

Universität der Bundeswehr München
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
(Institut für Physik)

Modifikationen von Silizium-Grenzflächen für die MOS-Technologie

Dissertation
von
Torsten Sulima
2003

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr.rer.nat. C. Hillermeier
1. Berichterstatter: Prof. Dr.rer.nat. I. Eisele
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing.habil. H. Baumgärtner

Tag der Einreichung: 24.6.2003
Tag der Prüfung: 18.12.2003

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Der Druck der Arbeit wurde durch Haushaltsmittel der
Universität der Bundeswehr München gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Grenzflächen	5
2.1 Der Begriff Grenzfläche	5
2.1.1 Entstehung	6
2.1.2 Verunreinigung von Grenzflächen	6
2.1.3 Silizium-Übergänge bei Abscheideverfahren	8
2.2 Möglichkeiten der gezielten Modifikation	9
2.2.1 Reinigung	9
2.2.2 Passivierung	9
2.3 Untersuchungsmethoden	9
2.3.1 Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES)	10
2.3.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie (XPS)	11
2.3.3 Rastertunnelmikroskopie (STM)	11
2.3.4 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)	12
2.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	13
2.3.6 Elektrische Charakterisierung	13
3 Reinigung und Rekontamination	17
3.1 Reinigung in der Silizium Nanotechnologie	17
3.1.1 Methoden der Reinigung	18
3.1.2 Der Standard-Clean (RCA-Clean)	19
3.1.3 UHV-kompatible Reinigungsverfahren	20
3.1.4 Gereinigte Oberflächen	23
3.1.5 Qualität der Reinigung	26
3.2 Reinigung in der Mehrkammer-Epitaxie-Anlage	28
3.2.1 Gezielte Rekontamination im UHV	33
3.2.2 Modifizierung der H ₂ -Plasma-Reinigung	36
3.3 Reinigung in einem CVD-Clustertool	39
3.3.1 Wachstumsratenabhängigkeit der Sauerstoff-Konzentration	45
3.3.2 Gezielte Rekontamination im CVD-Clustertool	46
3.3.3 Modifizierung des H ₂ -Bakes	49
3.4 Niedertemperaturreinigung und pin-Dioden-Charakteristik	52
3.4.1 Sperrstromdichte und Idealitätsfaktor	52
3.4.2 Verwendete Reinigungsverfahren	54
3.4.3 SIMS-Ergebnisse	54
3.4.4 Elektrische Ergebnisse	55
3.4.5 Vergleich	57
4 Grenzflächenmodifikationen	63
4.1 Reaktionspartner für Silizium-Oberflächen	63
4.2 Erzeugung von reaktiven Reaktionspartnern	64
4.3 Wasserstoff	65
4.3.1 Zerlegung von H ₂ mit einer (Remote-)Plasma-Quelle	65

4.3.2	Photoinduzierte Zerlegung von NH_3	66
4.4	Stickstoff	66
4.4.1	Zerlegung von N_2 mit einer Remote-Plasma-Quelle	66
4.4.2	Photoinduzierte Zerlegung von NH_3	74
4.4.3	Photoinduzierte Zerlegung von N_2O	95
4.4.4	Thermische Zerlegung von NH_3	106
4.4.5	Thermische Zerlegung von N_2	106
4.4.6	Photoinduzierte Zerlegung von N_2	106
4.5	Sauerstoff	107
4.5.1	Erzeugung von Ozon O_3 als reaktivem Reaktionspartner	107
4.5.2	Zerlegung von O_2 mit einer Remote-Plasma-Quelle	112
4.5.3	Photoinduzierte Zerlegung von O_2	112
4.5.4	Photoinduzierte Zerlegung von N_2O	113
5	Oberflächenphasen	115
5.1	Boroberflächenphase	115
5.2	Stickstoffoberflächenphase	115
5.2.1	8x8-Oberflächenphase mit NH_3	115
5.2.2	8x8-Oberflächenphase mit N-Plasma	116
5.3	Sauerstoffoberflächenphase	116
6	Fazit und Ausblick	119
A	Konfiguration der Kammer 2 an der MUM	121
	Abbildungsverzeichnis	123
	Tabellenverzeichnis	125
	Literaturverzeichnis	126
	Zusätzliche Publikationen	132
	Danksagung	133

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Problematik des sogenannten „Interface Engineerings“. Dabei geht es um die Präparation von Grenzflächen und Oberflächen für die Silizium-Technologie. Bei der Entwicklung und Erforschung von Grenzflächen werden verschiedene Aspekte ihrer Modifikationen beleuchtet.

Es wird zunächst einmal auf den Begriff der Grenzfläche eingegangen. Dabei werden die Fragen beantwortet, was eine Grenzfläche ist und wo sie entsteht. Außerdem erhält man einen Einblick, welchen Einfluss die Grenzfläche auf ihre Umgebung hat und welchen Einfluss die Umgebung auf sie hat. Es wird auf die verschiedenen Möglichkeiten eingegangen, wie eine Grenzfläche verändert werden kann. Dieser Modifikationsprozess kann dabei zeitlich vor, während oder nach einem anderen Prozess stattfinden und gewollt oder ungewollt sein.

Soll eine Grenzfläche untersucht werden, so bieten sich je nach Art der gewünschten Information unterschiedliche Analysemethoden an. Diese werden vorgestellt und dabei auf das Prinzip und das Ergebnis eingegangen. Außerdem werden die Grenzen der einzelnen Methoden aufgezeigt.

Die erste entscheidende Modifikation der Grenzfläche ist ihre Reinigung. In dem Kapitel zur Reinigung und Rekontamination wird die Notwendigkeit der Reinigung zum Ausdruck gebracht. Vor allem in der Silizium-Nanotechnologie gewinnt die Reinigung und ihre Anpassung an die folgenden Prozesse eine immer größer werdende Bedeutung. Die ideale Ausgangslage für einen Prozess stellt dabei eigentlich die ursprüngliche Oberfläche der frisch produzierten Scheibe dar. Aufgrund von Lagerungs- und Transporteffekten wird mit einer nachträglichen Reinigung jeder Wafer auf den gleichen Oberflächen- und damit auf den gleichen Ausgangszustand gebracht, so dass die Reproduzierbarkeit des Prozesses gewährleistet ist.

Bedingt durch einen Transport nach der Reinigung kommt es zur Rekontamination, der Grad dieser Rekontamination ist dabei abhängig von der Umgebung, in der der Wafer transportiert wird. Deswegen gliedert sich die Reinigung in mehrere Schritte, die in einer immer reiner werdenden Atmosphäre stattfinden. Die verschiedenen Reinigungsmöglichkeiten werden vorgestellt und untersucht. Dabei wird auch auf die eventuelle Notwendigkeit einer reduzierten Temperatur bei einem Reinigungsschritt eingegangen, wenn dieser nicht am Anfang sondern innerhalb eines Gesamtprozesses stattfinden soll.

Für die Untersuchung der Reinigung stehen zwei voneinander getrennte Abscheideanlagen zur Verfügung. Eine Anlage bietet eine Ultrahochvakuum-Umgebung, die Untersuchungsergebnisse hier sind eher von akademischem Interesse, da eine idealisierte Umgebung entsteht. Die Ergebnisse lassen sich jedoch auf andere Systeme übertragen, da die physikalischen Mechanismen dieselben sind. Die zweite Anlage ist eine Produktionsanlage, wie sie aktuell in der Industrie verwendet wird. Die mit dieser Anlage erzielten Ergebnisse sind unmittelbar auf einen Industrieprozess übertragbar.

Auch innerhalb solcher Anlagen kommt es zum Transport, dessen Auswirkung untersucht wird. Es lassen sich in einem Ultrahochvakuum genauso wenig wie in einer Reinstgasatmosphäre Rekontaminationen durch Restgase vermeiden.

Da am Ende eines Prozesses ein Bauelement steht, wird die Auswirkung verschiedener Reinigungsverfahren auf die Qualität einer Diode mit p-i-n-Struktur untersucht. Solche Dioden haben zwischen dem n-dotierten und dem p-dotierten Gebiet eine Zone mit einer intrinsischen Ladungsträgerkonzentration. Die Kristallqualität der i-Zone ist abhängig

von der Oberflächenbeschaffenheit des Silizium-Wafers und damit direkt abhängig von der Qualität der Reinigung. pin-Dioden zeigen integral die Qualität des Gesamtprozesses, so dass außer den Reinigungsverfahren keine anderen Prozessschritte verändert werden dürfen.

Während eines Reinigungsverfahrens kann die Oberfläche nach jedem Einzelschritt mit einem Oxid passiviert werden. Nach einem Wachstumsschritt wird ein Teil der aufgewachsenen Schicht entfernt. Hier wird keine explizite Passivierung benötigt. Diese Passivierungen beziehungsweise Opferschichten sind ein wesentlicher Bestandteil zum Schutz der Oberfläche.

Ein zweiter Schwerpunkt der Dissertation ist die Erzeugung von alternativen Passivierungsschichten zum Schutz der Silizium-Oberfläche. Damit diese Oberflächenpassivierungen bei niedrigen Temperaturen erzeugt werden können, werden Verfahren zur Erzeugung reaktiver Reaktionsprodukte erläutert.

Verschiedene Möglichkeiten zur Passivierung einer Oberfläche werden untersucht. Zum Beispiel können Oberflächen mit Wasserstoff terminiert werden. Diese Terminierung erfordert für ihre Entfernung kein hohes thermisches Budget, so dass sie sich für Niedertemperaturprozesse eignet, sie hat aber eine unzureichende Stabilität, weshalb sie nur in Reinstatmosphären mit nicht reaktiven Gasen oder im Ultrahochvakuum einsetzbar ist. Eine andere Möglichkeit der Passivierung ist die Bildung einer ultradünnen Silizium-Stickstoff-Schicht, die für eine Abgrenzung zweier Gebiete sorgt, ohne die elektrischen Eigenschaften nachteilig zu beeinflussen.

Verschiedene Möglichkeiten zur Erzeugung einer solchen Schicht werden vorgestellt und ihre Auswirkung auf die oberflächennahen Bindungszustände untersucht. Außerdem wird eine Möglichkeit ihres Einsatzes im Zusammenhang mit neuen Materialien gezeigt.

Reaktiver Sauerstoff kann zudem eingesetzt werden, um mit Oberflächenadsorbaten leicht flüchtige Verbindungen einzugehen. Hier werden Untersuchungen zur Entfernung von Kohlenstoff und Stickstoff durchgeführt.

Eine besondere Art der Oberflächenpassivierung ist die Etablierung einer Oberflächenphase. Sie ist im Allgemeinen auf eine oder weniger als eine Monolage auf der Siliziumoberfläche beschränkt und hat eine geordnete Struktur. Ihre Erzeugung ist aber von der Oberflächenorientierung des Siliziums abhängig und nicht auf eine Oberfläche mit einer anderen Orientierung übertragbar.

1 Einleitung

Die Silizium-Nanotechnologie ist einer der wichtigsten Bestandteile moderner Technologien und sie wird es auch in Zukunft bleiben. Nicht nur Computer, sondern fast alle elektrischen Geräte verfügen heute über einen Logik- und einen Speicher-Bereich, der die Überwachung und Steuerung des Gerätes übernimmt und benutzerspezifische Einstellungen speichern und auf Anfrage wieder abrufen kann. Ein Beispiel dafür sind im Automotiv-Sektor die an den jeweiligen Fahrer angepassten Einstellungen von Sitz, Spiegeln und anderen Bedienelementen, die vor Antritt der Fahrt abgerufen werden können.

Der Logik-Bereich stellt einen noch größeren Faktor vor allem für die Sicherheit dar. Aktive Kontrollen von Fahrwerk und anderen Fahreigenschaften bei gleichzeitiger Überwachung der Umgebung erfordern schnelle Bauteile aus dem Bereich Logik, da hier eine Analyse in Echtzeit stattfinden muss.

In Kernkraftwerken werden, ebenfalls in Echtzeit, eine hohe Anzahl von Daten, die mit Sensoren erfasst werden, gespeichert und analysiert. Auch hier muss aus naheliegenden Gründen die Möglichkeit bestehen, sehr schnell Gegenmaßnahmen einleiten zu können. Der Einsatz von unterstützender Logik, insbesondere eine schnelle Plausibilitätsuntersuchung, lässt ein schnelles Erkennen und Unterscheiden von Fehlfunktionen gegenüber echten Störfällen zu.

Damit diese aktiven Sicherheiten aber auch die alltäglichen Bequemlichkeiten, die zum Beispiel bei der automatischen Erkennung des Bräunungsgrades von Toastbrot befriedigt werden, finanzierbar bleiben, ist es wichtig, die Kosten in diesem Bereich ständig zu senken. Die Senkung von Kosten erfolgt über viele Wege, einer davon ist die Miniaturisierung und die damit verbundene Anzahl von Chips pro Wafer.

Durch innovative Technologien wird es darüber hinaus möglich, in einen Chip neue Funktionen zu integrieren. Dadurch steigt die Komplexität des Systems und mit ihr der Aufwand bei der Prozessierung.

Eine Untersuchung der Jahre 1960 bis 1975 von Gordon E. Moore, die er 1975 veröffentlichte, besagt, dass in diesem Zeitraum alle drei Jahre die Integrationsdichte vervierfacht wurde [Moo75]. Das bedeutet, dass laterale Abmessungen von Bauelementen auf dem Wafer in beiden Richtungen halbiert werden mussten. Anhand dieser Aussage wurde das Gordon-Moore'sche „Gesetz“ formuliert, das diese Entwicklung auch für die Zukunft fest schreibt.

Damit diese Voraussage umgesetzt werden kann, wurde die „ITRS¹“ aufgestellt, die auch kurz „Roadmap“ genannt wird. Diese beschreibt die Entwicklung einzelner Parameter. So ist zum Beispiel die derzeitige Kanallänge beim Transistor eines Mikroprozessors etwa 100 Nanometer, die Voraussage für 2008 liegt bei 45 Nanometern.

Es ist zu erkennen, dass die Viertelung, die vorausgesagt wurde, nicht mehr eintritt. Das liegt in erster Linie daran, dass die Verkleinerung dieser Strukturen über die Verbesserung der Lithografie-Prozesse geschieht. Die Entwicklung von Lithografie-Prozessen stößt zunehmend an physikalische Grenzen.

Bei der Herstellung von DRAM-Speichern² treten diese Probleme verzögert auf, da durch die variabelere Architektur eine Verkleinerung der Strukturen auf anderem Weg erfolgen kann.

¹ITRS: **I**nternational **T**echnology **R**oadmap of **S**emiconductor **I**ndustries

²DRAM: **D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emory

Die laterale Verkleinerung hat zudem eine Verkleinerung der Schichtdicken zur Folge. Die verwendeten Oxiddicken in MOS-Kapazitäten sind 2-3 Nanometer. Auch diese müssen dünner werden. Das heißt, ihr Volumen wird kleiner; letztendlich reduziert sich eine solche Schicht auf die Grenzfläche.

Aufgrund dieser ständigen Verkleinerung in der Silizium-Nanotechnologie werden immer größere Anforderungen an die eingesetzten Materialien gestellt. Nicht nur die Verwendung neuer Materialien, sondern auch die Verbesserung aller Eigenschaften der eingesetzten Elemente und ihrer Verbindungen erfordern einen hohen Forschungs- und Entwicklungsaufwand.

Es wird daher immer wichtiger, die Grenzflächen von Silizium-Wafern während eines Prozesses zu schützen und zu präparieren. Vor allem der wachsende Anteil neuer Materialien erfordert eine extrem gute Anpassung von verschiedenen Gitterstrukturen aneinander. Diese Präparation zur Anpassung und die Vorbereitung der Oberfläche für nachfolgende Prozesse erlangen eine zunehmende Bedeutung bei der Prozessierung von Bauelementen.

Die Erforschung und Entwicklung dieser Grenzflächen laufen unter dem Begriff „Interface Engineering“. Sie werden erst seit kurzer Zeit nachhaltig betrieben. Dabei ist die Problematik zum größten Teil noch unbekannt oder nur oberflächlich untersucht. Die Möglichkeiten zur Präparation und zum Schutz von Grenzflächen sind ebenfalls nur wenig untersucht.

2 Bedeutung von Grenzflächen in der Silizium-Technologie

Die Silizium-Halbleitertechnologie dient unter anderem zur Erzeugung von Bauelementen aus dem Bereich Logik und Speicher. Die Verbesserung jedes technologischen Einzelprozesses dient der Verbesserung der elektronischen Eigenschaften des Festkörpers beziehungsweise seiner Oberfläche.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Grenzflächen und ihren Einflüssen in der Silizium-Halbleitertechnologie.

Es wird unter der besonderen Berücksichtigung der in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen auf den Begriff der Grenzfläche eingegangen. Die verschiedenen Möglichkeiten der Entstehung und nachträglichen Modifikation der Silizium-Grenzfläche werden erklärt, es wird zwischen der gewollten Modifikation mit ausgesuchten Elementen oder Reagenzien und der ungewollten Modifikation, der Kontamination beziehungsweise Rekontamination unterschieden.

Die angewandten Untersuchungsmethoden I(U)/C(U)-Kennlinie, AES³, XPS⁴, STM⁵, SIMS⁶ und TEM⁷ werden vorgestellt.

2.1 Der Begriff Grenzfläche

Eine Grenzfläche ist ein quasi-zweidimensionaler Übergang zwischen zwei beliebigen Schichten. Sie trennt zwei Gebiete voneinander und hat je nach Art des Übergangs verschiedene Strukturen. Vor allem die sogenannte Grenzflächenrauigkeit, also die Abweichung von einer idealen zweidimensionalen Struktur, führt zur Beeinflussung von grenzflächen-nahen Transportprozessen, die parallel oder senkrecht zu der Grenzfläche stattfinden.

Es wird zwischen zwei Typen von Übergängen unterschieden:

1. Die Oberfläche eines Festkörpers bildet die Grenzfläche. Jeder Übergang eines Festkörpers zu einer aus ungebundenen Molekülen oder Atomen bestehenden Umgebung bildet eine Grenzfläche. Die für diese Arbeit wichtigsten Grenzflächen dieses Typs sind die Silizium-Luft-, Silizium-Reinstgas-, Silizium-Vakuum-Grenzflächen.
2. Die Grenzfläche liegt innerhalb eines Festkörpers. Die zwei aneinander angrenzenden Gebiete können aus dem gleichen Material oder unterschiedlichen Materialien bestehen. Hier ist die Struktur des Silizium-Silizium- und des Silizium-Dielektrikum-Übergangs für die Silizium-Halbleitertechnologie von ausschlaggebender Bedeutung.

Die Struktur eines Typ-2-Übergangs ergibt sich häufig aus der eines vom Typ 1. Das ist zum Beispiel bei allen Abscheideprozessen der Fall. Bedingt durch die Behandlung der Oberfläche weist die Grenzfläche eine Rauigkeit und chemische Zusammensetzung auf, die je nach der Art der weiteren Prozessierung unterschiedliche Bedeutungen haben können. Im Allgemeinen bilden eine geringe Rauigkeit und eine chemisch hohe Reinheit eine bessere Ausgangslage für Folgeprozesse [BEW97].

³Auger Electron Spectrometry = Augerelektronen-Spektrometrie

⁴X-ray Photoelectron Spectrometry = Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie

⁵Scanning Tunneling Microscopy = Rastertunnelmikroskopie

⁶Secondary Ion Mass Spectrometry = Sekundärionenmassenspektrometrie

⁷Transmission Electron Microscopy = Transmissionselektronenmikroskopie

2.1.1 Entstehung

Wenn von der Entstehung einer Grenzfläche die Rede ist, dann bedeutet das meist die Veränderung einer vorhandenen Grenzfläche. Diese Veränderung findet während eines Prozesses kontinuierlich statt. Der Grad der Veränderung einer Typ-1-Grenzfläche hängt hauptsächlich von den Parametern Temperatur, Zusammensetzung des Festkörpers und der umgebenden Atmosphäre und deren Druck ab, der einer Typ-2-Grenzfläche von Temperatur und Zusammensetzung des Festkörpers zu beiden Seiten der Grenzfläche.

Ein wichtiger Prozess ist die Reinigung von Oberflächen und die mit ihr einhergehende prozessbedingte Rekontamination von gereinigten Oberflächen und deren Vermeidung beziehungsweise Minderung. Eine spezielle Modifikation der Oberfläche ist die Erzeugung einer quasi-zweidimensionalen Schicht mit ausgesuchten Fremdatomen, die dem Schutz gegen äußere Einflüsse dient. Sie wird Oberflächenpassivierung genannt. Eine besondere Form dieser Oberflächenpassivierung kann die Oberflächenphase sein, die aus weniger als einer Monolage von Fremdatomen oder Molekülen besteht und sich durch eine regelmäßige vom darunter liegenden Kristallgitter beeinflusste Anordnung auszeichnet. Gehen die Festkörperatome selbst eine regelmäßige, nicht triviale Anordnung an der Oberfläche ein, lautet die Bezeichnung Rekonstruktion. Eine Oberfläche mit trivialer Anordnung wird als unrekonstruiert bezeichnet. Bei der Silizium-Oberfläche ist das die Silizium-1x1-Anordnung, wie sie sowohl auf der Silizium-(100)- als auch der Silizium-(111)-Oberfläche zu beobachten ist.

