiekkon päälle valmistetaan ensin huokoinen kerros, jonka avulla SOI-rakenne saadaan irrotettua kiekosta. Huokoisen piin päälle kasvatetaan epitaksiaalisesti piitä, joka hapetetaan. Hapetettu pinta liitetään toisen kiekon pintaan ja SOI-rakenne katkaistaan irti huokoisen piin kohdalta. Tällöin epitaksiaalisesti kasvatettu pii ja sen oksidi muodostavat SOI-rakenteen. Prosessin ongelmana on epitaksiaalisesti kasvatetun piin huono laatu verrattuna yksittäiskiteiseen piihin. Toisaalta uhriekkoa voidaan

käyttää uudelleen, joten materiaalihukkaa tulee vähemmän. Lisäksi prosessilla on helppo kontrolloida oksidin paksuutta ja valmistaa hyvin ohuitakin oksidikerroksia. Eltran[©] -prosessin teollinen hyödyntäminen on kuitenkin nykyisin lopetettu. Smart CutTM -teknologia perustuu kiekon katkaisemiseen kiteeseen pommitettujen kevyiden kaasuionien avulla. Prosessissa käytetään kahta kiekkoa, joista toiseen valmistetaan terminen oksidi ja kiekon sisään oksidin alle ammutaan kerros kevyitä ioneita, kuten vetyä tai heliumia, jotka heikentävät kiekkoa mekaanisesti. Kiekot liitetään päällekkäin siten, että oksidi jää kiekkojen väliin, ja ioneilla pommitettu kiekko katkaistaan. Katkaisusta jäänyt karkeus poistetaan kiekosta jälkikäsittelyssä. Uhrikiekko voidaan käyttää uudelleen seuraavan SOI-kiekon substraattina tai uhrikiekkona, joten materiaalia ei mene hukkaan [6].



Kuva 8. BESOI-prosessin vaiheet: 1. Kiekko puhdistetaan ja valmistellaan. 2. ja 3. Valmistetaan oksidi, puhdistetaan ja tasoitetaan pinta. 4. Liitetään toinen kiekko oksidipinnan päälle. 5. Ohennetaan toinen kiekko siten, että jäljelle jää haluttu SOI-kerros. Kuva on lähteestä [6].

SOI-tekniikkaa hyödynnetään nykyisin erityisesti prosessorien valmistuksessa. Nykyisin valmistettavissa CMOS (complementary metal oxide semiconductor) -laitteissa hyödynnetään FinFET-tekniikkaa, jossa johtava kanava on ohut evä substraatin pinnassa. Hilat, joita voi olla useampia, valmistetaan evän päälle eristämällä se ympäriltä oksidilla ja lisäämällä metalli oksidin päälle. FinFET-transistoreja on mahdollista valmistaa myös tavalliselle substraatille, mutta substraattiin on valmistettava erillinen eristys hilaa varten (shallow trench isolation, STI). SOI Fin-

FET:ssä BOX-kerros eristää hilan substraatista, joten erillistä eristettä ei tarvita. Kanavana toimivan evän valmistaminen on helpompaa, kun evän syövytys pysähtyy BOX-kerrokseen. Lisäksi parasiittinen kapasitanssi pienenee, koska koko laite on eristetty sähköisesti substraatista. SOI-tekniikan hyödyntäminen valmistuksessa lisää kustannuksia, sillä substraatit ovat perinteisiä kalliimpia. Vaikka kanava voidaan valmistaa SOI-tekniikan avulla helpommin ja paremmin, on vielä epäselvää, voiko SOI-tekniikan käyttö heikentää jotain laitteiden ominaisuuksia [6].

1.3 Kehityskohteita

Piipohjaisten puolijohdelaitteiden kehitys on ollut erittäin voimakasta koko niiden olemassaolon ajan. Mikroprosessorien kehitys on noudattanut Mooren lakia, jonka mukaan transistorien määrä uusissa prosessoreissa kaksinkertaistuu kahden vuoden välein. Pakkaustiheyden kehitys on pääosin yksittäisten transistorien koon pienentämisen ansiota. Viimeaikoina koon pieneminen on kuitenkin aiheuttanut merkittäviä ongelmia esimerkiksi hilaeristeen valmistuksessa, kun hilaeristeenä käytetyn SiO_2 :n paksuus oli enää muutamia atomikerroksia. Hilaeriste korvattiin teollisuudessa onnistuneesti HfO_2 :lla, josta voitiin valmistaa huomattavasti paksumpi sähköisesti vastaava eriste sen korkeamman suhteellisen permittiivisyyden (dielektrisyysvakion) vuoksi. Vastaavia ongelmia joudutaan ratkaisemaan tulevaisuudessa laitteiden yhä pienentyessä [7]. Yhteistä kaikkien piipohjaisten laitteiden kehittämiseksi on se, että piipintojen ominaisuuksia pitää pystyä muokkaamaan yhä paremmin ja hallitummin.

Laitteiden toiminnan kannalta pintojen ja rajapintojen passivointi on erittäin oleellista. Erityisesti aurinkokennojen kohdalla pintojen passivointi on tärkeää, sillä kennolla on erittäin suuri pinta-ala. Nykyisten kaupallisten piipohjaisten aurinkokennojen hyötysuhde on noin 18% luokkaa ja laboratorioissa saavutetaan parhaimmillaan noin 25% hyötysuhde. Teoreettinen maksimi piipohjaiselle aurinkokennolle

on noin 29%. Yhdenkin prosenttiyksikön parannus kaupallisiin aurinkokennoihin olisi merkittävä kehitysaskel. Aurinkokennopintojen passivointia on viimevuosina tehty käyttäen erittäin ohutta Al_2O_3 -kerrosta, jota käytetään nykyään myös teollisessa valmistuksessa [8]. Al_2O_3 -ohutkalvoon perustuvaa passivointia kehitetään edelleen [9]. Lisäksi muiden materiaalien, kuten HfO_2 , käyttöä pinnan passivointiin tutkitaan jatkuvasti [10]. Tässä työssä selvitettiin tutkitun kiteisen oksidin käyttöä pinnan passivointiin. Kiteistä oksidia voitaisiin periaatteessa käyttää pinnan passivointiin vastaavasti, kuten edellä esitettyjä Al_2O_3 ja HfO_2 materiaaleja.

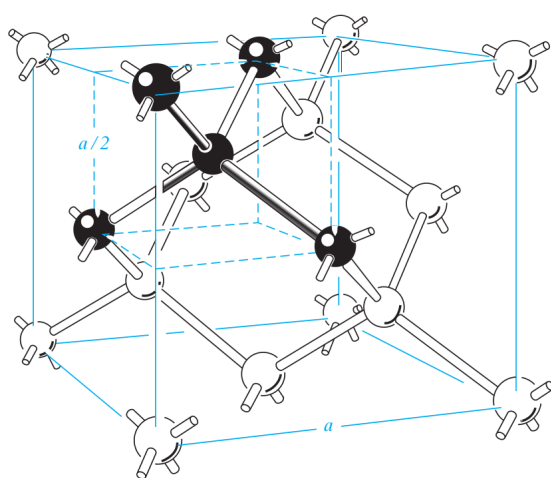
Merkittävä kehityskohde piipohjaisille laitteille on muiden puolijohdemateriaalien integrointi Si-substraatille. Yhdistepuolijohdemateriaalit mahdollistavat yksittäisten suurnopeustransistorien ja -vahvistimien, sekä optoelektronikan komponenttien valmistamisen. Laitesovelluksissa nämä on integroitava piistä valmistettuihin CMOS-piireihin. Näin saadaan valmistettua esimerkiksi erittäin nopeita optisessa tiedonsiirrossa käytettäviä lähetin-vastaanottimia. Si-pohjaisten laitteiden yhä pienentyessä muiden materiaalien integrointi samalle substraatille on entistä vaikeampaa [11].

2 Si-kiteen ominaisuuksia

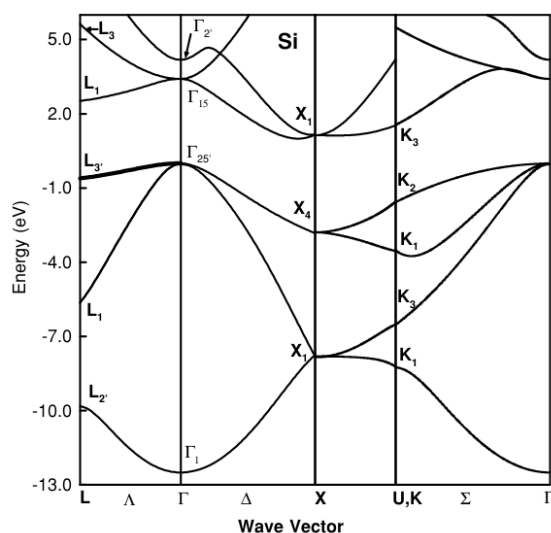
Kiteinen Si on järjestynyt timanttihilaan, joka on pintakeskeinen kuutiollinen hila kahden atomin kannalla. Timanttihilan malli on esitetty kuvassa 9. Jokainen piiatomi on sitoutunut neljällä sidoksella muihin piiatomeihin. Sidokset ovat puhtaasti kovalenttisia ja ne ovat suuntautuneet tetraedrin muotoon. Atomien uloimmat orbitaalit ovat sp^3 -hybridisoituneet [12].

Piiatomilla on 14 elektronia ja sen elektronikonfiguraatio on $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Pii voi esiintyä hapetustiloissa Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+} . Pii on puolijohde, jolla on 1,14 eV epäsuora energia-aukko. Sen energiavyödiagrammi on esitetty kuvassa 10. Epäsuora energia-aukko tarkoittaa, että valenssivyön maksimi ja johtovyön mini-

mi ovat eri \mathbf{k} -pisteissä. Piin energia-aukko on pienemmillään Γ -pisteen kohdalla olevan valenssivyön maksimin ja \mathbf{X} -pisteen kohdalla olevan johtovyön minimin välissä [100] suunnissa. Tällöin elektronit tarvitsevat myös liikemäärää virittyäkseen energia-aukon yli valenssivyön maksimilta johtovyön minimiin. Elektronit voivat virittyä myös suoraan valenssivyötä johtovyölle ilman liikemäärän muutosta, mutta tällöin virittävän energian tulee olla kyseisessä \mathbf{k} -pisteessä olevaa energia-aukkoa suurempi [5, 13].



Kuva 9. Havainnekuva piin timanttihiilistä. Kuvassa on esitetty yksi FCC-yksikkökoppi, minkä lisäksi mustalla on merkitty viisi toisiaan lähinnä olevaa atomia. Kuva on lähteestä [5].



Kuva 10. Si-kiteen energiavyömalli. Si:n epäsuora energia-aukko 1,2 eV on Γ - ja \mathbf{X} -pisteiden välillä. Γ -pisteen kohdalla suora energia-aukko on noin 4 eV. Kuva on lähteestä [13].

2.1 Si(100)-pinnan ominaisuuksia

Kiteen pinnoilla atomit eivät pysty muodostamaan samanlaisia sidoksia kuin kiteen sisällä, koska kiteen päättyessä seuraavat atomit, joihin sidokset muodostettaisiin, puuttuvat. Piin tapauksessa pinnan atomien kovalenttiset, hyvin suuntariippuvaiset sidokset, katkeavat. Sidokset jäävät pinnan atomeille ns. vapaiksi sidoksiksi (dangling bond), jossa hybridiorbitaalit jäävät osoittamaan sidoksen suuntaan muodostamatta kuitenkaan sidosta. Vapaat sidokset ovat energettisesti hyvin epäedul-

lisia ja ne reagoivat erittäin helposti esimerkiksi hapen kanssa. Puhtaan pinnan tapauksessa, jossa pinta ei pääse reagoimaan minkään kanssa, pinnan energia pienenee rekonstruktioiden avulla. Rekonstruktioilla tarkoitetaan pinnan atomien uudelleenjärjestymistä, jossa pinnan atomit minimoivat vapaiden sidosten energian ja pinnan sidoksista aiheutuvan jännityksen. Rekonstruktion ansiosta pinnan atomit voivat muodostaa keskenään sidoksia vapaiden sidosten avulla vähentäen niiden määrää ja siten pintaenergiaa. Rekonstruktio vaikuttaa merkittävästi pinnan elektronirakenteeseen ja se on merkittävässä roolissa pinnalla tapahtuvissa reaktioissa, kuten pinnan epitaksiaalisessa kasvussa, pintadiffuusiosta sekä saarekkeiden muodostuksessa [12].

Si-kiteen (100)-pinnalla jokaiselle pinnan atomille jää kaksi vapaata sidosta, jotka aiheutuvat kahdesta vapaasta sp^3 -hybridiorbitaalista, joissa kummassakin on keskimäärin yksi elektroni. Pinnan atomit muodostavat dimereitä eli atomipareja, joissa kaksi atomia muodostaa sidoksen keskenään vapaiden sidosten avulla. Havainnekuva Si(100)-pinnalle muodostuvista dimereistä on esitetty kuvassa 11. Sidosten muodostaminen vähentää vapaiden sidosten määrän puoleen, eli jokaiselle pinnan atomille jää enää toinen vapaa orbitaali ilman sidosta. Dimerin muodostuminen pienentää pintaenergiaa n. 2 eV atomia kohden, mutta sidoksen aiheuttama vääntö itseensä ja muihin sidoksiin lisää pintaenergiaa n. 1 eV verran. Kokonaisuudessaan dimerin muodostuminen siis pienentää pintaenergiaa n. 1 eV per atomi. Dimerit järjestyvät pinnalla suoriin riveihin, koska sidosten vääntymisestä aiheutuva jännitys on tällöin pienempi. Lisäksi dimerijonot suuntautuvat pinnalla [110] tai $[1\bar{1}0]$ suuntiin riippuen pinnan vapaiden sidosten suunnasta. Vapaiden sidosten suunta määräytyy suoraan kiderakenteesta, kun päällekkäisten atomikerrosten sidossuunnat ovat suorassa kulmassa toisiinsa nähden [12].

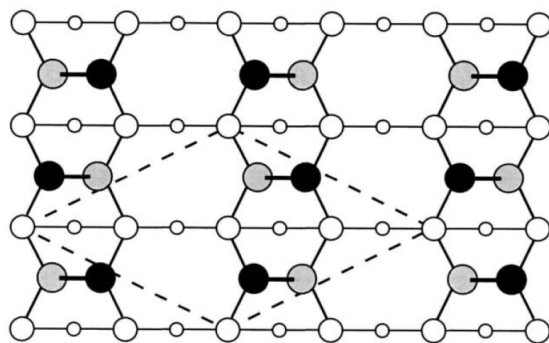
Si(100)-pinnalla dimerit ovat huoneenlämpötilassa $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio, jossa ne näyttävät olevan symmetrisiä useissa mittauksissa. Näennäinen symmetri-

syys johtuu mittausten pitkästä aikaskaalasta. Todellisuudessa dimerin toinen atomi on ylempänä pinnasta kuin toinen atomi, eli dimeri on vääntynyt (dimer buckling). Havainnekuva yksittäisestä dimeristä on esitetty kuvassa 12. Epäsymmetrisen dimerin energia on symmetristä pienempi, koska epäsymmetrisessä dimerissä jäljelle jäävät sidokset ovat järjestyneet energeettisesti edullisemmin. Atomit hybridisoituvat siten, että alempi atomi muistuttaa sp^2 -hybridisaatiota ja ylempi s^2p^3 -hybridisaatiota. Tällöin atomien vapaat sidokset eivät ole enää samanlaisia, ja ylempi atomi saa suuremman varauksen kuin alempi atomi, jolloin niiden välinen sidos alkaa muistuttaa ionisidosta. Epäsymmetriset dimerit aiheuttavat pinnalle energia-aukon, joka on noin puolet kiteisen piin energia-aukosta, mikä voidaan havaita koekellisesti. Pinta olisi johtava, jos dimerit olisivat symmetrisiä, koska kaikki vapaat sidokset olisivat degeneroituneita tiloja. Dimerien näennäinen symmetrisyys johtuu niiden erittäin nopeasta liikkeestä, jossa kumpikin atomi on vuorotellen dimerin ylempi ja alempi atomi. Matalissa lämpötiloissa voidaan havaita myös $c(4 \times 2)$ - ja $p(2 \times 2)$ -rekonstruktioita, kun dimerien liike pysähtyy. Dimerien vääntyminen pienentää pinnan energiaa pienentämällä elektronien energiaa, mutta samalla se lisää sidosten väännöstä aiheutuvaa jännitystä. Muut rekonstruktiot syntyvät, kun vastaavasti sidosten väännöstä aiheutuva jännitys minimoituu elektronien energian kustannuksella [12].

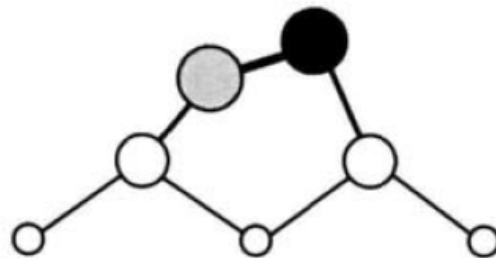
2.2 SiO₂–Si -rajapinnan ominaisuuksia

Si–SiO₂ rajapinta on yksi tunnetuimmista kiinteiden aineiden rajapinnoista. Se on perusta nykyisille puolijohdelaitteille. Rajapinta on erittäin hyvälaatuinen ja siinä on erittäin vähän vikatiloja. Si ei ole sähköisiltä ominaisuuksiltaan paras vaihtoehto laitemateriaaliksi, mutta erittäin hyvä natiivioksidirajapinta auttaa sitä päihittämään useat muut materiaalit.

Si-pinnan hapettuessa happi diffusoituu pinnalla olevan oksidin läpi kiteen ja ok-



Kuva 11. Havainnekuva Si-pinnasta, jonka rekonstruktio on $c(4 \times 2)$. Dimerin atomit on merkitty kuvassa mustilla ja harmailla palloilla, joista musta on dimerin ylempi atomi. (2×1) -rekonstruktiossa dimerien atomit vaihtavat jatkuvasti ylemmän ja alemman paikan väliä. $c(4 \times 2)$ rekonstruktio saavutetaan matalissa lämpötiloissa, kun dimerien liike pysähtyy. Kuva on lähteestä [12].



Kuva 12. Yksittäisen dimerin havainnekuva sivusta. Hilapaikoilla olevat atomit on merkitty valkoisilla palloilla ja dimerin atomit harmaalla ja mustalla pallolla. Huoneenlämpötilassa dimerin atomit vuorottelevat ylemmän ja alemman paikan välillä. Kuvasta havaitaan myös pinnan sidosten vääntymisen kiteen sidoksiin verrattuna, mikä lisää pintaenergiaa. Kuva on lähteestä [12].

sidin rajapintaan, jossa se reagoi piiatomien kanssa. Hapettuminen johtaa tilavuuden kasvuun rajapinnassa, sillä SiO_2 vaatii yli kaksi kertaa enemmän tilaa, kuin Si atomi. Oksidin paksuutta voidaan arvioida Deal-Grove mallin avulla, jossa oksidin paksuus riippuu hapettavan kaasun diffuusiosta pintaan ja oksidin läpi rajapintaan, sekä sen reagoimisesta rajapinnan kanssa. Malli esittää oksidin paksuuden X_0 ajan t , funktiona. Mallissa D_{eff} on hapettavan aineen diffuusiovakio, X_i on oksidin paksuus ajan hetkellä $t = 0$, α on kaasun liikevakio, β on reaktionopeusvakio rajapinnassa, C^* on hapettavan kaasun tasapainovakio oksidissa, ja N on kaasumolekyylien tiheys [14].

$$X_0^2 + AX_0 = Bt + X_i^2 + AX_i = B(t + \tau)$$

$$A = 2D_{\text{eff}}(1/\alpha + 1/\beta)$$

$$B = 2D_{\text{eff}}C^*/N$$

Malli ennustaa, että oksidin paksuuden kasvu on hapetuksen alussa neliöllistä ja

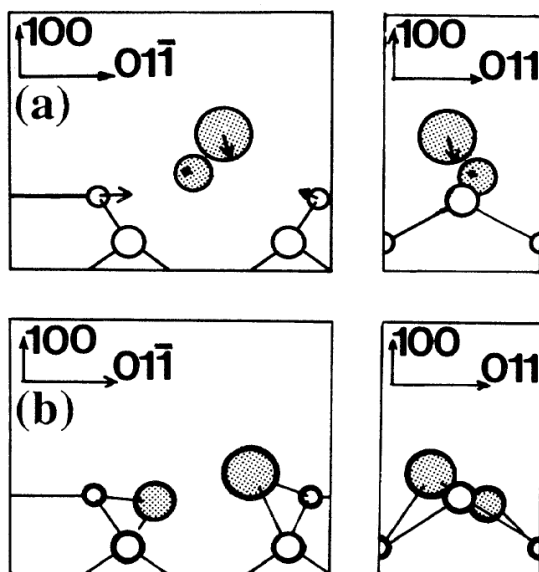
tasaantuu tämän jälkeen lineaariseksi. Esimerkiksi ilmanpaineessa vesihöyryssä happeittävien molekyylien tiheys on suurempi kuivaan happikaasuun verrattuna, jolloin malli ennustaa vesihöyryllä tehtävän hapetuksen olevan noin kertaluokkaa nopeampaa verrattuna happikaasulla tehtävään hapetukseen. Käytännössä malli ennustaa oksidikalvon paksuuden erittäin hyvin useimmissa tapauksissa [14].

Rajapinta muodostuu kiteisen piin ja amorfisen piidioksidin väliin. Teoreettisen kiteisen piidioksidin hilavakio on noin 40% piin hilavakiota suurempi, joten sidokset eivät voi muodostua suoraan piin ja piidioksidin väliin. Rajapinnan rakennetta ei tunneta vielä kunnolla ja sen rakenteesta on olemassa useita eri malleja. Rajapinnan rakenne voi myös riippua siitä, kuinka paksu oksidikalvo on [15–19]. Rakenteiksi on ehdotettu esimerkiksi rajapintaan muodostuvaa SiO_2 -faasia, joka sitoutuu kiteisesti Si-kiteen kanssa. Piidioksidi voi esiintyä luonnossa kolmessa kiteisessä faasissa. Kristobaliitti on faasi, jossa happi on sitoutunut kahden Si-atomien väliin, ja sitä on ehdotettu rajapintaan muodostuvaksi kiteiseksi oksidiksi. Sen hilavakio on kuitenkin 40% piin hilavakiota suurempi vaikka kiderakenne muistuttaakin piin kiderakennetta. Hilojen sovittaminen on mahdotonta sidosten suuren vääntymän vuoksi, joten tällainen rajapinta ei ole mahdollinen. Muut yleiset faasit ovat heksagonaaliset kvartsi ja tridymiitti. Todennäköisesti rajapinnan oksidi ei kuitenkaan ole mikään näistä, vaan rajapintaan muodostuu SiO_x -oksidi, jossa stoikiometrinen suhde on kahta pienempi. Rakenteellisesti on myös mahdollista, että muutos olisi välitön ilman erityistä rajapintaa. Tälle ei kuitenkaan ole kokeellista näyttöä [15]. Oksidirajapinnan ympäristössä on sidosten vääntymisestä aiheutuvaa jännitystä, mikä aiheuttaa ongelmia käytännön sovelluksissa. Erityisesti ongelmia on MOS-laitteissa, joissa oksidi on niin ohut, että lähes koko oksidi on jännityksen alla [14].

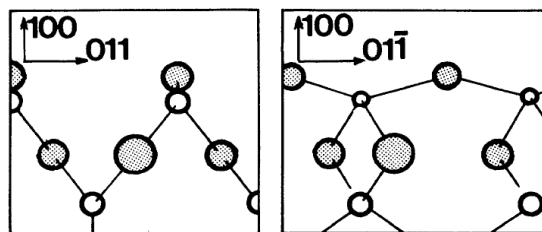
Rajapintaan muodostuvaa oksidia on yritetty selvittää tutkimalla Si-pinnan happeutumisen ensimmäisiä vaiheita. Pinnalle syntyvän oksidin rakennetta ei kuitenkaan ole onnistuttu selvittämään tarkasti. Oksidirajapinnassa Si esiintyy tyypilli-

sesti pienemmissä hapetustiloissaan. Puolestaan oksidissa pii on pääosin hapetustilassa Si^{4+} . Tulos viittaa rajapinnassa olevaan SiO_x -faasiin [16]. Si-pinnalla tapahtuvat muutokset happiatomien tarttuessa siihen ovat selvästi havaittavissa tunnelointimikroskopian avulla. Havainnoista ei kuitenkaan saada informaatiota pinnalla tapahtuvasta faasimuutoksesta, vaan Si-pinta säilyttää puhtaan pinnan rekonstruktion. Yksittäiset pisteet, johon happiatomit ovat tarttuneet, ovat havaittavissa. Niissä havaitaan tunnelointivirran pienenemistä ja selkeä riippuvuus tunnelointivirran ja tipin ja näytteen välisen jännitteen välillä [20, 21]. Happiatomien kiinnittymistä Si-kiteeseen on tutkittu myös laskennallisesti, jolloin on voitu osoittaa todennäköisimmät hilapisteet happiatomien sijainnille. Tämä rakenne on esitetty kuvassa 13. Happimolekyylin lähestyessä Si-pintaa se todennäköisesti hajoaa atomeiksi Si:ltä siirtyvän elektronin vuoksi. Tällöin Si ja O muodostavat Si-O-Si-sidoksia, kuten kuvassa 14 on esitetty, jolloin hilakopin koko kasvaa. Vastaava reaktio tapahtuu jo muodostuneen SiO_2 :n alla oksidin läpi diffusoituneen hapen ansiosta. Muodostuva rakenne muistuttaa kristobaliittia [22]. Kokeellista näyttöä tällaisesta rajapinnasta ei kuitenkaan ole, minkä lisäksi laskennallisesti on löydetty myös muita mahdollisia stabiileja hapettuneita kiteisiä pintoja [23].