Der Ort der Entstehung einer Grenzfläche hängt maßgeblich von dem angewandten Prozess ab. Während eines thermischen oder chemischen Oxidationsprozesses wird eine Typ-2-Grenzfläche zwischen Silizium und Siliziumdioxid kontinuierlich in das Innere des Wafers verschoben. Erst die Beendigung des Prozesses legt hier den Ort der Grenzfläche fest.

Bei einem Wachstumsprozess stellt, zusätzlich zur ursprünglichen Oberfläche, auf der das Wachstum begonnen wird, die durch den Wachstumsprozess dynamisch sich verändernde Oberfläche eine Grenzfläche dar. Auf dieser Oberfläche werden die in dem Prozess verwendeten Atome oder Verbindungen abgeschieden und eventuell chemisch an die Oberfläche gebunden. Zusätzlich adsorbiert ein Teil der in der Umgebung vorhandenen Fremdatome auf der Oberfläche, die abhängig von der Oberflächentemperatur und der auf der Oberfläche stattfindenden Reaktionen partiell wieder desorbiert werden. Während des Wachstumsprozesses stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Die kritischen Phasen eines Wachstumsprozesses sind sein Anfang und sein Ende, bei denen es aufgrund des Ungleichgewichtes zu erhöhten Konzentrationen von ortsfesten Kontaminationen an der Oberfläche kommen kann.

Darüber hinaus ist die Struktur der ursprünglichen Oberfläche für die Qualität der aufgewachsenen Schicht von entscheidender Bedeutung. Im Gegensatz zur Oxidation ist hier der Ort der Typ-1-Grenzfläche dynamisch und der Typ-2-Grenzfläche statisch. Die im Festkörper liegende Grenzfläche beeinflusst seine Eigenschaften; die Möglichkeit ihrer nachträglichen Veränderung ist auf wenige Prozesse beschränkt [Lü01].

2.1.2 Verunreinigung von Grenzflächen

Bei Typ-1-Grenzflächen ist die Kontamination das Hauptproblem. Auf offen liegenden Grenzflächen adsorbieren Bestandteile der umgebenden Atmosphäre. Bei sehr reinen Oberflächen ist die Reaktionsfähigkeit sehr hoch, so dass adsorbierte Atome oder Moleküle

schnell eine chemische Bindung mit Oberflächenatomen eingehen können. Für folgende Prozesse ist diese Kontamination zu vermeiden beziehungsweise zu minimieren. Das heißt, die Zeit, die eine für einen Prozess vorbereitete Grenzfläche nicht in den Prozess eingebunden ist, ist zu minimieren. Erreicht wird das durch eine dem Prozess unmittelbar vorangehende Entfernung der Kontaminationen oder durch eine Modifikation der Grenzfläche, die eine verminderte Reaktionsfähigkeit der Oberfläche zur Folge hat.

Wird nach einer Reinigung die Silizium-Oberfläche der Luft ausgesetzt, adsorbiert ein Teil der Moleküle und Atome, die mit der Oberfläche in Kontakt kommen. Vor allem organische Verunreinigungen sorgen für einen hohen Kohlenstoffanteil an der Oberfläche. Eine absichtlich während des letzten Reinigungsschritts abgeschiedene dünne Passivierungsschicht, bestehend aus einem dünnen Oxid, kann die für die Weiterprozessierung wichtige Silizium-Oberfläche schützen. Diese Passivierungsschicht hat ihrerseits eine Grenzfläche zum Silizium und muss im weiteren Prozess entfernt werden. Geschieht dies in einer Reinstgas- oder Vakuum-Umgebung, kann eine Rekontamination der offen liegenden Silizium-Oberfläche weitestgehend vermieden werden.

Auch der Transport oder die Lagerung in einem abgeschlossenen System mit einer an den Prozess angepassten Umgebung kann eine Kontamination der Oberfläche verursachen. Undichtigkeiten sorgen für einen Restgasdruck aus Bestandteilen der das System umgebenden Atmosphäre. Dies ist im Allgemeinen Luft, es finden sich also auch innerhalb eines abgeschlossenen Systems aus Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff bestehende Kontaminationen.

In diesem Zusammenhang ist die Wandstoßrate ν ein wichtiger Parameter bei der Belegung von Oberflächen in abgeschlossenen Systemen [Eis03]:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{n\bar{v}}{4} \\ \nu &= n\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_0}} \\ \Rightarrow \bar{v} &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} \\ \bar{v} &= 4,68 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \\ n &= 2,68 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} \quad \text{bei: } p = 10^{-7} \text{ mbar} \\ \Rightarrow \nu &= \frac{2,68 \cdot 10^9 \cdot 4,68 \cdot 10^4}{4} \\ \nu &= 3,14 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \end{aligned} \tag{1}$$

\bar{v} ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in cm pro s, n die Anzahl der Teilchen pro cm^3 , k_B die Boltzmann-Konstante, p der Druck in mbar, T die Temperatur in K, und m_0 die mittlere Masse (für Luft $m_0 = 29$).

Bei den hier angenommenen Umgebungsparametern ($T = 300$ K) bildet sich schon nach $t \approx 30$ s eine Monolage aus Restgasatomen. An Luft ist das praktisch mit dem Kontakt der Fall.

2.1.3 Silizium-Übergänge bei Abscheideverfahren

Der Einfluss von Grenzflächen auf Folgeprozesse hängt von der Beschaffenheit der Grenzfläche und der Art des Folgeprozesses ab. Soweit es möglich ist, wird ein an den Prozess angepasster in-situ Einfluss auf die Grenzfläche ausgeübt. Im Regelfall beinhaltet ein Prozess einen vorangehenden Reinigungsschritt und einen nachfolgenden Passivierungsschritt.

Silizium-Metall-Übergänge: Die Kontaktierung und Verdrahtung von Bauelementen wird durch Metallisierungen realisiert. Ein Silizium-Metall-Übergang bildet einen Schottkykontakt, der auf der Austrittsarbeitserniedrigung durch das Metall beruht und dessen elektrische Charakteristik der einer Diode ähnelt [Sze81]. Diese Charakteristik ist nachteilig, da sie die elektrischen Eigenschaften des Bauelementes beeinflusst. Für Bauelemente ist eine ohmsche Charakteristik notwendig, die vor allem durch eine hohe Dotierung des Halbleiters erreicht wird.

Die Grenzfläche ist bei Halbleiter-Metall-Übergängen von untergeordneter Bedeutung. Der Kontakt wird meist durch eine Temperung verbessert, eine Anpassung an die Kristallstruktur ist nicht notwendig.

Silizium-Silizium-Übergänge: Wachstumsprozesse hängen von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Soll ein vorhandener Siliziumkristall fortgesetzt werden, so müssen eventuell vorhandene Fremdatome auf der Oberfläche durch Silizium-Atome ersetzt werden. Der Einbau von Dotieratomen kann gewollt sein. Entweder ist die Oberfläche passiviert, dann muss die Passivierungsschicht entfernt werden, oder die Oberfläche ist nicht passiviert, dann muss sie durch einen geeigneten Reinigungsschritt von Fremdatomen befreit werden. Der Wachstumsprozess muss beiden vorbereitenden Prozessen unmittelbar folgen.

Ist die Silizium-Oberfläche unmittelbar vor dem Wachstumsprozess kontaminiert, so müssen diese Fremdatome während des Prozesses direkt durch die am Wachstumsprozess beteiligten Silizium-Atome ersetzt werden. Dieser Substitutionsprozess geschieht nicht vollständig, die verbleibenden Fremdatome bilden Fehlstellen im Kristallgitter. Kohlenstoffatome können konzentriert an einem Ort vorkommen, sie bilden dann sogenannte Cluster. Solche Kohlenstoff-Cluster können der Ausgangspunkt für Versetzungen im Kristallgitter sein. Jede entlang von Versetzungen existierende, nicht abgesättigte Bindung dient bei der Erzeugung eines Strompfades. Der Kristall verliert an dieser Stelle seine halbleitenden Eigenschaften, die Versetzung wirkt wie ein Kurzschluss.

Silizium-Isolator-Übergänge: Wird auf einer Silizium-Oberfläche ein Dielektrikum abgeschieden, so besitzt dieses im Regelfall nicht die Silizium-Kristallstruktur. Es kommt zu einer erhöhten Anzahl von freien elektronischen Zuständen an der Grenzfläche, der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} . Wird dieser Silizium-Isolator-Übergang für eine MOS-Kapazität in einem MOS-Transistor verwendet, dann bestimmt D_{it} ihr Frequenzverhalten und damit das Frequenzverhalten des Transistors.

Die Grenzflächenzustandsdichte kann auf zwei Arten minimiert werden. Wird eine MOS-Kapazität in Formiergas, wasserstoffhaltigem Stickstoff, getempert, diffundieren H-Atome an die Grenzfläche und sättigen freie Bindungen ab. Alternativ dazu kann eine sehr dünne Passivierungsschicht die Anzahl der Grenzflächenzustände von vornherein verkleinern. Gleichzeitig kann diese Passivierung als Diffusionsbarriere dienen, so dass

ein „Ineinander-Laufen“ von Silizium, Dotieratomen und Elementen des Dielektrikums verringert werden kann.

2.2 Möglichkeiten der gezielten Modifikation

Kapitel 2.1 zeigt die Anforderungen auf, die in der Silizium-Technologie an Grenzflächen gestellt werden. Diese Anforderungen steigen mit zunehmender Integrationsdichte, und mit ihnen steigen die Anforderungen an die vorbereitenden Prozesse.

2.2.1 Reinigung

Bei der Reinigung von Silizium-Oberflächen geht es um die Entfernung von organischen und anorganischen Kontaminationen. Für die Reinigung von Silizium-Oberflächen stehen eine Reihe von nass- und trockenchemischen Verfahren zur Verfügung. Einige trockenchemische Verfahren sind UHV-kompatibel und werden im Bereich der Molekularstrahlepitaxie und der CVD⁸ angewandt. Die Untersuchungen zur Reinigung und Rekontamination von Silizium-Oberflächen werden im Kapitel 3 vorgestellt.

2.2.2 Passivierung

Eine Passivierung ist eine chemische und elektrische Barriere mit zwei- oder dreidimensionaler Ausdehnung. Sie wird meist aus einem Oxid, Nitrid oder Oxinitrid gebildet und dient als langfristiger Schutz und Abgrenzung von Bauelementen.

Eine Oberflächenpassivierung bietet sich zusätzlich für den Transport von Silizium-Wafern an, da sie einen schwachen Reaktionspartner für Adsorbate aus der umgebenden Atmosphäre darstellt.

Ein Spezialfall der Passivierung ist die Terminierung. Terminierungen sind quasi-zweidimensionale Grenzflächenabschlüsse, bei denen vor allem die Anzahl freier Bindungen reduziert wird. Sie dienen zum Beispiel als Verbindungsschicht für einen Silizium-Dielektrikum-Übergang und verbessern die chemischen und elektrischen Eigenschaften der Grenzfläche im Sinne des Bauelementes.

Die Möglichkeiten zur Erzeugung von Passivierungen mit Sauerstoff und Stickstoff werden im Kapitel 4 behandelt. Die besondere Art der Passivierung durch eine Oberflächenphase wird im Kapitel 5 dargestellt.

2.3 Untersuchungsmethoden

Die vollständige Charakterisierung von Grenzflächen und ihren Modifikationen erfordert verschiedene Analysemethoden. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden, ihr Anwendungsbereich und ihre Grenzen werden vorgestellt. Für eine umfassende Untersuchung ist die Kombination dieser Messmethoden notwendig.

Die Analyse von Grenzflächen und den auf ihnen adsorbierten oder chemisch gebundenen Verunreinigungen gliedert sich in mehrere Schritte. An erster Stelle steht die Identifikation der Elemente, die mit Hilfe der Augerelektronen-Spektrometrie (AES, Kapitel 2.3.1) durchgeführt werden kann. Anschließend kann mit Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie (XPS, Kapitel 2.3.2) der Bindungszustand der Verunreinigung an der

⁸Chemical Vapor Deposition = Abscheidung aus der Gasphase

Oberfläche untersucht werden. Diese Methode erfordert eine ungefähre Kenntnis der vorhandenen Verunreinigungen. Die Kenntnis des Bindungszustandes lässt Aussagen über die stöchiometrische Zusammensetzung der Grenzfläche zu. Mit Rastertunnelmikroskopie (STM, Kapitel 2.3.3) kann die Anordnung der an der Oberfläche gebundenen Atome untersucht werden. Außerdem kann eine Aussage über den Bedeckungsgrad der Oberfläche durch das Fremdatom getroffen werden. Zusätzlich kann mit Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS, Kapitel 2.3.4) die Konzentration der Verunreinigung an der Grenzfläche bestimmt werden.

Die Bestimmung der Qualität einer auf der Grenzfläche aufgewachsenen Schicht kann mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Kapitel 2.3.5) durchgeführt werden. Außerdem kann in der Silizium-Nanotechnologie diese Schicht aus undotiertem Silizium bestehen und als intrinsische Zone in einer pin-Diode (Kapitel 2.3.6) eingesetzt werden. Oder die Grenzfläche wird mit einem Dielektrikum und dieses mit einem Metall überwachsen, so dass eine MOS-Kapazität entsteht. So können Aussagen über die elektrischen Eigenschaften der Grenzfläche gemacht werden.

Mit Ausnahme von STM und TEM sind alle vorgestellten Methoden integrierende Methoden, das heißt, die aus ihnen gewonnene Information ist die Summe aller Informationen gemittelt über einen makroskopischen Bereich. Erst STM und TEM lassen eine Aussage über die Homogenität der Verteilung der Fremdatome über die Oberfläche zu. So ist zum Beispiel die Clusterbildung bei Methoden wie SIMS, XPS und AES nicht beobachtbar.

2.3.1 Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES)

Augerelektronen-Spektrometrie dient zur Bestimmung der oberflächennahen Atome [BS83]. Anhand der Auger-Elektronenenergie können die verschiedenen Elemente identifiziert werden, ein Rückschluss auf ihren Bindungspartner bzw. die Stöchiometrie ist nur bedingt möglich. Die Analyse eines Tiefenprofils ist möglich, wenn eine geeignete Sputterkanone zur Verfügung steht. Der Sputterprozess und der Messprozess finden getrennt voneinander statt. Der Bindungszustand spielt keine Rolle, wenn das Ziel der Untersuchung sich auf die Identifizierung der Elemente beschränkt. Das hier verwendete Augerelektronen-Spektrometer ist nicht geeignet für geringe Kontaminationskonzentrationen.

Prinzip: Atome oder Moleküle werden durch Röntgen- oder Elektronenstrahlung angeregt. Bei der Rekombination wird die frei werdende Energie nicht in Form eines Lichtquants abgegeben, es wird ein gebundenes Elektron ins Vakuumniveau gehoben, seine kinetische Energie ist der Energieüberschuss des erzeugenden Überganges gegenüber dem Energieniveau aus dem das Auger-Elektron stammt. Dementsprechend ist die Bezeichnung der Linie im Spektrum mit den drei beteiligten Niveaus versehen. Wird zum Beispiel die Linie Mg-K, L_2L_3 betrachtet, so ist K das ionisierte Niveau, L_2 ist das Ausgangsniveau des auf die innere Schale übergehenden Elektrons und L_3 ist das Ausgangsniveau des Auger-Elektrons.

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{L_2} - E_K \\ E_{kin} &= E_{L_3} + \Delta E\end{aligned}$$

Die Energie des Auger-Elektrons kann in einem Analysator bestimmt und somit einem Element zugeordnet werden.

2.3.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie (XPS)

Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie dient zur Bestimmung der Bindungszustände eines Elementes [BS83]. Anhand der Verschiebung der Bindungsenergie der bindenden Orbitale können die Bindungspartner identifiziert und ihr stöchiometrisches Verhältnis bestimmt werden. XPS ist eine oberflächennahe Methode. Zur Erzeugung eines Tiefenprofils muss wie bei AES zusätzlich eine Sputterquelle zur Verfügung stehen, die im Gegensatz zu SIMS die Bindungszustände nicht zerstört. Erreicht wird das in erster Linie durch die Verringerung der Primärionenenergie und die Wahl des Primärions. Die Folge hiervon ist ein wesentlich geringerer Ionisationsgrad der Sekundärteilchen, was für XPS nicht von Belang ist. Eine zweite Folge ist die sehr geringe Sputterrate, so dass ein Tiefenprofil nur für dünne Schichten erstellt werden kann.

Bei der XPS werden die zu untersuchenden Energien vorgegeben. Es ist die Kenntnis der enthaltenen Elemente notwendig. Sputterprozess und Messung sind voneinander getrennt; die Anzahl der zu untersuchenden Elemente und die zu erreichende Tiefe hängen von der zur Verfügung stehenden Messzeit ab. Einige ausgesuchte Energien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Prinzip: Ein bindendes Elektron wird mit Hilfe von Röntgenstrahlung aus der Bindung entfernt. Die Energie der einstrahlenden Röntgenstrahlung ist bekannt, außerdem ist die „Workfunction“ zur Desorption eines Elektrons von der Oberfläche bekannt. Die kinetische Energie ergibt sich aus der Differenz:

$$E_{kin} = E_{Röntgen} - E_{Workfunction} - E_{Bindung}$$

Auch hier kann die Elektronenenergie mit spektrometrischen Mitteln erfasst werden.

2.3.3 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Rastertunnelmikroskopie dient zur Untersuchung von mikroskopischer Oberflächenrauigkeit von einer bis zu mehreren Atomlagen und zur Bestimmung der Anordnung der Atome an der Oberfläche. Außerdem kann der Bedeckungsgrad der Oberfläche durch Fremdatome bestimmt werden. STM eignet sich vor allem zur Untersuchung von Oberflächenrekonstruktionen und -phasen, sie eignet sich nicht zur Identifizierung von Elementen, begrenzt kann aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur einzelner Elemente zwischen ihnen unterschieden werden.

Prinzip: Eine Spitze mit einem Radius von möglichst einem Atomdurchmesser wird dicht an die Oberfläche gebracht. Wird für eine Potentialdifferenz zwischen Probe und Spitze gesorgt und die Spitze dicht genug an die Oberfläche geführt, kann ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe fließen. Die Spitze wird in einem Raster über die Oberfläche bewegt, bedingt durch die Oberflächenbeschaffenheit ändert sich der Tunnelstrom. Diese Änderung ist ein direktes Maß für die Topographie der Probe. Alternativ kann die Spitze während der Rasterung vertikal so bewegt werden, dass der Tunnelstrom konstant bleibt, dann ist die Bewegung der Spitze ein direktes Maß für die Oberflächentopographie.

Beide Methoden finden Anwendung. Die Messung des Stromes ist eine genauere Methode für das vertikale Auflösungsvermögen, bei hohen Oberflächenrauigkeiten kann es

Element	Spektral- linie	Chemische Formel	Energie / eV (Anregungs- energie)
Si	2p	Si	99,6 (Al Mono)
		SiC	100,2 (Al Mono)
		Si ₂ N ₂ O	101,7 (Al)
		SiO _{0,35} N _{1,1} /Si	102,1 (Al)
		SiO _{0,7} N _{0,9} /Si	102,2 (Al)
		Si ₃ N ₄	102,0 (Al Mono)
		SiO	102,0 (Al)
		SiO ₂	103,4 (Al)
O	1s	O ₂ /Al	532,0 (Al)
		Si ₂ N ₂ O	531,9 (Al)
		SiO _{0,35} N _{1,1} /Si	532,3 (Al)
		SiO _{0,7} N _{0,9} /Si	532,1 (Al)
		SiO	532,5 (unbekannt)
		SiO ₂	532,9 (Al Mono)
N	1s	N	(keine Daten vorhanden)
		Si ₂ N ₂ O	397,4 (Al)
		SiO _{0,35} N _{1,1} /Si	397,7 (Al)
		SiO _{0,7} N _{0,9} /Si	397,6 (Al)
		SiNO _x /(SiO ₂ +SiC)	398,5 (unbekannt)
		Si ₃ N ₄	398,4 (Al Mono)
		NH ₃	398,9 (unbekannt)
		NH ₄ X	400,7 (unbekannt)
C	1s	C	284,5-285,18 (unbekannt)
		SiC	281,45 (Al Mono)

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsenergien für C, N, O auf Si-Oberflächen für die XPS-Spektroskopie (Quelle: NIST Datenbank)

aber zu einem Kontakt der Spitze mit der Oberfläche kommen. Die Methode mit konstantem Strom umgeht dieses Problem, das vertikale Auflösungsvermögen nimmt wegen der ungenaueren Positionierungsmöglichkeit ab.

2.3.4 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Sekundärionenmassenspektrometrie dient der Bestimmung von Konzentrationsprofilen [DRD99]. Vor allem geringe Konzentrationen können gut nachgewiesen werden. Es werden vor allem die Konzentrationsprofile der drei wichtigsten Verunreinigungen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff an der Grenzfläche untersucht (weiterführende Literatur: [Wit96a], [Wit96b], [Wit98a], [Wit98b], [Wit98c], [Wit00a], [Wit00b], [Wit00c]).

Prinzip: Primärionen (Cs^+ , O_2^+) werden erzeugt, beschleunigt und treffen auf die zu untersuchende Probe. Diese Ionen werden im Festkörper abgebremst, ihre kinetische Energie wird zur Amorphisierung des Festkörpers und zum Lösen von oberflächennahen Atomen aufgewendet. Nach einer Anfangsphase kommt es zu einem dynamischen Gleichgewicht,

bei dem das Verhältnis der Energien für die Amorphisierung und den Sputterprozess konstant wird. In Schichtsystemen aus aufeinanderfolgenden Schichten mit verschiedenen Materialien oder signifikant geänderter Stöchiometrie ändert sich dieses Verhältnis aufgrund der veränderten Bindungsenergien.

Einige der gelösten Atome sind ionisiert und verfügen über ausreichende, kinetische Energie, um die Oberfläche zu verlassen. Sie werden im Detektor nach vorgegebenen Massen separiert und gezählt, ihre Zählrate ist proportional zu ihrer Häufigkeit in der Probe.

Der Sputter- und der Messprozess laufen simultan ab, die Tiefenauflösung der Messung ist abhängig von der Anzahl der zu untersuchenden Elemente, der Primärionenstromdichte und der Primärionenenergie [KBO98].

Kalibrierung der Konzentrationsskala: Die Kalibrierung der Konzentrationsskala einer SIMS-Messung erfolgt über die Messung einer Probe mit bekannter Konzentration des zu untersuchenden Elementes. Die Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen der untersuchten Substrate liegen unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten SIMS-Apparatur. Erkennbar ist das daran, dass in mit Molekularstrahlepitaxie gewachsenen Schichten diese Konzentrationen unterhalb der theoretischen Nachweisgrenze für Sekundärionenmassenspektrometrie liegen, die Zählrate aber sowohl im Substrat als auch in diesen Schichten dieselbe ist. Erst oberhalb der Nachweisgrenze steigt die Zählrate für die Kontaminationen über die Untergrundzählrate [Gna01]. Die Konzentration, die dieser Nachweisgrenze entspricht, wird willkürlich gesetzt, da Aussagen über Konzentrationen nur relativ getroffen werden [vdHPA03].

2.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Dünne, speziell präparierte Schichten werden zur Bestimmung der Kristallqualität und des Schichtaufbaus untersucht. Versetzungen in Schichten, insbesondere körnige Strukturen bei fehlender Einkristallinität sind sichtbar. Schichten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften bilden unterschiedliche Kontraste, so dass Übergänge zu erkennen sind; bei hochauflösender TEM kann die Grenzflächenrauigkeit bestimmt werden.

Diese Methode wird wegen ihrer guten Eignung erwähnt, steht im Rahmen dieser Arbeit aber nur eingeschränkt zur Verfügung.

Prinzip: Durch sehr dünn präparierte Schichten transmittieren Elektronen und werden gebeugt. Die Beugung ist abhängig vom Beugungspartner, dessen Anordnung und von der Dichte der Probe. Eine Elektronenoptik sorgt für einen sehr schmalen Elektronenstrahl, dadurch wird eine sehr hohe Ortsauflösung erreicht. Gute Transmissionselektronenmikroskope haben eine atomare Auflösung. Wird die Probe mit diesem Strahl gerastert, kann eine Abbildung des betrachteten Querschnittes erzeugt werden.

2.3.6 Elektrische Charakterisierung

Die elektronischen Eigenschaften eines Bauelementes hängen von den einzelnen Prozessschritten des Gesamtprozesses ab. Der Einfluss der einzelnen Schritte ist unterschiedlich. Es gilt jeden Einzelschritt so optimal wie möglich durchzuführen und dabei ständig den Gesamtprozess zu berücksichtigen. Viele Prozessschritte benötigen einen vorbereitenden

Schritt, der ebenfalls für den Gesamtprozess tauglich sein muss. pin-Dioden und MOS-Kapazitäten bilden eine Möglichkeit, Teile eines Prozesses zum Bau eines MOS-Transistors zu untersuchen. Jeder dieser Teilprozesse muss zufriedenstellende Ergebnisse liefern, bevor er in einen MOS-Transistor-Prozess eingebettet werden kann.

pin-Diode: Zur Untersuchung der elektrischen Qualität der Schicht kann ein einfaches Bauelement dessen Idealcharakteristik bekannt ist, z.B. eine pin-Diode, herangezogen werden. pin-Dioden sind Dioden, die ein intrinsisches Gebiet zwischen dem p-dotierten und dem n-dotierten Gebiet aufweisen. Die elektrische Charakterisierung von pin-Dioden ist die integrierende Methode zur Untersuchung des Silizium-Wachstumsprozesses und seiner vorbereitenden Schritte. Die Ergebnisse sind das entscheidende Kriterium für ihre Tauglichkeit. Vor allem für die Kristallqualität der gewachsenen Silizium-Schichten und die Oberflächenpassivierung der geätzten Mesa-Strukturen sind diese Ergebnisse aussagekräftig. Anhand der Sperrstromdichten können Aussagen über die Defektdichte getroffen werden. Die Auftragung der Sperrstromdichte über der Fläche liefert die kritische Fläche, ab der mit mindestens einer Versetzung zu rechnen ist. Sowohl Kristallqualität als auch Oberflächenpassivierung hängen maßgeblich von der Präparation der Oberfläche ab. Die Auftragung über den Abstand der Diode zum Mittelpunkt des Wafers liefert eine Aussage über die Homogenität der einzelnen Methoden der Reinigung.

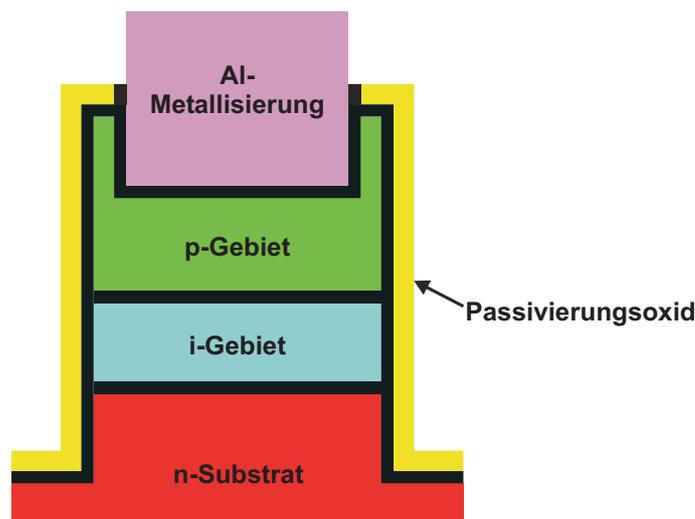


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer pin-Diode mit allen Grenzflächen

In Abbildung 1 ist der Aufbau einer pin-Diode schematisch dargestellt. Die beim Prozess entstehenden Grenzflächen sind schwarz markiert. Die Eigenschaften der Grenzfläche vom Substrat zur i-Zone werden durch die Reinigung des Substrates, den Transport in die Wachstumskammer und eine dort stattfindende Oberflächenbehandlung bestimmt. Nach dem Wachstum der i-Zone kommt es zu einer Wachstumsunterbrechung, die Parameter für das p-Gebiet müssen eingestellt werden, das dynamische Gleichgewicht muss neu erreicht werden. Nach dem Ausbau ist die Oberfläche der Luft ausgesetzt. Die sich jetzt bildende Kontamination der Oberfläche ist vernachlässigbar, sie wird durch Folgeprozesse entfernt. Es werden Mesa-Strukturen erzeugt, die an der Oberfläche mit einem Oxid passiviert werden. Es entsteht ein Silizium-Siliziumdioxid-Übergang, der im Bereich der i-Zone zum Stromtransport beiträgt. Im Bereich der dotierten Gebiete ist dieser Oberflächenstrom

im Vergleich zum Volumenstrom vernachlässigbar. Bei guter Kristallqualität der i-Zone tragen hauptsächlich diese Oberflächenströme zum Gesamtstrom bei, wenn die Diode in Sperrrichtung gepolt wird. Dieser Beitrag ist proportional zum Umfang der Diode. Bei schlechter Kristallqualität ist der Volumenstrom durch die i-Zone der Hauptanteil am Gesamtstrom; er ist proportional zur Fläche der Diode. Der Übergang vom p-Silizium zum Metall kann nach Temperung vernachlässigt werden.

Zur exakten Bestimmung des Einflusses eines Einzelschrittes sind viele Vergleichsstrukturen notwendig, und die Dauer des Gesamtprozesses ist hoch. Diese Methode ist nicht für kurzfristige Analysen geeignet und findet erst dann ihre Anwendung, wenn ausreichend Voruntersuchungen durchgeführt sind.

MOS-Kapazität: MOS-Kapazitäten sind Kapazitäten mit einer Metall-Dielektrikum-Halbleiterstruktur. Die elektrische Charakterisierung liefert sowohl Aussagen über die Qualität des Dielektrikums insbesondere seiner CMOS-Kompatibilität als auch über die Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum und die davon abhängige Grenzflächenzustandsdichte. Die Präparation der Oberfläche für die Abscheidung von Dielektrika und dem damit verbundenen heterogenen Übergang ist von entscheidender Bedeutung.

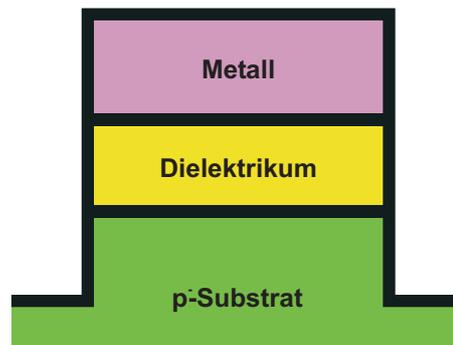


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer MOS-Kapazität mit allen Grenzflächen

In Abbildung 2 ist ein Metall-Dielektrikum-Halbleiter-Übergang schematisch dargestellt. Die Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum werden durch die Reinigung, den Transport und den Vorbereitungsschritt in der Wachstumskammer festgelegt. Diese Eigenschaften bestimmen das Verhalten der MOS-Kapazität zusätzlich zu den Eigenschaften des Dielektrikums.

3 Reinigung und Rekontamination von Silizium-Oberflächen

Für die Herstellung von Bauelementen in der Silizium-Nanotechnologie muss die Silizium-Oberfläche ideal präpariert werden, da die Herstellung von möglichst defekt- und versetzungsfreien, einkristallinen Schichtsystemen die Voraussetzung für die Verwirklichung dieser Bauelemente ist. Der wichtigste Schritt der Präparation der Oberfläche ist ihre Reinigung. Oberflächen werden durch in der Umgebung vorhandene Fremdpartikel und -atome verunreinigt. Diese Fremdstoffe bestehen in einer Atmosphäre aus Luft aus Stickstoff und Sauerstoff, zusätzlich befinden sich in der Luft organische Partikel, deren Hauptbestandteil Kohlenstoff ist, und anorganische Partikel, wie z.B. metallische Verunreinigungen. Aus diesem Grund muss die Oberfläche nach einem Reinigungsschritt für den weiteren Verlauf der Prozessierung geschützt werden, wenn sich ein Transport des Wafers anschließt. Erst unmittelbar vor dem Abscheide-Prozess wird diese Passivierung entfernt, so dass eine reine Silizium-Oberfläche zur Verfügung steht.

Dieses Kapitel stellt Möglichkeiten zur Reinigung und Passivierung von Silizium-Oberflächen vor. Die verschiedenen Möglichkeiten der Reinigung und die innerhalb von Abscheideanlagen auftretenden Rekontaminationen werden untersucht. Anhand von pindioden werden exemplarisch unterschiedliche Kombinationen von physikalischen, trocken- und nasschemischen Reinigungsverfahren mit niedrigem Temperaturbudget, die zum einen innerhalb und zum anderen außerhalb der Anlagen stattfinden, miteinander verglichen.

Die Untersuchung der Reinigung und der transportbedingten Rekontamination findet in zwei Anlagen zur Schichtabscheidung statt. Die Herstellung von epitaktisch aufgewachsenen Siliziumschichten als Bestandteil von vertikalen Bauelementen findet in einer Mehrkammer-UHV-Molekularstrahlepitaxieanlage (MUM) und in einem Niederdruck-CVD-Clustertool statt. Die Abscheidung von Isolatoren als Dielektrika für die Silizium-Technologie erfolgt in einer Einkammer-UHV-Epitaxieanlage und dem Niederdruck-CVD-Clustertool.

Die MUM stellt dabei ein Forschungsgerät dar, in dem idealisierte Bedingungen vorherrschen. Die hier erzielten Ergebnisse liefern eine Grundlage für die Entwicklung von Reinigungsprozessen für industrielle Verfahren. Das CVD-Clustertool ist eine Anlage, wie sie in der Industrie verwendet wird. Die Ergebnisse und die sich daraus ergebenden Verfahren, die mit in dieser Anlage entwickelt werden, können direkt in einen Industrieprozess integriert werden.

3.1 Reinigungsverfahren in der Silizium basierten Nanotechnologie

Reinigungsverfahren und Passivierungen müssen an den Folgeprozess angepasst werden. Folgt dem Reinigungsverfahren ein Transport, so muss während der Reinigung die alte Passivierung mit der Verunreinigung entfernt werden und anschließend die Oberfläche wieder passiviert werden. Diese neue Passivierung muss an die Umgebung, in der der Wafer transportiert werden soll, angepasst werden. Sie kann ausbleiben, wenn die Reinigung dem nächsten Prozess unmittelbar vorausgeht.

Die durch den Transport und die Lagerung bedingten Rekontaminationen der Oberfläche werden unter Reinraumbedingungen entfernt. In Reinräumen wird durch Filter-

systeme die Partikelkonzentration der Luft gesenkt. Typische Partikelkonzentrationen für Reinräume liegen bei einem Partikeldurchmesser von $d = 0,2 \mu\text{m}$ in der Größenordnung von einem bis zehn Partikeln pro Kubikfuß ($1 \text{ ft}^3 \approx 27000 \text{ cm}^3$).

Spezielle Reinigungsschritte dienen der Entfernung von anorganischen und organischen Verunreinigungen. Die im Reinraum vorherrschende partikelarme Umgebung verhindert eine Rekontamination mit makroskopischen Verunreinigungen wie z.B. Staub, sie verhindert nicht die Verunreinigung mit organischen Verunreinigungen, wie z.B. Bakterien. Sie verhindert zudem nicht die Adsorption von Sauerstoff und Stickstoff auf der Oberfläche.

Deswegen ist es wichtig, in den Reinigungsschritten automatisch für eine Passivierung zu sorgen, so dass lediglich die Passivierung, nicht jedoch die reine Silizium-Oberfläche diesen Verunreinigungen ausgesetzt wird.

Prozessbedingt kann die Reinigung über die Wafer-Oberfläche inhomogen erfolgen. Aus dieser Inhomogenität folgt eine Verteilung der Oberflächenqualität des Wafers und eine damit verbundene Qualitätsverteilung der prozessierten Bauelemente. Der Unterschied der Qualität der Bauelemente reicht von einer unterschiedlichen elektrischen Charakteristik bis zu einer verminderten mittleren Lebensdauer (MTBF⁹) beziehungsweise einem Totalausfall, je nachdem, welcher Folgeprozess am stärksten von der Homogenität abhängt.

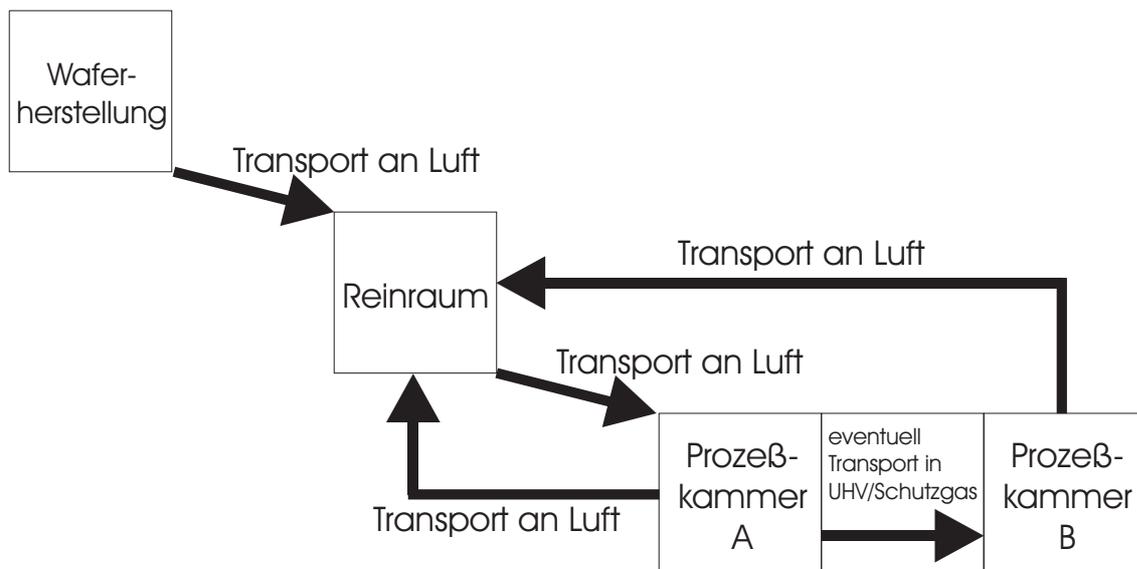


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Waferweges bei der Prozessierung

Abbildung 3 zeigt allgemein den Weg eines Wafers bei seiner Prozessierung. Der Prozess und die sich an den Prozess anschließende Lagerung bedingen Rekontaminationen, die dabei von Prozessschritt zu Prozessschritt gemindert werden, so dass für den Abscheidprozess eine optimierte Oberfläche zur Verfügung steht. Erreicht wird dies, indem die Umgebungsatmosphäre eine immer höher werdende Reinheit besitzt.

3.1.1 Methoden der Reinigung

Es wird zwischen chemischen und physikalischen Reinigungsverfahren unterschieden, die chemischen Verfahren unterteilen sich in nasschemische und trockenchemische Verfahren.

⁹MTBF: Mean Time Before Failure

In Tabelle 2 sind verschiedene Reinigungsverfahren zusammengefasst.

Sowohl bei chemischen als auch bei physikalischen Verfahren gibt es UHV-kompatible Prozesse und solche, die unter Reinraumbedingungen stattfinden. Prozesse, die UHV-kompatibel sind, lassen sich im Allgemeinen auch in eine Inertgas-Atmosphäre hoher Reinheit übertragen.

Verfahrensart	Umgebung	
	Vakuum/Reinstgas	Reinraum
trockenchemisch	H ₂ -Plasma, thermische Desorption von SiO ₂	
nasschemisch		Ätzen (HF, Caro, usw.)
physikalisch	thermische Desorption	Rückspütern

Tabelle 2: Aufstellung der Reinigungsverfahren

Chemische Verfahren: Reagenzien werden eingesetzt, um Partikel, Fremdatome und sonstige Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Dabei gehen diese Reagenzien leicht lösliche Verbindungen mit Oberflächenatomen ein, die z.B. in einem Spülprozess von der Oberfläche entfernt werden.

Physikalische Verfahren: Fremdatome werden von der Oberfläche entfernt, ohne dass sie vorher eine chemische Bindung eingehen müssen. Das geschieht entweder mechanisch oder thermisch. Bei einem Sputterprozess werden Oberflächenatome durch Stoß von der Oberfläche entfernt. Die thermische Desorption löst mittels thermischer Energie die Bindung des Fremdatoms, das Fremdatom desorbiert vergleichbar mit einem Verdampfungsprozess.

Eine Besonderheit ist die thermische Desorption von Siliziumdioxid, die eine Kombination eines chemischen mit einem physikalischen Prozess darstellt.

3.1.2 Der Standard-Clean (RCA-Clean)

Die erste Reinigung findet nach der Fertigung des Substrates direkt beim Hersteller statt. Der Transport zum Kunden erfolgt weitestgehend an normaler Luft. Bei diesem Transport bildet sich ein natürliches Oxid, das den Wafer schützt.

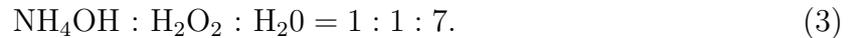
Ein sehr verbreitetes Reinigungsverfahren ist der RCA-Clean¹⁰, der heutzutage auch Standard-Clean genannt wird. Er gliedert sich in zwei Schritte. In einem ersten Schritt werden organische und in einem zweiten anorganische und metallische Verunreinigungen entfernt. Am Ende entsteht ein chemisches Passivierungsoxid, das mit einem HF-Schritt¹¹, der „HF last“ genannt wird, entfernt werden kann. Zum Schutz kann es stehen gelassen werden, wenn hinterher eine andere Möglichkeit zur Entfernung besteht.

Der erste Schritt des RCA-Reinigungsverfahren wird Standard-Clean 1 oder SC1 genannt. Es handelt sich um einen basischen Schritt, der organische Verunreinigungen und

¹⁰RCA steht für **R**adio-**C**orporation of **A**merica, die diesen Reinigungsschritt als erste um 1960 eingeführt haben.

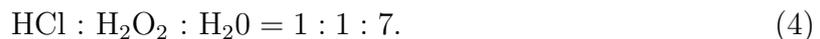
¹¹HF: Flusssäure = Fluorwasserstoff gelöst in Wasser

Partikel von der Oberfläche entfernt. Die Zusammensetzung der chemischen Komponenten ist dabei wie folgt:



Dabei wird das dünne natürl"iche Oxid aufgelöst und die Silizium-Oberfläche gleich wieder aufoxidiert.