Si– SiO_2 -rajapinnan rakenteen ymmärtäminen on tärkeää, jotta sitä voitaisiin edelleen kehittää käytännön sovelluksissa. Lisäksi informaatiota rajapinnan rakenteesta voitaisiin hyödyntää muiden puolijohdemateriaalien kanssa, joiden natiivioksidirajapinnat ovat huomattavasti huonompilaatuisia piihin verrattuna. Si– SiO_2 -rajapinnan rakennetta ja ominaisuuksia ei kuitenkaan vielä kukaan tunneta kunnolla, koska kiteisen ja amorfisen aineen rajapintaa on erittäin haastava tutkia, ja rajapintojen ominaisuuksia on melko vaikea mitata.



Kuva 13. Happimolekyylin dissosiaatio Si-pinnan hapettuessa ja happiatomien tarttuminen dimeriatomeihin laskennallisissa mallissa. Happimolekyyli (harmaa pallo) hajoaa kahden vierekkäisissä riveissä olevien dimerien välissä ja happiatomit tarttuvat kumpaankin dimeriin. Kuva on lähteestä [22].



Kuva 14. Todennäköisimmät hilapisteet happiatomien kiinnittymiselle Si-pinnan hapettumisen alkuvaiheessa. Muodostuva rakenne koostuu Si-O-Si-sidoksista, ja muistuttaa kristobaliittia. Rakenteessa kaikki Si-atomit muodostavat sidoksen happiatomiin korkeussuunnassa. Kuva on lähteestä [22].

3 Kokeelliset menetelmät

Tässä työssä näytteiden valmistus ja karakterisointi tehtiin pääosin ultrakorkeassa tyhjiössä pintatieteen menetelmillä *in-situ*. Lisäksi näytteiden sähköisiä ominaisuuksia mitattiin erilaisin menetelmin tyhjiön ulkopuolella. Tässä kappaleessa esitellään työssä käytetyt kokeelliset karakterisointi- ja näytteenkäsittelymenetelmät ja niiden toimintaperiaate.

3.1 Tyhjiötekniikka

Ultrakorkealla tyhjiöllä (UHV, ultra high vacuum) tarkoitetaan tyhjiötä, jossa paine on alle 10^{-7} mbar. Tällöin kaasumolekyylejä on noin miljoona kuutiosenttimetrissä [24]. Ultrakorkeita tyhjiöitä hyödynnetään sovelluksissa, joissa halutaan eliminoida

ilmassa olevien kaasujen vaikutus ja hyödyntää hiukkasten pitkä vapaamatka. Esimerkiksi materiaalien höyrystys tutkittavalle näytteelle ja vapaita hiukkasia kuten elektroneja ja ioneja hyödyntävät sovellukset vaativat tyhjiön [25]. Tyhjiötä voidaan käyttää myös estämään materiaalia reagoimasta ilmassa olevien kaasujen, esimerkiksi hapen, kanssa.

UHV-laitteiston osat valmistetaan tyypillisesti ruostumattomasta teräksestä. Laitteiston komponentit liitetään toisiinsa ConFlat-laippaliitoksilla (CF). CF-liitokset toimivat hyvin 10^{-13} mbar paineeseen asti. Liitos koostuu kahdesta symmetrisestä laipasta, joiden väliin asetetaan kuparista valmistettu tiivisterengas. Laipoissa olevat terät pureutuvat kuparitiivisteeseen kiristettäessä muodostaen yhtenäisen täysin metallisen liitoksen. CF-liitoksen periaatekuva on esitetty kuvassa 15 ja kuva CF-liitoksellisesta ikkunakomponentista kuvassa 16. Kuparitiivisteet ovat periaatteessa kertakäyttöisiä, koska tiivisterenkaan metalli ei välttämättä muotoudu oikein uudelleen kiristettäessä [24, 26].



Kuva 15. CF-liitoksen periaate, jossa kuparitiiviste asetetaan laippojen väliin laipoissa olevaan uraan. Laipat kiristetään toisiinsa pulteilla. Kuva on lähteestä [24].



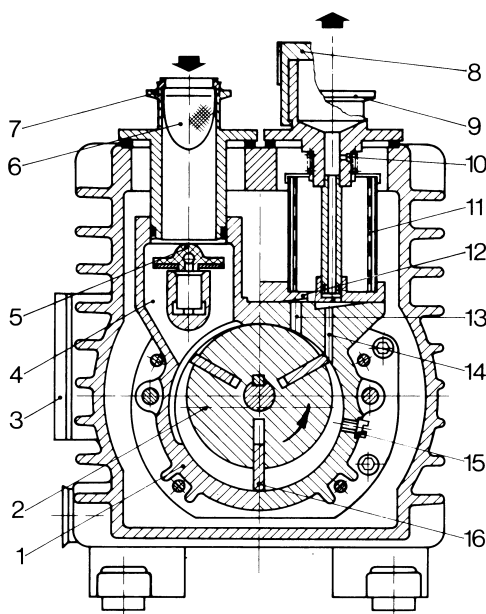
Kuva 16. CF-liitoksellinen ikkunakomponentti. Kuva on lähteestä [24].

Kaasumolekyylien vapaamatkalla tarkoitetaan matkaa, jonka ne keskimäärin

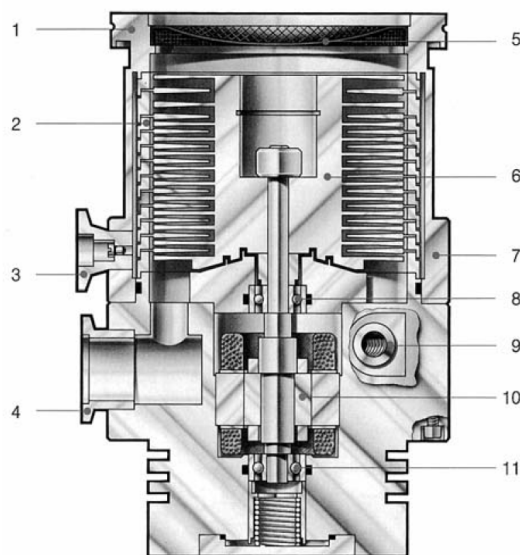
kulkevat törmäämättä muihin molekyyliin. UHV-tyhjiössä kaasumolekyylien vapaamatka on huomattavasti kammiota suurempi, jolloin käytännössä kaikki kaasumolekyylien törmäykset tapahtuvat kammion seinämien kanssa. Kaasut eivät virtaa tyhjiössä viskoottisesti, vaan ne jakautuvat tyhjiökammioon tasaisesti satunnaisten törmäysten vuoksi. Tätä kutsutaan molekulaariseksi virtaukseksi. Rajatilannetta, jossa viskoosi virtaus loppuu, kutsutaan Knudsen-virtaukseksi [24]. Muutos viskoosin ja molekyylivirtauksen välillä tapahtuu noin 10^{-2} mbar tyhjiössä. Kaasualtistuksen määrä voidaan mitata tyhjiössä paineen ja altistusajan avulla. Altistuksen yksikkö on Langmuir (L), joka vastaa yhden sekunnin altistusta $1 \cdot 10^{-6}$ torr paineessa. Altistus lasketaan paine \times aika. Tällöin oletetaan, että tyhjiön paine on huomattavasti altistuksen painetta pienempi, esimerkiksi $1 \cdot 10^{-9}$ torr [25].

Tyhjiön muodostamiseen ja ylläpitämiseen tarvitaan useita eri pumppuja. Karkean tyhjiön muodostamiseen käytetään esimerkiksi rotaatio- tai scrollpumppuja, joilla päästään noin miljoonasosaan ilmanpaineesta. Karkea tyhjiö onkin suhteellinen käsite. Rotaatiopumppujen toiminta perustuu pyöreässä tilavuudessa epäkeskeisesti pyöriviin siivekkeisiin, jotka jakavat tilavuuden kolmeen tai useampaan alueeseen, jotka vuorollaan imevät, kuljettavat ja ahtavat kaasuja. Siivekkeet ovat mekaanisessa kontaktissa pumpun kammion seinämien kanssa, joten ne tarvitsevat jatkuvaa voitelua. Siivekkeet painuvat seinämiin kiinni jousikuormituksen ja pyörimisliikkeen ansiosta, ja ne muodostavat öljyn ansiosta tiiviin liitoksen. Rotaatiopumpun periaatekuva on esitetty kuvassa 17. Pumpun öljy saattaa päästä kulkeutumaan tyhjiön puolelle, jolloin se heikentää tyhjiötä. Pumpattaessa myrkyllisiä tai syövyttäviä materiaaleja ne kertyvät öljyyn. Pumppu kestää hyvin tällaisten materiaalien pumpaamista, jos öljy vaihdetaan usein, mutta toisaalta myrkyllisen öljyn hävittäminen on hankalaa. Scroll-pumppujen toiminta perustuu kahteen sisäkkäiseen spiraaliin, joista toinen pysyy paikallaan ja toinen liikkuu ympyrän muotoista rataa. Spiraalit muodostavat tiiviitä taskuja toistensa väliin, joissa ilma kulkee spiraalin keskeltä

kohti reunoja. Spiraalit ovat mekaanisessa kontaktissa toisiinsa, joten pumppu on tiivis myös pysähtyneenä. Scroll-pumput eivät tarvitse voitelua, mutta spiraalien tiivisteet on vaihdettava aika ajoin. Scroll-pumput eivät kestä syövyttäviä kemikaaleja, koska spiraalit ja niiden tiivisteet hajoavat kemikaalien vaikutuksesta [25].



Kuva 17. Rotaatiopumpun periaatekuva. Tärkeimmät osat: 7. imuportti, 9. poistoportti, 2. roottori, 16. siiveke, 15. pumpattava kaasu. Kuva on lähteestä [25].



Kuva 18. Turbopumpun periaatekuva. Tärkeimmät osat: 5. imuportti ja suoja-verkko, 4. poistoportti, 6. roottori, 10. vaihtovirtamoottori, 8. ja 11. roottorin laakeroinnit. Kuva on lähteestä [25].

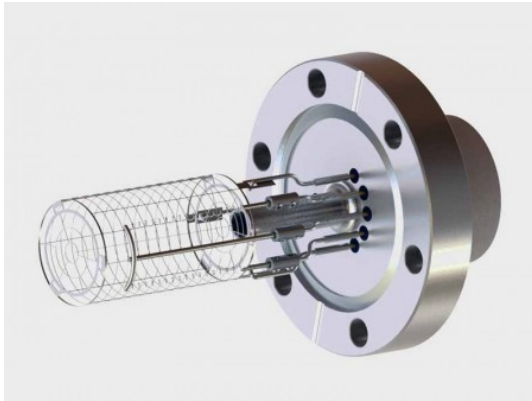
Korkean (HV, high vacuum) ja ultrakorkean tyhjiön saavuttamiseksi ja ylläpitämiseksi tarvitaan lisäksi muita pumppuja, joilla voidaan poistaa kaasuja yksittäisten molekyylien tasolla. UHV-tyhjiön saavuttamiseen käytetään nykyään tyypillisesti turbomolekyylipumppua, lyhyesti turbopumppua. Turbopumppu koostuu pyörivistä ja staattisista lavoista, jotka ovat peräkkäin pumpun sisällä. Pyörivät lavat on kiinnitetty keskellä olevaan roottoriin ja ne pyörivät noin 30000 - 100000 kierrosta minuutissa. Pyörivät lavat työntävät kaasumolekyylejä staattisia lapoja päin, josta ne kimpoavat seuraavaa pyörivää lapaa päin. Pyörivien lapojen nopeuden tulee olla kaasun termistä nopeutta korkeampi, jotta kaasu ei pääse kulkemaan pumpussa

väärään suuntaan. Turbopumpun periaatekuva on esitetty kuvassa 18. Turbopumpu ei kykene itsessään poistamaan kaasuja ilmanpaineeseen, vaan vaatii karkean tyhjiön poistopuolelle. Turbo kytketään sarjaan mekaanisen pumpun kanssa, jolloin nämä pumput yhdessä kykenevät saavuttamaan ultrakorkean tyhjiön [25].

UHV:n ylläpitämiseen käytetään ionipumppuja, jotka perustuvat tyhjiössä olevan kaasun ionisointiin ja ioneiden keräämiseen. Pumpussa ionit kiihdytetään voimakkaan sähkökentän avulla suureen nopeuteen ja niiden rata väännetään voimakkaalla magneettikentällä pitkäksi spiraaliksi. Tämän liikkeen aikana ionit törmäävät toisiin kaasumolekyyleihin ionisoiden ne. Lopulta ionit lentävät ja törmäävät suurella nopeudella kerääjämaterialiin, johon ne kiinnittyvät. Kerääjämaterialin pinta on tyypillisesti titaania, jonka kanssa tietyt molekyylit ja valtaosa ioneista reagoivat helposti. Ionit voivatkin jäädä kerääjään kiinni joko lentämällä sen sisään tai reagoimalla sen kanssa kemiallisesti. Pumpun heikkoutena on kerääjämaterialin likaantuminen, jolloin siihen törmäävät ionit voivat irrottaa kerääjästä siihen jo kiinnittyntä materiaalia ja näin heikentää pumppaustehoa. Ionipumppuun on yleensä liitetty titaanisublimaatiolaite, jolla ionikerääjän pinta voidaan päällystää puhtaalla titaanikerroksella höyryttämällä titaania filamentista. Puhdas titaani reagoi voimakkaasti esimerkiksi veden kanssa, joten se parantaa pumppausnopeutta itsessäänkin [25].

Paineen mittaaminen UHV:ssa on haastavaa harvassa olevien molekyylilien vuoksi. Tyypilliset painemittarit perustuvat jäännöskaasun ionisointiin ja ionivirran mittaamiseen. Kylmäkatodinen painemittari toimii kuten ionipumppu, jossa kaasuioneita käytetään uusien ioneiden muodostamiseen ja ionit kerätään kerääjämaterialiin. Kerääjän ionivirta on suoraan verrannollinen ionien määrään kaasutilavuudessa, joka puolestaan on suoraan verrannollinen paineeseen. Ionipumppuja voidaan myös hyödyntää paineen mittauksessa, mutta tulos on erillistä mittaria epätarkempi. Pumpusta saatavaa paineinformaatiota käytetäänkin yleensä pumpun oh-

jaukseen ja suojaukseen. Kylmäkatodiin perustuvat mittarit lakkaavat toimimasta UHV-alueen puolivälissä, eli noin 10^{-9} mbar paineessa vähäisen ionimäärän vuoksi. Kuumakatodisella painemittarilla paine saadaan mitattua 10^{-12} mbar asti. Kuumakatodisessa painemittarissa kaasun ionisointi tehdään hehkuvalla filamentilla muodostettavilla elektroneilla, ja ionit kiihdytetään kollektorille, jossa ne kerätään ja ionivirta mitataan. Kiihdytyksessä ongelmaksi tulevat kiihdytykseen käytettävällä verkolla muodostuvat viritystilat, jotka purkautuvat röntgensäteinä. Röntgensäteet irrottavat kollektorista elektroneja pienentäen havaittavaa virtaa ja aiheuttaen siten virhettä painelukemaan. Tämä on ratkaistu erityisessä Bayard-Albert-tyyppisessä mittarissa laitteen geometrialla, jolla röntgensäteiden muodostumista on saatu vähennettyä jopa 30-kertaisesti. Bayard-Alpert-tyyppinen mittari on esitetty kuvassa 19. Lisäksi kuumakatodisen painemittarin filamentti hajottaa tyhjiössä olevia kaasuja, jolloin erityisesti kaasualtistuksen aikana näyte pääsee reagoimaan halutun prosessikaasun lisäksi kaasun ioneiden ja atomaarisen kaasun kanssa [25].



Kuva 19. Bayard-Alpert tyyppinen painemittari. Etuosassa filamentit, joiden takana on sylinterin muotoinen verkko. Ionikeräin on verkon keskellä. Sähköliitännät kulkevat laipan läpi tyhjiön ulkopuolelle. Kuva on lähteestä [27].



Kuva 20. Käsikäyttöinen vuotoventtiili, joka kiinnitetään laitteistoon CF-liitoksiin. Kaasu tulee korkealla paineella sisään pienemmästä laipasta ja vuotaa tyhjiöön suuremmasta laipasta. Kuva on lähteestä [24].

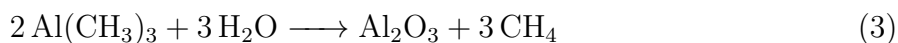
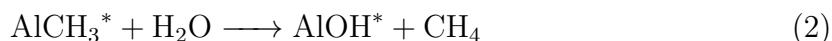
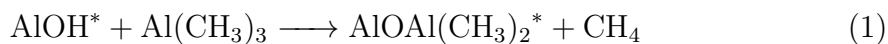
Kaasuallistuksia varten kaasut tuodaan tyhjiöön vuotoventtiilin avulla. Vuotoventtiilin toiminta perustuu pienen vuodon aiheuttamiseen venttiilin sisällä, josta haluttu kaasu pääsee vuotamaan tyhjiöön. Vuotoventtiilit perustuvat tyypillisesti neulaventtiilin kaltaiseen rakenteeseen, jossa kahta toisissaan tiiviisti kiinni olevaa kappaletta tuodaan hieman erilleen siten, että niiden väliin syntyy vuoto. Prosessi-kaasun osapainetta voidaan hallita erittäin tarkasti vuotoventtiilin avulla [24]. Käsi-käyttöisessä vuotoventtiilissä on esimerkiksi vipuvarsi ja sitä työntävä akseli, jonka avulla venttiilin sisällä olevaa tiivistettä liikutetaan. Vipuvarrella pienennetään tiivisteiden liikkumaa matkaa esimerkiksi 1:14000, joka on riittävä vuodon aikaansaamiseksi. Liikutettava tiiviste koostuu tyypillisesti pehmeästä metallista, kuten kuparista. Vastakappale on kovaa materiaalia, kuten safiria tai terästä [24, 28]. Esimerkki vuotoventtiilistä on esitetty kuvassa 20.

3.2 Atomic layer deposition

Atomikerroskasvatus (Atomic layer deposition, ALD) on ohutkalvojen kasvatusmenetelmä. Ohutkalvolla tarkoitetaan hyvin ohutta, $< 1 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$ paksuista materiaalikalvoa. ALD:llä kalvoista saadaan erittäin tasaisia ja täysin aukottomia, minkä takia sitä hyödynnetään laajalti puolijohdeteollisuudessa. Tyypillisesti ALD:tä käytetään eriste- ja suojamateriaalien kasvattamiseen näissä sovelluksissa [29]. ALD on kehitetty alun perin Suomessa 1960-luvulla elektroluminesenssinäyttöjen eristeiden kasvatusta varten. ALD on erikoistapaus Chemical Vapor Deposition (CVD) kasvatusmenetelmästä, joka perustuu kaasufaasissa olevien prekursorikemikaalien reaktioon substraatin eli kasvualustan pinnalla. ALD:ssä ainoastaan yksi kemikaali reagoi substraatin kanssa kerrallaan, kun taas CVD:ssä kaikki prekursorit reagoivat pinnalla jatkuvasti. Molemmat menetelmät perustuvat itseään rajoittaviin kemiallisiin reaktioihin, jolloin prekursoreiden tulee reagoita substraatin kanssa vuorotellen. Näin kasvu tapahtuu tasaisesti ja virheettömästi. CVD:n tapauksessa kalvoon jää

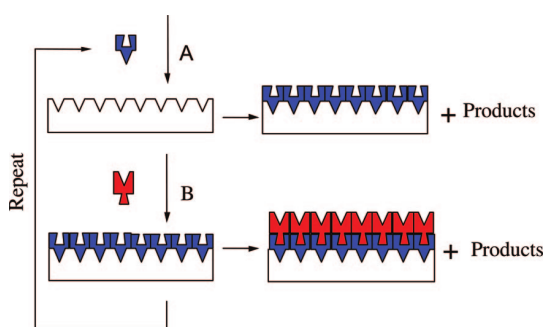
kuitenkin runsaasti virheitä, sillä kalvo saattaa prosessin jatkuvuuden vuoksi kasvaa epätasaisesti. Tämä muodostuu erityisesti ongelmaksi suuren aspektisuhteen rakenteissa. ALD:ssä epätasainen kasvu eliminoidaan jakamalla kasvureaktio kahteen tai useampaan osaan, ja altistamalla substraatti prekursoreille riittävän pitkäksi aikaa, jotta koko pinta on reagoanut. Näin ollen yhden ALD-syklin aikana kalvoa pitäisi kasvaa yksi atomi- tai molekyylikerros. Tyypillisesti kasvunopeus on tätä hitaampi, mutta kalvon laatu on erinomainen. Lisäksi kalvon paksuutta voidaan ohjata erittäin tarkasti syklimäärän avulla, kun taas CVD:ssä voidaan kontrolloida ainoastaan kasvatusaikaa. Kalvon paksuuden kontrollointi on erittäin tärkeää sovelluksissa, joissa kalvon paksuus on vain muutamia nanometrejä [29, 30].

ALD:n toiminnan kannalta tärkeintä ovat prekursorikemikaalien reaktiot substraatin ja toistensa kanssa. Tarkastellaan ALD:n toimintaa käyttämällä esimerkkinä alumiinioksidikalvon kasvatusta käyttämällä prekursoreina trimetyyli-alumiinia ja vettä.

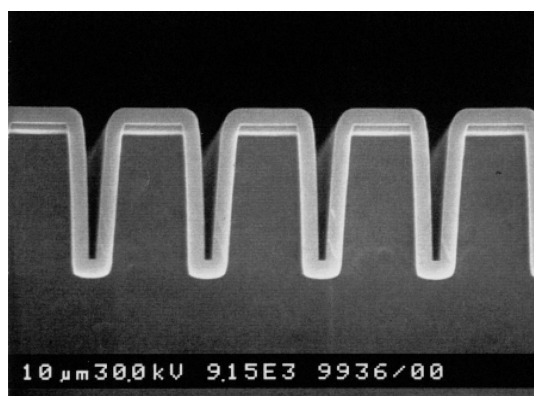


Reaktioyhtälöt (1) ja (2) kuvaavat trimetyyli-alumiinin (TMA) ja veden puoli-reaktioita substraatin pinnalla. Reaktioyhtälö (3) on kokonaisreaktio alumiinioksidin muodostamiseksi. Kasvatuksessa substraatti altistetaan ensin TMA:lle, jolloin $-\text{OH}$ -terminoitu substraatin pinta reagoi täysin sen kanssa reaktioyhtälön (1) mukaan. Reaktion pysähtyttyä TMA poistetaan reaktorista esimerkiksi kantokaasun avulla ja vesi tuodaan reaktoriin. Se reagoi vastaavasti reaktioyhtälön (2) mukaan, jolloin pinta jää $-\text{OH}$ -terminoiduksi ja vesi poistetaan reaktorista. Tämän jälkeen aloitetaan uusi sykli tuomalla TMA reaktoriin. Prekursorit eivät saa olla reaktorissa yhtä aikaa, koska tällöin ne reagoivat jatkuvasti substraatin pinnalla ja kas-

vu muuttuu CVD-tyyppiseksi. Yhden syklin aikana muodostuu periaatteessa yksi molekyylikerros Al_2O_3 :a, mutta käytännössä kasvunopeus on pienempi. Reaktion periaatekuva on esitetty kuvassa 21. Reaktiot eivät edellytä yhden molekyylikerroksen syntymistä, ja lisäksi Al_2O_3 tapauksessa korkeammassa kasvatuslämpötiloissa menetetään pinnalta AlOH^* -ryhmiä [29]. Kuvassa 22 on esitetty ALD:llä kasvatettu ohutkalvo suuren aspektisuhteen rakenteen pinnalla. Kalvo on kasvanut erittäin tasaisesti koko pinnan alueelle vuorottaisten reaktioiden ansiosta.