Der zweite Schritt des Verfahrens wird SC2 genannt. Er reduziert metallische Verunreinigungen auf der Silizium-Oberfläche. Es handelt sich um einen Säure-Schritt mit folgender Zusammensetzung:



Außerdem entfernt dieser zweite Schritt Verunreinigungen, die durch den SC1 auf die Waferoberfläche gelangen, wie z.B. unlösliche Hydroxide und alkalische Ionen.

In beiden Schritten dient das H_2O_2 zur Bildung eines chemischen Passivierungsoxids, das die Silizium-Oberfläche schützt.

Unterstützende Verfahren: Bei starken organischen beziehungsweise metallischen Verunreinigungen kann vor der RCA-Reinigung ein Reinigungsschritt mit Carosäure durchgeführt werden. Diese hat die Zusammensetzung:



Das Opferoxid: Wafer können durch Lagerung in Kunststoffboxen eine erhöhte Kohlenstoff-Kontamination aufweisen. Die im Kunststoff enthaltenen Weichmacher bilden Kohlenstoffcluster auf der Oberfläche. Zur Entfernung dieser Kohlenstoffansammlungen wird der Wafer aufoxidiert und das Oxid hinterher mit einem HF-Schritt entfernt. Dieses Opferoxid wird bei $T = 1050^\circ\text{C}$ erzeugt und oxidiert die Kohlenstoff-Cluster zu gasförmigem CO_2 . Es kann bis zur eigentlichen Verwendung des Wafers als Schutz eingesetzt werden. Danach wird der Wafer einem oben beschriebenen Standard-Clean unterzogen. Eine Reinigung, die aus einem Opferoxid und einem Standard-Clean besteht, wird im Folgenden als maximaler RCA-Clean (kurz: **maxRCA**) bezeichnet.

3.1.3 UHV-kompatible Reinigungsverfahren

Nach dem Einbau in die Prozesskammer befindet sich der Wafer in der im Prozessverlauf reinsten Umgebung. Diese besteht entweder aus einem Vakuum oder einer Reinstgasatmosphäre. Hier muss ein UHV-kompatibler Prozess zur Verfügung stehen, der sowohl die Passivierung als auch die Rekontaminationen, die auf der Passivierung adsorbiert sind, entfernt.

Reinigungsverfahren sind UHV-kompatibel, wenn sie innerhalb eines Vakuum-Systems durchgeführt werden können und sich Folgeprozesse, im Allgemeinen handelt es sich um Abscheideprozesse, in dem geschlossenen System anschließen. UHV-Kompatibilität bedeutet hierbei, dass sich der Partialdruck der verunreinigenden Restgase in einem Bereich von $p \leq 10^{-6}$ mbar bewegt. Bei Mehrkammersystemen kann es zu einem Transport zwischen den Kammern kommen, die Transportwege haben zu den Prozesskammern geringfügig schlechtere Umgebungsbedingungen.

Die Reinheit innerhalb des Systems wird durch eine UHV-Umgebung oder durch eine Reinstgasatmosphäre gewährleistet. Der Grad der Reinheit ist bestimmt durch den Partialdruck des Restgases, das sich aus Gasen zusammensetzt, die die Anlage umgeben und bei Reinstgasatmosphären von der Reinheit der Inert- und Prozessgase. Während der Wachstumsprozesse sind zusätzliche Molekülquellen beteiligt, die aufgrund ihrer physikalisch und chemisch bedingten, eingeschränkten Reinheit ebenfalls zu einem Kontaminationshintergrund beitragen.

Thermische Desorption: Ein dünnes natürliches oder chemisches Oxid, wie es nach einer RCA-Reinigung entsteht, kann bei $T = 900^\circ\text{C}$ desorbiert werden. Dabei diffundiert Silizium durch das Oxid zur Oberfläche und bildet auf dem Weg SiO-Verbindungen ([RHW91], [RBH98]). Diese haben einen vergleichbar hohen Dampfdruck und lösen sich leicht von der Oberfläche. Eventuell adsorbierte Fremdstoffe an der Oberfläche können bei dieser Temperatur sowohl desorbiert als auch in den Festkörper eingebaut werden. Dieser Desorptionsschritt ist im Regelfall in der verwendeten Prozesskammer, also unter sehr guten Vakuumbedingungen beziehungsweise in einer Inertgasatmosphäre mit hochreinen Gasen durchzuführen, da nach diesem Temperaturschritt die Oberfläche partiell rekonstruiert ist und für Fremdatome eine hohe Anzahl von Bindungspartnern anbietet. Bei zu hohen Sauerstoff-Restgaskonzentrationen kann es zum Beispiel zu einer Reoxidation kommen.

Die aufgeführten Gleichungen beschreiben den Diffusionsprozess von Silizium. L_{Si} ist die Diffusionslänge, $D(T)$ der Diffusionskoeffizient, t die Zeit, T die Temperatur in Kelvin, k_B die Boltzmann-Konstante, W_A die Aktivierungsenergie und D_0 die Diffusionskonstante.

$$L_{\text{Si}} = 2 \cdot \sqrt{D(T) \cdot t} \quad (6)$$

$$\text{mit: } D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{W_A}{k_B \cdot T}} \quad (7)$$

$$\Rightarrow t(T) = \frac{L_{\text{Si}}^2}{4 \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_A}{k_B \cdot T}\right)} \quad (8)$$

Das Temperaturbudget einer thermischen Desorption bei $T = 900^\circ\text{C}$ reicht aus, um zum einen eine nachhaltige Änderung der bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Prozessschritte zu initiieren und zum anderen die oxidationsbedingte Rauigkeit der Grenzfläche zu verkleinern.

Kommt es innerhalb der Prozessierung eines Bauelementes zu einem Wachstumsschritt im UHV, so muss die Oberfläche im UHV von einem eventuell gebildeten natürlichen oder chemischen Oxid sowie von Fremdpartikeln gereinigt werden. Im Allgemeinen sind jetzt die darunter liegenden Schichten temperaturempfindlich. Bei zu hohen Temperaturen kann es zur Diffusion der Dotierstoffe kommen, im schlimmsten Fall diffundieren verschieden dotierte Gebiete ineinander. Das kann zu einem Fehlverhalten oder sogar zu einem Totalausfall einiger oder aller sich auf dem Wafer befindlichen Bauelemente führen. Bei der Diffusion können Dotierstoffe Cluster bilden. An solchen Stellen stehen diese dann nicht mehr als Akzeptoren oder Donatoren zur Verfügung. Es sind die elektrischen Eigenschaften ge- oder zerstört. Außerdem kann hier der Siliziumkristall aufgrund von Verspannungen aufreißen, was zu Versetzungen und damit zu einem Ausfall des dort befindlichen Bauelementes führt. Es kann zudem zum Einbau von Fremdatomen (O, C, N)

in den Kristall kommen, was ebenfalls negativen Einfluss auf das elektrische Verhalten des Bauelementes hat. Je niedriger die Temperatur ist, desto geringer sind solche Effekte ausgeprägt [IS86].

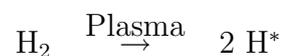
Wasserstoff-Bake: Eine Möglichkeit einer solchen Niedertemperaturreinigung ist der Wasserstoff-Bake [AS92a]. Hier wird die Oberfläche von Kohlenstoff in einer Wasserstoff-Umgebung gereinigt. Die für die Reaktionen benötigte Energie wird durch das Heizen des Substrates zugeführt. Die untere Temperaturgrenze wird dabei durch die Verunreinigung des Wasserstoff-Gases bestimmt, da zu niedrige Temperaturen bei zu hohen Sauerstoff-Restgaskonzentrationen zur Oxidierung der Oberfläche führen.

Allerdings ist die Entfernung des Oxids bei niedrigen Temperaturen nur dann möglich, wenn es ausreichend dünn ist oder die Prozesszeit beliebig lang. Handelt es sich um ein natürliches oder chemisches Oxid, wie es nach einer RCA-Reinigung ohne anschließenden „HF last“-Schritt stehen bleibt, so ist eine Temperatur $T \geq 850^\circ\text{C}$ notwendig, um annehmbare Prozesszeiten $t \leq 20$ min zu erhalten.

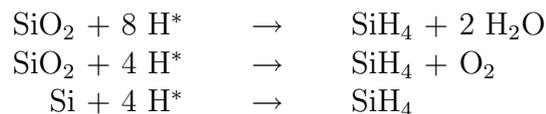
H₂-Plasma-Reinigung: Eine zweite Möglichkeit ist die Entfernung von Siliziumoxid und Kohlenstoff mit Hilfe von Wasserstoff-Radikalen [ABH⁺89]. Die Oberfläche kann mit einem H-Plasma reaktiv bei Raumtemperatur gereinigt werden. Wasserstoff-Radikale binden an Atome an der Oberfläche und erzeugen leicht lösliche Reaktionsprodukte. Hierbei werden nicht nur das natürliche Oxid sondern auch eventuell andere Verunreinigungen entfernt [Hir02]. Die Ätzgeschwindigkeit in Silizium ist allerdings bis zu einem Faktor 10 höher als in SiO₂, was, bedingt durch die inhomogene Dicke der Oxidschicht, zu einer hohen Rauigkeit der Silizium-Oberfläche führt. Im Regelfall wird für diese Reinigung eine separate Prozesskammer benötigt, das bedeutet, dass sich an die Reinigung ein Transport anschließt [KQM⁺93][Str98].

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die von verschiedenen Parametern abhängt. In erster Näherung sind das die Temperatur und der Partialdruck an angebotenen Sauerstoff beziehungsweise Wasser. Die unten dargestellten Reaktionsgleichungen beschreiben sowohl das Ätzen von Silizium und Siliziumdioxid als auch das Wachstum von Silizium und Siliziumdioxid mit Hilfe von CVD (weiterführend: [BYC⁺95], [IHY⁺95]).

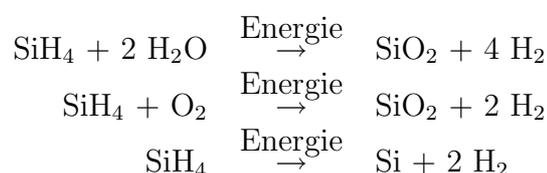
Wasserstoffradikalbildung:



Ätzreaktionen:



Wachstumsreaktionen:



Nach dieser Reinigung ist die Oberfläche Wasserstoff-terminiert, sie ist für Fremdatome geringfügig reaktionsbereit und für einen Transport im UHV oder in Inertgasatmosphäre geeignet [BTH⁺92]. Allerdings hat die Wasserstoff-Passivierung eine begrenzte Lebensdauer, so dass Folgeprozesse unmittelbar anschließen sollten [UKY⁺94], [vdZBSG94].

Im Anschluss an die H₂-Reinigung kann zusätzlich ein Desorptionsschritt bei $T = 700^\circ\text{C}$ beziehungsweise $T = 900^\circ\text{C}$ erfolgen. Dieser Schritt sollte in der verwendeten Prozesskammer unter sehr guten UHV Bedingungen stattfinden [HHK⁺94].

Ein Desorptionsschritt bei $T = 900^\circ\text{C}$ würde für eine glattere Oberfläche sorgen. Bei dieser Temperatur wird die Wasserstoff-Passivierung zerstört und Fremdatome, die während eines Transportes adsorbiert werden, teilweise desorbiert und teilweise eingebaut.

Bei $T = 700^\circ\text{C}$ wird die Wasserstoff-Terminierung ebenfalls zerstört. Die Beweglichkeit der Silizium-Atome an der Oberfläche ist bei dieser Temperatur zu gering, um die durch die Wasserstoff-Reinigung verursachte Oberflächenrauigkeit auszuheilen. Die Oberfläche ist zum größten Teil unrekonstruiert und damit sehr reaktiv. Hier ist die Inter-Prozesszeit, die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Prozessen, so klein wie möglich zu halten [RBE⁺93].

3.1.4 Gereinigte Oberflächen

Bei allen Reinigungsverfahren ist die Inter-Prozesszeit begrenzt, da die Reinigung eine für den weiteren Prozess ideale Oberfläche präparieren soll, die Idealitätskriterien aber eine hohe Reinheit und Reaktionsfreudigkeit beinhalten.

Nach einer Reinigung bietet eine Oberfläche eine erhöhte Anzahl freier Bindungspartner. Diese Anzahl gilt es durch eine Passivierung gezielt zu minimieren, so dass es nicht zu einer unkontrollierten Rekontamination der Oberfläche kommen kann. Die Alternative zu einer Passivierung ist die Minimierung der Inter-Prozesszeit.

Reinigungsbedingte Oberflächenbeschaffenheit: Bei den Standardreinigungsverfahren in der Silizium-Technologie wird die Oberfläche mit einem Oxid passiviert. Ein Oxid bietet nur wenige Reaktionspartner für Oberflächenadsorbate, diese werden mit der Entfernung des Oxids im weiteren Prozess teilweise entfernt.

Bei UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren ist die Oberfläche ungeschützt. Dafür bietet das Ultrahochvakuum eine schützende Umgebung, da die Teilchendichte und damit die Oberflächenbelegungsrate um mehrere Größenordnungen geringer ist.

Der durch die Reinigung im UHV hervorgerufenen Oberflächenbeschaffenheit kommt eine besondere Bedeutung zu. Die hier verwendeten Reinigungen hinterlassen blanke Silizium-Oberflächen ohne oder mit zeitlich stark eingeschränkter passivierender Schutzschicht. Es wird zwischen rekonstruierten und unrekonstruierten Oberflächen unterschieden. Zusätzlich können diese Oberflächen je nach Vorbehandlung Wasserstoff-terminiert sein oder nicht. Eine nicht Wasserstoff-terminierte, unrekonstruierte Oberfläche gilt als reaktivste Oberfläche. Sie hat die meisten freien Bindungspartner und bietet damit die meisten Bindungsmöglichkeiten für Fremdatome. Eine Wasserstoff-Terminierung, wie sie nach einer H-Plasma-Reinigung zu erwarten ist, sättigt einen Teil dieser Bindungspartner ab, ihre Lebensdauer ist begrenzt. Die Wasserstoff-Silizium-Bindung wird bei $T \approx 600^\circ\text{C}$ aufgebrochen, danach liegt die oben erwähnte unrekonstruierte und damit sehr reaktionsfähige Oberfläche vor. Es gilt zu untersuchen, wie sich Wasserstoff-terminierte Oberflächen im UHV verhalten, wenn ihnen Fremdatome angeboten werden.

Nach einer thermischen Desorption einer Siliziumdioxidschicht im Ultrahochvakuum ist die Oberfläche partiell rekonstruiert. Eine Rekonstruktion wirkt begrenzt als Passivierung, da die Anzahl der zur Verfügung stehenden Bindungsmöglichkeiten an der Oberfläche begrenzt ist.

Die UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren müssen über die gesamte Waferoberfläche möglichst homogen erfolgen, da es sonst zur lateralen Gradientenbildung in der Kristallqualität der aufgewachsenen Schichten kommen kann.

Rekontamination von Oberflächen: Auf jeder Oberfläche bilden sich Adsorbate, die aus der umgebenden Atmosphäre stammen. Bietet die Oberfläche Reaktionspartner, können diese Adsorbate oder Teile von ihnen eine chemische Bindung mit den Oberflächenatomen eingehen. Zusätzlich können diese Adsorbate oder Teile von ihnen in den Festkörper diffundieren und dort Bindungen eingehen. Dabei kommt es zu einer Umbildung der Festkörperstruktur. Ein Teil der Adsorbate wird wieder desorbiert, es kommt zu einem dynamischen Gleichgewicht mit weitestgehend abgesättigten Bindungen.

Im Restgas einer UHV-Anlage ist Stickstoff und Sauerstoff vorhanden, da UHV-Anlagen immer undicht sind, Kohlenstoff kann aus Pumpenölen oder Öfen mit Graphitmeandern diffundieren und ebenfalls in die Schichtsysteme eingebaut werden. Die durch die Restgase verursachte Rekontamination von im UHV gereinigten Oberflächen wird untersucht.

Oberflächenrauigkeit: Eine weitere wichtige Eigenschaft der Oberfläche ist die oben erwähnte Oberflächenrauigkeit. Bei Thermodesorptionsschritten bis $T = 900^\circ\text{C}$ wird eine raue Oberfläche nur bedingt ausgeheilt, Kohlenstoff wird bei dieser Temperatur nicht oder nur partiell desorbiert, er bildet aufgrund der temperaturbedingten erhöhten Beweglichkeit an der Oberfläche Cluster.

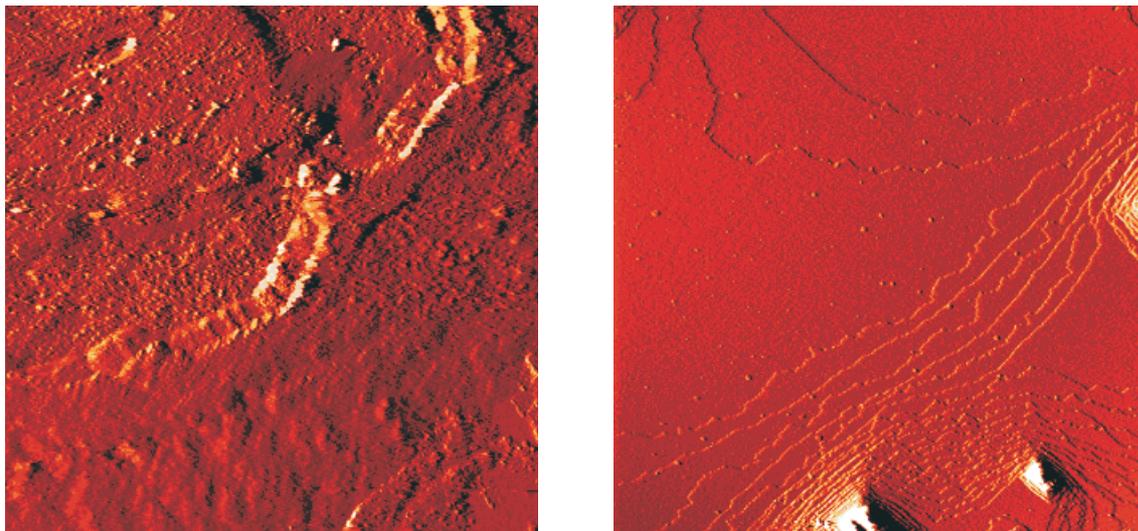


Abbildung 4: STM-Bild einer thermodesorbierten Oberfläche, das Substrat ist ursprünglich unbehandelt. Beide Ausschnitte haben eine Größe von $374 \cdot 374 \text{ nm}^2$.

Abbildung 4 zeigt die Oberfläche eines vorher unbehandelten Substrates nach einer thermischen Desorption. Links ist die Oberfläche nach einem 5 minütigen Schritt bei

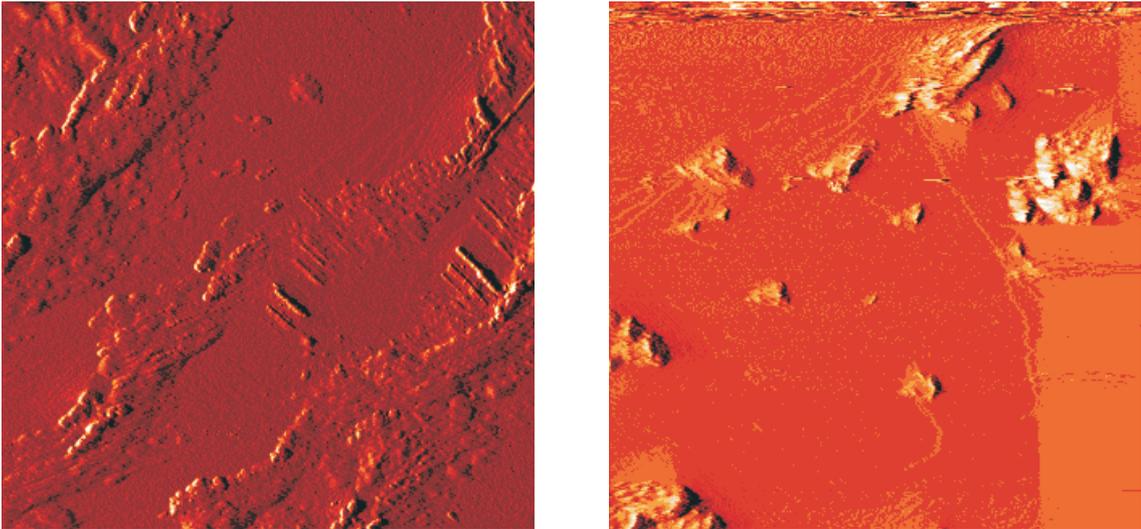


Abbildung 5: STM-Bild einer thermodesorbierten Oberfläche, das Substrat ist ursprünglich mit einem RCA-Schritt gereinigt. Beide Ausschnitte haben eine Größe von $374 \cdot 374 \text{ nm}^2$.

$T = 900^\circ\text{C}$ zu sehen, rechts ist die gleiche Oberfläche nach weiteren 15 Minuten bei $T = 900^\circ\text{C}$ dargestellt. Nach dem ersten Desorptionsschritt ist die Oberfläche rau, die Rauigkeit liegt in der Größenordnung einiger Monolagen, der zweite Desorptionsschritt glättet die Oberfläche sichtbar, die Kohlenstoff-Clusterbildung ist hier deutlich zu erkennen.

Wird ein vorher mit einem RCA-Schritt gereinigtes Substrat bei $T = 900^\circ\text{C}$ für 5 Minuten desorbiert, ist eine vergleichbare Rauigkeit zu erkennen (Abbildung 5, links). Nach weiteren 10 Minuten bei dieser Temperatur ist die Oberfläche der eines vorher unbehandelten Wafers mit gleichen Thermodesorptionsschritten vergleichbar (gleiche Abbildung, rechts).