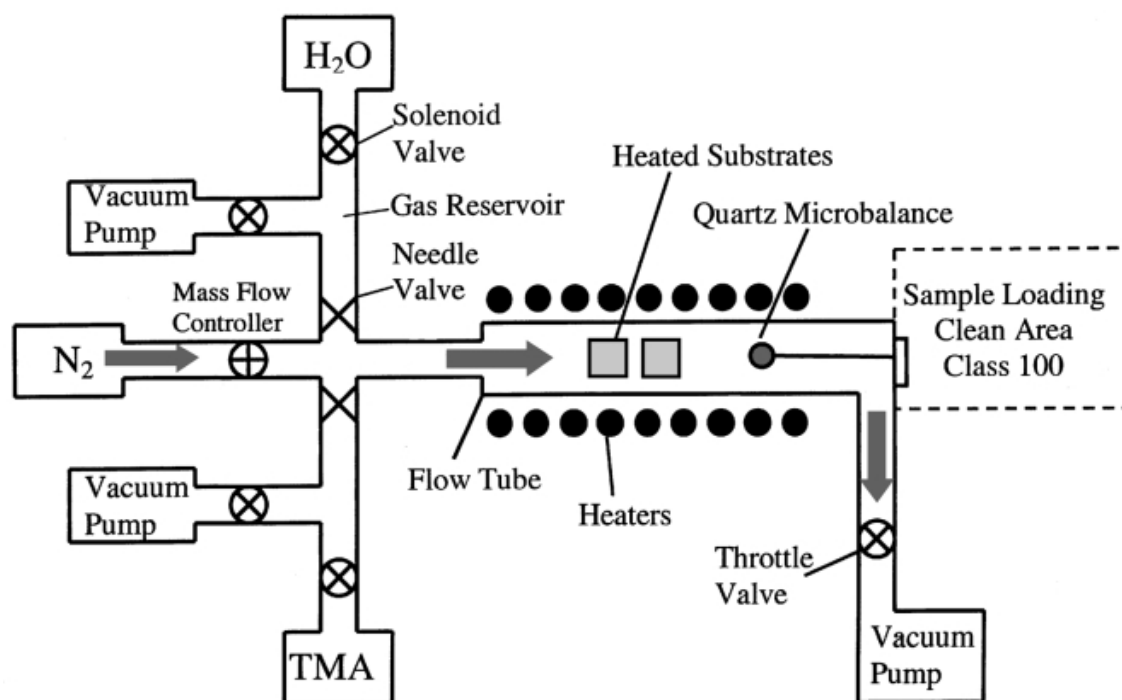


Kuva 21. Havainnekuva ALD:n puoli-reaktioista, joissa prekursorit reagoivat vuorotellen muodostaen yhden kerroksen kalvoa. Kuva on lähteestä [29].



Kuva 22. ALD:llä kasvatettu ohutkalvo (valkoinen) suuren aspektisuhteen substratin päälle. Kontrolloitavan kasvun ansiosta kalvo kasvaa tasaisesti kaikille pinnoille yhtä paksuna. Kuva on lähteestä [29].

ALD-laitteisto koostuu reaktorikammioista, johon on kytketty tyhjiöpumppu, prekursorilinjat sekä kammion lämmitysjärjestelmä. Laitteiston havainnekuva on esitetty kuvassa 23. Prosessin aikana reaktorin paine on noin 10^{-1} mbar. Prekursorien höyrynpaine aiheuttaa kaasuvirtauksen, jolloin ne virtaavat reaktoriin. Prekursorien kuljettamiseen voidaan käyttää myös inerttiä kantokaasua, kuten typpeä tai argonia. Tyypillisesti ALD:ssä käytettävät prekursorit ovat nestemäisiä huoneen lämpötilassa, mutta niitä voi olla tarpeen lämmittää riittävän höyrynpaineen saavuttamiseksi. Kantokaasua voidaan hyödyntää myös reaktorin tyhjentämisessä, jolloin ylijäänyt prekursori sekoittuu reaktorissa kantokaasuun ja virtaa sen avulla helpommin pois. Reaktorin lämpötila on prekursoreista riippuen yleensä 100 – 500



Kuva 23. ALD-reaktorin periaatekuva. Prekursorit tuodaan reaktoriin erillisillä venttiileillä, ja ne virtaavat kantokaasuna toimivan typen kanssa reaktorin läpi. Substraatit ovat reaktorikammion keskellä, johon ne on asetettu puhdistilassa sijaitsevan latausluukun kautta. Koko reaktori lämmitetään kasvatuslämpötilaan erillisillä lämmittimillä. Kalvon kasvunopeutta seurataan kvartsikidemikrovaan avulla kasvatuksen aikana. Kuva on lähteestä [31].

°C [31].

ALD:tä hyödynnetään nykyisin erityisesti puolijohdeteollisuudessa, jossa yksi tärkeimmistä sovelluksista on korkean eristevakion (high- κ) eristeiden kasvattaminen. Näillä materiaaleilla korvataan aiemmin mikroelektronikassa käytetty SiO₂, jonka paksuus oli pienimmissä laitteissa enää muutamia nanometrejä. Uusilla materiaaleilla oksidista voidaan valmistaa paksumpi siten, että se vastaa sähköisiltä ominaisuuksiltaan entistä ohuempaa SiO₂ eristettä. Paksumman oksidin kasvatuksen hallinta on helpompaa ja vuotovirta oksidin läpi on ohutta SiO₂:a pienempi. Yleisin käytössä oleva high- κ eristemateriaali on HfO₂. ALD:llä eristekalvosta saadaan erittäin tasainen riippumatta substraatin muodoista ja paksuuden kontrollointi on erittäin tarkkaa. Tämän ansiosta kalvoja voidaan kasvattaa hyvin monimutkaisten

rakenteiden, kuten FinFET:en, päälle, mikä on hankalaa muilla menetelmillä. Esimerkki ALD:llä kasvatetusta tasapaksusta kalvosta suuren aspektisuhteen rakenteen päälle on esitetty kuvassa 22. ALD-prosessissa eristekalvoon saattaa jäädä epäpuhauksia, kuten vetyä, hiiltä tai klooria, jotka ovat peräisin prekursorimolekyyleistä. ALD:llä kasvatettujen eristeiden kiteytyminen monikiteisiksi materiaaleiksi lisää vuotovirtoja laitteissa, kun virta pääsee kulkemaan eristeessä raerajoja pitkin. Tämä ongelma johtuu kuitenkin pääosin materiaalista, ja se voidaan ratkaista lisäämällä kalvoon muita kerroksia, kuten Al_2O_3 , ALD-prosessin aikana. Tällaisten nanolaminaattirakenteiden kasvattaminen onnistuu ALD:llä helposti yhdellä kasvatuksella [7].

Tässä työssä ALD:n avulla kasvatettiin ohutkalvoja valmiiden näytteiden pintaan suojaamaan varsinaista näytettä ja toimimaan hilaeristeenä MOS-kondensaatoreissa. ALD-laitteisto oli osa näytteen valmisteluun käytettyä laitteistoa, joten ohutkalvon kasvatus voitiin tehdä *in-situ* ja näyte oli koko ajan UHV-tyhjiössä ennen ALD-prosessia. ALD:llä kasvatetut oksidikalvot estävät pintaa reagoimasta ilman hapen kanssa kun näyte poistetaan UHV-laitteistosta.

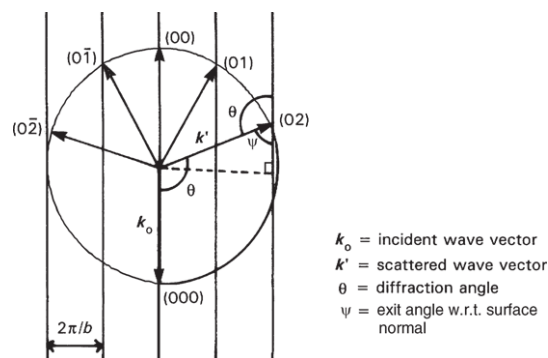
3.3 Matalaenergisten elektronien diffraktio

Matalaenergisten elektronien diffraktiota (Low Energy Electron Diffraction, LEED) käytetään näytteen pinnan atomien laaja-alaisen järjestyksen tutkimiseen. Menetelmässä näytteen pintaan kohdistetaan elektronisuihku, jossa elektronien energia on noin 0 – 300 eV. Pieni osa elektroneista siroaa pinnan atomeista elastisesti takaisin. Elektronien pienen energian ansiosta niiden vapaamatka näytteessä on vain noin atomikerroksen pituinen, joten sironta tapahtuu pinnan atomeista. Sironneet elektronit lentävät poispäin näytteeltä kohti fluoresoivaa levyä, johon ne muodostavat diffraktiokuvion. Esimerkki muodostuvasta diffraktiokuviosta on esitetty kuvassa 24. LEED:ä käytetään tyypillisesti näytteen kvalitatiiviseen tarkasteluun, ku-

ten pinnan puhtauden ja laadun tarkistamiseen esimerkiksi ennen STM mittausta. LEED:llä nähdään pinnan atomien rekonstruktio, joten sitä voidaan hyödyntää faasisuutuksesta johtuvan rekonstruktion muutoksen havaitsemiseen. Pintaa pidetään yleensä erittäin hyvälaatuisena jos LEED-kuvan pisteet ovat kirkkaat ja terävät. Pinta saattaa kuitenkin olla vielä erittäin likainen tai epätasainen atomiresoluution mittakaavassa, jos pintaa mitataan esimerkiksi tunnelointimikroskopiolla [32].



Kuva 24. Esimerkki LEED:ssä havaittavista diffraktiopisteistä. Kuvassa puhtaasti Si(100) pinnan diffraktiopisteet. LEED:n rakenteesta johtuen elektronivyöky peittää kuvan keskiosan.



Kuva 25. LEED-pisteiden syntyminen esitetty Ewaldin pallon avulla. Pisteet syntyvät kaikista käänteishilatangosta, jotka pallo leikkaa. Pallon säde riippuu suoraan elektronisuihkun energiasta. Kuva on lähteestä [32].

LEED-kuvassa pisteet kuvaavat pinnan käänteishilaa. Käänteishilassa hilapisteiden välinen matka on käänteisesti verrannollinen reaalihilan hilavakioon. LEED:n tapauksessa diffraktio tapahtuu pinnasta, joten hila on kaksiulotteinen. Tällöin käänteishilassa hilapisteet ovat pinnan normaalin suunnassa äärettömän tiheästi muodostaen käänteishilatankoja. Elektronisuihkun siroamista tarkastellaan Ewaldin pallon avulla kuvassa 25. Näytteelle tulevan elektronisuihkun energia on E , jossa \mathbf{k} on elektronisuihkun aaltovektori [32].

$$E = \frac{\hbar}{2m} \mathbf{k}^2$$

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Näytteelle tulevien elektronien aaltovektori \mathbf{k}_0 on Ewaldin pallon säde. Elektronit siroavat elastisesti, jolloin sironneiden elektronien aaltovektori \mathbf{k}' on yhtä pitkä. Braggin diffraktioehdon mukaan diffraktion intensiteettimaksimien etäisyys toisistaan riippuu pinnan hilavakiosta ja tulevan elektronisuihkun aallonpituudesta. Kaavassa b on pinnan reaalihilan hilavakio, θ diffraktiokulma, k diffraktiomaksimin kertaluku ja λ elektronisuihkun aallonpituus [32].

$$b \sin \theta = k\lambda$$

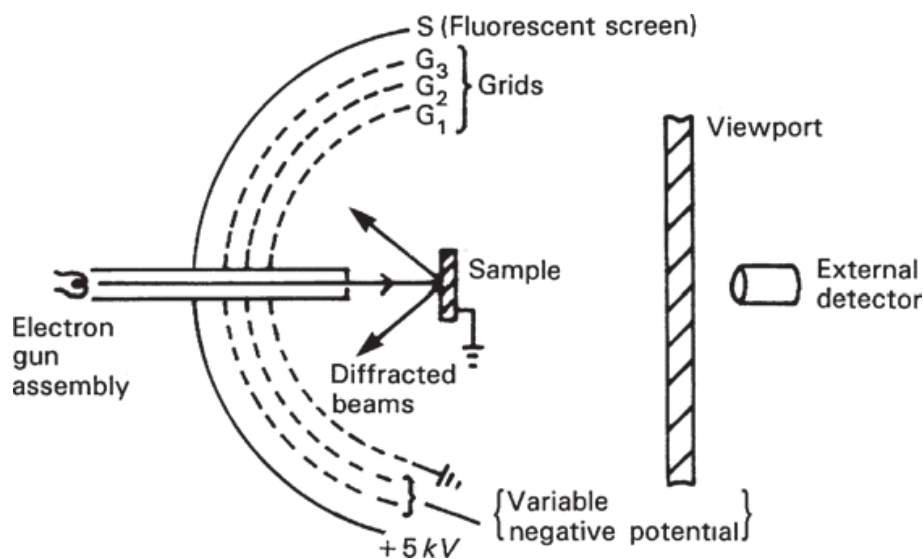
Laue-ehdon mukaan diffraktio tapahtuu pisteistä, joissa sironneen elektronin aaltovektorin pinnansuuntainen komponentti on käänteishilavakion moninkerta. Tällöin sironta tapahtuu kaikista käänteishilatangoista, jotka leikkaavat Ewaldin pallon kanssa. Laue-ehto kuvan 25 tapauksessa (02)-pisteestä on esitetty seuraavaksi. Kaavoissa b' on pinnan käänteishilavakio [32].

$$|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}'|$$

$$b' = \frac{2\pi}{b}$$

$$|\mathbf{k}_0| \sin(\theta) = 2b'$$

Kuvan 25 tapauksessa pisteet nähtäisiin neljästä käänteishilapisteestä, koska keskimäinen (00) piste jää elektronitykin taakse peittoon. Kasvattamalla elektronisuihkun energiaa saadaan enemmän pisteitä näkyviin. Suuremmilla energioilla elektronien epäelastinen sironta lisääntyy, mikä nähdään diffraktiopisteiden himmenemisenä ja muun kuvan kirkastumisena [32].



Kuva 26. LEED-instrumentin periaatekuva [32].

LEED-instrumentti koostuu elektronitykistä, sironneiden elektronien ohjaamiseen käytettävistä verkoista ja fluoresoivasta näytöstä. Instrumentti vaatii UHV-tyhjiön toimiakseen, koska siinä käytetään vapaasti lentäviä elektroneja. Laitteiston periaatekuva on esitetty kuvassa 26. Elektronitykiltä lentävät elektronit siroavat näytteestä takaisin kohti instrumenttia. Ne lentävät ensin verkoille, joiden avulla niitä voidaan manipuloida. Elektroneista yli 99% on epäelastisesti sironneita ja ne eivät osallistu diffraktiokuvan muodostamiseen. Ensimmäisillä verkoilla voidaan rajoittaa epäelastisesti sironneiden elektronien pääsyä näytölle hidastamalla niitä negatiivisella jännitteellä. Viimeisellä verkolla jäljelle jääneet elektronit kiihdytetään useiden kilovolttien jännitteellä suurempaan nopeuteen, jotta niiden energia riittää virittämään fluoresoivan materiaalin näytöllä. LEED kuva voidaan havaita näytön toiselta puolelta joko katsomalla näyttöä tai ottamalla näytöstä kuva kameralla [32].

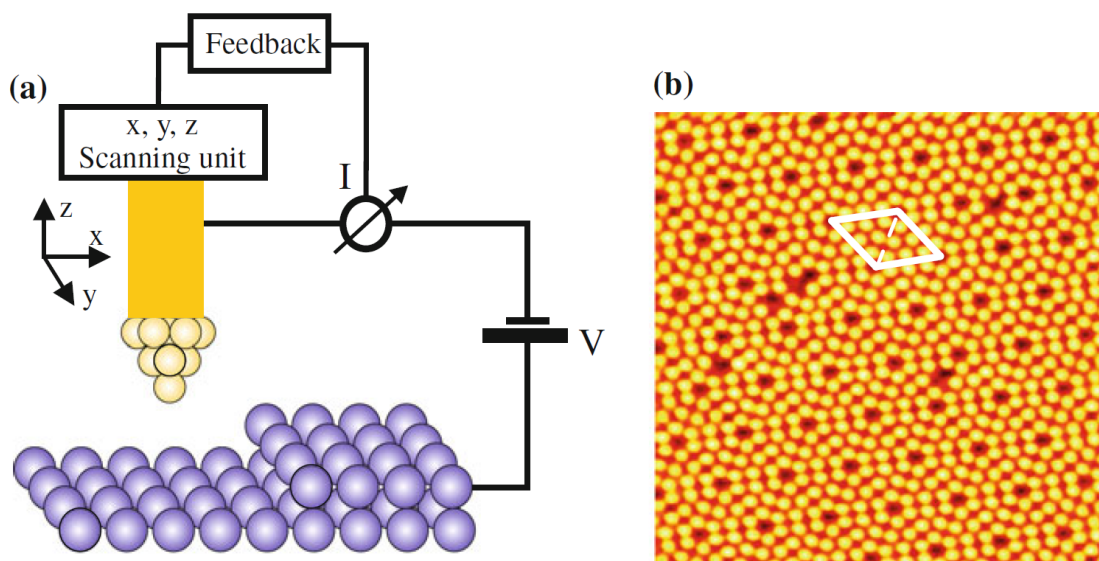
LEED:ä käytettiin tässä työssä pinnan laadun nopeaan selvittämiseen. LEED:llä havaittiin pinnan rekonstruktio näytteen puhdistuksen ja erilaisten käsittelyjen jälkeen, jolloin saatiin nopeasti informaatiota pinnan laadusta. Puhtaalla Si(100)-pinnalla havaitaan aina huoneen lämpötilassa (2×1)-rekonstruktio, joten havaitsemalla näiden pisteiden kirkkaus käsitellystä näytteestä antoi informaatiota pinnan

laadusta. Erityisesti pinnan laatu haluttiin selvittää ennen STM-mittauksia, koska STM-mittaus on työläämpi ja vie enemmän aikaa. LEED:n avulla hapetuksen parametriavaruutta pystyttiin kartoittamaan nopeasti, koska yksittäinen koe vaati ainoastaan näytteen puhdistuksen, hapetuksen ja LEED-mittauksen.

3.4 Tunnelointimikroskopia ja tunnelointispektroskopia

Tunnelointimikroskopia (scanning tunneling microscopy, STM) on yksi tärkeimmistä menetelmistä pintojen tutkimuksessa. Se on helpoin menetelmä pinnan tutkimiseen atomiresoluutiolla. Menetelmä perustuu pinnalla liikuteltavaan erittäin terävään neulan kärkeen eli tippiin. Tipin ja näytteen välillä kulkee virta tunneloitumisen ansiosta. Tunneloitumisvirta riippuu pinnan elektronitiheydestä, jolloin skannaamalla tippiä sopivalla alueella ja mittaamalla jokaisessa pisteessä tunneloitumisvirta saadaan kuva pinnan tilatiheydestä. Pinnan suuntainen resoluutio on parhaimmillaan $0,1 \text{ \AA}$ ja pinnan normaalin suuntainen resoluutio $0,01 \text{ \AA}$ [32, 33]. Periaatekuva STM:n toiminnasta ja esimerkki STM:llä havaittavasta pinnan rakenteesta on esitetty kuvassa 27.

Ennen mittauksia näytteen ja tipin välille asetetaan jännite, ja tipillä lähestytään näytteen pintaa, kunnes näytteen ja tipin välillä alkaa kulkea virta. Virta johtuu tunneloitumisesta, jossa elektroneilla on tietty todennäköisyys tunneloitua tipin ja näytteen välissä olevan potentiaalivallin läpi. Tyypillisesti tunneloituminen tapahtuu tipin ja näytteen ollessa $0,5 - 1 \text{ nm}$ päässä toisistaan. Näyte ja tippi eivät siis kosketa toisiaan mittauksen aikana. Tunneloitumisvirta on eksponentiaalisesti kääntäen verrannollinen näytteen ja tipin etäisyyteen, jolloin jo pieni muutos korkeussuunnassa vaikuttaa tunneloitumisvirtaan merkittävästi [32, 33]. Todelliset pinnat ovat harvoin täysin tasaisia atomitasolla. Tippiä onkin liikutettava myös korkeussuunnassa mittauksen aikana, jotta tunnelointivirta saadaan pidettyä sopivana. Tyypillisesti STM:ää käytetään takaisinkytkentätilassa, jossa tunnelointivirta py-



Kuva 27. a) Periaatekuva tunnelointimikroskoopin rakenteesta. b) STM kuva Si(111) pinnalta, jossa atomit näkyvät keltaisina pisteinä. Yksikkökoppi on merkitty valkoisilla viivoilla. Pinnan atomien rekonstruktio ja vakanssit ovat selvästi nähtävissä kuvasta. Kuva on lähteestä [33].

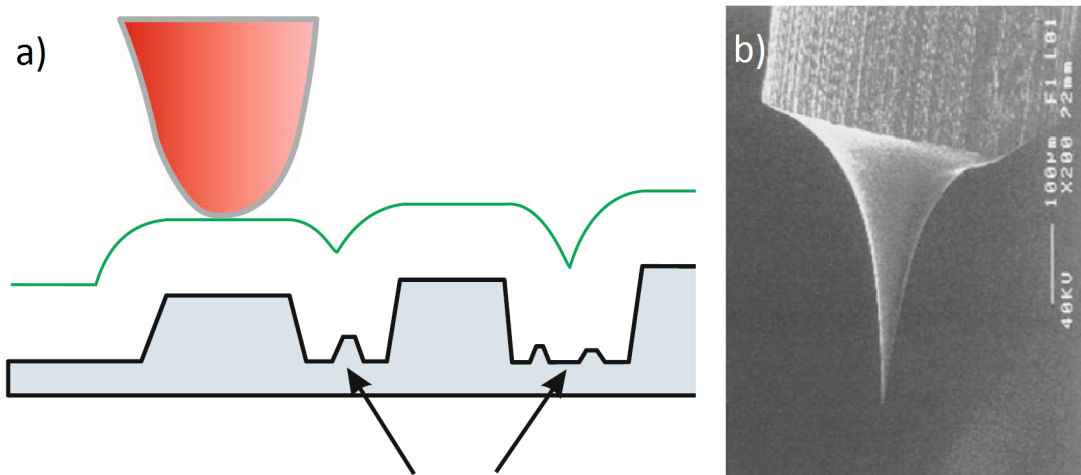
ritään pitämään vakiona muuttamalla tipin ja näytteen etäisyyttä jatkuvasti mittauksen aikana. Tällä menetelmällä voidaan mitata hyvin epätasaistenkin pintojen topografiaa törmäämättä tipillä näytteeseen [32].

Tarkan resoluution saavuttamiseksi tippiä on liikuteltava hyvin tarkasti pienessä, jopa pikometrien mittakaavassa. Tämä toteutetaan piezoelektrisiin kiteisiin perustuvilla moottoreilla, joita ohjataan korkeajännitesignaaleilla [32]. Piezoelektrisen materiaalin hilavakiota voidaan muuttaa asettamalla jännite sen tietyille pinnoille. Hilavakion muutos riippuu suoraan jännitteestä, ja muutoksen suuruus on pieni verrattuna hilavakioon, jolloin muutos makroskooppisessa kiteessäkin on vain pikometrin kokoluokkaa. Tämän ansiosta tipin liike on hyvin tarkasti kontrolloitavissa ja skannaus alle atomin kokoisin askelin on mahdollista. Laitteistoissa käytetään usein erillisiä piezotia skannaamiseen ja näytteen lähestymiseen, jolloin skannerin resoluutio saadaan paremmaksi. Skannerin piezot kykenevät liikkumaan vain noin mikrometrien alueella hyvin tarkasti, jolloin skannausresoluutio on suuri. Tipin ja näytteen lähestymiseen käytetään erillistä karkeampaa piezomoottoria, joka kyke-

nee liikkumaan millimetrien matkoja, mutta samalla resoluutio on huonompi. Useat pietsomoottorit perustuvat kitkaan pietson ja työnnettävän kappaleen välissä. Pietsoilla työnnetään kappaletta ensin hitaasti, jonka jälkeen pietso liikutetaan nopeasti toiseen asentoon, jolloin se liukuu työnnettävää kappaletta pitkin. Tämän jälkeen kappaletta voidaan taas työntää pietson liikeradan verran. Pietsomoottoreilla voidaan liikuttaa näytettä tai tippiä tai molempia riippuen laitteen rakenteesta. Tyypillisesti tarkemmat hienopietsot liikuttavat tippiä, ja karkeammilla pietsoilla liikutetaan joko näytettä tai skanneria näytteen suhteen [33].

Näytteen ja tipin lähestymisessä käytetään hieno- ja karkeapietsoja. Hienopietsoilla tippi tuodaan varovasti mahdollisimman lähelle näytettä. Jos tunnelointivirtaa ei synny, hienopietso vedetään mahdollisimman kauas, ja lähestytään askel karkeapietsolla ja yritetään lähestyä hienopietsoilla uudelleen. Hienopietsoilla etäisyyden kontrollointi on tarkkaa, joten näytteeseen törmääminen on epätodennäköistä. Karkeapietsoilla puolestaan saadaan pitkä liikerata, jolloin lähestyminen voidaan tehdä pidemmän etäisyyden päästä. Tyypillisesti lähestymisprosessi on täysin automatisoitu [33].