Für das Verständnis des Ursprungs dieser Rauigkeit wird ein Substrat bei $T = 1200^\circ\text{C}$ für $t = 15 \text{ min}$ vorbehandelt. Bei dieser Temperatur ist die Oberfläche perfekt geglättet, eventuell vorhandener Kohlenstoff diffundiert bei dieser Temperatur nach innen. Ein nachträglicher Temperaturschritt bei $T = 900^\circ\text{C}$ hat keine Veränderung der Oberfläche zur Folge. Abbildung 6 zeigt diese perfekt vorbereitete Oberfläche [NTN⁺00].

Wird die Probe ausgebaut, für 15 Minuten an Luft gelassen und wieder eingebaut, so ergeben sich die in Abbildung 7 dargestellten Oberflächen. Nach einem 5 minütigen Desorptionsschritt bei $T = 900^\circ\text{C}$ (linke Abbildung) ist die gleiche Oberflächenrauigkeit wie bei den anderen Vorbehandlungen zu erkennen, und nach weiteren 10 Minuten bei $T = 900^\circ\text{C}$ ist wieder eine Kohlenstoff-Clusterbildung deutlich zu sehen.

Der Transport an Luft hat einen erheblichen Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit. Ein Temperschritt bei $T = 900^\circ\text{C}$ sorgt für eine glattere Oberfläche, die Kohlenstoffverunreinigung ist weiterhin vorhanden.

Dies macht eine Reinigung innerhalb der Wachstumsanlagen notwendig, die die Entfernung des Kohlenstoffs bewirkt. Unter der Berücksichtigung des Restgasdrucks in solchen Anlagen muss zusätzlich die Interprozesszeit minimiert werden.

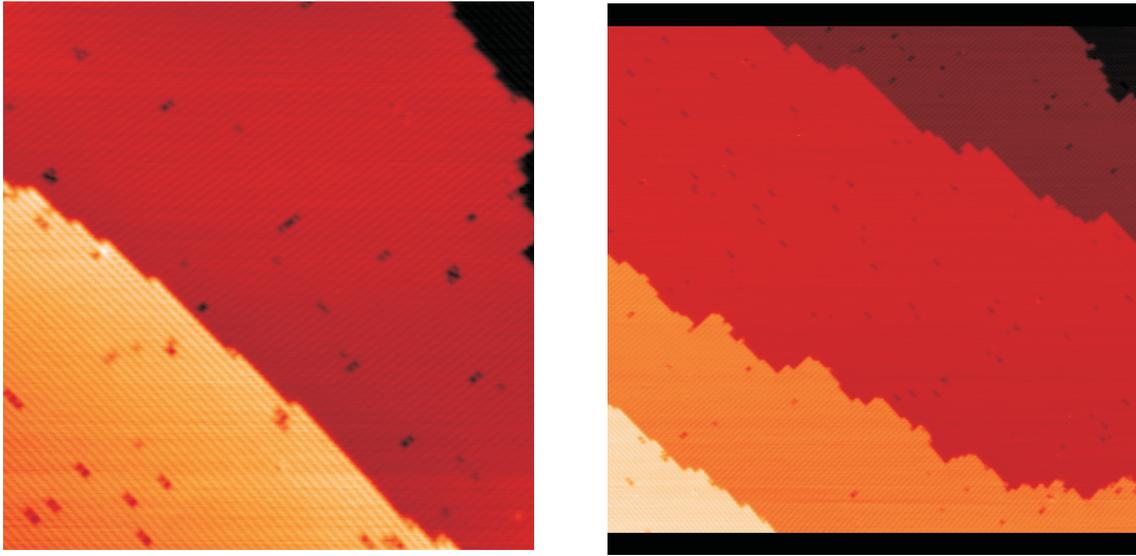


Abbildung 6: STM-Bild einer thermodesorbierten Oberfläche, das Substrat ist perfekt geglättet. Der linke Ausschnitt hat eine Größe von $46 \cdot 46 \text{ nm}^2$, der rechte Ausschnitt hat eine Größe von $93 \cdot 93 \text{ nm}^2$.

3.1.5 Evaluierung der Qualität der Reinigung

Zur Untersuchung der Qualität der Reinigung stehen die in Kapitel 2.3 dargestellten Methoden zur Verfügung. Bei der Herstellung von Bauelementen ist letztendlich die elektrische Qualität der Schicht entscheidend. Die Prozessierung eines Bauelementes erfordert einen hohen Arbeitsaufwand und eine damit verbundene lange Prozesszeit.

Für die Evaluierung von Einzelschritten ist eine schnelle Analyse notwendig.

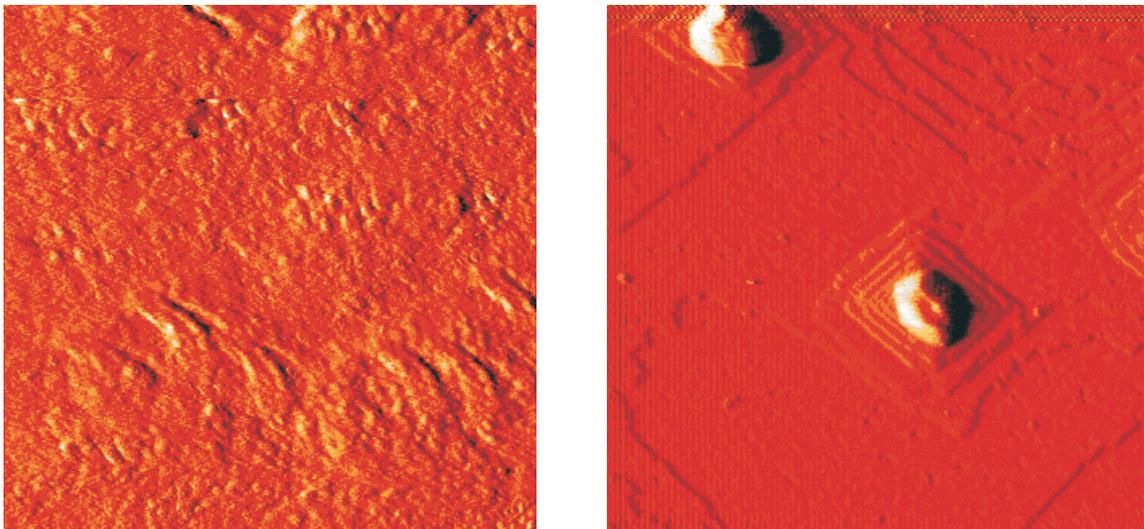


Abbildung 7: STM-Bild einer thermodesorbierten Oberfläche, das Substrat ist ursprünglich perfekt vorbereitet und wird für 15 Minuten der Luft ausgesetzt. Der linke Ausschnitt hat eine Größe von $374 \cdot 374 \text{ nm}^2$, der rechte Ausschnitt hat eine Größe von $93 \cdot 93 \text{ nm}^2$.

3.2 Reinigung in der Mehrkammer-Epitaxie-Anlage

Für die Untersuchung der Reinigung im Ultrahochvakuum steht die oben erwähnte Mehrkammer-Epitaxie-Anlage MUM zur Verfügung. Die Ergebnisse sind zwar für diese Anlage spezifisch, insbesondere da sie eine für Produktionszwecke untypische UHV-Umgebung hat. Eine Übertragung auf einen Industrieprozess ist trotzdem bedingt möglich, da die Mechanismen der Reinigung dieselben sind.

Die Epitaxie-Anlage ist ein 5-Kammer-System. Jede Kammer hat einen eigenen Verwendungszweck, Kammer 1 dient zur Abscheidung von Metallen und ihren Oxiden und Nitriden. Sie hat einen Lampenofen für RT-Processing¹², Kammer 2 dient zur Silizium-Oberflächenbehandlung mit Sauerstoff, Sauerstoffradikalen, Ozon, Stickstoff, Stickstoffradikalen und Wasserstoffradikalen. Kammer 3 steht für die Molekularstrahlepitaxie zur Verfügung. Es können n- und p-dotierte Silizium- und Silizium-Germanium-Schichten epitaktisch gewachsen werden. Kammer 4 wird zur Abscheidung von Silizium und Germanium mit Hilfe von CVD bei niedrigen Drücken verwendet und Kammer 5 ist mit einer Plasma-Quelle für die Erzeugung von Wasserstoff-Radikalen zur Reinigung ausgerüstet [BDE⁺94]. Kammer 3 und 4 sind mit Graphitmeanderöfen ausgestattet, die die Substrate bis zu einer Temperatur von ca. $T = 1000^{\circ}\text{C}$ heizen können. Im Folgenden wird die Mehrkammer-Epitaxie-Anlage MUM¹³ genannt.

Für die Untersuchung der Reinigung werden die in Tabelle 3 aufgelisteten Proben prozessiert. Die nasschemische Präparation der Proben findet mit den oben erwähnten Verfahren RCA- und maxRCA-Reinigung statt.

Vorreinigung	H ₂ -Plasma	thermische Desorption	Probennummer
RCA	nein	10 min bei 900°C	16012 / 2 24012 / 11 24012 / 12
RCA	ja	10 min bei 600°C	#3 / 709
RCA	ja	10 min bei 700°C	#3 / 722
RCA	ja	10 min bei 900°C	04022 / 4
maxRCA	nein	10 min bei 900°C	24012 / 10 04022 / 8
maxRCA	ja	10 min bei 700°C	24012 / 8 04022 / 7
maxRCA	ja	10 min bei 900°C	24012 / 7 24012 / 9

Tabelle 3: Aufstellung der untersuchten UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren

In Abbildung 9 ist die Kohlenstoff-Verunreinigung der Silizium-Grenzfläche für die prozessierten Substrate dargestellt. Oben sind die Scheiben mit einfacher RCA-Reinigung zusammengefasst, unten die mit maxRCA-Reinigung. Die Silizium-Wafer, die nur einer RCA-Reinigung unterzogen werden, lassen deutlich eine Kohlenstoff-Verunreinigung erkennen. Diese Kohlenstoff-Verunreinigung ist auf Langzeit-Lagerungseffekte und nicht auf

¹²RTP: **R**apid **T**hermal **P**rocessing

¹³MUM: **M**odulares **U**ltrahochvakuum **M**ehrkammersystem

eine Rekontamination mit Kohlenstoff innerhalb des Vakuums zurückzuführen. Ein solcher Effekt, der durch den Transport innerhalb des Vakuums bedingt wäre, wäre bei den maxRCA gereinigten Scheiben nach der Wasserstoff-Reinigung ebenfalls beobachtbar.

Abbildung 10 zeigt die Stickstoff-Kontaminationen an der Grenzfläche (oben: RCA-Reinigung, unten: maxRCA-Reinigung). Sie lassen sich völlig unabhängig von der Art der Reinigung nicht desorbieren. Zurückzuführen sind sie entweder auf die Restgaskonzentrationen im UHV, die bei einer Transportzeit von ca. 15 Minuten von der Kammer 5 in die Prozesskammer für eine Oberflächenbelegung von mehreren Monolagen sorgt, oder auf eine nicht vorhandene Reaktivität mit Wasserstoff-Radikalen, so dass eine Oberflächenbelegung aus der Luft vor dem Einbau in die MUM nicht reproduzierbar entfernt werden kann.

Die Sauerstoff-Verunreinigungen an der Grenzfläche sind in Abbildung 8 dargestellt. Sie bestätigen die Aussage, dass das Entfernen von Siliziumdioxid durch Ätzen mit Wasserstoffradikalen möglich ist. Die beiden Proben, die eine signifikante Sauerstoff-Konzentration an der Grenzfläche aufweisen, zeigen, dass weitere Untersuchungen der Reinigung notwendig sind, um die Reproduzierbarkeit des Prozesses sicherzustellen.

Proben #3 / 709 und 24012 / 8 zeigen an der Grenzfläche Kontaminationen von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Vor allem die Sauerstoff-Kontamination zeigt, dass der Ätz-Prozess bei diesen Proben Fehler aufweist. Eventuell ist das vorhandene Oxid dicker als erwartet und nicht vollständig entfernt oder es bleibt generell ein ultra-dünner Oxid-Film stehen, der schon bei $T = 700^{\circ}\text{C}$ entfernt werden kann, für den eine Desorptionstemperatur von $T = 600^{\circ}\text{C}$ aber nicht ausreicht (siehe Probe P3 / 709). Eine Temperatur $T = 700^{\circ}\text{C}$ stellt in diesem Fall dann die kritische Temperatur dar.

Eine andere Möglichkeit ist das Versagen der Reinigung aufgrund von Schwankungen im Wasserstoff-Fluss oder im Plasma. Welcher Parameter verantwortlich ist, lässt sich nicht bestimmen, zeigt aber die Notwendigkeit der Modifikation der Kammer. Eine nachträgliche Rekontamination mit Sauerstoff während des Transportprozesses innerhalb der Anlage ist nicht zu erwarten, da diese durch die anderen dargestellten Ergebnisse nicht bestätigt wird.

Eine Reihe von nachträglich prozessierten Proben zeigen aber eine immer größer werdende Häufung von Sauerstoff-Kontamination an der Grenzfläche. Das lässt darauf schließen, dass die Kammer einen zeitabhängigen Effekt aufweist, der als „Memory-Effekt“ bezeichnet werden kann. Es gilt, sämtliche Prozessparameter so konstant wie möglich zu halten.

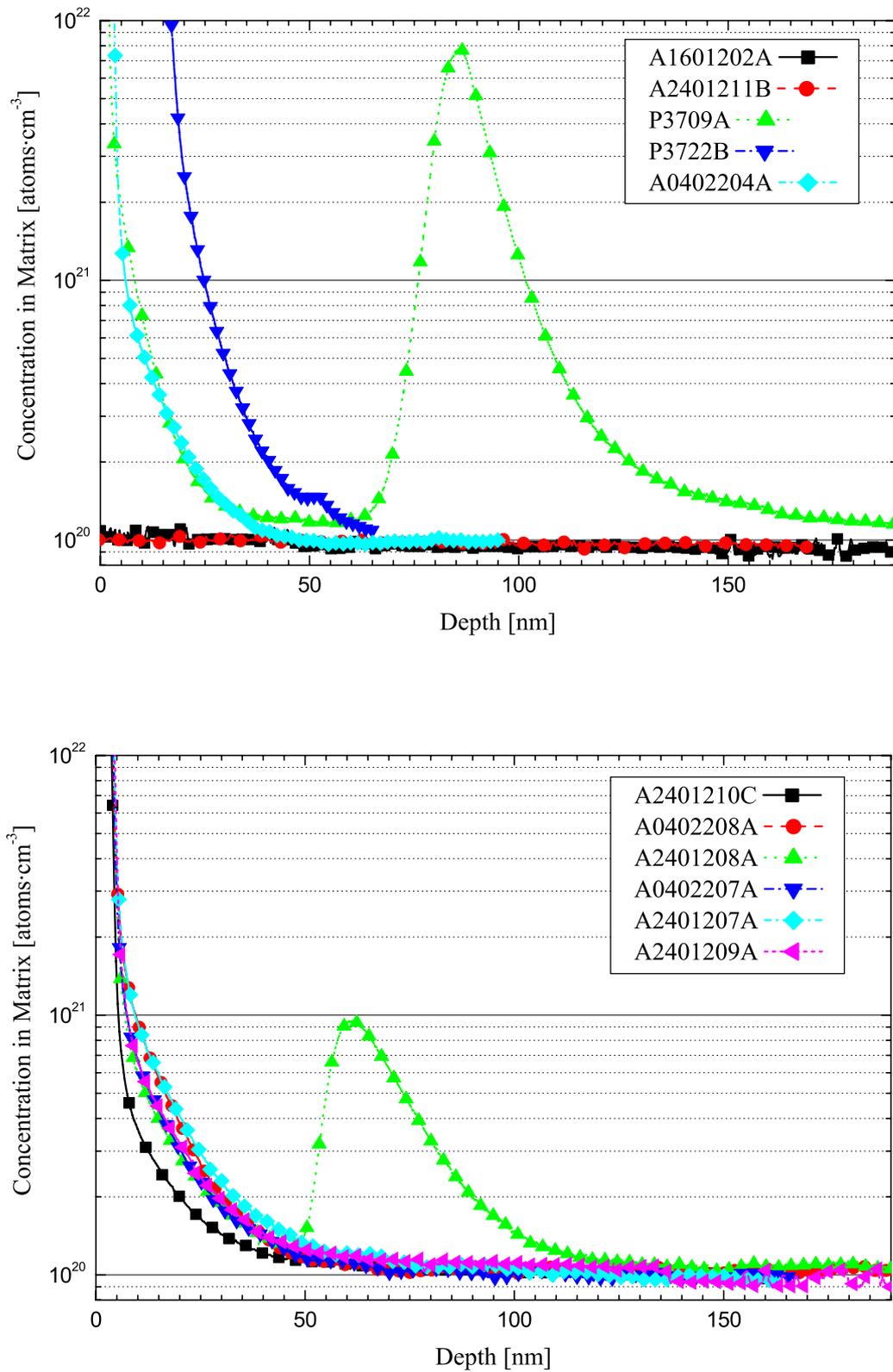


Abbildung 8: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration; oben: Reinigungsverfahren mit einfacher RCA-Reinigung, unten: Reinigungsverfahren mit maximaler RCA-Reinigung)

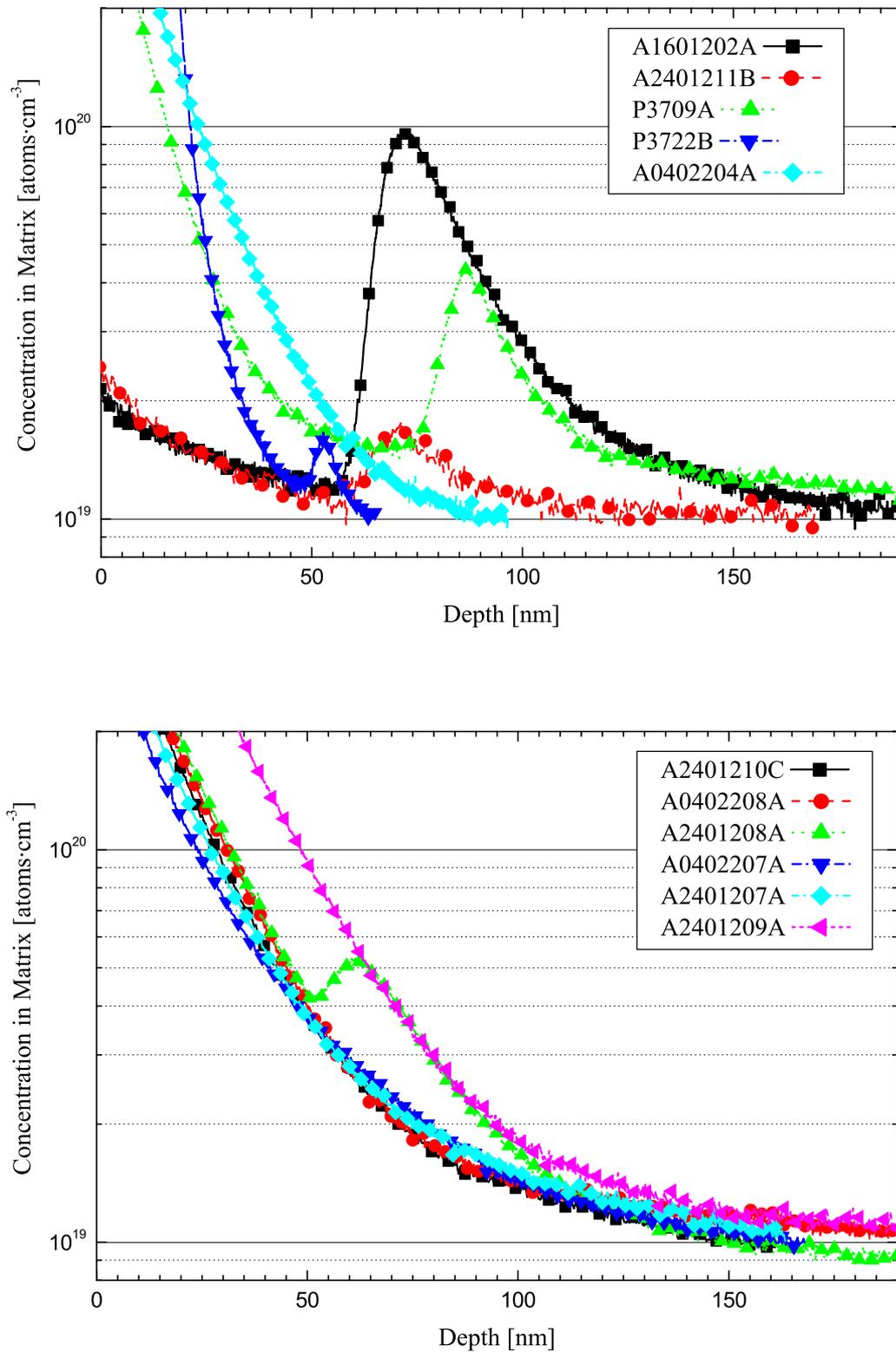


Abbildung 9: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration;
oben: Reinigungsverfahren mit einfacher RCA-Reinigung, unten: Reinigungsverfahren mit maximaler RCA-Reinigung