Hyvälaatuisen kuvan saamiseksi on erittäin tärkeää, että käytössä oleva tippi on erittäin terävä. Tyypillisesti UHV:ssa tehtävissä mittauksissa tippi valmistetaan ohuesta W-langasta sähkökemiallisesti syövyttämällä emäsluoksessa, kunnes lanka katkeaa oman painonsa vuoksi. Katketessaan langan kärki jää erittäin teräväksi. Ilmanpaineessa tehtävissä mittauksissa tippinä voidaan käyttää myös Pt/Ir-lankaa, joka katkaistaan sivuleikkureilla. Tippä voidaan edelleen teroittaa UHV:ssa esimerkiksi lämmittämällä yli 800 °C lämpötilaan ja asettamalla tipin kärki noin 600 V potentiaaliin, jolloin tipin kärjestä tapahtuu kenttäemissio noin 1 nA virralla. Samalla tipin laatua voidaan arvioida kenttäemissioon tarvittavan jännitteen avulla. Muita teroitusmenetelmiä UHV:ssa ovat tipin lämmitys elektronisuihkun avulla, tipin sputterointi ionisuihkulla, tai tipin ja näytteen välisen jännitteen pulssitus mit-



Kuva 28. a) Periaatekuva huonon tipin tuottamasta kuvasta. Nuolilla merkityjä pinnan yksityiskohtia ei ole mahdollista erottaa mitatusta kuvasta. b) Pyyhkäisy-elektronimikroskooppikuva syövyttämällä valmistetusta hyvälaatuisesta tipistä. Langan halkaisija 0,25 mm. Kuvat ovat lähteestä [33]

tauksen aikana. Esimerkki syövyttämällä valmistetusta tipistä on esitetty kuvassa 28b. Tipin kärjen tulisi olla pienempi, kuin havaittavat pinnanmuodot. Havaittavan pinnan ollessa yksittäisen atomikerroksen tarkkuudella tasainen, tunneloituminen tapahtuu tipin kärjessä olevan viimeisen atomin kanssa. Tällöin atomiresoluution kuvan saaminen on helppoa, ja tipin terävyys ei vaikuta merkittävästi mittaukseen. Epätasaisemman pinnan topografian havaitsemiseksi tipin on oltava erittäin terävä, jotta tunneloituminen tapahtuisi aina tipin kärjen saman kohdan ja näytteen välillä. Kuva 28a esittää tylpistä tipistä johtuvan resoluution heikkenemisen [33].

Tunnelointimikroskopiassa havaittava suure on tunnelointivirta, joka riippuu suoraan paikallisesta elektronien tilatiheydestä pinnalla. Näytteen ja tipin välillä jännitettä muuttamalla voidaan vaikuttaa siihen, mitä valenssi- tai johtovyön tiloja havaitaan. Mittaamalla tunnelointivirta usealla eri jännitteellä samasta pisteestä saadaan tarkempaa tietoa paikallisesta tilatiheydestä ja edelleen valenssi- tai johtovyön muodosta. Tätä menetelmää kutsutaan tunnelointispektroskopiaksi. Tunnelointispektroskopiassa tunnelointivirta $I(r_0, V)$ yksittäisessä näytteen kohdassa r_0

riippuu jännitteestä V , tipin kärjen atomien elektronitiloista $\rho_T(r_0, E)$, näytteen atomien tiloista $\rho_S(r_0, E)$ ja elektronin transmissiotodennäköisyydestä $T(r_0, E, eV) = e^{-2\kappa S}$. Elektronin transmissiofunktio riippuu tipin ja näytteen välisestä etäisyydestä, niiden työfunktioista ja niiden välisestä jännitteestä. Yhtälön kvalitatiivinen tarkastelu osoittaa, että tunnelointivirta on tipin ja näytteen tilatiheyden konvoluutio. Käytännössä tipin tilatiheyttä voidaan pitää vakiona sen metallisuuden vuoksi, jolloin tilatiheys saadaan havaitusta virrasta normalisoituna differentiaalina [34].

$$I(r_0, V) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} dE \rho_T(E + eV) \rho_S(r_0, E) T(r_0, E, eV)$$

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \frac{e\rho_s(eV) + e \int_0^{eV} \frac{\rho_s(E)}{T(eV, eV)} \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} dE \rho_S(E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)}}$$

Kvalitatiivista informaatiota saadaan kuvaamalla sama alue usealla eri jännitteellä käyttäen esimerkiksi positiivisia ja negatiivisia jännitteitä. Tyypillisesti kuitenkin mitataan tunnelointivirta usealla eri jännitteellä yksittäisestä pisteestä, jolloin saadaan spektri. Mittaus voidaan tehdä kokonaisen alueen yli kuvaten pintaa samalla jollakin jännitteellä (CITS, current-imaging-tunneling spectroscopy), jolloin spektrien ja kuvan yhdistelmällä voidaan havaita paikallisia eroja pinnan elektronisessa rakenteessa. Pinnalla olevat sidokset ja sidoksettomat orbitaalit näkyvät usein hieman eri jännitteillä riippuen sidosenergiasta. Tällä menetelmällä nämä kaikki voidaan havaita yhdellä mittauksella ja erotella havainnoista jälkepäin. Menetelmä rajoittuu kuitenkin vain paikallisen elektronisen rakenteen havaitsemiseen, eikä havainnoista ole mahdollista päätellä sidostyyppäjä tai kemiallista rakennetta [32].

Tunnelointimikroskopiaa käytettiin tässä työssä pinnan rekonstruktion ja topografian havaitsemiseen. Lisäksi tunnelointispektroskopiolla selvitettiin pinnan tilatiheyttä laajalta alueelta, sekä erityisesti mitattiin pinnan energia-aukkoa. Kuvista

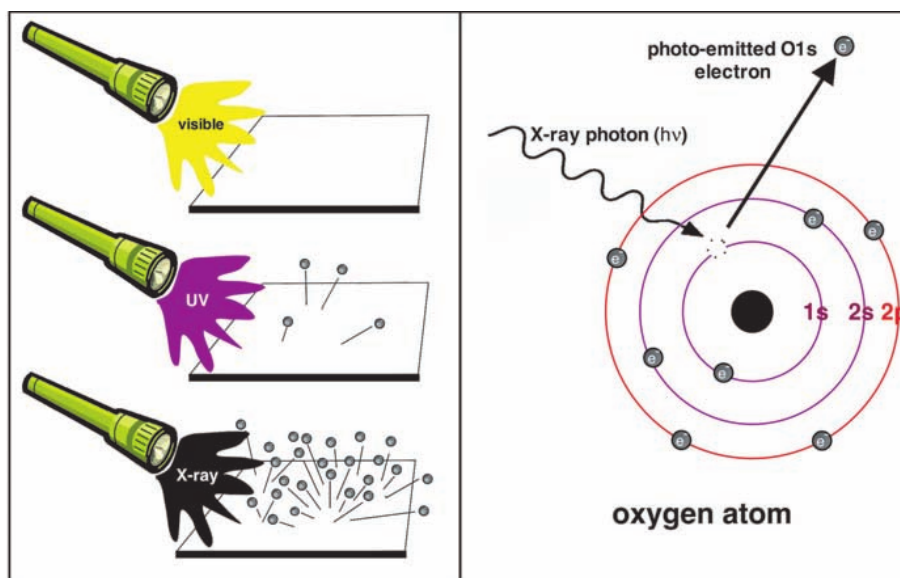
voitiin nähdä, millaisia muutoksia pinnalla tapahtuu hapetuskäsittelyn aikana.

3.5 Fotoelektronispektroskopia

Röntgenherätteinen fotoelektronispektroskopia (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)) on eräs yleisimmistä pintatieteen tutkimusmenetelmistä. Sillä saadaan paljon erilaista informaatiota tutkittavasta pinnasta, ja se soveltuu hyvin erilaisten materiaalien tutkimiseen. Fotoelektronispektroskopiolla tarkoitetaan yleisesti menetelmiä, joissa materiaaleista irrotetaan elektroneja korkeaenergisestä sähkömagneettisesta säteilystä. XPS:ssä säteily tuotetaan röntgenputkella. Muita lähteitä voivat olla esimerkiksi UV-lamppu tai synkrotroni, jossa säteilyn energia voidaan valita erittäin tarkasti ja valo on hyvin monokromaattista [32].

Fotoelektronispektroskopia perustuu valosähköiseen ilmiöön, jossa riittävän korkeaenerginen säteily irrottaa elektroneja materiaalista. Ilmiön havaitsi ensimmäisenä Hertz 1880-luvulla. Einstein selitti ilmiön 1905, josta hänelle myönnettiin Nobelin palkinto vuonna 1921. Valosähköisessä ilmiössä valokvantti vuorovaikuttaa elektronin kanssa luovuttaen kaiken energiansa elektronille. Valokvantin energian ollessa riittävän suuri se riittää irrottamaan elektronin kokonaan atomista. Tätä riittävää energiaa kutsutaan materiaalin työfunktiksi ja se on metalleille tyypillisesti muutamia elektronivolteja. Valokvantin ja työfunktion erotuksesta jäävä energia jää elektronille liike-energiana. Valosähköisen ilmiön periaate on esitetty kuvassa 29. Elektronispektroskopiassa työfunktion käsite korvataan yleensä sidosenergialla (Binding energy), joka kuvaa elektronin irrottamiseksi vaadittavaa energiaa. Työfunktio havaitaan analysaattorin työfunktiona, ja se eliminoidaan havainnoista kalibraation perusteella. XPS:ssä elektronit erotellaan kineettisen energian mukaan, jolloin eri materiaalit, eli sidosenergiat saadaan eroteltua [32].

XPS:llä saadaan monenlaista informaatiota mitattavasta näytteestä. Sillä voi-



Kuva 29. Valosähköisessä ilmiössä riittävän korkeaenerginen säteily kykenee irrottamaan elektroneja materiaalin pinnalta. Valokvantin energian tulee olla materiaalin työfunktioita suurempi. XPS:ssä käytetään valonlähteenä röntgenputkea, sillä siitä saatavan säteilyn energia kykenee irrottamaan elektroneja kaikkien alkuaineiden sisäkuorilta. UV-lamppu kykenee tyypillisesti irrottamaan materiaalin valenssielektroneja. Esimerkissä röntgenkvantti irrottaa elektronin happiatomin 1s-kuorelta. Kuva on lähteestä [32].

daan erottaa näytteestä kaikki alkuaineet vetyä ja heliumia lukuun ottamatta noin promillen konsentraatioon asti. Lisäksi pinnan stoikiometriä voidaan selvittää noin kymmenen prosentin tarkkuudella. Tärkein informaatio on kuitenkin atomien sidospäristöstä saatava tieto, jonka avulla voidaan esimerkiksi selvittää alkuaineiden hapetustiloja, ja edelleen sitä, miten atomit ovat sitoutuneet materiaalissa. Näytteen pinnasta voidaan mitata syvyysprofiili näytettä tuhoamatta noin 10 nm asti mittaamalla spektri eri kulmissa näytteen pinnan normaaliin nähden, ja sputteroimalla eli ionipommituksella useiden satojen nanometriä syvyyteen asti. Sopivalla laitteistolla informaatio on mahdollista kartoittaa näytteen pinnalta hyvin pienillä, mikrometrin kokoisilla askelilla. XPS:llä saadaan siis hyvin tarkka kuva pinnan kemiasta, järjestyksestä ja elektronisesta rakenteesta, ja siksi se onkin eräs tärkeimmistä pintatieteen tutkimusmenetelmistä [32].

XPS:ssä informaatio saadaan fotoelektronien kineettisestä energiasta. Mittauk-

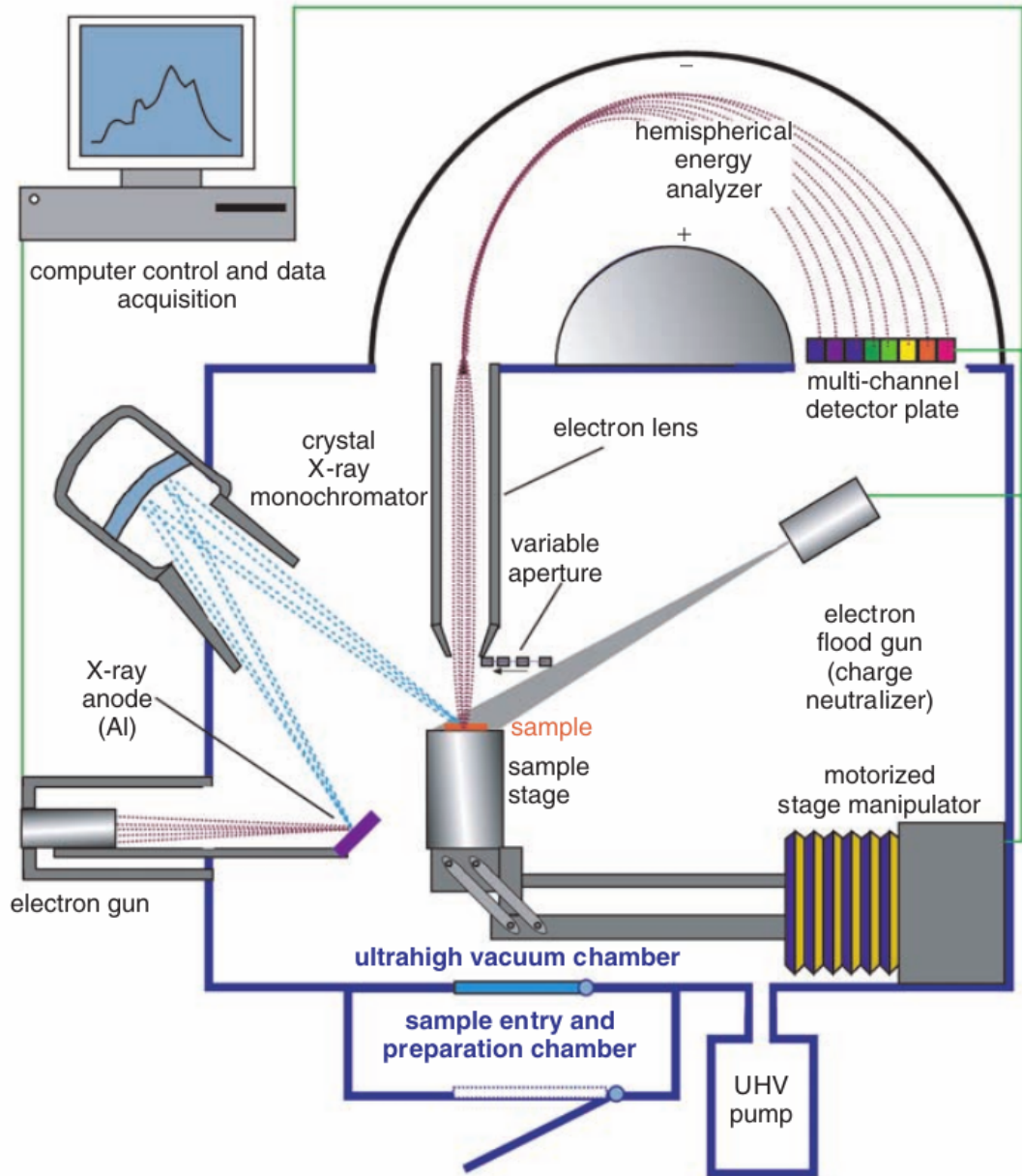
sessä havaitaan fotoelektronien intensiteetti kineettisen energian funktiona. Fotonin irrottaessa elektronin näytteen atomilta, elektronin kineettinen energia riippuu vi-
rittävän fotonin energiasta ja elektronin irrottamiseen tarvittavasta energiasta eli
sidosenergiasta. Mittauksessa on myös huomioitava elektronin analysaattorissa me-
nettämä kineettinen energia, analysaattorin työfunktio, joka riippuu analysaattorin
rakenteesta. Elektronin sidosenergia E_B voidaan laskea näiden tietojen avulla [32].

$$E_B = h\nu - \text{KE} - \phi_{sp}$$

Fotonin energia $h\nu$ tunnetaan, ja se riippuu käytettävästä säteilylähteestä. XPS:n
tapauksessa se riippuu röntgenputken anodimateriaalista. Elektronin kineettinen
energia KE on se, joka havaitaan analysaattorilla. Analysaattorin työfunktio ϕ_{sp}
on selvitettävä erikseen esimerkiksi mittaamalla tunnetun materiaalin spektri, ja
laskemalla työfunktio tunnetun sidosenergian avulla. Tunnettuna spektrinä voidaan
käyttää esimerkiksi Au $4f_{7/2}$, jonka piikin sidosenergia on $E_B = 83,96$ eV [32].

Elektronin sidosenergia sisältää valtavan määrän tietoa sen alkuperästä. Nega-
tiivisesti varautuneet elektronit ovat sitoutuneet positiivisesti varautuneeseen ato-
miyttimeen Coulombin vetovoimalla. Mitä lähempänä elektroni on atomiydintä, sitä
voimakkaampi vetovoima on. Vetovoimaan vaikuttavat myös muut atomin elektro-
nit, joiden varaukset muuttavat elektroniin vaikuttavaa kokonaisvarausta. Tämän
vuoksi sidosenergia on kullekin atomille ja orbitaalille ominainen. Sidosenergiaan
vaikuttavat myös atomin muodostamat kovalenttiset sidokset ja ionisidokset. Sidok-
sen muodostuminen muuttaa elektronien järjestystä, jolloin elektroniin vaikuttava
kokonaisvoima muuttuu. Sidosten vaikutus elektronin sidosenergiaan on huomatta-
vasti pienempi kuin esimerkiksi orbitaalista aiheutuva vaikutus ja sitä kutsutaan
sidosenergiamuutokseksi (binding energy shift). Se on kuitenkin tärkeä, koska sen
avulla voidaan päätellä atomin hapetustila ja sen muodostamat sidokset [32].

XPS-laitteiston pääkomponentit ovat röntgenputki, jonka säteilyllä elektronit
irrotetaan, ja analysaattori, jolla mitataan elektronien suhteellinen määrä kullakin



Kuva 30. Havainnekuva XPS-laitteen rakenteesta. Näytettä säteilytetään röntgenputkella tuotetulla, tässä tapauksessa monokromatisoidulla, säteilyllä UHV-kammiossa. Näytteeltä irtoavat elektronit lentävät optiikan läpi puolipallon muotoiselle analysaattorille, jolla valitaan havaittavien elektronien energia. Elektronit lasketaan detektorin avulla. Näytteen varautumista kompensoidaan elektronitykillä. Kuva on lähteestä [32].

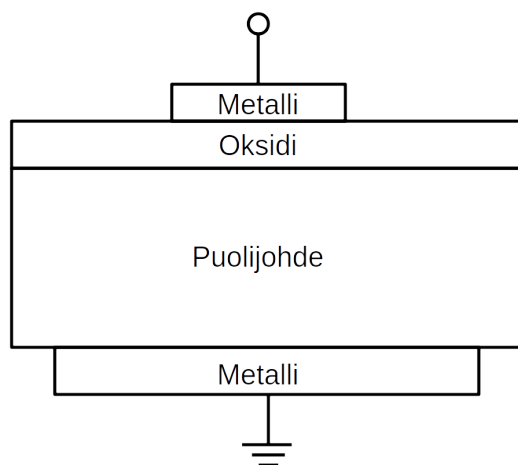
kineettisellä energialla. Laite toimii UHV-tyhjiössä, jotta elektronit pääsevät lentämään vapaasti analysaattorille, ja jotta tutkittava pinta pysyy vapaana ympäristön epäpuhtauksista. Laitteiston havainnekuva on esitetty kuvassa 30. Röntgensäteily tuotetaan röntgenputkella, jonka anodimateriaali on tyypillisesti Al tai Mg. Röntgenputki hyödyntää tyypillisesti laitteiston tyhjiötä. Analysaattori koostuu elektronioptiikasta, energiavalitsimesta ja detektorista. Elektronioptiikalla näytteeltä lentävät elektronit ohjataan kulkemaan analysaattorissa oikeaa rataa. Energiavalitsimella valitaan detektorille lentävien elektronien kineettinen energia. Detektorilla laskeaan sille päätyvien elektronien määrä. Tyypillisesti XPS:ssä käytetään puolipallon muotoista analysaattoria, jossa elektronien energia valitaan muuttamalla kahden puolipallon välistä potentiaalia. Elektronit ohjataan optiikan avulla puolipallojen väliin, jossa niiden rata taivutetaan kulkemaan puolipallojen välissä. Potentiaalista riippuen tietyn kineettisen energian elektronit pääsevät lentämään puolipallojen välissä. Elektronit hidastetaan yleensä ennen analysaattoria noin 5-25 eV energiaan (pass energy) tarkemman resoluution saavuttamiseksi ja muutos kompensoidaan datan analysoinnissa [32].

Tässä työssä XPS:ää käytettiin havaitsemaan pinnan kemiallista koostumusta prosessin eri vaiheissa. XPS on osa käytettyä tutkimuslaitteistoa, joten mittaukset voitiin tehdä limittäin prosessiaskelien kanssa *in-situ*. Näytteen puhdistuksen jälkeen XPS:llä havaittiin hapen ja hiilen määrät, joiden tuli olla mahdollisimman pienet. Hapetuskäsittelyn jälkeen havaittiin piin hapetustilat ja pintaan sitoutuneen hapen määrä. Prosessin lopuksi tarkasteltiin myös kasvatetun ALD-kalvon laatua mittaamalla sen stoikiometrinen suhde ja hiilen määrä.

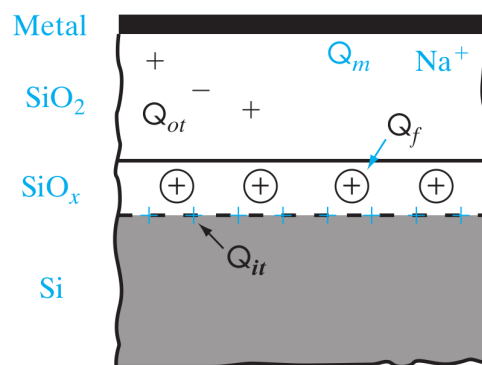
3.6 MOS-kondensaattorien valmistus

MOS-kondensaattorien (MOSCAP, Metal oxide semiconductor capacitor) avulla on helppo tutkia nopeasti puolijohteesta, oksidista ja metallikontaktista koostuvan ra-

kenteen sähköisiä ominaisuuksia. MOSCAP on laiterakenne, joka valmistetaan tutkittavalle pinnalle. MOS-rakenteen havainnekuva on esitetty kuvassa 31. Tällaista rakennetta käytetään MOSFET-transistoreissa ja muissa vastaavissa puolijohdelaitteissa, joten sen toiminta on erittäin tärkeää käytännön sovelluksissa. MOSCAP:ien valmistaminen on helppoa ja nopeaa verrattuna monimutkaisempien laitteiden valmistamiseen, ja niiden avulla saadaan runsaasti tietoa eri materiaalien ja rajapintojen toiminnasta ja laadusta [5]. Havainnekuva todellisessa MOS-rakenteessa esiintyvistä vikatiloista on esitetty kuvassa 32.



Kuva 31. Havainnekuva MOS-kondensaattorin rakenteesta.



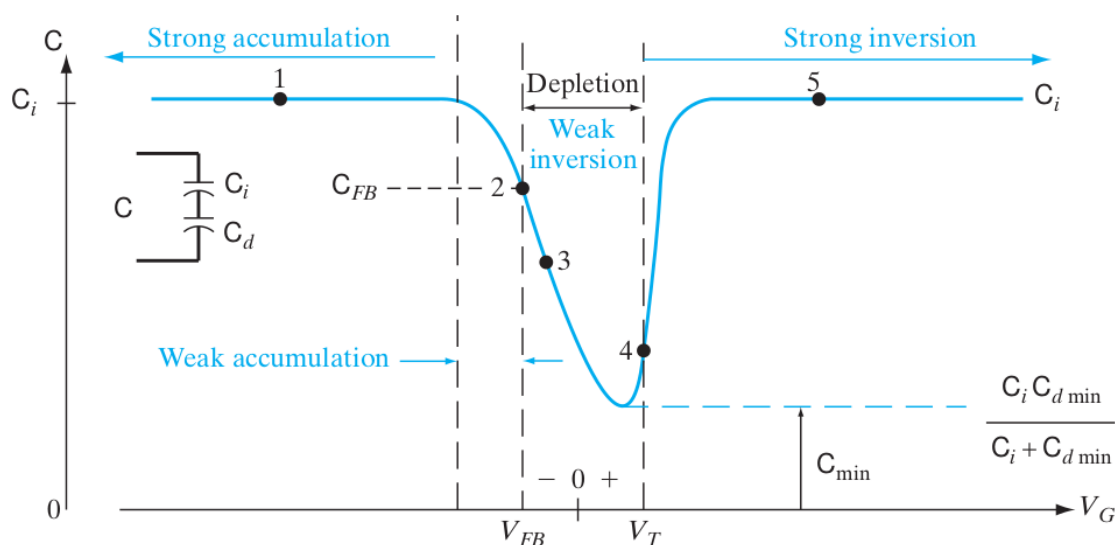
Kuva 32. Todellisessa MOS-rakenteessa esiintyvät vikatilat: liikkuvat varaukset Q_m , oksidissa olevat stationääriset varaukset Q_{ot} , oksidin rakenteesta johtuvat varaukset Q_f ja rajapinnassa olevat stationääriset varaukset Q_{it} . Kuva on lähteestä [5].

MOS-rakennetta voidaan ajatella levykondensaattorina, jossa toisena levynä toimii metallikontakti ja toisena puolijohde. Oksidi toimii kondensaattorin eristämateriaalina. Metallikontaktille saadaan negatiivinen varaus asettamalla se negatiiviseen potentiaaliin puolijohdeeseen nähden. Tällöin puolijohdeelle syntyy vastaavasti positiivinen varaus. Puolijohdeessa varaus syntyy vapaiden varauksenkuljettajien liikkeen ansiosta. P-tyyppin materiaalissa positiivinen varaus syntyy aukkojen ak-

kumulaatiosta puolijohteen pintaan. Vastaavasti n-tyyppin materiaalissa syntyy tyhjennysalue, jossa elektronit siirtyvät kauemmas puolijohteeseen. Tätä kutsutaan inversioksi. MOSCAP-rakenteessa varauksenkuljettajien liike puolijohteessa tapahtuu metallikontaktin kohdalla erittäin lähellä puolijohteen pintaa. Oksidieristeen ansiosta MOSCAP:n läpi ei kulje ollenkaan virtaa. Tästä syystä vyömallia tarkasteltaessa nähdään, että puolijohteen energiavyöt taipuvat metallin ja puolijohteen väliin asetetun jännitteen mukaan. Väiden taipuminen johtuu varauksenkuljettajien kerääntymisestä rajapinnalle tai niiden pakenemisestä rajapinnasta [5]. MOS-kondensaattorin kapasitanssia voidaan arvioida levykondensaattorin kapasitanssin kaavalla seuraavasti. Kaavassa ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys, ϵ_r on käytetyn eristemateriaalin suhteellinen permittiivisyys, A on kondensaattorin metallikontaktin pinta-ala ja d eristeen paksuus.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (4)$$

MOSCAP:ien suorituskykyä mitataan kapasitanssi-jännite (C-V, capacitance-voltage) mittauksella, jossa kondensaattorin yli asetetaan tasajännite ja kapasitanssi mitataan vaihtojännitesignaalin avulla. Kapasitanssi riippuu suoraan puolijohteeseen muodostuvan varauksen suuruudesta, joten suuremmalla tasajännitteellä saadaan suurempi kapasitanssi, kunnes varauksen aiheuttava kapasitanssi on määräävä. Tämän jälkeen kapasitanssi on vakio suuremmillakin jännitteillä. Tyypillinen tasajännite mittauksen aikana on useita voltteja, ja mittaus suoritetaan vaihtamalla tasajännitettä esimerkiksi välillä $-3 - 3$ V pienin askelin ja mittaamalla kapasitanssi jokaisella tasajännitteen arvolla. Kapasitanssin mittaus tehdään pienellä vaihtojännitesignaalin avulla, joka lisätään tasajännitesignaaliin. Vaihtojännitesignaalin amplitudi on tyypillisesti kymmeniä millivoltteja [35]. Esimerkki MOS-kondensaattorin kapasitanssista tasajännitteen funktiona on esitetty kuvassa 33. Vaihtojännitesignaalin taajuudesta riippuen kapasitanssi havaintaan joko ainoastaan akkumulaation puo-



Kuva 33. Ideaalisen MOS-kondensaattorin kapasitanssi tasajännitteen funktiona. Pienellä tasajännitteellä kapasitanssi pienenee, koska varauksenkuljettajien määrä puolijohdteessa kondensaattorin kohdalla pienenee. Pienellä taajuudella mitattaessa havaitaan korkea kapasitanssi myös inversiopuolella, mutta korkealla taajuudella kapasitanssi seuraa katkoviivaa, eikä inversiokapasitanssia havaita. Kuva on lähteestä [5].

lolla tai myös inversion puolella. Taajuuden ollessa pieni, tyypillisesti 1 – 100 Hz, havaitaan kapasitanssi myös inversion puolella. Yleensä käytetään kuitenkin korkeampia taajuuksia, tyypillisesti 1 kHz – 1 MHz, jolloin inversiokapasitanssia ei havaita. Inversiokapasitanssi syntyy, kun matalilla taajuuksilla vähemmistövarauksenkuljettajat ehtivät virrata tyhjennysalueelle ja siltä pois aiheuttaen kapasitanssin. Korkeammilla taajuuksilla vähemmistövarauksenkuljettajat eivät ehdi liikkumaan tyhjennysalueelle, joten kapasitanssia ei synny [5].

MOS-kapasitanssiin vaikuttavat rakenteessa olevat rakennevirheet ja epäpuhtaudet. Tämän vuoksi sen avulla on helppo selvittää laiterakenteen laatu. Tyypillisiä epäpuhtauksia ovat puolijohdteen ja eristeen rajapinnassa sekä oksidikalvossa olevat metalli-ionit. Tyypillinen epäpuhtaus ovat esimerkiksi Na^+ -ionit, jotka voivat päätyä puolijohdteen pinnalle käsittelyn aikana työkaluista tai kemikaaleista. Natriumionin positiivinen varaus luo puolijohdteeseen vastaavan negatiivisen varauksen, joka vaikuttaa kapasitanssiin. Metallionit ovat myös suurin ongelma oksidikalvossa, johon

ne voivat päätyä oksidikalvon valmistuksen aikana. Ionien vaikutus kapasitanssiin on sitä suurempi, mitä lähempänä puolijohde-oksidirajapintaa ne ovat. Ionien vaikutus on lisäksi erittäin monimutkaista, sillä ne pystyvät usein liikkumaan helposti oksidissa. Tällöin kapasitanssi muuttuu lisäksi pidemmällä aikavälillä ionien liikkuaessa. Metallioniepuhtauksien määrään voidaan vaikuttaa huolellisella näytteen valmistelulla. Kapasitanssiin vaikuttavat lisäksi oksidissa ja erityisesti puolijohde-oksidi-rajapinnassa olevat kidevirheet. Kidevirheet eivät kykene liikkumaan, mutta niillä on irtonaisista sidoksista johtuva varaus, joka vaikuttaa kapasitanssiin. Rajapinnan virheet syntyvät puolijohdekiteen päättymisestä, jolloin osa puolijohdepinnan atomien sidoksista jää muodostumatta. Esimerkiksi perinteisessä Si–SiO₂-rajapinnassa kaikki piiatomit eivät ole sitoutuneet kaikilla valenssielektroneillaan, vaan osa sidoksista jää muodostumatta. Näistä sidoksista muodostuu positiivinen varaus rajapintaan. Rajapintaan muodostuvien vikatilojen määrä riippuu käytettävästä kidesuunnasta, minkä vuoksi MOS-laitteet valmistetaan yleensä Si(100)-pinnalle. Tällöin voidaan parhaimmillaan saavuttaa vikatilatiheys 10¹⁰ varausta/cm² [5].

Vikatilat ja epäpuhtaudet on mahdollista havaita CV-mittauksen avulla. Ne vaikuttavat havaittavaan kapasitanssiin eri tavoin, joten ne on mahdollista erotella havaitusta CV-käyrästä. Oksidissa ja rajapinnassa oleva staattinen varaus havaitaan tyhjennysalueen minimin siirtymisenä tasajänniteakselilla. Staattinen varaus aiheuttaa kondensaattorin sisälle sähkökentän, joka työntää varauksenkuljettajia kauemmas rajapinnasta tai vetää niitä lähemmäs rajapintaa. Tällöin kondensaattorille asetettavan tasajännitteen tulee kumota sisäinen sähkökenttä tyhjennysalueen minimissä. Eristeessä tai rajapinnassa oleva liikkuva varaus havaitaan kapasitanssin hystereesinä, kun tasajännitesignaalia pyyhkäistään negatiiviselta jännitteeltä positiiviselle ja positiiviselta negatiiviselle. Hystereesi johtuu varauksen liikkumisesta kondensaattorin sisällä, jolloin se aiheuttaa staattisen varauksen tapaan sähkökentän kondensaattorin sisään. Varauksen liike on tasajännitteen pyyhkäisy nopeutta

hitaampi, jolloin varauksen aiheuttaman sähkökentän vaikutus riippuu siitä, kumpaan suuntaan jännitettä pyyhkäistään. Liikkuvan varauksen vaikutusta voidaan erikseen mitata lämmittämällä kondensaattori noin 250 °C lämpötilaan pitäen tasajännite esimerkiksi pyyhkäisyn positiivisessa ääri-asennossa useita minutteja, jonka jälkeen mitataan CV-käyrä. Mittaus toistetaan pitäen tasajännite negatiivisessa ääri-asennossa useita minutteja ennen mittausta. Vertaamalla havaittuja CV-käyriä havaitaan liikkuvan varauksen aiheuttama hystereesi. Rajapinnan loukkutilat havaitaan CV-mittauksessa kapasitanssikäyrän askelman loivenemisena korkeilla taajuuksilla mitattaessa. Loukkutiloissa olevat elektronit aiheuttavat pienen sähkökentän ympärilleen, joka vaikuttaa rajapinnassa oleviin varauksenkuljettajiin erityisesti tyhjennysalueen lähellä [35].

MOS-kondensaattoreilla selvitettiin tässä työssä valmistettujen pii-oksidirajapintojen sähköisiä ominaisuuksia. Kondensaattorien valmistus oli yksinkertaisin laite-testi, joka rajapinnalle voitiin tehdä. Siitä saatiin tärkeää informaatiota pinnan passivoinnista ja käsittelyn vaikutuksista rajapinnan sähköisiin ominaisuuksiin. Laite-testien tekeminen on tärkeää, sillä niiden avulla voidaan osoittaa tekniikan hyötysovelluskohteissa.

3.7 Varauksenkuljettajien elinaikamittaus

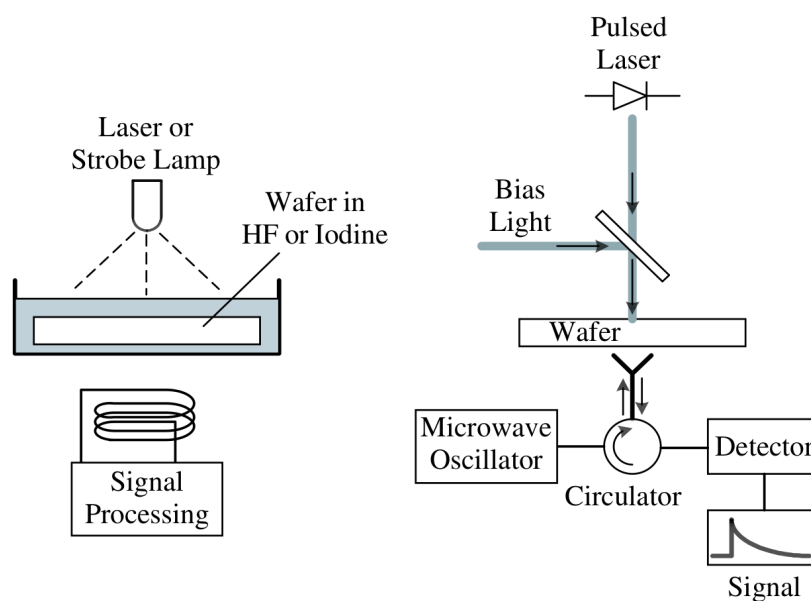
Puolijohteessa varauksenkuljettajien elinajalla tarkoitetaan aikaa elektroni-aukko-parin syntymisen ja rekombinaation välillä. Rekombinaatio tapahtuu erityisesti kidevirheistä aiheutuvissa rekombinaatiokeskuksissa. Varauksenkuljettajien elinaikamittauksesta saadaan informaatiota puolijohteen vikatilatiheydestä ja sitä käytetäänkin yleisesti teollisuudessa prosessin laadunvalvonnassa. Mittaus on yksinkertaisin tapa havaita erittäin matalia, $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ vikatilatiheyksiä ja periaatteessa havaitavan vikatilatiheyden minimille ei tässä menetelmässä ole alarajaa [35].

Suoran rekombinaation todennäköisyys esimerkiksi piissä on erittäin pieni ver-

rattuna vikatilojen kautta tapahtuvaan rekombinaatioon [5]. Vikatiloilla tarkoitetaan elektronin mahdollisia energiatiloja puolijohteen energia-aukon alueella. Vikatilat syntyvät pääosin muodostumattomista sidoksista tai muusta paikallisesta varauksesta kiteessä. Elektronin viritystilan purkautuessa vikatilojen avulla yksittäinen purkautuminen on osa energia-aukon energiasta, joten se tapahtuu helpommin. Valtaosa rekombinaatiosta tapahtuu siis vikatilojen kautta, joten vikatilojen määrällä on suuri vaikutus keskimääräiseen varauksenkuljettajien elinaikaan. Rekombinaatiota vikatilojen kautta kutsutaan Shockley-Rheed-Hall-rekombinaatioksi eli SRH-rekombinaatioksi. Muita rekombinaation tyyppejä ovat radiatiivinen rekombinaatio, jossa viritystila purkautuu suoraan johtovyöltä valenssivyölle tuottaen fotonin, ja Auger-rekombinaatio, jossa johtovyöltä valenssivyölle purkautunut elektroni virittää toisen elektronin [35].

Varauksenkuljettajien elinaikaa voidaan mitata esimerkiksi virittämällä elektroni-aukkopareja optisella virityksellä, ja mittaamalla näytteen johtavuutta. Tätä kutsutaan PCD-menetelmäksi (photoconductance decay), ja se on yksi yleisimmistä menetelmistä varauksenkuljettajien elinaikojen mittaamiseen. Näytteen johtavuus riippuu suoraan elektroni-aukko-parien määrästä. PCD:ssä elektroni-aukkopareja luodaan esimerkiksi valopulssilla ja näytteen johtavuutta mitataan ajan funktiona. Menetelmä on luotettava, jos varauksenkuljettajia viritetään pieni määrä suhteessa niiden kokonaismäärään. Suuremmilla varauksenkuljettajien määrillä niiden sironta toisistaan vaikuttaa merkittävästi niiden liikkuvuuteen. Näytteen johtavuus voidaan mitata joko johtamalla näytteen läpi virtaa ja mittaamalla jännite sen yli, tai kontaktittomasti RF-sillan tai mikroaaltoheijastuksen avulla. Kuvassa 34 on esitetty periaatekuvat kontaktittomista mittaamenetelmistä. Kontaktittomissa menetelmissä näyte voidaan myös upottaa liuokseen, esimerkiksi HF:ään, joka kasvattaa elinaikaa [35].

Vähemmistövarauksenkuljettajien elinaikamittauksia hyödynnettiin tässä työssä

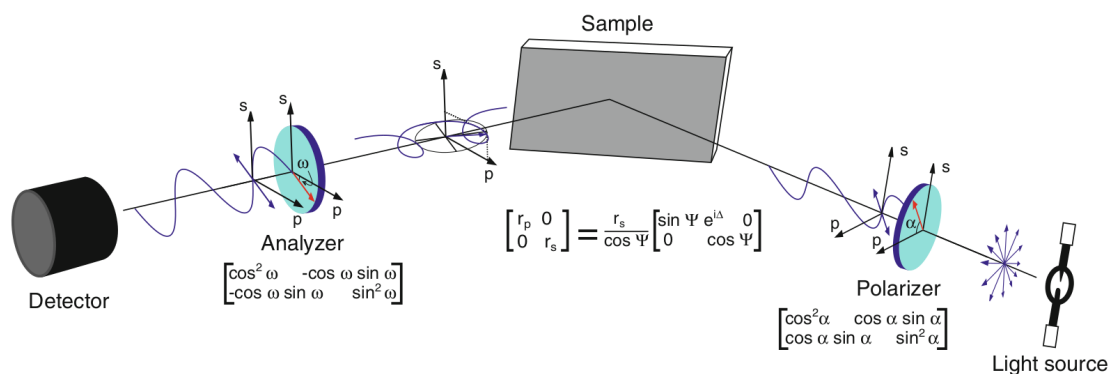


Kuva 34. Havainnekuva kontaktittomasta varauksen elinaikamittauksesta. Varauksenkuljettajia luodaan optisella virityksellä, jonka jälkeen näytteen johtavuus mitataan ajan funktiona RF-sillan tai mikroaaltoheijastuksen avulla. Kuva on lähteestä [35].

valmistetun rajapinnan laadun tutkimiseen. Piissä varauksenkuljettajien rekombinaatio tapahtuu helpoimmin pinnan vikatilojen kautta, joten elinaikamittaus antoi informaatiota pinnan vikatilojen määrästä. Pidempi keskimääräinen elinaika viittaa pienempään pinnan vikatilojen määrään, jolloin rajapinnan laatu on parempi. Pidempi elinaika viittaa suoraan parempaan suorituskykyyn laitteissa, sillä laitteiden suorituskyky riippuu merkittävästi pintarekombinaatiosta.

3.8 Ellipsometria

Ellipsometria on menetelmä, jossa havaitaan valon polarisaation muutos valon heijastuessa tai läpäistessä näyte. Näytteen vaikutus sähkömagneettiseen kenttään riippuu sen dielektrisestä funktiosta. Havainnoista saadaan informaatiota näytteen sähköisistä, optisista, ja johtavuusominaisuuksista. Tyypillisesti ellipsometriassa näytteestä tehdään laskennallinen malli, johon havaittu data sovitetaan. Yleensä pyritään määrittämään materiaalin yksi ominaisuus, kuten ohutkalvon paksuus. Tällöin



Kuva 35. Havainnekuva ellipsometrin toimintaperiaatteesta. Valo kulkee polarisaattorin läpi näytteelle, josta se heijastuu analysaattorin kautta detektorille. Kompleksisten taitekertoimen vuoksi polarisaatiokulma esitetään matriisimuodossa. Kuva on lähteestä [36].

materiaalin muita ominaisuuksia, kuten taitekerrointa voidaan pitää tunnettuna, ja niitä käytetään ratkaisemaan kalvon paksuus [36].

Ellipsometri koostuu valonlähteestä, polarisaattorista, analysaattorista ja detektorista. Havainnekuva ellipsometrin rakenteesta on esitetty kuvassa 35. Mitattaessa esimerkiksi ohutkalvoa heijastuksen avulla polarisoitu valo heijastetaan näytteen pinnasta analysaattorille ja detektorille. Heijastuksen tapauksessa valon tulo- ja lähtökulmaa voidaan muuttaa. Valonlähteenä käytetään esimerkiksi laseria. Ellipsometrillä havaittava suure on kompleksisten taitekertoimien yhdensuuntaisesti polarisoidun komponentin R_p ja kohtisuoraan vastakkaisesti polarisoidun komponentin R_s suhde ρ . Näiden komponenttien vaiheita merkitään δ_p ja δ_s vastaavasti. Komponenttien suhde voidaan edelleen kirjoittaa ellipsometristen kulmien Ψ ja Δ avulla, joista Ψ on komponenttien välinen kulma ja Δ on komponenttien vaiheero. Tuloksen saamiseksi havaitut ellipsometriset kulmat sovitetaan laskennalliseen malliin [36].

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{|R_p|}{|R_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)}$$

$$\rho = \tan \Psi e^{j\Delta}$$

Ellipsometria on erittäin herkkä materiaalin optisten ominaisuuksien muutoksille, joten sillä voidaan havaita hyvin pienet taitekertoimen tai ohutkalvon paksuuden muutokset. Ellipsometrillä voidaan havaita jopa alle 1 Å muutokset ohutkalvoissa. Menetelmän herkkyys perustuu suhteellisen intensiteetin muutoksen mittaamiseen absoluuttisen intensiteetin sijaan. Mittaus voidaan suorittaa erillisen laitteen lisäksi esimerkiksi UHV-tyhjiölaitteistossa, eikä se ole sidottu ympäristön olosuhteisiin. Mittaus ei vahingoita näytettä ja menetelmä sopii hyvin useille materiaaleille. Ellipsometrialla ei voida kuitenkaan mitata läpinäkyvämmän materiaalin sisällä olevia rakenteita, ja se vaatii näytteeltä kohtuullisen suoran ja tasaisen pinnan. Luotettavan informaation saamiseksi osa näytteen ominaisuuksista on tunnettava, jotta siitä voidaan muodostaa tarvittava malli ellipsometrista saatavan datan sovitusta varten [36].

Ellipsometriä hyödynnettiin tässä työssä ALD:llä kasvatettujen ohutkalvojen paksuuden mittaamiseen. Ellipsometria oli nopein ja kohtuullisen luotettava menetelmä kalvojen mittaamiseen. Kalvojen paksuudet olivat noin 5-50 nm, joten muilla menetelmillä niiden mittaaminen olisi ollut hankalaa.

4 Tulokset ja tulkinta

Tutkielman kokeellinen osuus pohjautuu tutkimusryhmämme tekemään löytöön Si (100)-pinnan hapettumisesta, minkä mukaan sopivissa olosuhteissa hapettunut pinta säilyttää kiteisen rakenteen. Löydöstä on jätetty patenttihakemus ja siitä on valmisteilla julkaisu, joissa olen mukana. Kiteinen oksidi on piin tapauksessa erittäin poikkeuksellinen, koska pii pyrkii muodostamaan hapen kanssa amorfista SiO_2 :a, joka on hyvin tunnettu materiaali. Tässä työssä on löydetty uudenlainen kiteinen hapetettu Si-pinta. Todistus kiteisen oksidikerroksen muodostumiselle esitellään yhdistelemällä useamman eri mittauksen tulokset, jotka esitellään seuraavissa kappaleissa. Materiaalin kiteisyys osoitetaan LEED- ja STM-tulosten avulla ja hapen

kiinnittyminen kiteeseen osoitetaan XPS-, STS- ja kondensaattorikokeiden tulosten avulla. Työssä tutkittiin kiteisen oksidin muodostumista ja rakennetta, sekä pyrittiin rajaamaan kiteisen oksidin tuottava hapetusparametriavaruus. Lisäksi tutkittiin kiteisen oksidin vaikutuksia Si(100)-pinnan sähköisiin ominaisuuksiin, joita pyrittiin myös hyödyntämään käytännön laitteissa.

4.1 Havainto kiteisen Si-SiO_x-Si-rakenteen muodostumisesta

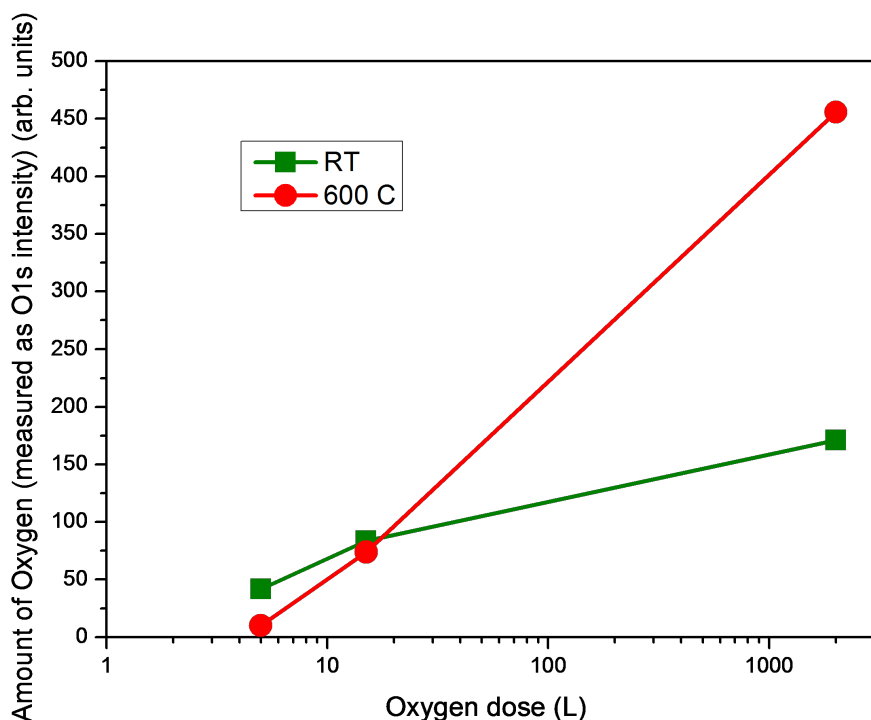
Kiteinen oksidi valmistetaan hapettamalla puhdasta $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -terminoitua Si(100)-pintaa UHV-tyhjiössä happikaasulla. Pinnan kiteisyys voidaan havaita esimerkiksi LEED:llä hapetuksen jälkeen, jolloin $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -diffraktiopisteet ovat edelleen havaittavissa. Tulokset kiteisen oksidin rakenteesta esitetään tarkemmin seuraavissa kappaleissa, mutta kiteisyys voidaan havaita esimerkiksi kuvista 39 ja 43. Kirjallisuudessa on aiemmin esitetty Si(100)-pinnan hapettumisen alkuvaiheet, sekä laskennallisesti osoitettu todennäköisimmät hilapisteet happiatomien kiinnitymiselle [22]. Aiemmat tulokset osoittavat kuitenkin vain aivan päällimmäisen atomikerroksen hapettumisen. Lisäksi kirjallisuudessa on esitetty pinnan etsautuminen sopivalla hapen paineella hapetettaessa sekä saarekerakenteen muodostuminen pinnalle [20, 37].

Kiteisen oksidin muodostumisen kannalta on oleellista, että happiatomit pääsevät diffusoitumaan Si-kiteen sisään. Huoneenlämpötilassa kide hapettuu ainoastaan pinnasta, ja tarttuvan hapen määrä saturoituu noin 50 L altistuksen jälkeen, jolloin happea ei tartu suuremmasta altistuksesta huolimatta enää merkittävästi kiteeseen. Havainnot osoittavat, että korkeammassa lämpötilassa happiatomit pääsevät diffusoitumaan kiteeseen, jolloin kiinnittyneen hapen määrä ei saturoidu suurenkaan altistuksen jälkeen. Kiinnittyneen hapen määrä havaittiin XPS:llä O 1s:n spektristä määrittämällä hapen määrä havaitusta intensiteetistä, mikä on esitetty kuvassa 36.