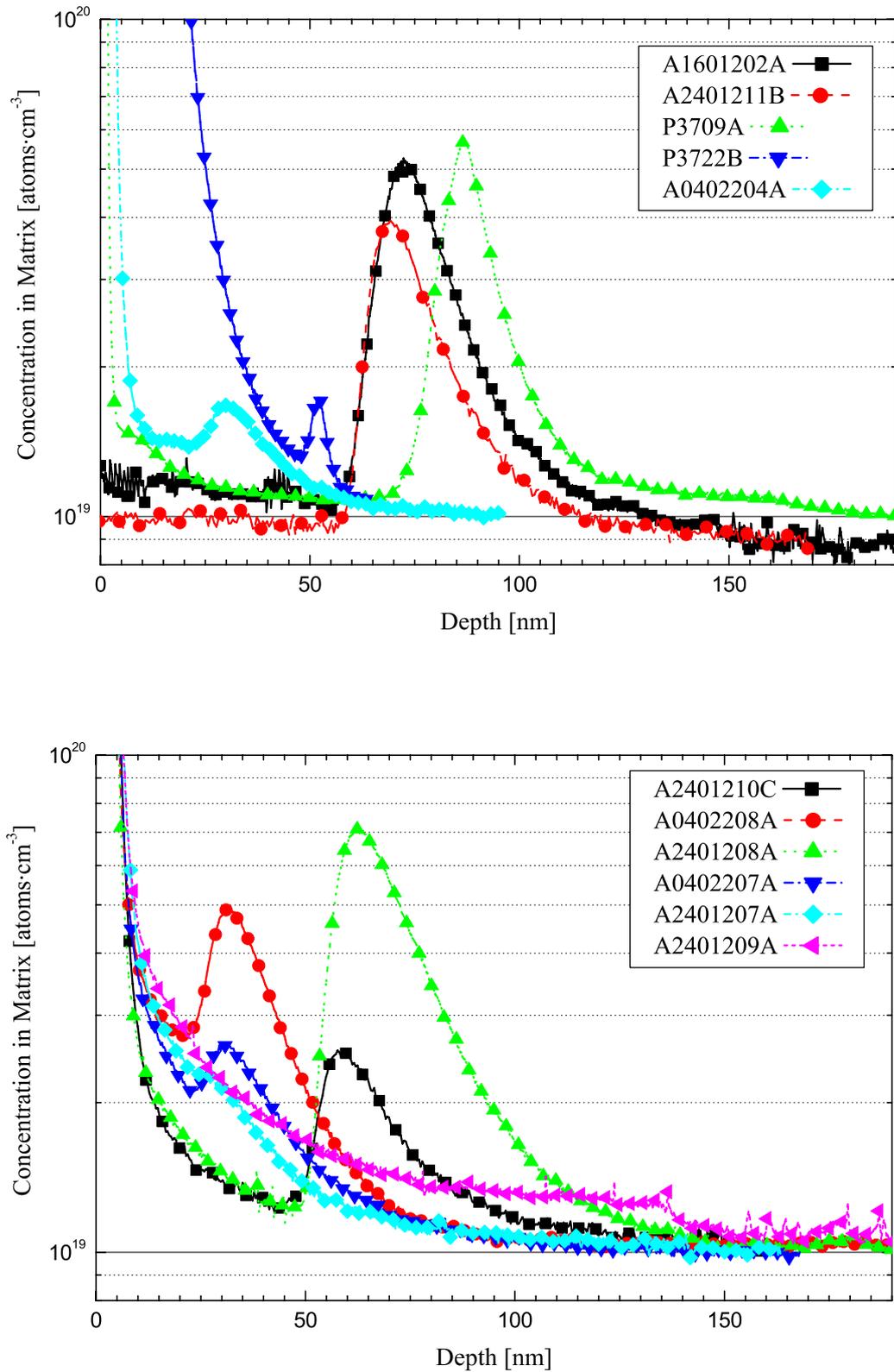


Abbildung 10: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration;
 oben: Reinigungsverfahren mit einfacher RCA-Reinigung, unten: Reinigungsverfahren mit
 maximaler RCA-Reinigung

3.2.1 Gezielte Rekontamination im UHV

Es wird die gezielte Rekontamination der Oberfläche bei dem Transport durch den Transportkanal der UHV-MBE-Anlage¹⁴ untersucht. Dafür wird eine Probe einem maxRCA-Schritt unterzogen. In der Anlage wird mit einem H₂-Plasma das durch die Reinigung bedingte chemische Oxid entfernt und in der Prozesskammer zusätzlich ein Thermodesorptionsschritt bei $T = 900^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dieser Reinigungsprozess zeigt eine Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoff-freie Grenzfläche.

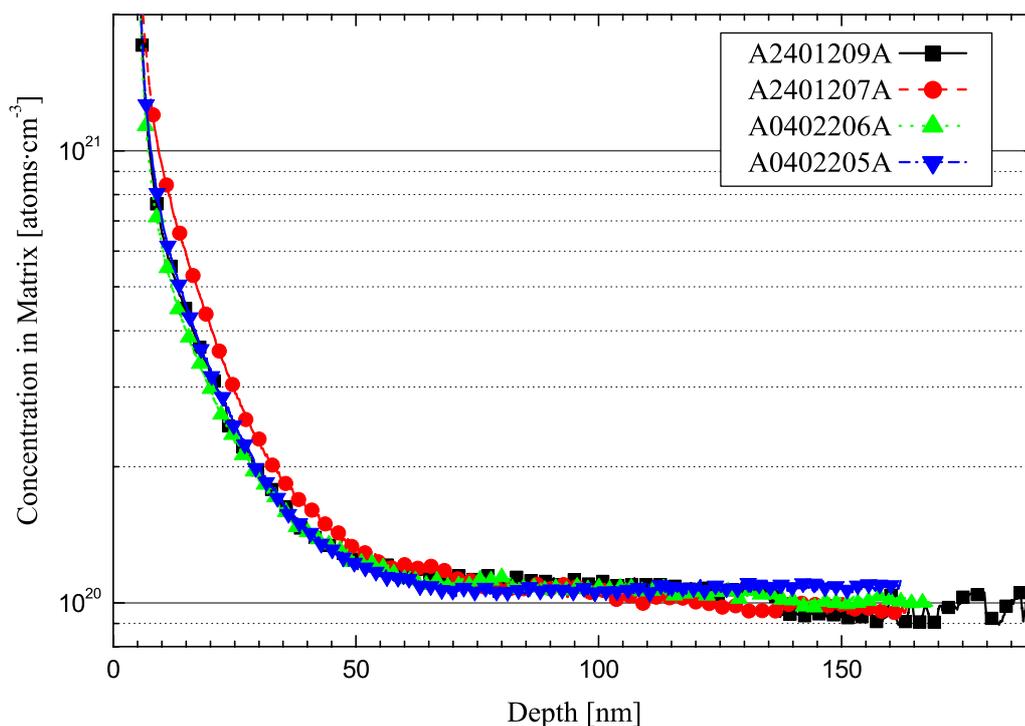


Abbildung 11: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration mit und ohne gezielte Rekontamination

Danach wird die Probe wieder in den Transportkanal gebracht, in dem ein um zwei Größenordnungen höherer Druck herrscht als in der Prozesskammer. Anschließend wird die Probe nochmals einem Thermodesorptionsschritt bei $T = 700^\circ\text{C}$ (04022/6) bzw. $T = 900^\circ\text{C}$ (04022/5) unterzogen. Verglichen werden diese Proben mit Proben, die derselben Vorreinigung ausgesetzt und ohne zusätzlichen Transport überwacht werden.

Abbildung 11 zeigt, dass durch den Transport im UHV keine nachweisbare Menge Sauerstoff auf der Oberfläche in Form von SiO_x gebunden wird. Eine sehr dünne Schicht in der Größenordnung einer Monolage kann durch einen Thermodesorptionsschritt bei $T = 700^\circ\text{C}$ (04022/6), eine etwas dickere Schicht in der Größenordnung 1 bis 2 Nanometer bei $T = 900^\circ\text{C}$ in einer Zeit von $t = 10$ min desorbiert werden.

Abbildungen 12 und 13 zeigen, dass sowohl mit einer Stickstoff- als auch mit einer Kohlenstoff-Rekontamination im UHV zu rechnen ist, wobei die Stickstoff-Rekontamination wesentlich deutlicher als die Kohlenstoff-Rekontamination ausgeprägt ist.

Daraus lässt sich schließen, dass die Wasserstoff-Passivierung nach der Wasserstoff-Reinigung, die Oberfläche ausreichend schützt, da sonst die Proben ohne zusätzlichen

¹⁴MBE: Molecular Beam Epitaxy

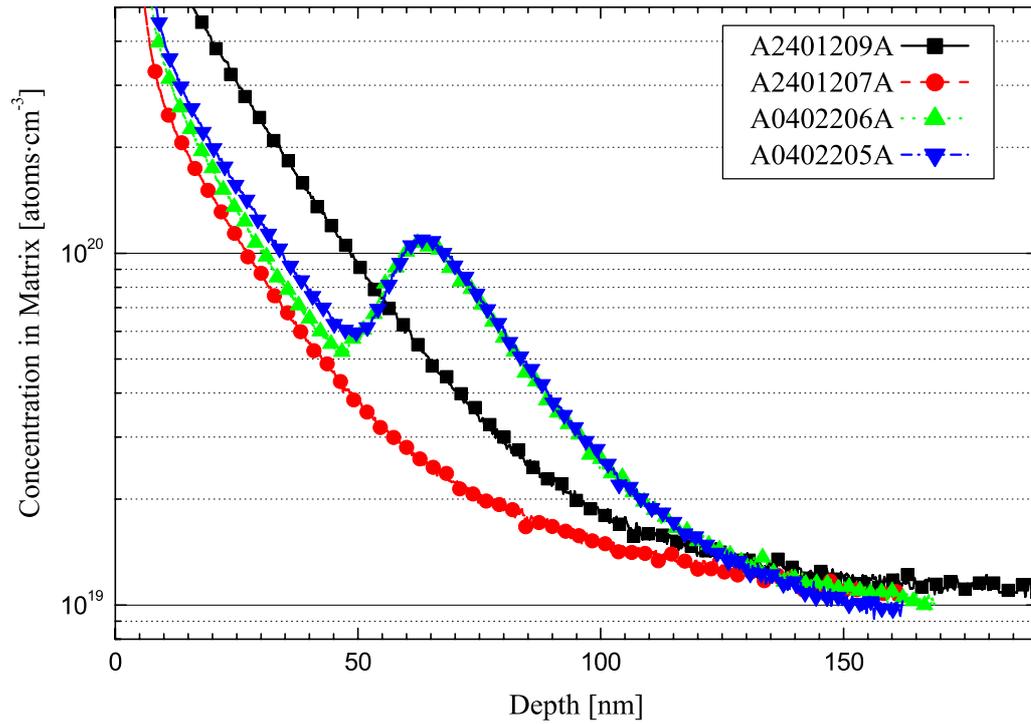


Abbildung 12: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration mit und ohne gezielte Rekontamination

Transport ebenfalls Kohlenstoff und Stickstoff aufweisen müssten. Adsorbierte Kohlenstoff- und Stickstoff-Verunreinigungen können mit der Passivierung desorbiert werden. Ist die Wasserstoff-Passivierung erst einmal durch einen Thermodesorptionsschritt entfernt, so ist die Oberfläche für feste Bindungen an Stickstoff und Kohlenstoff zugänglich, die sich auch bei hohen Temperaturen nicht aufbrechen lassen.

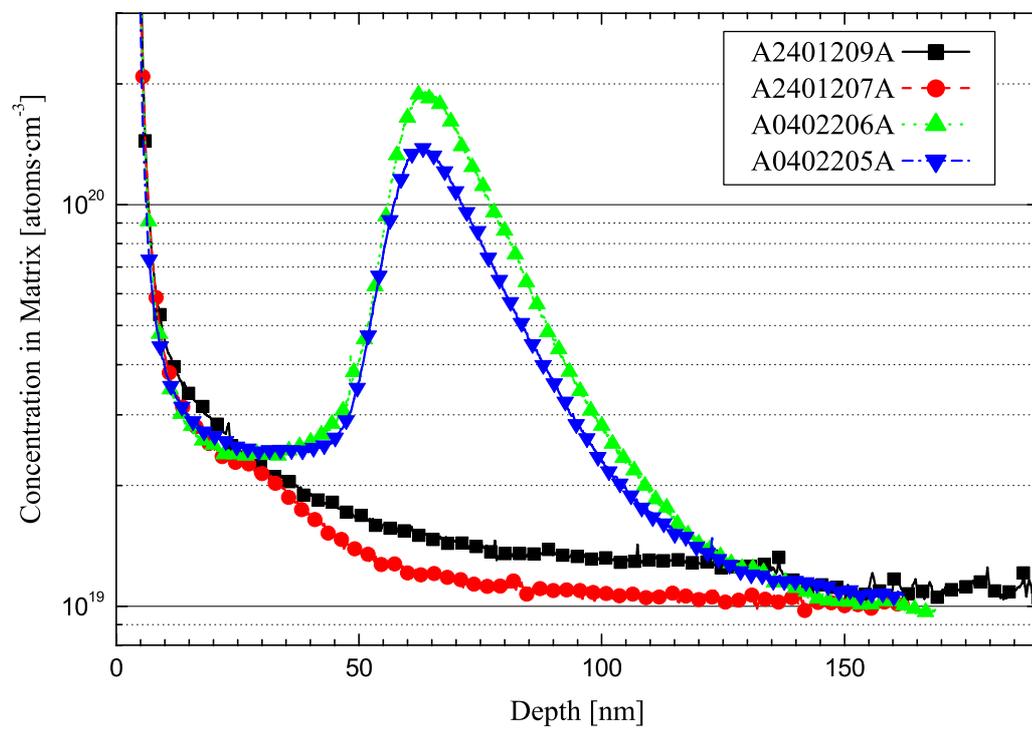


Abbildung 13: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration mit und ohne gezielte Rekombination

3.2.2 Modifizierung der H₂-Plasma-Reinigung

Die sicherzustellende Reproduzierbarkeit macht eine Modifizierung der Wasserstoff-Plasma-Reinigung notwendig. Es wird ein neues Kühlsystem für die Kammer installiert, das die Desorption von Kammerwandadsorbaten verringern soll. Dadurch wird die Rekontamination der Substrate durch Ätzprodukte aus vorangegangenen Reinigungen gemindert.

Vorreinigung	H ₂ -Plasma	thermische Desorption	Probennummer
maxRCA	ja (7,5 min)	10 min bei 700°C	14043 / 6
maxRCA	ja (15 min)	10 min bei 700°C	14043 / 5
maxRCA	ja (22,5 min)	10 min bei 700°C	29043 / 1
maxRCA	ja (30 min)	10 min bei 700°C	29043 / 2
maxRCA	ja (3x7,5 min, je 30 min Pause)	10 min bei 700°C	29043 / 3

Tabelle 4: Aufstellung der untersuchten UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren nach der Modifizierung der H₂-Plasma-Quelle

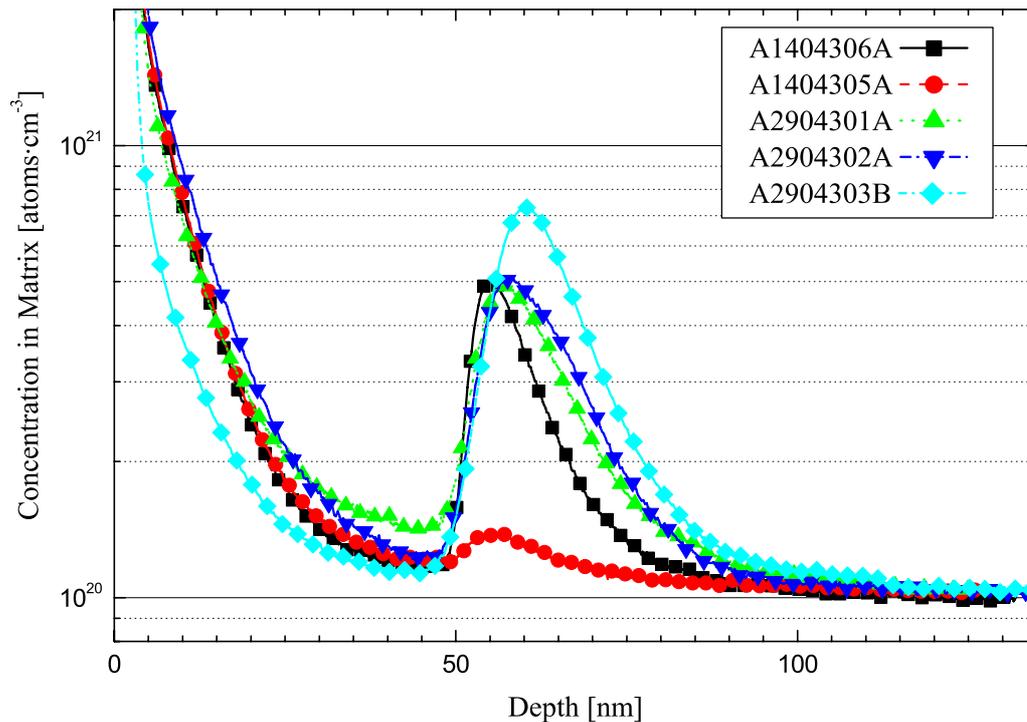


Abbildung 14: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration mit modifizierter Plasma-Reinigungskammer

Außerdem ist die Bogen Spannung des Plasmas mit $U_{Bogen} \approx 38$ V sehr hoch, es kommt zu Plasmaschäden an der Oberfläche und damit zu einer erhöhten Grenzflächenrauigkeit. Es wird eine zusätzliche Molybdänanode installiert, zu der das Plasma zündet. Die Bogen Spannung verringert sich um ca. 15 bis 20 Volt. Die Ätzrate wird geringer, so dass die Prozesszeit steigt.

Nach der Modifikation der Plasma-Reinigungskammer der MUM wird die in Tabelle 4 aufgelistete Probenserie prozessiert. Der maxRCA-Schritt vorweg stellt sicher, dass

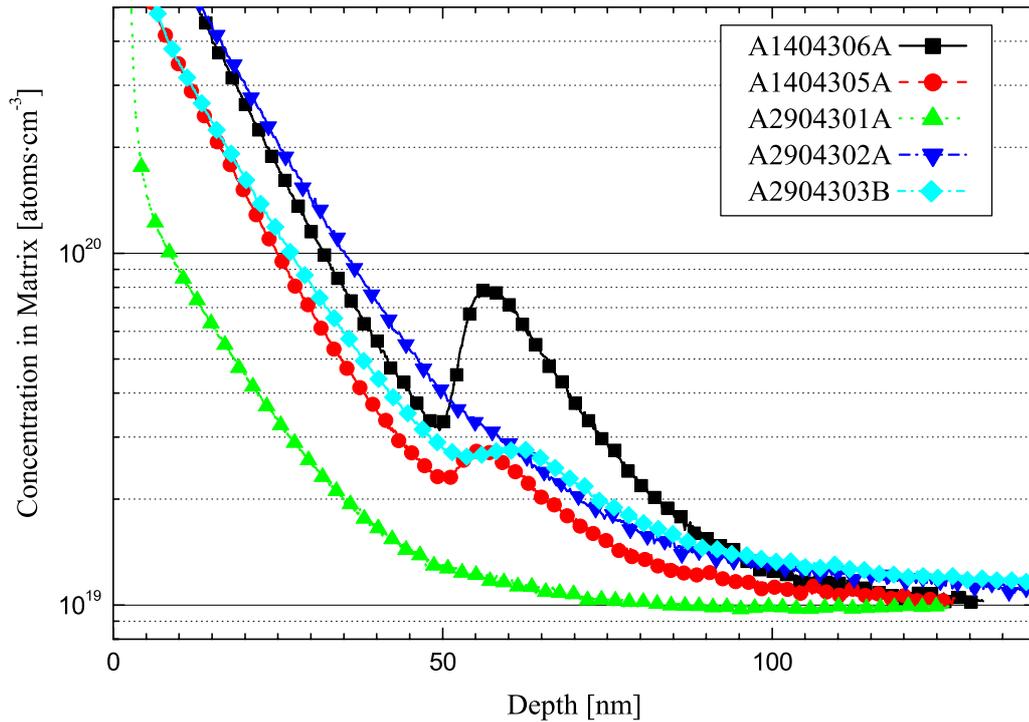


Abbildung 15: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration mit modifizierter Plasma-Reinigungskammer

Langzeit-Lagerungseffekte der Silizium-Substrate ausgeschlossen werden können. Die thermische Desorption bei $T = 700^\circ\text{C}$ stellt sicher, dass ein unzureichend geätztes Siliziumdioxid nicht entfernt wird, sondern nachweisbar bleibt.

Abbildung 14 zeigt die Sauerstoff-Kontamination an der Grenzfläche. Es ist deutlich erkennbar, dass der Sauerstoff nicht vollständig entfernt wird beziehungsweise, dass es zu einer Rekontamination innerhalb der Plasma-Prozess-Kammer kommt. Eine transportbedingte Rekontamination ist wegen früherer Experimente auszuschließen.

Abbildungen 15 und 16 zeigen die Stickstoff- und die Kohlenstoff-Verunreinigungen. Hier ist gegenüber der ursprünglichen Konfiguration der Plasma-Kammer keine signifikante Verbesserung der Grenzfläche beobachtbar.