Hapetus tehtiin 600 °C lämpötilassa, ja happea havaittiin yli kaksinkertainen määrä 1100 L altistuksen jälkeen huoneenlämpötilassa hapetettuun pintaan verrattuna. Korotetussa lämpötilassa happea tarttuu kiteeseen siis huomattavasti enemmän. Tästä pääteltiin, että korkeassa lämpötilassa happi diffusoituu kiteen sisään, jolloin suurempi määrä happea voi sitoutua kiteeseen. Toisaalta pienemmillä, noin 10 L, altistuksilla hapen piikin intensiteetin havaittiin olevan hieman pienempi korkeassa lämpötilassa hapetetussa näytteessä. Havainto tukee hapen diffuusiota kiteen sisään korkeassa lämpötilassa, koska kiteen sisältä tuleva XPS-signaali vaimenee voimakkaasti syvyyden funktiona. Tällöin happea voi olla kiteessä jopa enemmän verrattuna huoneenlämpötilassa hapetettuun näytteeseen, vaikka hapen piikin intensiteetti onkin hieman pienempi. Nämä havainnot osoittivat hapen diffuusion kiteen sisään korotetussa lämpötilassa.

4.2 Kiteisen oksidin rakenteen karakterisointi

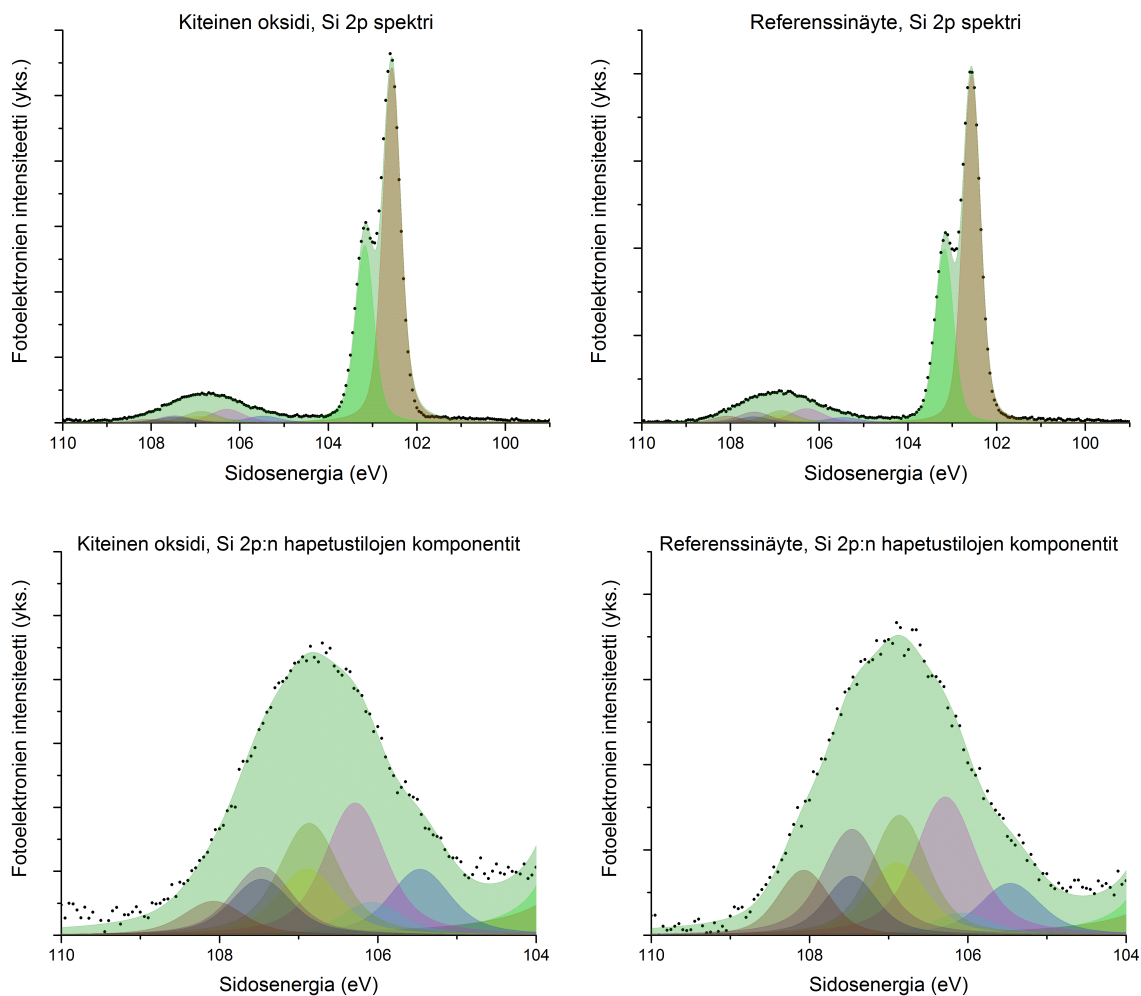
Kiteisen oksidin rakenne poikkeaa merkittävästi amorfisesta SiO_2 :sta. Oksidin kemiallista rakennetta pyrittiin määrittämään XPS:n avulla havaitsemalla Si 2p:n spektri ja selvittämällä piin hapetustilat kiteisessä oksidissa. Kuvassa 37 on esitetty korkean resoluution fotoelektronispektrit Si 2p:n piikistä kahdesta näytteestä. Ensimmäiseen näytteeseen on valmistettu kiteinen oksidi ja toinen näyte on ainoastaan puhdistettu UHV:ssa. Referenssinäytteen valmistus jäljittelee prosessia, jossa SiO_2 pyritään poistamaan pinnalta ennen seuraavaa prosessiaskelta. Spektreistä havaitaan, että kiteisessä oksidissa Si^{4+} -hapetustilan intensiteetti, eli vasemmanpuoleisimman tuplapiikkin intensiteetti, on pienempi kuin referenssinäytteessä. Tämä osoittaa, että kiteisessä oksidissa hapettunut Si oli pääasiassa pienemmissä hapetustiloissaan. SiO_2 :ssa Si on puolestaan pääosin hapetustilassa Si^{4+} . Lisäksi nähdään selvästi, että Si-pinta hapettuu joka tapauksessa eristekalvon kasvatuksen aikana. Kiteisessä oksidissa, Si:n ollessa pienemmissä hapetustiloissa, hapen suhde piihin on



Kuva 36. XPS:llä havaittu O 1s-intensiteetti Si-kiteen pinnalta eri lämpötilassa tehtyjen hapetusten jälkeen. Hapen määrä Si-kiteen pinnassa saturoituu huoneenlämpötilassa hapetettaessa huomattavasti nopeammin, kuin korkeammassa lämpötilassa hapetettaessa. 600 °C lämpötilassa tehdyssä hapetuksessa happea on tarttunut yli kaksinkertainen määrä 1100 L altistuksen jälkeen.

oltava kahta pienempi, eli oksidi on rakenteeltaan SiO_x . Kiteinen oksidi poikkeaa siis merkittävästi rakenteeltaan referenssinäytteeseen muodostuvasta natiivioksidista. Si:n pienemmät hapetustilat oksidissa viittaavat myös siihen, että muodostuvat sidokset poikkeavat merkittävästi SiO_2 :n sidoksista. Tätä tukevat myöhemmin esitettävät MOSCAP-laitetesti tulokset, joiden mukaan kiteisessä oksidissa havaitaan positiivisesti varattuja ioneja, jotka ovat aikaisempien tutkimusten perusteella Si-atomeja Si^{2+} ja Si^{3+} hapetustiloissa [38, 39].

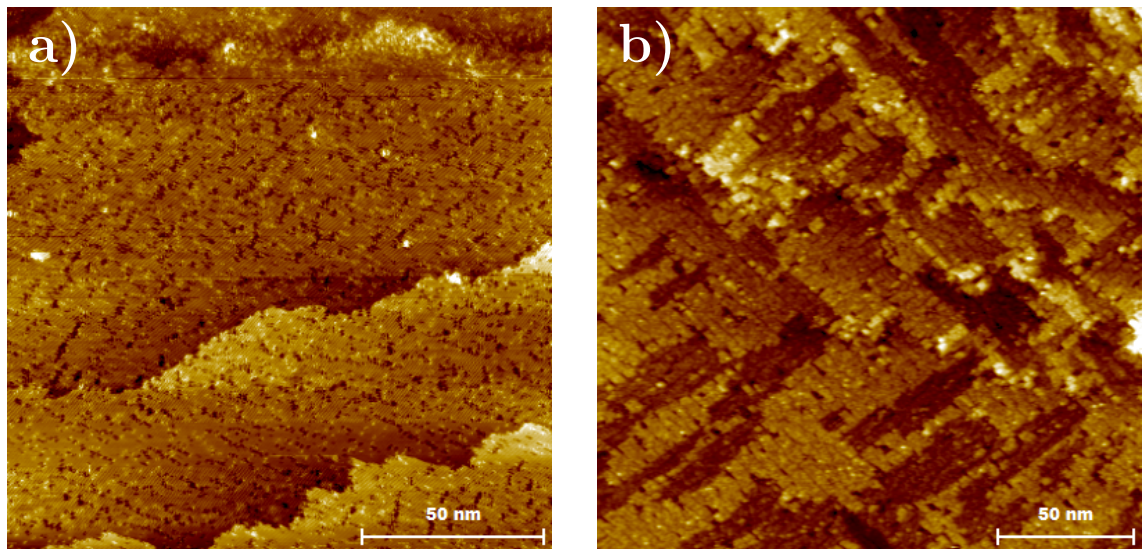
Hapettuneen pinnan rakennetta tutkittiin STM:n ja LEED:n avulla. Kuvassa 38 on esitetty pinnan topografia laajalta alueelta ennen ja jälkeen hapetuksen. Kuvista havaitaan hapettuneen kiteen pinnan rekonstruktion olevan $(2 \times 1) + (1 \times 2)$, joka on sama puhtaan kiteen pinnalle. Pinnan havaitaan myös olevan kiteinen koko alu-



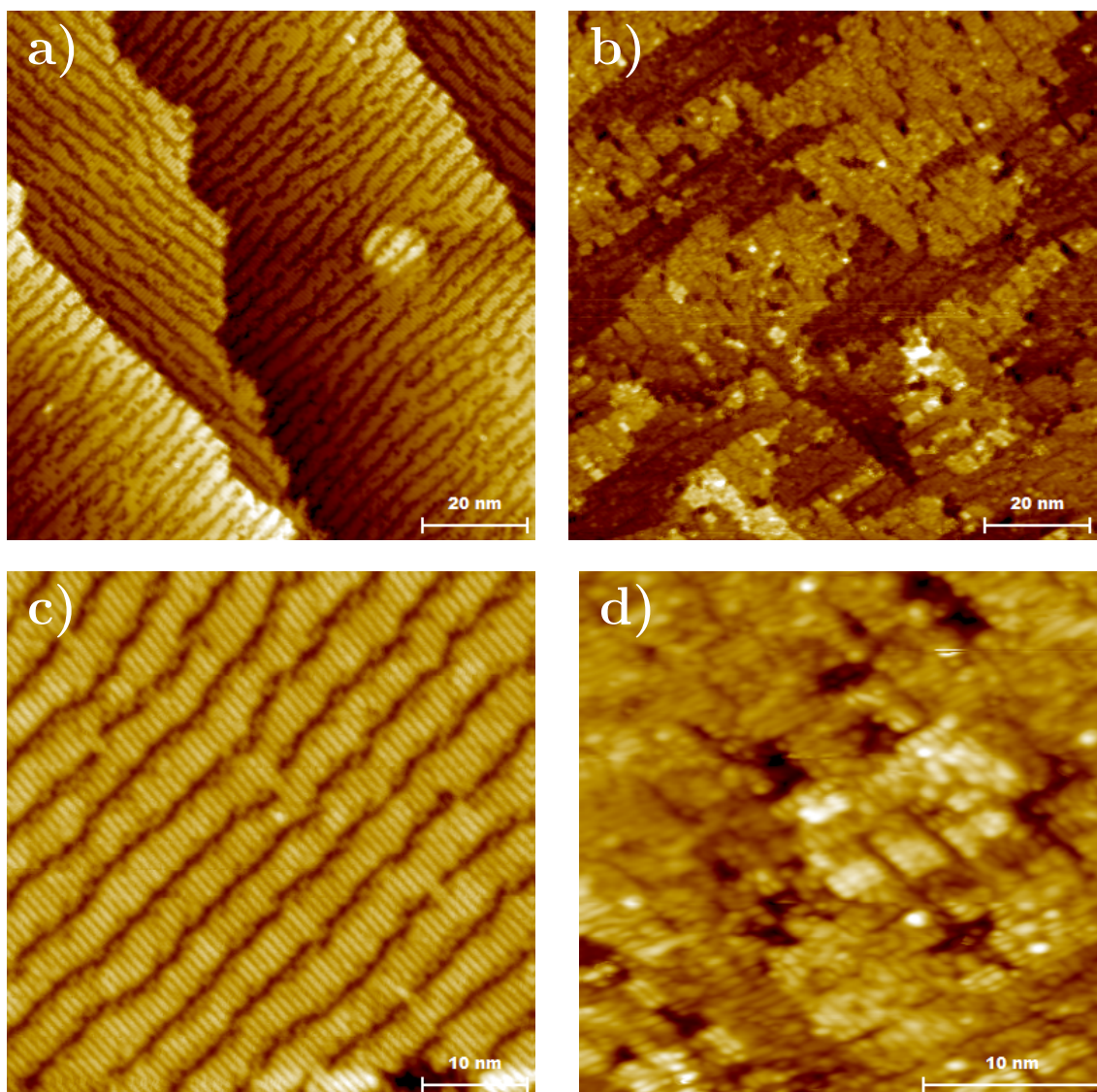
Kuva 37. Korkean resoluution fotoelektronispektrit kiteisestä oksidista ja referenssinäytteestä, joka on ainoastaan puhdistettu UHV:ssä. Havaittuihin spektreihin on sovitettu piikit Origin-ohjelmistolla. Ylemmissä kuvissa on esitetty koko spektri ja alemmissä kuvissa on esitetty hapetustilojen komponentit suurennettuna. Näytteet on suojattu 6 nm Al_2O_3 -kalvolla ennen mittausta. Mittaus suoritettiin HIKE-PES (High Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy) -laitteistolla 2500 eV fotonin energialla. Koe tehtiin BESSY:ssä (Helmholtz Zentrum Berlin, Berliini, Saksa) KMC-1-linjan HIKE-mittausasemalla.

eelta, koska pinta koostuu kaksiulotteisista tasaisista saarekkeista, mikä havaittiin myös eri kohdista näytettä mitatuissa kuvissa. Pinta pysyy siis selvästi kiteisenä kaikkialta. Kuvassa 39 on esitetty pienemmän mittakaavan kuvia pinnasta ennen ja jälkeen hapetuksen, joissa pinnan rekonstruktiot ovat selvästi nähtävissä. Lisäksi hapetetussa näytteessä havaitaan pieniä tasaisia klustereita, joiden pinnalla on $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio. Tämä viittaa siihen, että nämä saarekkeet muodos-

tuvat pinnalle diffusoituneista Si-atomeista. Si-atomien diffuusion ajatellaan johtuvan kiteeseen diffusoituvasta hapesta, joka työntää Si-atomeita kohti pintaa. Kuvassa 38 valtaosa pinnalle diffusoituneista Si-klustereista on saarekkeiden reunojen välittömässä läheisyydessä. Tämä viittaa siihen, että Si-atomit työntyvät pinnalle terassireunojen kohdalta. STM-mittauksia tehtiin huoneenlämpötilassa ja LN₂-jäähdytyksen avulla, jolloin näyte ja STM:n liikkuvat osat jäähdytettiin noin 80 K lämpötilaan. Kaikki tässä työssä esitetyt kuvat on mitattu LN₂-jäähdytyksen avulla. Matalassa lämpötilassa mitatuissa STM-kuvissa havaittiin hapettuneelle pinnalle muodostuvat saarekkeet, jotka nähdään kuvassa 38. Saarekkeiden syntyminen hapetetulle pinnalle ja pinnan säilyminen kiteisenä pienen happialtistuksen jälkeen on havaittu myös aiemmin STM:llä [20].



Kuva 38. Hapetetusta ja puhtaasta Si(100)-pinnasta STM:llä havaittu topografia. a) Puhtaalla pinnalla havaitaan ominainen terassirakenne ja $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio. b) Hapetetulla pinnalla terassirakenne on alkanut hajota, ja pinnalle on alkanut muodostua saarekkeita. Lisäksi havaitaan pinnalle työntyneitä Si-atomeita, jotka muodostavat pienempiä rakenteita, jotka näkyvät kuvassa vaaleimpina yksityiskohtina. Pinnalla vallitsee edelleen $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio. Hapetusparametrit näytteelle olivat 50 L $1 \cdot 10^{-7}$ mbar paineessa, 600 °C lämpötilassa. STM-mittaukset suoritettiin nestetyypen lämpötilassa.

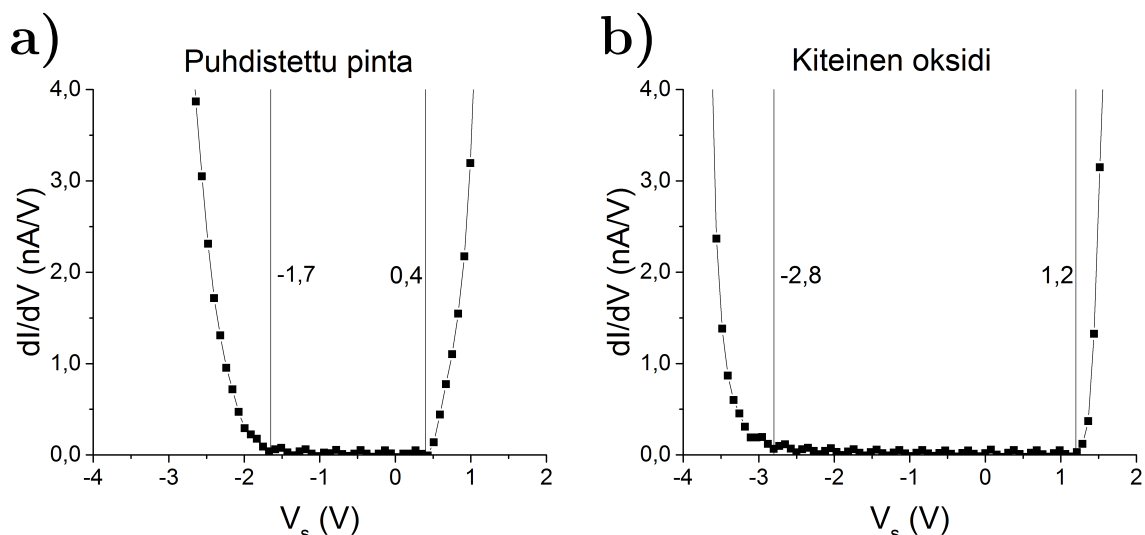


Kuva 39. STM-kuvat puhtaan ja hapetetun pinnan topografiasta ja rekonstruktios-ta. a) Puhtaan pinnan terrassirakenne, jossa havaitaan keskimmäisen terrassireunan epätasaisuus verrattuna muihin, dimerivakanssijonot, jotka näkyvät kuvassa mustina jonoina, ja dimerijonot, jotka näkyvät himmeästi kulmien kohtisuoraan vakanssijonoja vastaan. b) Hapetetun pinnan saarekerakenne, jossa terrassit ovat muuttuneet saarekkeiksi. Havaitaan myös pinnalle työntyneet Si-atomit. c) Puhtaan pinnan $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio, jossa dimerijonot kulkevat vasemmalta ylhäältä oikealle alas, ja dimerivakanssijonot kohtisuoraan näitä vastaan. d) Hapetetun pinnan $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio, jossa dimerijonot ovat havaittavissa molempiin suuntiin atomitasosta riippuen.

4.3 Kiteisen oksidin vaikutus elektronisiin ja sähköisiin ominaisuuksiin

Hapettuneen pinnan elektronisia ominaisuuksia tutkittiin tunnelointispektroskopiamittauksella. STS-spektriin avulla voidaan arvioida pinnan energia-aukkoa mittaa-

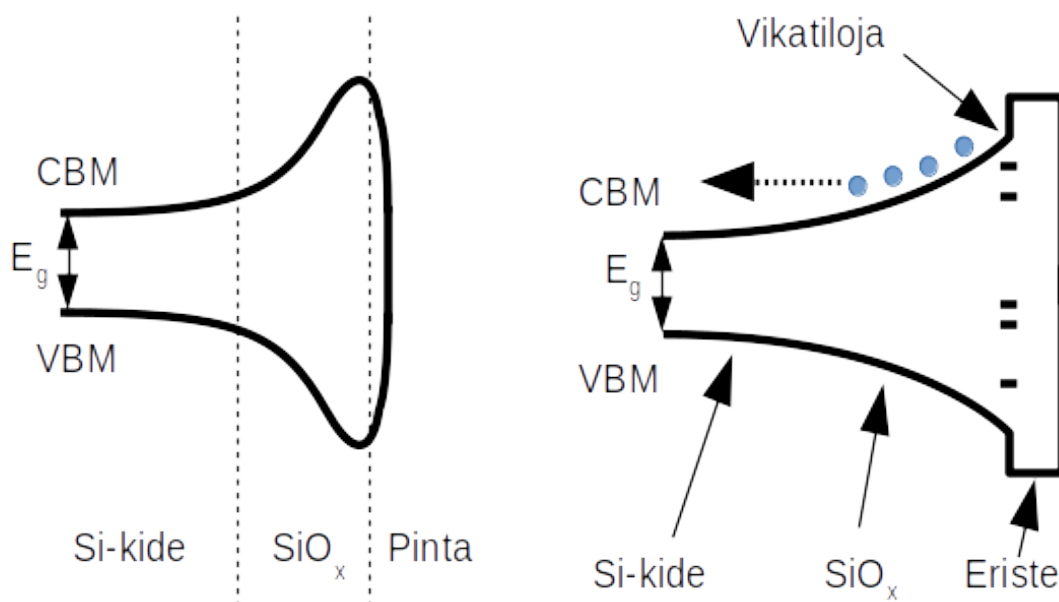
malla alue, jossa tilatiheys on nolla. STS on erittäin pintaherkkä, joten sillä havaitaan nimenomaan pinnan energia-aukko. Puhtaalle piille kiteen energia-aukko on 1,14 eV ja pinnan energia aukko 0,6 eV, joka noin puolet kiteen energia-aukosta. SiO₂:n energia-aukko on puolestaan 8,0 eV [12]. Esimerkit STS-mittauksista on esitetty kuvassa 40, jossa on esitetty puhtaalta pinnalta ja kiteiseltä oksidilta mitatut laajalta alueelta keskiarvotetut STS-spektrit. Kuvista nähdään, että kiteisellä oksidilla pinnan energia-aukko on kaksinkertainen puhtaaseen pintaan verrattuna. Kiteisen oksidin pinnalta havaittu energia-aukko ei kuitenkaan ole suoraan kiteisen oksidin energia-aukko. Sen sijaan havaitaan kiteessä tapahtuva energiavöiden taipuminen, jonka suuruus riippuu hapen määrästä ja sen diffuusiosta kiteeseen.



Kuva 40. Differentioidut ja normalisoidut STS-spektrit a) puhtaalta pinnalta ja b) kiteiseltä oksidilta. Spektristä voidaan arvioida pinnan energia-aukon suuruutta tarkastelemalla jänniteväliä, jossa differentiaalinen virta on nolla. Kiteisen oksidin energia-aukko on noin kaksinkertainen puhtaan pinnan energia-aukkoon verrattuna. Havaitut energia-aukot ovat paljon teoreettisia arvoja suurempia, mikä johtuu mittausjärjestelmästä.

Kiteeseen diffuusiota hapon aiheuttaa energiavöiden taipumisen pinnan läheisyydessä. Lähellä pintaa happiatomeita on enemmän, jolloin energia-aukko on suurempi. Energiavöiden taipuminen tapahtuu useiden atomikerrosten pituisella matkalla. Perinteisessä Si–SiO₂-rajapinnassa energia-aukon muutos tapahtuu huomattavasti

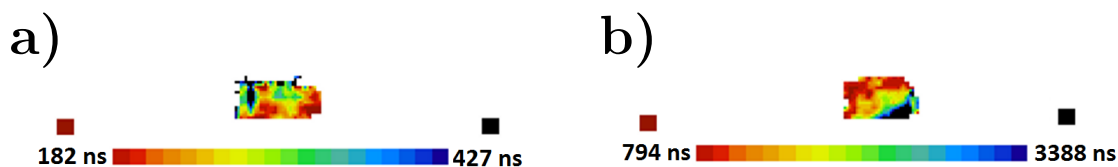
tavasti lyhyemmällä matkalla. Energiavöiden taipuminen useiden atomikerrosten matkalla on kiteisen oksidin tärkein ominaisuus. Vöiden taipuminen painaa varauksenkuljettajat syvemmälle kiteeseen pois pinnasta, jolloin ne eivät pysty rekombinoitumaan pinnan vikatiilojen kautta. Havainnekuva tulosten perusteella oletetusta energiavöiden taipumisesta ja sen aiheuttamasta pinnan passivoinnista on esitetty kuvassa 41. Kiteistä oksidia voidaan näin ollen käyttää pinnan passivoimiseen. Kiteisessä oksidissa liikkuvat varauksenkuljettajat eivät pysty rekombinoitumaan helposti, sillä kiderakenteen ansiosta oksidissa on vain vähän vikatiiloja.



Kuva 41. Havainnekuvat kiteisen oksidin aiheuttamasta energiavöiden taipumisesta. Hapetetulla pinnalla energia-aukko on suurin hieman pinnan alapuolella, ja se pienenee kohti Si:n energia-aukkoa mitä syvemmälle mennään. Aivan pinnalla energia-aukko luultavasti pienenee, koska pinta koostuu dimereistä, joiden atomeilla ovat muodostumattomat sidokset pienentävät energia-aukkoa. Pinnalla olevan eristekerroksen kohdalla energia-aukko muuttuu lähes välittömästi eristeen energia-aukosta SiO_x :n energia-aukkoon, mutta vöiden taipumisen vuoksi energia-aukko pienenee edelleen mentäessä sisälle kiteeseen. Vöiden taipuminen painaa vapaat varauksenkuljettajat kauemmas rajapinnasta, jolloin ne eivät pääse rekombinoitumaan rajapinnan vikatiilojen kautta.

Pinnan vikatiilojen vaikutusta mitattiin varauksenkuljettajien elinaikamittauk-

sella. Mittauksessa kartoitettiin varauksenkuljettajien elinaika koko näytteen alueella. Kuvassa 42 on esitetty havainnot kahdesta näytteestä, joista toiseen on valmistettu kiteinen oksidi ja toinen on ainoastaan puhdistettu UHV:ssa. Varauksenkuljettajien elinaika on lähes kymmenkertainen kiteisen oksidin näytteessä verrattuna referenssiin. Varauksenkuljettajien elinaika riippuu rekombinaation nopeudesta, joten havainto osoittaa, että rekombinaatiota tapahtuu selvästi vähemmän kiteisen oksidin näytteessä. Mittauksista ei voida kuitenkaan päätellä, mistä pidempi elinaika todellisuudessa johtuu. Pidempi elinaika voi johtua paremman rajapinnan lisäksi edellä mainitusta energiavöiden taipumisesta tai muun pinnalla olevan varauksen aiheuttamasta passivoinnista (field effect passivation). Näissä varauksenkuljettajat työntyvät syvemmälle kiteeseen kauemmas rajapinnan vikatiloista, jolloin ne eivät pääse rekombinoitumaan pinnan vikatilojen kautta. Näiden ilmiöiden vaikutusten poissulkeminen ei ole mahdollista. Kaikesta huolimatta lähes kymmenkertainen parannus varauksenkuljettajien elinaikaan on merkittävä, joten kiteisellä oksidilla on mahdollista parantaa rajapintaa tietyissä sovelluksissa merkittävästi.



Kuva 42. Varauksenkuljettajien elinaikamittauksen tulokset. a) Referenssinäyte, joka on ainoastaan puhdistettu UHV:ssa. b) Näyte, johon on valmistettu kiteinen oksidi. Varauksenkuljettajien elinaika on hapetetussa näytteessä noin kymmenkertainen verrattuna referenssinäytteeseen. Elinaika on suurin näytteen osissa, jotka olivat korkeimmassa lämpötilassa puhdistamisen ja hapettamisen aikana.

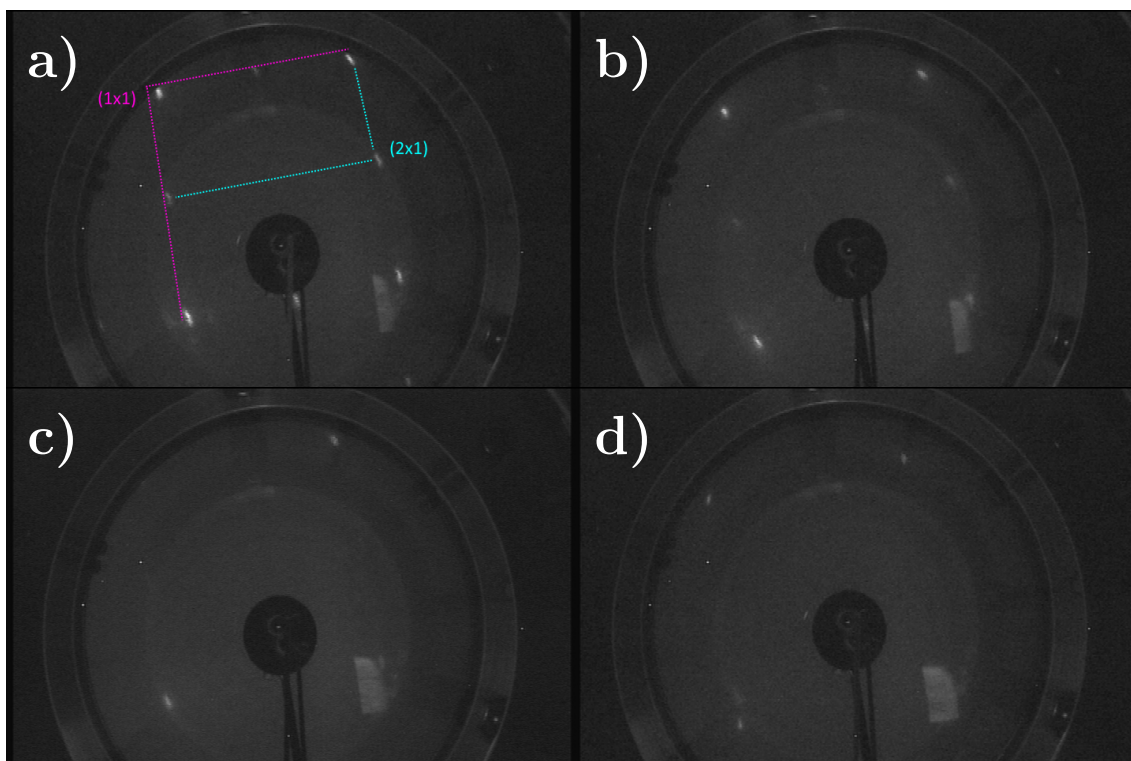
4.4 Kiteisen oksidin tuottavat hapettamisolosuhteet

Kiteisen oksidin muodostavaa parametriavaruutta tutkittiin tekemällä useita hapeuksia eri parametreilla ja mittaamalla LEED näytteen pinnasta. Ennen hapetusta näyte puhdistettiin UHV:ssa kuumentamalla se muutamaksi sekunniksi n. 1200

°C lämpötilaan, jonka jälkeen tarkistettiin LEED:llä pinnan rekonstruktion olevan $(2 \times 1) + (1 \times 2)$. Hapetuskokeiden tekeminen oli melko nopeaa, joten parametria-varuus pystyttiin kartoittamaan melko laajasti.

Parametriavaruus pyrittiin rajaamaan happialtistuksen, hapetuspaineen ja näytteen lämpötilan suhteen. Kiteisen oksidin syntyminen riippuu kaikista näistä parametreista. Kuvassa 43 on esitetty LEED:llä hapetuksen jälkeen havaitut diffraktiopisteet eri happialtistuksilla samassa lämpötilassa ja paineessa valmistetuista näytteistä. Havaitaan, että liian suurella happialtistuksella pinnan rekonstruktio katoaa, jolloin pinta on muuttunut amorfiseksi. Kuvassa 44 on esitetty diffraktiopisteet hapetusten jälkeen eri lämpötiloissa valmistetuista näytteistä. Tässä tapauksessa 600 °C lämpötilassa hapetetussa näytteessä rekonstruktiopisteet ovat kadonneet, mutta 700 °C ja 800 °C lämpötiloissa hapetetuissa näytteissä diffraktiopisteet ovat näkyvissä. Kuvassa 45 on esitetty diffraktiopisteet hapetusten jälkeen eri hapen paineella hapetetuista näytteistä. Hapen paineella ei tässä tapauksessa ole merkittävää vaikutusta diffraktiopisteiden voimakkuuteen.

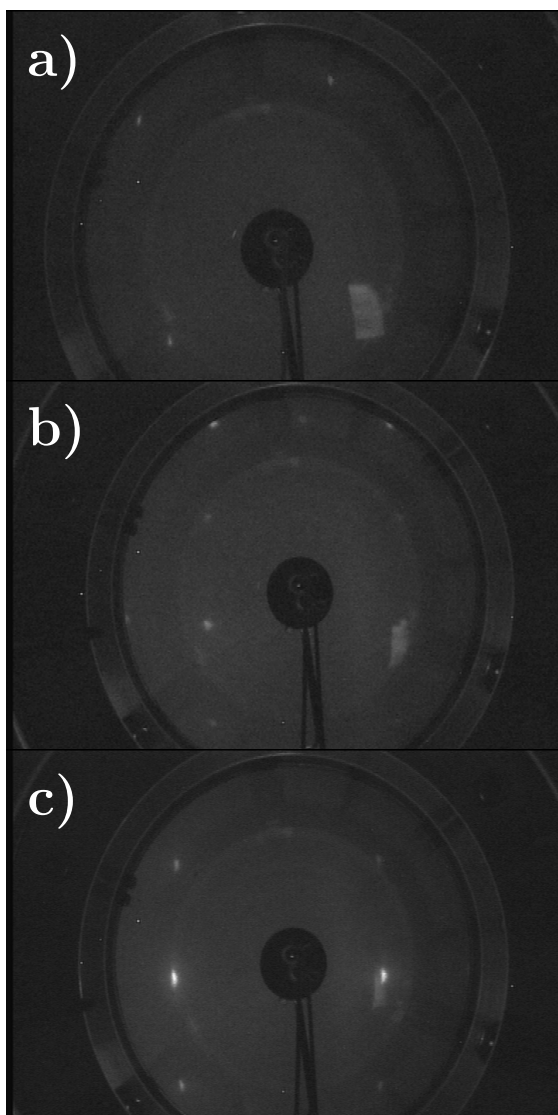
Hapetuslämpötilan vaikutus kiteiseen oksidiin on nähtävissä kuvassa 44, jossa on esitetty LEED diffraktiopisteet eri lämpötiloissa hapetetuista näytteistä. Kuvasta havaitaan, että yli 700 °C lämpötilassa hapetettaessa suurellakin happialtistuksella muodostui kiteinen oksidi. Lämpötilan vaikutus kiteisen oksidin syntymiseen oli merkittävin parametri, koska korkeammassa lämpötilassa hapetettaessa voitiin käyttää korkeampia paineita ja happialtistuksia pinnan pysyessä edelleen kiteisenä. Hapetuslämpötilan vaikutusta kiteisen oksidin syntymiseen tutkittiin tarkemmin XPS:llä, jolloin hapen määrän havaittiin saturoituvan suuremmasta altistuksesta huolimatta korkeammissa lämpötiloissa hapetettaessa. Havainto selittyy joko hapen diffuusiolla syvemmälle kiteeseen, jolloin pinnalle voi tarttua lisää happea, tai hapen diffuusiolla pois kiteestä, jolloin kiteeseen diffusoituva ja siitä poistuva hapen määrä saavuttavat tasapainon. LEED:llä havaittiin pinnan pysyvän kiteisenä



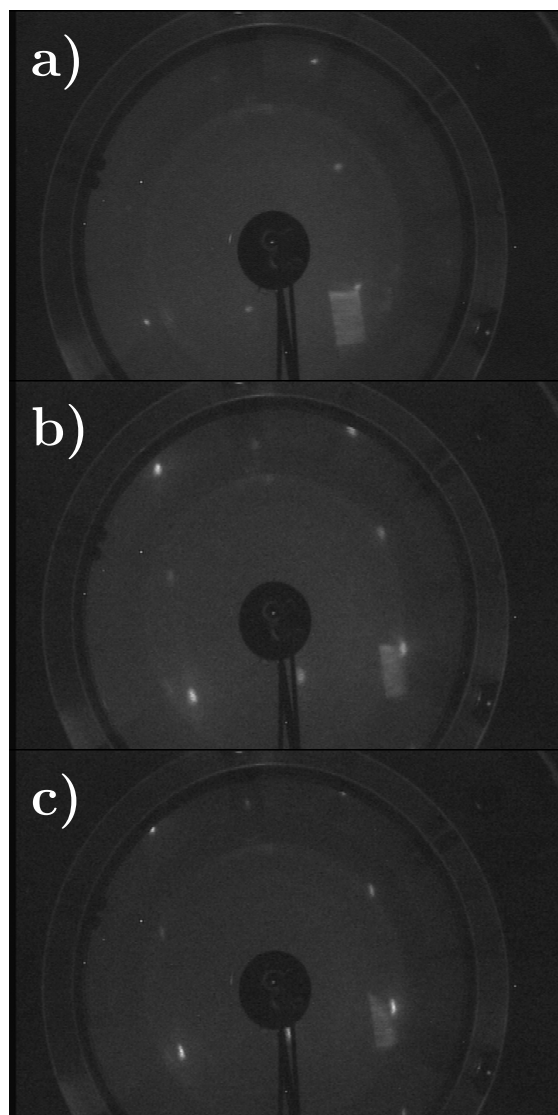
Kuva 43. Hapetuksen jälkeen näytteistä havaitut LEED diffraktiopisteet eri happialtistuksilla. Hapetukset tehtiin 10^{-6} mbar paineessa $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. a) Referenssi puhtaalta pinnalta, jossa $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio nähdään selvästi. b) 20 L altistuksen jälkeen $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio on vielä havaittavissa, mutta diffraktiopisteet ovat heikkommat. c) 75 L altistuksen jälkeen havaitaan enää (1×1) -diffraktiopisteet. d) 100 L altistuksen jälkeen (1×1) -diffraktiopisteet alkavat heikkenemään. Elektronisuihkun energia on kuvissa 56,7 eV.

yli $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ hapetuslämpötilassa suurista altistuksista huolimatta, kun taas matalammissa lämpötiloissa pinta muuttui amorfiseksi suurilla altistuksilla. Tämä havaitaan kuvissa 43, jossa rekonstruktio häviää altistuksen kasvaessa $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa, mutta kuvassa 44 rekonstruktio ei häviä korkeamman lämpötilan ansiosta vastaavalla altistuksella. Lämmitettäessä näytettä edelleen kohti $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaa, kaikki happi saatiin XPS-havaintojen mukaan vähitellen poistettua pinnasta, ja pinnan laatu vastasi lähtötilannetta LEED:n ja STM:n perusteella. Hapen pääteltiin siten irtoavan kiteen pinnasta ja diffusoituvan kohti kiteen pintaa korkeammissa lämpötiloissa hapetettaessa sen sijaan, että se työntyisi edelleen syvemmälle kiteeseen.

Hapetuslämpötilan ollessa noin $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ hapen paine ja erityisesti happialtistus



Kuva 44. Hapetuksen jälkeen näytteistä havaitut LEED diffraktiopisteet eri lämpötiloissa tehdyistä hapetuksista. Näytettä hapetettiin $100 \text{ L } 10^{-5} \text{ mbar}$ paineessa. a) $600 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa nähdään ainoastaan (1×1) -diffraktiopisteet. b) $700 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -pisteet alkavat erottua. c) $800 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -pisteet näkyvät selvästi. Elektronisuihkun energia on kuvissa $56,7 \text{ eV}$.



Kuva 45. Hapetuksen jälkeen näytteistä havaitut LEED diffraktiopisteet eri hapen paineella tehdyistä hapetuksista. Näytettä hapetettiin $20 \text{ L } 700 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Hapen paineet olivat a) $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, b) $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, c) $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Kaikissa kuvissa $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -diffraktiopisteet ovat selvästi näkyvissä ja niiden suhteellinen ero (1×1) -pisteisiin on melko sama kaikissa kuvissa. Elektronisuihkun energia on kuvissa $56,7 \text{ eV}$.

vaikuttivat kiteisen oksidin syntymiseen, mikä nähdään altistuksen tapauksessa kuvasta 43. Korkeammissa lämpötiloissa paineen vaikutus muuttui olemattomaksi ja

happialtistukselle ei onnistuttu löytämään enää selkeää ylärajaa, mikä nähdään kuvasta 45. 600 °C lämpötilassa paineen yläraja oli noin $5 \cdot 10^{-5}$ mbar ja altistuksen yläraja 75 L.

4.5 Laitekokeet MOS-kondensaattoreilla

Edellä esitetyt havainnot osoittavat selvästi kiteisen hapetetun SiO_x -materiaalin muodostumisen. Seuraavaksi edellä esitetyt pintatieteen tulokset siirretään kondensaattorilaitetesteihin. Kiteisen oksidin toimintaa todellisissa laitteissa selvitettiin valmistamalla MOS-kondensaattoreita, joihin sisällytettiin kiteinen oksidi. Eriyisesti kiteisen oksidin tulisi vähentää pii-oksidi-rajapinnan vikatiilojen vaikutusta kondensaattorien toimintaan. Kondensaattoreista mitattiin kapasitanssi-jännitemittauksia, joista saatiin informaatiota laitteessa olevien vikatiilojen tyypistä ja niiden määrästä. Kokeilla pyrittiin selvittämään, kuinka paljon kiteisen oksidin käyttö laitteessa vähentää vikatiilojen määrää, ja kiteisen oksidin vaikutusta laitteen toimintaan. Kokeilla haettiin myös lisätodisteita kiteisen oksidin muodostumiselle ja stabiilisuudelle.

4.5.1 MOS-kondensaattorien valmistus

MOS-kondensaattorit valmistettiin kasvattamalla ALD:llä n-tyypin Si(100)-pinnalle HfO_2 -eriste ja höyrystämällä pyöreät Cr/Au-metallikontaktit varjomaskin avulla. Haluttu kiteinen oksidi valmistettiin Si-pinnalle ennen ALD-prosessia. Näyte siirrettiin UHV:ssa ALD-reaktoriin, jotta se ei päässyt reagoimaan ympäristön kanssa ennen ALD-prosessia. HfO_2 -eristekalvon paksuus oli noin 25 nm, mikä havaittiin ellipsometrillä jokaisesta näytteestä erikseen. Cr/Au-kontaktissa kromikerroksen paksuus oli noin kymmenen nanometriä, ja se auttoi kultakontaktia tarttumaan paremmin eristeeseen kiinni. Kultakerroksen paksuus kontaktissa oli noin 50 nm ja se toimi hilametallina.

MOS-kondensaattoreita varten Si(100)-pinta puhdistettiin aluksi lämmittämällä näyte UHV:ssa ensin matalissa lämpötiloissa ja sen jälkeen 1200 °C:ssa muutaman sekunnin ajan, jolloin pinnalla olevat epäpuhtaudet saatiin höyrystettyä pois. Tällä tavalla puhdistetuissa näytteissä kondensaattorin kapasitanssin havaittiin käyttäytyvän kuten p-tyyppisessä laitteessa, eli akkumulaatio havaittiin negatiivisella hilajännitteellä. Tämän vuoksi valmistettiin uusi näyte puhdistamalla pinta kemiallisesti ilman UHV-lämmitystä. Tästä näytteestä valmistetuissa kondensaattoreissa akkumulaatio havaittiin positiivisella jännitteellä, joten laite toimi halutulla tavalla. Tästä pääteltiin, että näytteen lämmitys UHV:ssa korkeaan lämpötilaan vaikuttaa pinnan dopanttiatomien määrään, ja pinta muuttui p-tyyppiseksi. Douppaus-tason muutokselle lämmityksessä löydettiin kaksi selitystä. Dopanttiatomit voivat diffusoitua pinnan läheltä pois kiteestä korkeassa lämpötilassa. Tällöin pinnan dopanttikonsentraatio on lähes intrinsiikkinen, jolloin laitteistosta kiteeseen tarttuvat epäpuhtausatomit tai kiteessä olevat muut epäpuhtausatomit aiheuttavat energia-voiden taipumisen ylöspäin pinnassa. Tilanne muistuttaa pn-liitoksen tyhjennysalueen voiden taipumista, jolloin pintaan kerääntyy aukkoja, vaikka ulkoinen jännite olisi nolla. Toinen selitys dopanttitasen muutokselle löydettiin pinnalle muodostuvien dimerivakanssijonojen avulla, joiden on esitetty kirjallisuudessa aiheutuvan Ni-atomien diffusoituessa kiteeseen [40]. Dimerivakanssijonoja havaittiin näytteissä lähes aina korkean lämpötilan lämmityksen jälkeen LEED:llä ja STM:llä, kuten esimerkiksi aiemmin esitetyssä kuvassa 39. Nikkeli havaittiin lämmityksen jälkeen myös selvästi XPS:llä, jolloin sen konsentraation on oltava huomattavasti tyypillistä dopanttikonsentraatiota suurempi. Kirjallisuuden mukaan nikkeli ei kuitenkaan ole merkittävä p-tyypin dopantti, koska sen aiheuttamat tilat ovat melko kaukana valenssivyön tiloista. Tyypilliset p-dopantit, kuten Al, Ga ja In, aiheuttavat tiloja noin 0,06 eV valenssivyön yläpuolelle. Ni aiheuttamat tilat ovat puolestaan 0,23 eV valenssivyön yläpuolella, joten niiden vaikutus douppaukseen on huomattavasti

pienempi [41]. Dopanttikonsentraation muutoksen syytä ei kuitenkaan pystytty varmistamaan, eikä dopanttikonsentraatioita mitattu näytteistä. Kondensaattorinäytteiden valmistuksessa siirryttiin käyttämään kemiallista puhdistusta ja matalamman lämpötilan UHV-lämmitystä korkean lämpötilan UHV-lämmityksen sijaan, jotta dopanttikonsentraation muutoksesta aiheutuvat vaikutukset laitteelle eivät vaikuttaisi havaintoihin.

Si-pinnan puhdistaminen kemiallisesti tehtiin viisiosaisella prosessilla. Ensimmäiseksi näyte pestiin asetonissa ultraäänipesurissa, mikä poisti pinnalta suurimman osan orgaanisista epäpuhtauksista. Tämän jälkeen näyte asetettiin Piranha-liuokseen, joka edelleen poisti orgaanisia yhdisteitä pinnalta. Piranha-liuos valmistettiin lisäämällä laimennettuun rikkihappoon vetyperoksidia. Kolme viimeistä vaihetta koostuivat RCA-puhdistuksesta (Radio Corporation of America), joka on yleisesti teollisuudessa käytetty prosessi Si-pintojen puhdistukseen. RCA-puhdistuksen jälkeen näytteen pinnalle jää suojaava SC-2 oksidi, joka syntyy puhdistuksen viimeisessä vaiheessa $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ -liuoksessa. Lopuksi näyte dipattiin fluorivetyhapossa kunnes pinta oli hydrofobinen, jolloin RCA-puhdistuksesta jäänyt SC-2-oksidi saatiin poistettua. Tämän jälkeen näyte ladattiin UHV-laitteistoon, jossa sitä lämmitettiin noin $700\text{ }^\circ\text{C}$:ssa pinnan laadun parantamiseksi. Pinnan laatu ei vastannut korkeassa lämpötilassa puhdistettua pintaa, vaikka LEED:llä havaittiin pinnalta selkeä $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ -rekonstruktio. STM:llä tarkasteltaessa pinta näytti epätasaisemalta kuin korkean lämpötilan lämmityksellä puhdistettu pinta, mikä oli oletettavaa. XPS:llä pinnalta havaittiin happea ja hiiltä, mikä selittää hyvin STM-tulokset. Kaikesta huolimatta pinta soveltui paremmin kondensaattorien valmistukseen, koska kemiallista puhdistusta käyttämällä vältettiin pinnan douppaustason muutos, joka tapahtui korkean lämpötilan lämmityksessä. Kemiallisen puhdistuksen jälkeen tehtävän lämmityksen lämpötilaa on mahdollista nostaa tulevaisuudessa hieman korkeammaksi, koska esimerkiksi aurinkokennojen valmistuksessa lämpötilan ylärajana

pidetään tyypillisesti 900 °C lämpötilaa hyvän kidelaadun säilyttämiseksi.

Kiteisen oksidin valmistuksen jälkeen pinnalle kasvatettiin ALD:llä HfO₂-eristekalvo. Kasvatuksessa käytettiin prekursoreina tetrakis-dimetyyliamidohafniumia ja vettä. Reaktorin lämpötila oli kasvatuksen aikana 130 °C, ja näyte oli reaktorin kanssa samassa lämpötilassa. Kasvatusparametreinä, kuten pulssi- ja tyhjennysaikoina sekä prekursorien lämpötiloina, käytettiin reaktorille optimoituja parametrejä, jotka tiedettiin hyviksi. Kasvatuksen pituus oli 90 sykliä, mikä tuotti 25 nm kalvon. Tällöin kalvon kasvunopeus oli noin 0,3 nm/sykli.

Eristekalvon paksuus mitattiin ellipsometrillä, minkä avulla voitiin laskea arvio kondensaattoreiden kapasitanssille. Mittaus suoritettiin heijastamalla laser kalvosta kolmella eri tulo- ja lähtökulmalla. Havaintopisteet sovitettiin ellipsometrin omalla ohjelmistolla HfO₂-Si-materiaalirakenteeseen, jossa materiaalien taitekertoimet ja arvio kalvon paksuudesta olivat tunnettuja suureita. Sovituksesta saatiin tuloksena HfO₂-kalvon paksuus ja sen reaalin taitekerroin.