Zur Klärung der Herkunft der Sauerstoff-Kontamination werden zwei Proben prozessiert, die über eine definitiv Sauerstoff-freie Oberfläche verfügen. Nach einer maximalen RCA-Reinigung wird das chemische Oxid mit einer thermischen Desorption bei $T = 900^\circ\text{C}$ entfernt. Danach werden die Proben mit einem reinen Argon-Plasma (26053 / 3) beziehungsweise mit einem regulären Argon-Wasserstoff-Plasma (26053 / 4) behandelt. Anschließend werden sie bei $T = 700^\circ\text{C}$ thermisch desorbiert und bei derselben Temperatur mit Silizium überwachsen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass es zu keiner Sauerstoff-Kontamination an der Grenzfläche kommt. Das bedeutet, dass die beobachtete Sauerstoff-Kontamination bei den nur mit Wasserstoff-Plasma gereinigten Wafern aus dem zu entfernenden Oxid stammen muss. Es bleibt ein dünnes Oxid an der Grenzfläche stehen, das bei $T = 700^\circ\text{C}$ in $t = 10$ min nicht desorbiert werden kann.

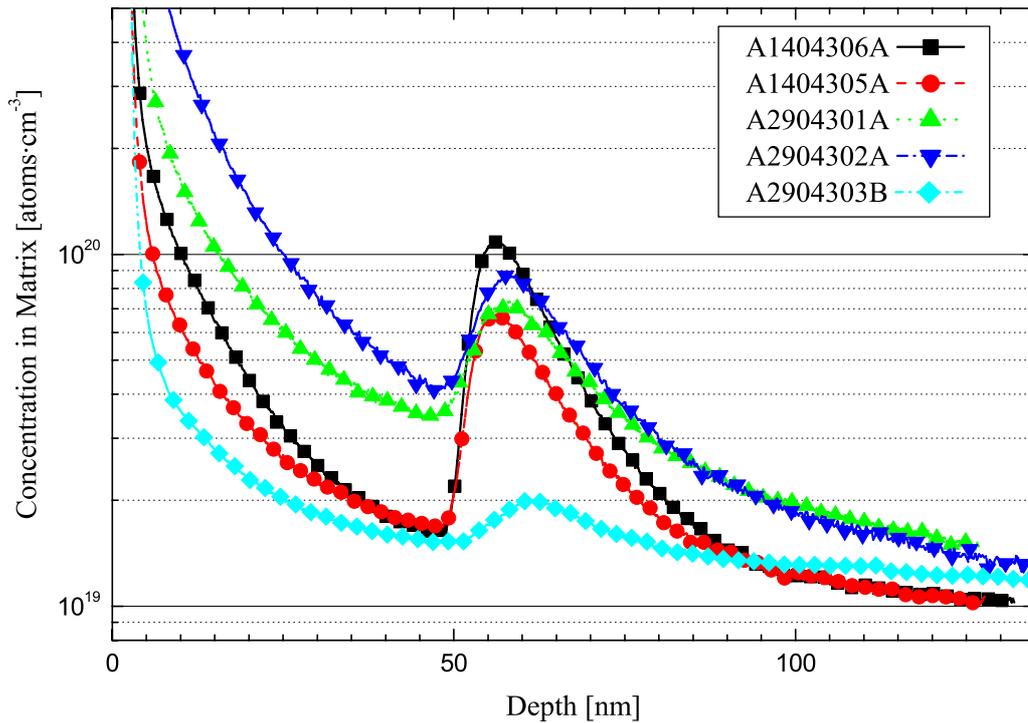


Abbildung 16: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration mit modifizierter Plasma-Reinigungskammer

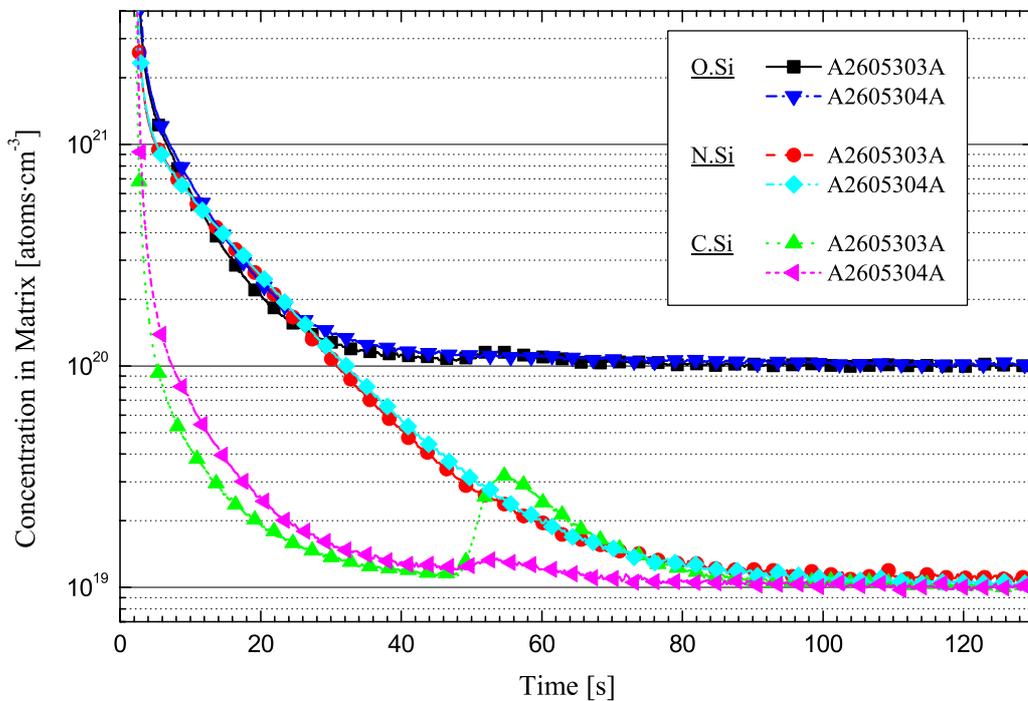


Abbildung 17: SIMS-Spektren der Grenzflächen-Verunreinigungen (Sauerstoff- (O.Si), Kohlenstoff- (C.Si) und Stickstoff- (N.Si)) mit modifizierter Plasma-Reinigungskammer, Nachweis der Sauerstoff-Rekontamination

3.3 Reinigung in einem CVD-Clustertool

Die zweite Anlage zur Abscheidung ist ein CVD-Clustertool der Firma Applied Materials. Es handelt sich dabei um eine handelsübliche Anlage, wie sie aktuell für Abscheideprozesse in der Silizium-Nanotechnologie verwendet wird. Das bedeutet, dass die erzielten Ergebnisse direkt in einen Industrieprozess integriert werden können. Die Druckangaben werden für diese Anlage im Folgenden in Torr angegeben, da eine Umrechnung in SI¹⁵-Einheiten eine Integration der Ergebnisse unnötig erschwert.

Vorreinigung		poly-Kammer							Probennummer
		UHV-Reinigung				Si-CVD			
nasschemisch	HF last	H ₂ -preBake		H ₂ -Bake		t [s]	T [°C]	q _{SiH₄} [slm]	
		t [min]	T [°C]	t [min]	T [°C]				
RCA	nein	ohne		10	900	130	775	0,1	18033 / 4
RCA	nein	ohne		10	900	130	775	0,1	18033 / 9
RCA	nein	ohne		10	900	260	775	0,2	18033 / 7
RCA	nein	30	500	10	900	130	775	0,1	18033 / 3
RCA	nein	30	550	10	900	130	775	0,1	18033 / 11
RCA	nein	ohne		10	1000	130	775	0,1	18033 / 5
RCA	nein	30	500	10	1000	130	775	0,1	18033 / 6
RCA	ja	30	500	10	900	130	775	0,1	18033 / 1
RCA	ja	30	550	10	900	130	775	0,1	18033 / 2
RCA	nein	ohne		10	850	130	850	0,1	01043 / 8
RCA	nein	ohne		10	900	130	900	0,1	01043 / 9
RCA	nein	ohne		10	1000	130	1000	0,1	01043 / 10

		RTP-Kammer				Poly-Kammer			
RCA	nein	30	550	10	900	130	775	0,1	18033 / 10

Tabelle 5: Aufstellung der untersuchten UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren im CVD-Clustertool

Es wird ein Reinigungsverfahren für diese Anlage entwickelt. Dabei wird der Einfluss der Präparations- und Wachstumsparameter untersucht. Besonderes Augenmerk wird auf die Verunreinigung an der Grenzfläche und in der aufgewachsenen Schicht gelegt. Die Herkunft der Verunreinigung und die Möglichkeiten zur Unterdrückung werden aufgezeigt.

Das CVD-Clustertool besteht aus drei Kammern. Für die Reinigung sind zwei Kammern entscheidend. In der Poly-Kammer wird dotiertes Poly-Silizium abgeschieden, in der RTP-Kammer werden Prozesse durchgeführt, die eine hohe Temperatur bei sehr kurzen Prozesszeiten erfordern.

Zur Feststellung des Zustandes der Anlage und zur Evaluierung der möglichen Reinigungsmethoden innerhalb der Kammer werden die in Tabelle 5 zusammengefassten Proben prozessiert. Nach einer RCA-Reinigung kann ein „HF last“-Schritt durchgeführt werden. Innerhalb der Kammer wird teilweise versucht, mit einem sogenannten „H₂ pre-Bake“ bei niedrigen Temperaturen Adsorbate auf dem Passivierungsoxid, das nach einem

¹⁵SI: Systeme International, 1 bar = 1000 mbar = 760 Torr

RCA-Schritt entsteht, in leicht flüchtige Verbindungen umzuwandeln. Der gleiche „pre-Bake“ wird auch auf einer Wasserstoff-passivierten Oberfläche, wie sie nach einem „HF last“-Schritt entsteht, eingesetzt. Nach dem „preBake“ wird das chemische Oxid mit einem Thermodesorptionsschritt entfernt. Anschließend wird eine Deckschicht mit Silizium-CVD gewachsen, so dass eine Analyse mit Sekundärionenmassenspektrometrie möglich ist.

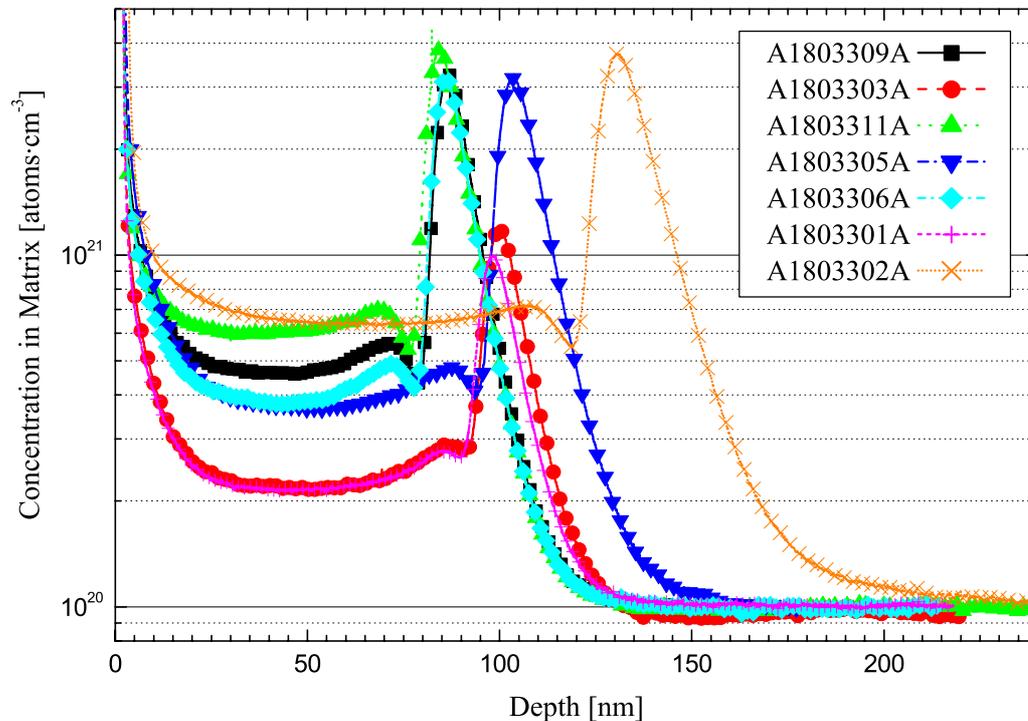


Abbildung 18: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit Silizium-CVD bei 775°C

Der Prozess in der Poly-Kammer findet bei einem Prozessdruck von $p = 10$ Torr, ($p \approx 13$ mbar) statt. Die einzige Ausnahme ist Probe 18033 / 4, hier wird der Druck bei $p = 3 - 4$ Torr stabil gehalten. Der Wasserstofffluss ist während der Prozesse konstant bei $q = 4$ slm, die Beimischung von Silan (SiH_4) für den Silizium-Wachstumsprozess hat keinen Einfluss auf den Totaldruck und den Totalfluss. Der für Reinigungs- und Wachstumsprozess verwendete Wasserstoff hat eine Reinheit von 99,999%, das Restgas setzt sich hauptsächlich aus 3 ppm O_2 und 5 ppm H_2O zusammen. Das bedeutet bei einem Prozessdruck von $p = 10$ Torr einen Partialdruck von $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ Torr $\approx 4 \cdot 10^{-5}$ mbar und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot 10^{-5}$ Torr $\approx 6,6 \cdot 10^{-5}$ mbar [GS84], [SG82].

Die Sauerstoff-Kontamination ist in den Abbildungen 18 und 19 dargestellt. Die Untersuchungen, die mit einer Silizium-Wachstumstemperatur von $T = 775^\circ\text{C}$ durchgeführt werden, zeigen eine hohe Verunreinigung an der Grenzfläche. Dabei ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben mit einem „HF last“-Schritt und denen ohne zu erkennen.

Ein „HF last“-Schritt hinterlässt eine Oxid-freie, Wasserstoff-terminierte Oberfläche. Die Grenzflächenverunreinigung zwischen den Proben mit und ohne diesen nasschemischen Reinigungsschritt unterscheidet sich aber nicht. Es ist also davon auszugehen, dass sich die beobachtete Oberflächenbelegung erst nachträglich bildet.

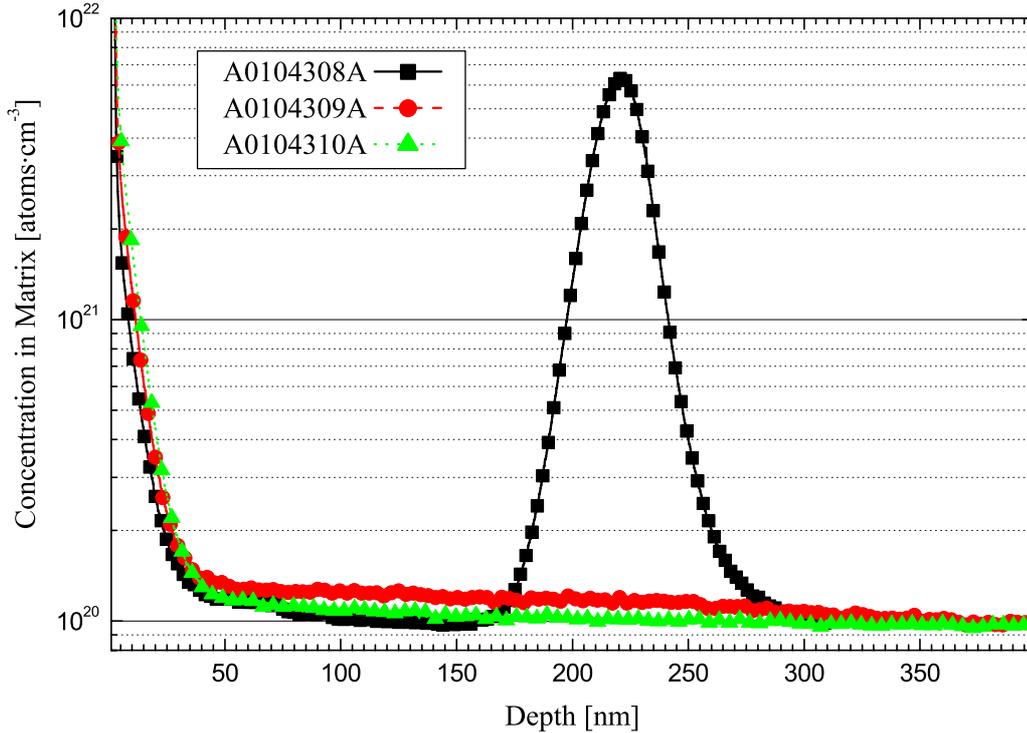
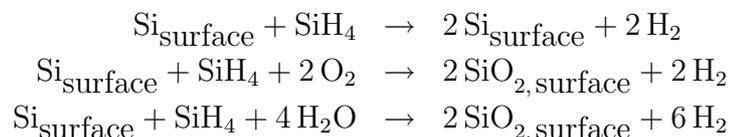


Abbildung 19: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit Silizium-CVD bei variablen Temperaturen

Vergleicht man die Proben 01043 / 9 und 01043 / 10 mit 18033 / 9 und 18033 / 5, bei denen die Temperatur für das Wachstum erniedrigt wird, so wird deutlich, dass allein diese Verringerung der Temperatur für die Belegung der Oberfläche mit Sauerstoff verantwortlich ist, da bei allen 4 Proben eine thermische Desorption bei $T = 900^\circ\text{C}$ beziehungsweise $T = 1000^\circ\text{C}$ durchgeführt wird. Probe 01043 / 8 zeigt, dass eine Temperatur von $T = 850^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min nicht ausreicht, um das chemische Oxid von der Oberfläche zu entfernen.

Das bedeutet, dass bei den Proben, bei denen das chemische Oxid nach der Reinigung nicht nasschemisch entfernt wird, dieses Oxid thermisch desorbiert werden kann, wenn das thermische Budget für eine ausreichende Silizium-Diffusion sorgt. Nach der thermischen Desorption ist der Ausgangszustand der Oberfläche von Proben mit und ohne „HF last“ identisch. Der Abkühlvorgang auf $T = 775^\circ\text{C}$ sorgt für eine Rekontamination der Oberfläche mit Sauerstoff.

Innerhalb der Silizium-CVD-Schicht ist bei den Proben mit einer Wachstumstemperatur von $T = 775^\circ\text{C}$ eine Sauerstoff-Konzentration oberhalb der Bulkkonzentration zu erkennen, das lässt darauf schließen, dass während des Wachstumsprozesses Sauerstoff eingebaut wird. Die Konzentration ist jedoch geringer als die an der Grenzfläche. Es gibt beim Wachstum eine Konkurrenzreaktion zwischen reinem Siliziumwachstum und dem Wachstum eines CVD-Oxides.



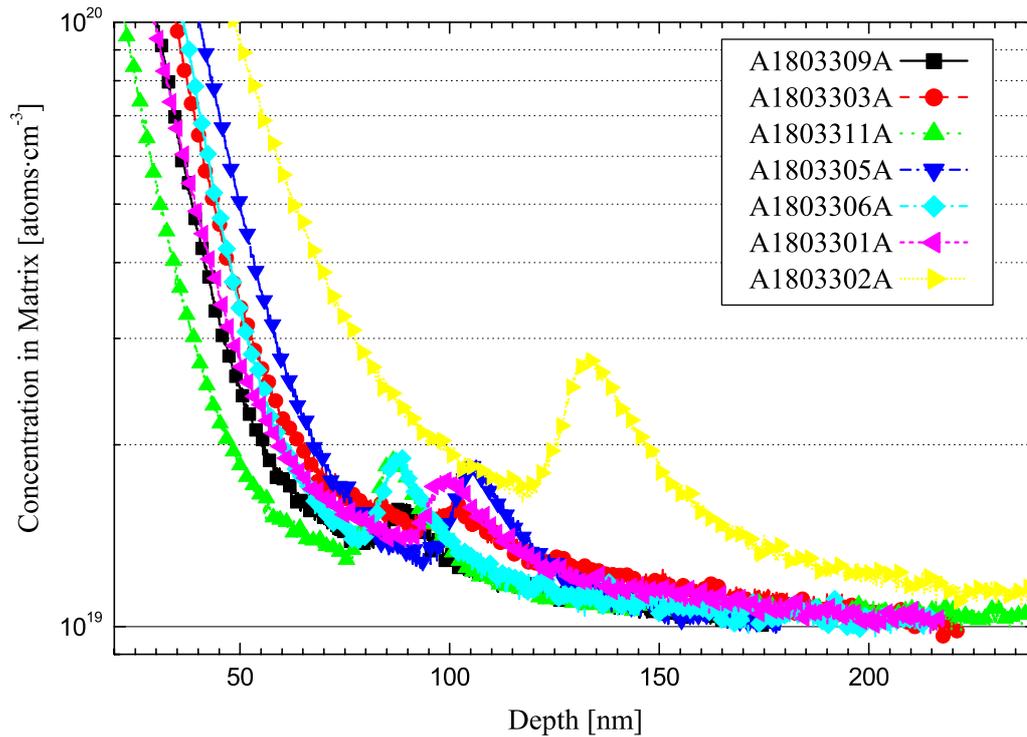


Abbildung 20: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit Silizium-CVD bei 775°C

Wird die Wachstumstemperatur auf $T = 850^\circ\text{C}$ erhöht, verschwindet der Sauerstoffanteil in der Siliziumschicht. Das aus dem Silan stammende Silizium verdrängt beim Wachstum den Sauerstoff bei dieser Temperatur. Die Sauerstoffbelegung an der Grenzfläche bleibt davon unverändert. Das lässt darauf schließen, dass das hier eingesetzte thermische Budget für eine vollständige Desorption des chemischen Oxids nicht ausreicht. Erst bei Temperaturen von $T = 900^\circ\text{C}$ und $T = 1000^\circ\text{C}$ ohne nachträgliches Abkühlen verschwindet die Sauerstoffbelegung an der Grenzfläche und in der Schicht.