Metallikontaktien valmistus eristeen päälle tehtiin sputteroimalla metallia varjomaskin läpi. Sputteri on laitteisto, jossa näytteen yläpuolella olevasta kohtiosta irrotetaan metallia sen ympärillä olevan Ar-plasman avulla tyhjiössä. Irronnut metalli virtaa näytteelle klustereina, jossa se tarttuu näytteen pintaan kiinni. Varjomaskina käytettiin alumiinilevyä, jossa oli pyöreitä reikiä. Kontaktien halkaisija oli noin 100 µm, mikä havaittiin optisella mikroskoopilla höyrystyksen jälkeen. Kontaktin halkaisijan ja eristekerroksen paksuuden avulla laskettiin arvio kondensaattoreiden kapasitanssille kaavan (4) mukaan, joka vastaa HfO₂-kalvon aiheuttamaa kapasitanssia.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \cdot 25 \cdot \frac{\pi \cdot (50 \text{ } \mu\text{m})^2}{25 \text{ nm}} \approx 70 \text{ pF}$$

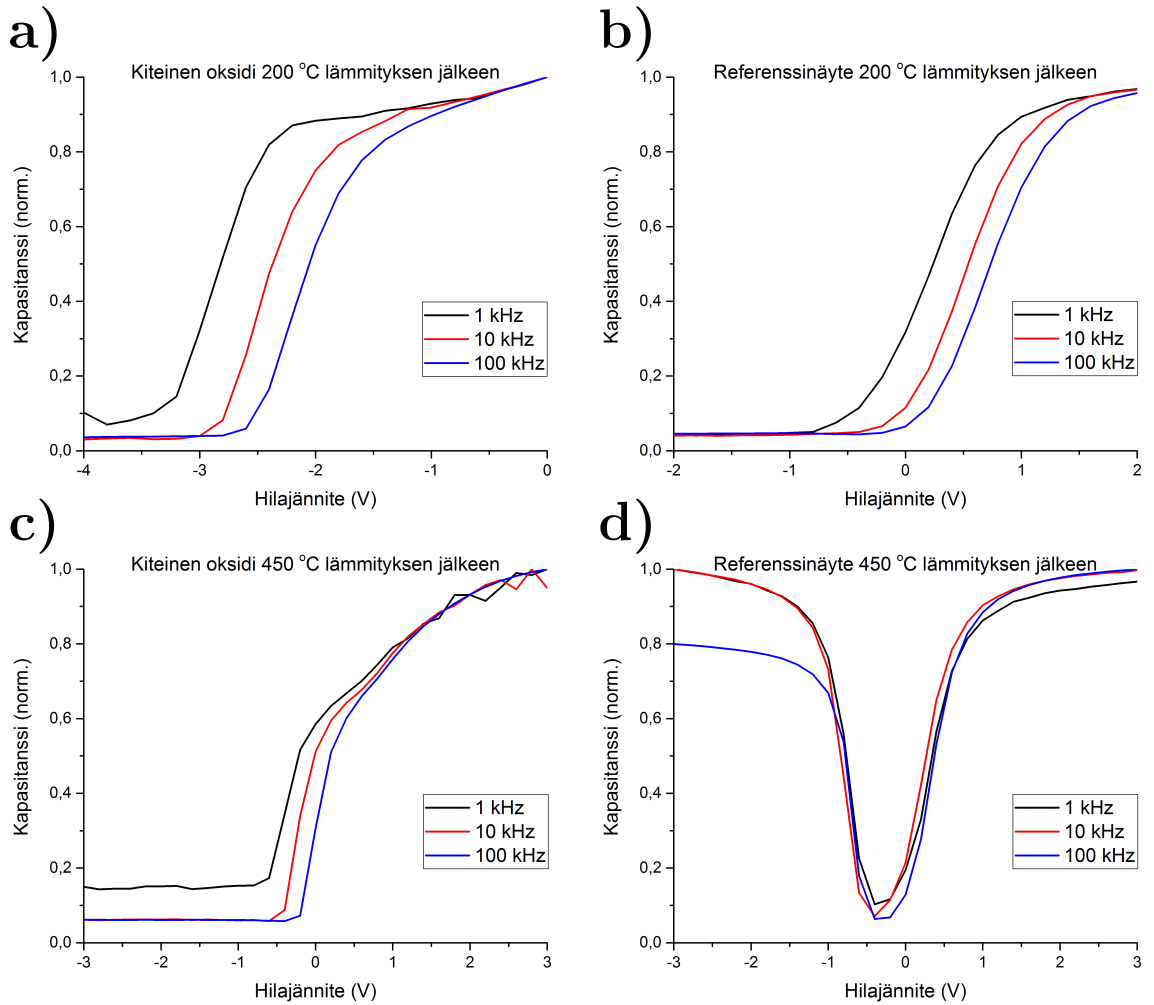
4.5.2 Kapasitanssi-jännitemittaukset

MOS-kondensaattoreista mitattiin kapasitanssi-jännitemittauksia (capacitance-voltage, CV) sekä vuotovirta oksidikalvon läpi. CV-mittaukset suoritettiin korkean tarkkuuden LCR-mittarilla (HP4284A). Vuotovirta mitattiin syöttämällä tasajännitettä kondensaattorille ja havaitsemalla virta puolijohdeanalysointorilla (HP4145B). CV-mittauksissa vaihtojännitesignaalin amplitudina käytettiin 10 – 30 mV, tyypillisesti 20 mV ja tasajännitepyyhkäisy tehtiin ± 3 V alueella.

CV-mittauksia varten MOSCAP-näytteiden takapinta päällystettiin hopealiimalla hyvän maakontaktin saavuttamiseksi. Mittaus suoritettiin puolijohdekomponenttien testaamista varten tarkoitettulla laitteistolla. Laitteistossa näytepala asetettiin metallitasolle, joka muodostaa maakontaktin puolijohdepalan pohjan kanssa. Sähköinen kontakti komponentin kanssa muodostettiin laskemalla neula kondensaattorin metallikontaktille mikroskoopin avulla. Lopuksi laitteisto suljettiin, jotta puolijohde olisi mahdollisimman pimeässä. Mittausta ohjattiin tietokoneella LabVIEW-ohjelmistolla.

CV-mittauksista saatiin vaihtelevia havaintoja näytteestä ja kondensaattorista riippuen, joten havainnoista jouduttiin valitsemaan analysointia varten hyviksi oletettuja havaintoja. Vaihtelevuus oli odotettua, koska näytteet olivat vasta ensimmäisiä MOSCAP-näytesarjoja. Useat prosessointiparametrit sekä näyte koko olivat vielä kaukana optimoiduista. Valintakriteereinä käytettiin pientä vuotovirtaa, kapasitanssin hyvää vastaavuutta eri taajuuksilla mitattujen käyrien ja laskennallisen kapasitanssin välillä, sekä pientä kohinaa. Kuvassa 46 on esitetty analysoinnissa käytettyjä CV-käyriä.

Kiteisen oksidin havaittiin siirtävän tyhjennysalueen minimin negatiiviselle jännitteelle, kun taas referenssinäytteessä tyhjennysalueen minimi on lähellä nollaa voltia. Tämä havaitaan hyvin kuvissa 46 a ja b, joissa kiteisellä oksidilla tyhjennysalueen minimi on noin -3 V kohdalla ja referenssinäytteessä noin 0 V kohdalla. Kiteinen



Kuva 46. MOS-kondensaattoreista mitattuja CV-käyriä. a) Kiteinen oksidi siirtää tyhjennysalueen minimiä negatiiviselle jännitteelle. b) Referenssinäytteessä (SC-2-oksidi) tyhjennysalueen minimi on lähellä nollaa voltia. Käyrissä ei ole havaittavissa merkittäviä muotoja vikatilojen aiheuttamista efekteistä. c) Jälkilämmityksessä HfO_2 :n syntyvä negatiivinen varaus siirtää tyhjennysalueen minimin lähelle nollaa voltia. d) Referenssinäytteessä tämä varaus aiheuttaa pysyvän aukkojen kertymistä rajapintaan, jolloin inversiokapasitanssi havaitaan myös korkeilla taajuuksilla.

oksidi siis muodostaa rajapintaan positiivisen varauksen, jonka aiheuttama sähkökenttä vetää elektroneja lähelle rajapintaa. Positiivinen varaus muodostuu todennäköisesti rajapinnassa olevista Si:n poikkeavista sidoksista, joita Si-atomeille jäsen ollessa muissa, kuin Si^{4+} -hapetustilassaan. Tämä on selvä osoitus hapen tarttumisesta pintaan, minkä lisäksi se osoittaa Si:n pienempien hapetustilojen, Si^{2+} ja Si^{3+} , olemassaolon kiteisessä oksidissa. Tämä tukee erittäin hyvin XPS-tuloksia. Tyhjennysalueen minimin siirtyminen negatiiviselle jännitteelle vaikuttaa merkit-

tävästi todellisissa laitesovelluksissa. Transistorissa tyhjennysalueen minimin tulisi olla lähellä nollaa volttia, jotta kytkemiseen tarvittava jännite olisi mahdollisimman pieni. Toisaalta aurinkokennossa tyhjennysalueen minimin siirtyminen saattaa parantaa laitteen toimintaa, koska positiivisesti varatut ionit karkottavat aukkovähemmistövarauksenkuljettajia pienentäen rekombinaatiota.

Näytteet jälkilämmitettiin 450 °C, jonka jälkeen molempien näytteiden tyhjennysalueen minimin havaittiin olevan noin 0 V. Tämä nähdään kuvissa 46 c ja d, mikä lisäksi referenssinäytteessä havaitaan inversiokapasitanssin nousu. Ilmiö johtuu jälkilämmityksen aikana HfO₂-eristekalvoon diffusoituneesta hapesta, joka ei sitoudu mihinkään, vaan jää interstitiaaliatomeina eristeen sisään. Hapen on osoitettu esiintyvän HfO₂:ssa nimenomaan atomisena O²⁻-interstitiaalina ja sen on osoitettu aiheuttavan merkittävän negatiivisen varauksen eristeeseen [42]. Kiteisen oksidin tapauksessa hapesta syntyvä negatiivinen varaus kumoaa kiteisestä oksidista aiheutuvan positiivisen varauksen, jolloin tyhjennysalueen minimi siirtyy negatiiviselta jännitteeltä lähelle nollaa volttia. Toisaalta referenssinäytteessä, jossa positiivista varausta ei ole, eristeen negatiivinen varaus vetää aukkoja jatkuvasti rajapintaan, jossa ne aiheuttavat havaitun inversiokapasitanssin. Tämä aiheuttaisi esimerkiksi transistorin tapauksessa avoimen kanavan (depletion mode), mikä ei ole haluttu tapaus CMOS-logiikassa. Näytteiden jälkilämmitys tehtiin, koska jälkilämmityksen 450 °C lämpötilassa on havaittu passivoivan HfO₂-Si rajapintaa, jolloin saavutetaan huomattavasti pidempi varauksenkuljettajien elinaika [10].

Kondensaattoritestien tavoitteena oli myös selvittää kiteisen oksidin rajapinnan vikatilojen määrää. Kiteisen oksidin voidaan ajatella muodostavan vähemmän vikatiloja sisältävä rajapinta, koska materiaalin kiderakenne säilyy seuraavaan rajapintaan asti ehjänä. Kvalitatiivisesti havainnoista ei kuitenkaan voida selvästi päätellä vikatilojen vaikutusta, koska CV-käyrien muotoon vaikuttavat myös rakenteen kiinteät varaukset field-effect passivoinnin kautta. Rajapinnan vikatilat havaitaan esi-

merkiksi kapasitanssiaskelman pyöristymisenä ja levenemisenä, sekä askelman muodon muuttumisena eri taajuuksilla. Kuvassa 46 CV-käyrissä on nähtävissä näitä ilmiöitä. Esimerkiksi spektreissä a ja b havaitaan kapasitanssiaskelman terävyys ja suurempi kulmakerroin kiteiselle oksidille 200 °C jälkilämmityksen jälkeen. Nämä viittaavat siihen, että kiteisessä oksidissa energia-aukossa olisi vähemmän vikatiloja, jolloin Fermi-tason liikuttaminen onnistuu pienemmällä jännitemuutoksella. Erot CV-askelman muodossa taajuuden funktiona eivät kuitenkaan olleet riittävän selviä, ja ne vaihtelivat komponenttien välillä. Vikatilatehyyttä tarvitseekin tutkia vielä lisää kondensaattorien avulla. CV-mittausten perusteella positiivisen varauksen muodostuminen kiteiseen oksidiin on selvää, koska kapasitanssiaskelma siirtyi selvästi jänniteakselilla. CV-mittaukset tukevat varauksenkuljettajien elinaikamittauksia kuitenkin vain field-effect passivoinnin osalta selvästi. Vikatilatehyyden kvantitatiivinen arviointi on erittäin haastavaa, koska havaintoihin vaikuttavat myös kiteisen oksidin aiheuttama vöiden taipuminen ja eristeessä ja rajapinnassa olevan varauksen aiheuttaman sähkökentän aiheuttama rajapinnan passivointi (field-effect passivation). Molemmissa ilmiöissä varauksenkuljettajat painuvat syvemmälle kiteeseen, jossa on kiderakenteen ansiosta vähemmän vikatiloja. Tällöin varauksenkuljettajat eivät pääse vuorovaikuttamaan rajapinnan vikatilojen kanssa ja vikatilojen vaikutusta ei havaita. Toisaalta kiteisen oksidin aiheuttama positiivinen varaus vetää n-tyyppisessä piissä elektroneja lähelle rajapintaa, jolloin rajapinnan vikatilojen vaikutuksen pitäisi näkyä erityisen hyvin tyhjennysalueen kapasitanssiaskelmassa.

5 Johtopäätökset ja jatkokehitys

Tässä työssä on löydetty uusi materiaali: hapettunut pii joka säilyttää kiteisyytensä, eli kiteinen piioksidi. Löytö on merkittävä, koska aiemmat tutkimukset osoittavat amorfisen SiO_x :n tai SiO_2 :n muodostumisen. Löytö tehtiin yhdistelemällä useita eri mittausten menetelmiä, jotta saavutettiin kunnollinen todiste uuden materiaalin löy-

tymiselle. Merkittävä haaste tutkimuksessa oli se, että hapettunut Si-pinta näytti monessa mittauksessa samalta, kuin puhdas pinta, vaikka happea oli kiinnittynyt pinnan alle. Työssä tutkittiin kiteisen oksidin valmistusta, rakennetta, ominaisuuksia, ja sovelluksia käytännön laitteissa. Tutkimuksen tavoitteena oli myös selvittää, parantaako kiteinen oksidi pii-oksidirajapinnan laatua, ja voidaanko kiteistä oksidia hyödyntää pintojen passivointiin.

Löydön perustella tehtiin hypoteesi, jonka mukaan kiteisessä oksidirajapinnassa olisi vähemmän vikatiloja muihin pii-oksidirajapintoihin verrattuna, koska kidarakenteen ansiosta rajapinta on säännöllinen amorfisen rakenteen sijaan. Tutkimuksesta saadut tulokset osoittivat selvästi pinnalle muodostuvan oksidin olevan kiteinen. XPS-, STS- ja MOSCAP-tulokset osoittivat pinnan oksidoituneen, ja STM- ja LEED-tulokset osoittivat yhdessä pinnan rakenteen olevan kiteinen. Kiteisen oksidin ja toisen eristeen, kuten HfO_2 :n, rajapinnan rakennetta ei kuitenkaan pystytty selvittämään tarkasti käytetyillä metodeilla atomitarkkuudella. Näin ollen ei pystytty selvittämään, miten rajapinta on muuttunut esimerkiksi MOSCAP-laitteissa HfO_2 -kalvon kasvatuksen aikana. Ei voitu myöskään osoittaa, että vikatilojen määrä olisi pienentynyt rajapinnassa kiteisyyden ansiosta, koska mahdollisen kemiallisen passivoinnin lisäksi niin sanottu field-effect -passivointi vaikutti myös tuloksiin. Kiteinen oksidi kuitenkin paransi varauksenkuljettajien elinaikaa, mikä osoitti selvästi, että kiteinen oksidi paransi rajapintaa pienentämällä rajapinnan virheiden vaikutusta. Tarkan syyn selvittäminen vaatii kuitenkin lisätutkimuksia, joilla selvitetään, johtuuko parannus field-effect passivoinnista, vikatilatiheyden pienentymisestä vai molempien yhteisvaikutuksesta.

Kiteisen oksidin pinnan energia-aukon havaittiin STS-mittauksissa olevan noin kaksinkertainen puhtaaseen piipintaan verrattuna. Energia-aukon kasvu selittyy energiävöiden taipumisella, jolloin energia-aukko kasvaa kiteestä lähestyttäessä pinta useiden atomikerrosten matkalla. Energiävöiden taipumisesta muodostettiin toi-

nen hypoteesi, jonka mukaan energiavöiden taipuminen passivoi pintaa painamalla vapaat varauksenkuljettajat syvemmälle kiteeseen, jolloin ne eivät pääse vuorovai-
kuttamaan pinnan vikatiilojen kanssa. Kiteistä oksidia voitaisiin siis käyttää passi-
voimaan laitteen pinta siten, etteivät pinnalla olevat vikatilat pääse vaikuttamaan
laitteen toimintaan. Varauksenkuljettajien elinaikamittaus osoitti kiteisen oksidin
potentiaalinen pinnan passivoinnissa. MOSCAP-testeistä saadut tulokset osoittavat
pintaan syntyvän positiivisen varauksen, joita XPS-tulokset tukevat hyvin. Pintaan
syntyvä positiivinen varaus painaa n-tyyppisessä materiaalissa aukot syvemmälle
kiteeseen, jolloin se voisi olla passivoinnin aiheuttama tekijä. Pitkä keskimääräinen
vähemmistövarauksenkuljettajien elinaika tukee tätä hyvin.

Tulokset yhdessä osoittavat selvästi kiteisen oksidin parantavan pii-oksidirajapin-
nan laatua. Parannus johtuu todennäköisesti edellä mainituista asioista, eli kiteisen
oksidin pienemmästä vikatilatiheydestä ja kiteisen oksidin aiheuttamasta pinnan
passivoinnista. Parannuksen syytä ei kuitenkaan pystytty rajaamaan tarkemmin. Li-
säksi muut tekijät, kuten ulkopuolisen varauksen aiheuttama passivointi (field-effect
passivation), voivat vaikuttaa kokonaisuuteen. Kiteisen oksidin tarkemman raken-
teen ja rakenteen säilyvyyden selvittäminen auttaisivat selittämään parannuksen
syytä. Rakenteen pysyvyydestä selviä osoituksia ovat MOSCAP- ja XPS-tulokset,
joissa kiteisen oksidin havaitaan säilyttävän omat ominaisuutensa ja poikkeavan
merkittävästi referensseistä. On kuitenkin erittäin todennäköistä, että kiteisessä ok-
sidissa tapahtuu muutoksia, kun sen päälle lisätään muita materiaaleja, kuten HfO_2
MOSCAP:en tapauksessa.

Rakenteen selvittämiseksi kiteistä oksidia tulisi päästä tutkimaan läpäisyelekt-
ronimikroskoopilla (Transmission Electron Microscope, TEM), jolla on mahdollista
saada atomiresoluution kuvia kiteisen oksidin poikkileikkauksesta. Poikkileikkaus-
kuvista voitaisiin selvittää kiteisen oksidin tarkkaa kiderakennetta ja paksuutta,
minkä lisäksi voitaisiin tutkia muiden materiaalien integroinnin vaikutusta kiteisen

oksidin rakenteeseen.

Kiteisen oksidin ominaisuuksia tulisi selvittää lisää myös laitekokein. Tässä työssä tehdyissä MOSCAP-laitekokeissa on vielä kehitettävää, ja erityisesti MOSCAP-komponenttien tasalaatuisuutta on vielä kehitettävä. Kiteisen oksidin hyödyntämistä todellisissa laitteissa voitaisiin tutkia integroimalla sitä erilaisiin testilaitteisiin, kuten fotodetektoreihin, aurinkokennoihin ja transistoreihin. Laitetestien avulla olisi mahdollista nähdä kiteisen oksidin vaikutus todellisiin laitteisiin ja selvittää potentiaalisimmat sovelluskohteet. Nykyisten tulosten perusteella kiteisen oksidin kaupallinen hyödyntäminen tuotteissa näyttää mahdolliselta. Paras sovelluskohde vaikuttaisi tällä hetkellä olevan pintojen passivointi hallitusti valmistetun positiivisen varauksen avulla, joka on esimerkiksi aurinkokennojen valmistuksessa merkittävä ongelma. Kiteisen oksidin valmistuksessa vaadittavan UHV-tekniikan soveltuvuutta laajamittaiseen teolliseen valmistusprosessiin on selvitettävä tarkemmin.

Viitteet

- [1] Nobel media AB, *The Nobel Prize in Physics 1956*, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/ (Nobel media AB, 2014).
- [2] J. S. Kilby, Miniatureized Electronic Circuits, US patent 3,138,743, 1964.
- [3] J. W. Orton, *The Story of Semiconductors* (Oxford University Press, 2006).
- [4] P. Würfel ja U. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts (3rd edition)* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016).
- [5] B. G. Streetman ja S. K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices: Global Edition* (Pearson Education, 2016).
- [6] O. Kononchuk ja B.-Y. Nguyen, *Silicon-on-Insulator (SOI) Technology - Manufacture and Applications* (Woodhead Publishing, 2014).
- [7] J. Robertson ja R. M. Wallace, *Materials Science and Engineering R* **88**, 1 (2015).
- [8] G. Dingemans ja W. M. M. Kessels, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **30**, 1 (2012).
- [9] G. Kaur *et al.*, *IEEE Journal of Photovoltaics* **7**, 1224 (2017).
- [10] X. Cheng *et al.*, *IEEE Journal of Photovoltaics* **7**, 479 (2017).
- [11] A. H. Atabaki *et al.*, *Nature* **556**, 349 (2018).
- [12] *Properties of Crystalline Silicon*, edited by R. Hull (INSPEC, 1999).
- [13] O. Zitouni, K. Boujdaria ja H. Bouchriha, *Semiconductor Science and Technology* **20**, 908 (2005).
- [14] D. Bauza, in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, edited by H. S. Nalwa (Academic Press, 2001), Vol. 1, Chap. 2.
- [15] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler ja J. Bevk, *Physical Review Letters* **59**, 213 (1987).
- [16] J. H. Oh *et al.*, *Physical Review B* **63**, 205310 (2001).
- [17] Y. Tu ja J. Tersoff, *Physical Review Letters* **84**, 4393 (2000).
- [18] Y. Tu ja J. Tersoff, *Thin Solid Films* **400**, 95 (2001).
- [19] Y. Tu ja J. Tersoff, *Physical Review Letters* **89**, 086102 (2002).
- [20] M. Udagawa, M. Niwa ja I. Sumita, *Journal of Applied Physics* **72**, 6017 (1992).
- [21] Y. Ono, M. Tabe ja H. Kageshima, *Physical Review B* **48**, 14291 (1993).

- [22] Y. Miyamoto ja A. Oshiyama, *Physical Review B* **43**, 9287 (1991).
- [23] H. Kageshima ja K. Shiraishi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5936 (1998).
- [24] *The Vacuum Technology Book* (Pfeiffer Vacuum GmbH, 2013), Vol. 2.
- [25] W. Umrath, *Fundamentals of Vacuum Technology* (Oerlikon Leybold Vacuum, 2007).
- [26] D. Garton, *Vacuum Technology and Vacuum Design Handbook for Accelerator Technicians* (Australian Nuclear Science and Technology Organisation, 2011).
- [27] Arun Microelectronics, *Ion Gauges*, <http://arunmicro.com/products/bayard-alpert-ion-gauges/> (Arun Microelectronics, 2018).
- [28] *Variable Leak Valve model 951-5106 user manual* (Agilent Technologies, 2011).
- [29] S. M. George, *Chemical Reviews* **110**, 111 (2010).
- [30] M. Ritala ja M. Leskelä, in *Handbook of Thin Film Materials*, edited by H. S. Nalwa (Academic Press, 2002), Vol. 1, Chap. 2.
- [31] M. D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette ja S. M. George, *Thin Solid Films* **413**, 186 (2002).
- [32] D. Castner *et al.*, in *Surface Analysis – The Principal Techniques*, edited by I. S. G. John C. Vickerman (John Wiley & Sons Ltd, 2009).
- [33] B. Voigtländer, *Scanning Probe Microscopy* (Springer, 2015).
- [34] J. Kubby ja J. Boland, *Surface Science Reports* **26**, 61 (1996).
- [35] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3 ed. (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- [36] *Practical Materials Characterization*, edited by M. Sardela (Springer, 2014).
- [37] J. Seiple ja J. Pelz, *Physical Review Letters* **73**, (1994).
- [38] H. Haug *et al.*, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 1524 (2011).
- [39] N. E. Grant ja K. R. McIntosh, *IEEE Electron Device Letters* **31**, 1002 (2010).
- [40] H. Niehus, U. K. Köhler, M. Copel ja J. E. Demuth, *Journal of Microscopy* **152**, 735 (1988).
- [41] S. S. Li, *Semiconductor physical electronics*, 2 ed. (Springer, 2006).
- [42] A. S. Foster, A. L. Shluger ja R. M. Nieminen, *Physical Review Letters* **89**, 1 (2002).