Literaturdaten aus [AS92a] und [AS92b] zeigen, dass die Desorptions- und die Oxidationsreaktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängen. Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken kann die Wachstumstemperatur erniedrigt werden, beziehungsweise erfordern höhere Sauerstoffpartialdrücke eine höhere Prozesstemperatur. Das erklärt auch, dass ein vorangestellter „preBake“ keine Verbesserung der Grenzflächenkontamination bewirkt. Wird der Restgasanteil durch vorgeschaltete „Purifier“ hochgereinigt, könnte ein „preBake“ unter Umständen zu der gewünschten Entfernung von Oberflächenkontaminationen bei niedrigen Temperaturen führen.

Die Kohlenstoff- (Abbildungen 20 und 21) und Stickstoffverunreinigungen (Abbildungen 22 und 23) sind so gering, dass sie vernachlässigt werden können.

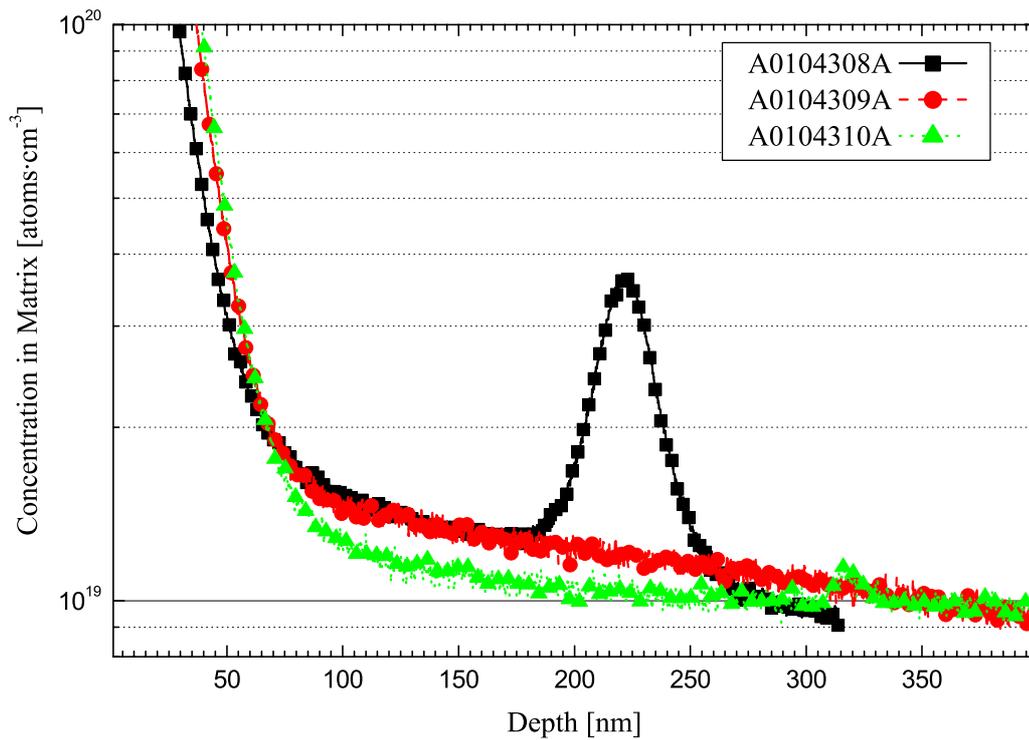


Abbildung 21: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit Silizium-CVD bei variablen Temperaturen

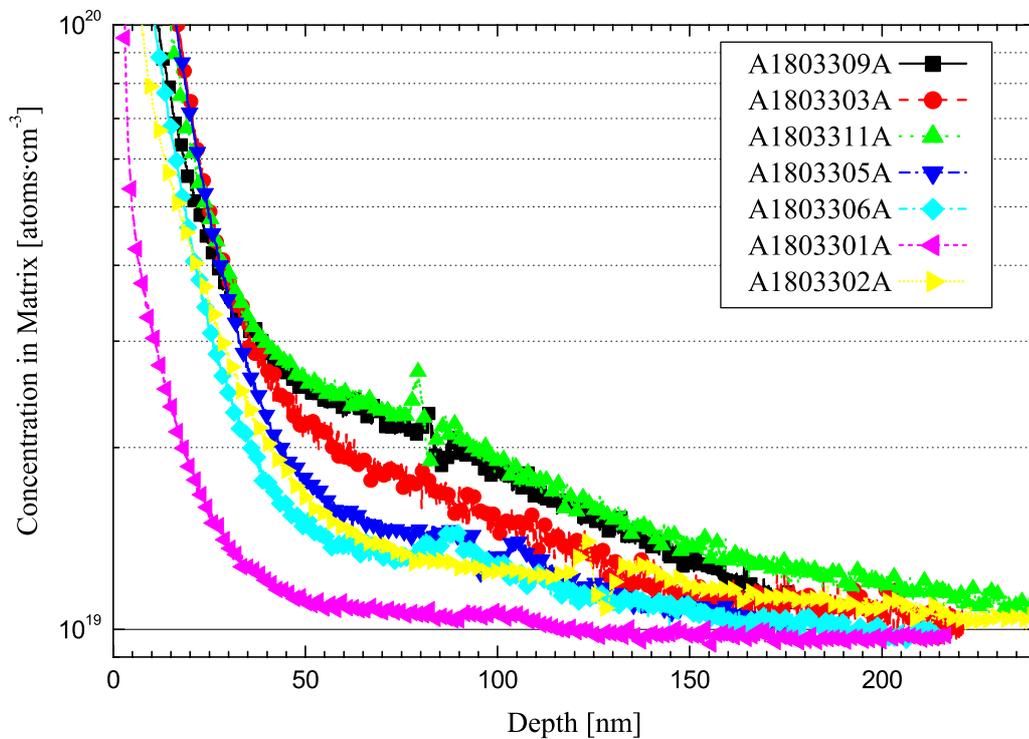


Abbildung 22: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit Si-CVD bei 775°C

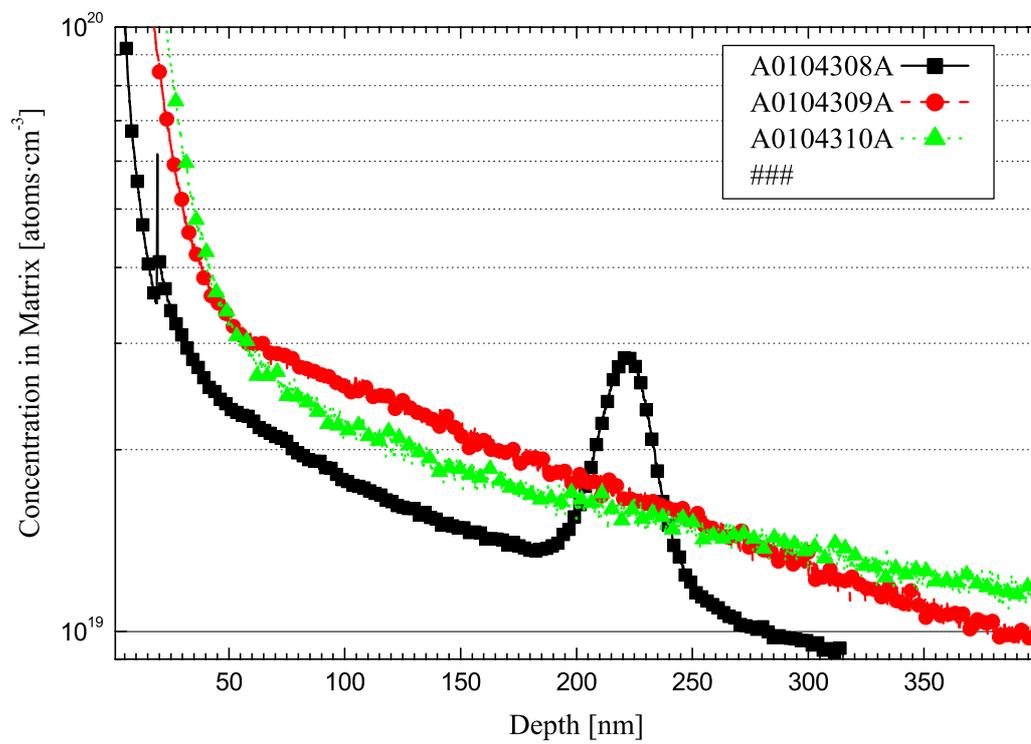


Abbildung 23: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit Si-CVD bei variablen Temperaturen

3.3.1 Wachstumsratenabhängigkeit der Sauerstoff-Konzentration

Das Wachstum von Siliziumoxid (SiO_x , x hängt von der Temperatur und dem Sauerstoff-Partialdruck ab, $0 \leq x \leq 2$) und reinem Silizium findet durch konkurrierende Prozesse statt [AS92b]. Je höher die Temperatur ist, bei der der Prozess stattfindet, desto höher ist die Wachstumsrate von Silizium. Durch diese erhöhte Wachstumsrate kann der Einbau von Sauerstoff in die Schicht unterdrückt werden [SHS90] (weiterführend [SAG93]).

Probennummer	Temperatur		SiH ₄ -Fluss [slm]	Wachstumsrate [nm·min ⁻²]
	Bake [°C]	Wachstum [°C]		
18033 / 9	900	775	0,1	39
18033 / 7	900	775	0,2	83
01043 / 8	850	850	0,1	83
01043 / 9	900	900	0,1	112
01043 / 10	1000	1000	0,1	125

Tabelle 6: Siliziumwachstumsraten für verschiedene Temperaturen und SiH₄-Flüsse im CVD-Clustertool

In Tabelle 6 sind die prozessierten Proben, die unterschiedliche Wachstumsraten zeigen, noch einmal gesondert aufgeführt. Zusätzlich ist die jeweilige Wachstumsrate angegeben. Der Einbau von Sauerstoff in die Silizium-Schicht hängt von der Wachstumsrate und dem Sauerstoff-Partialdruck in der Kammer ab. Die Wachstumsrate hängt ihrerseits von der Temperatur und dem SiH₄-Fluss ab. Der Prozessdruck beträgt jeweils $p = 10$ Torr, der Sauerstoff-Partialdruck etwa 8 ppm (eine Zusammensetzung aus dem O₂- und dem H₂O-Partialdruck).

Abbildung 24 zeigt die Sauerstoff-Konzentration für verschiedene Wachstumsraten und Wachstumstemperaturen. Es ist deutlich erkennbar, dass mit zunehmender Wachstumsrate der Einbau von Sauerstoff unterdrückt wird. Es ist außerdem erkennbar, dass auch mit zunehmender Temperatur die Sauerstoff-Konzentration bei gleicher Wachstumsrate abnimmt. Probe 18033 / 7 zeigt in der Silizium-CVD-Schicht eine über dem Untergrund liegende Sauerstoff-Konzentration, Probe 01043 / 8 zeigt dies nicht. Der scheinbar leicht über dem Untergrund liegende Sauerstoff-Verlauf bei Probe 01043 / 9 hat eine durch die Messung bedingte Ursache.

Wird während eines Wachstumsprozesses gleichzeitig Sauerstoff angeboten, kommt es zu einer Konkurrenzreaktion zwischen Sauerstoff und Silan an der Oberfläche. Der Sauerstoff-Einbau wird unterdrückt, wenn sich eine Monolage Silizium schneller bildet als eine Monolage Sauerstoff. Die Zeit, die für die Bildung einer Monolage Sauerstoff auf der Oberfläche benötigt wird, heißt Inkubationszeit [AS92b]. Diese Zeit ist bei den hier vorgegebenen Bedingungen etwa $t_{\text{Inkubation}} = 0,3$ s. Das heißt, die Wachstumsrate muss größer als $r = 60$ nm·min⁻¹ sein.

Die Temperaturabhängigkeit der Kontamination der Grenzfläche mit Stickstoff und Kohlenstoff ist auf die Reaktionsfähigkeit des angebotenen Wasserstoffs beziehungsweise auf eine erhöhte Reaktionskinetik zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff oder Stickstoff zurückzuführen. Alle Proben mit einem Bake-Schritt bei $T = 900^\circ\text{C}$ zeigen einen reduzierten Stickstoff- und Kohlenstoff-Hintergrund. Lediglich Probe 01043 / 8 zeigt eine

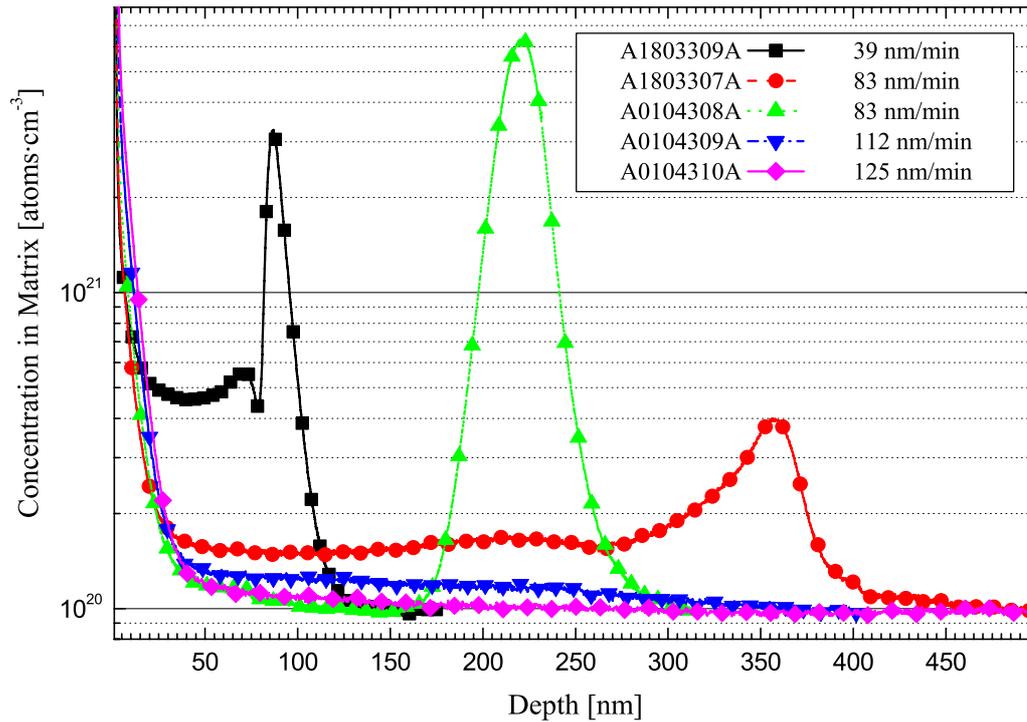


Abbildung 24: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration, Abhängigkeit von der Wachstumsrate

signifikant erhöhte Konzentration.

3.3.2 Gezielte Rekontamination im CVD-Clustertool

Bei der Prozessierung innerhalb des CVD-Clustertools kann es außer zum Transport aus und in die „Load Locks“¹⁶ zu einem Transport zwischen zwei Prozesskammern kommen. Während dieses Transports werden auf der Oberfläche Atome aus der umgebenden Atmosphäre adsorbiert und eventuell chemisch gebunden.

Abbildung 27 zeigt die Verunreinigung, die durch einen solchen Transport verursacht wird. Die Sauerstoff-Kontamination wird wieder durch die Erniedrigung der Temperatur bei zu hohem Sauerstoff-Partialdruck verursacht. Für den Transport muss die Probe fast bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Zusätzlich ist eine erhöhte Kohlenstoff- und Stickstoff-Verunreinigung zu beobachten, die auf einen höheren Restgasdruck im Transportbereich zurückzuführen ist.

Ein Transport ist also zu vermeiden. Alternativ kann versucht werden, in der jeweiligen Kammer den Prozess mit der Erzeugung einer Passivierung zu beenden, die dann in der nächsten Kammer entfernt werden muss. Für die Erzeugung und Entfernung Passivierungen müssen spezielle Prozesse entwickelt werden.

¹⁶Load Lock: Speicherkassetten für die Silizium-Wafer

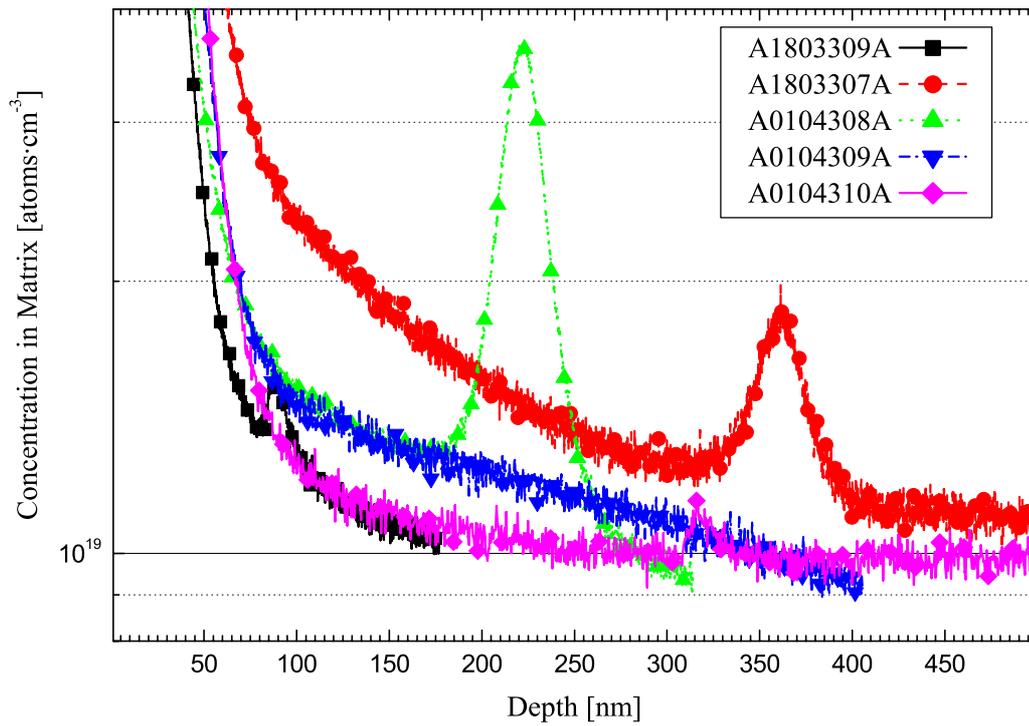


Abbildung 25: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration, Abhängigkeit von der Wachstumsrate

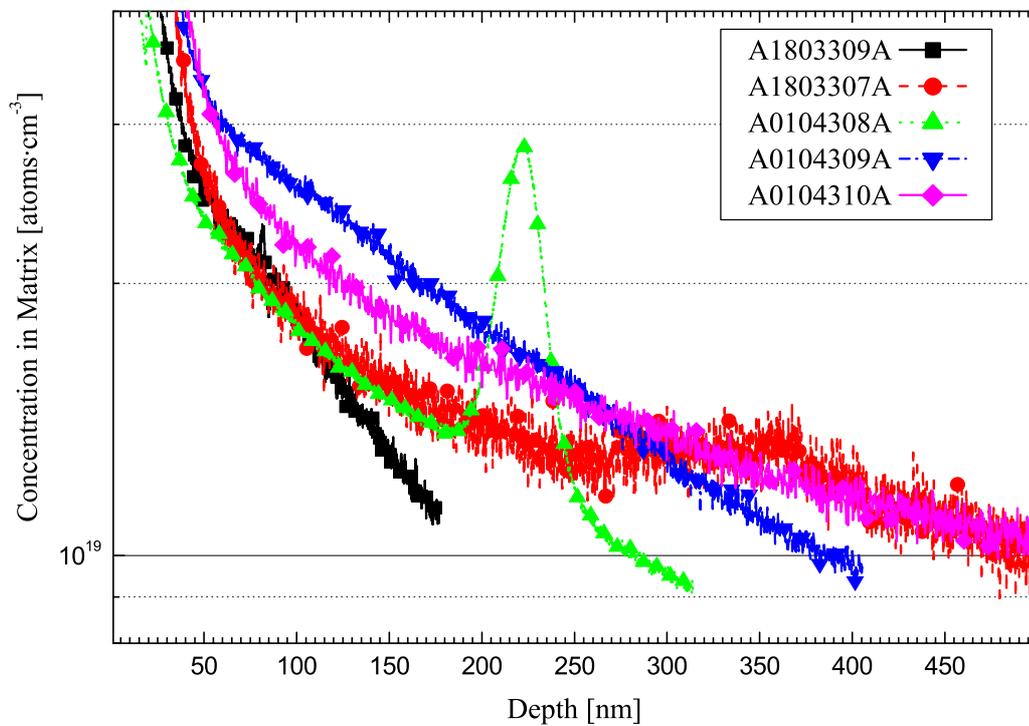


Abbildung 26: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration, Abhängigkeit von der Wachstumsrate

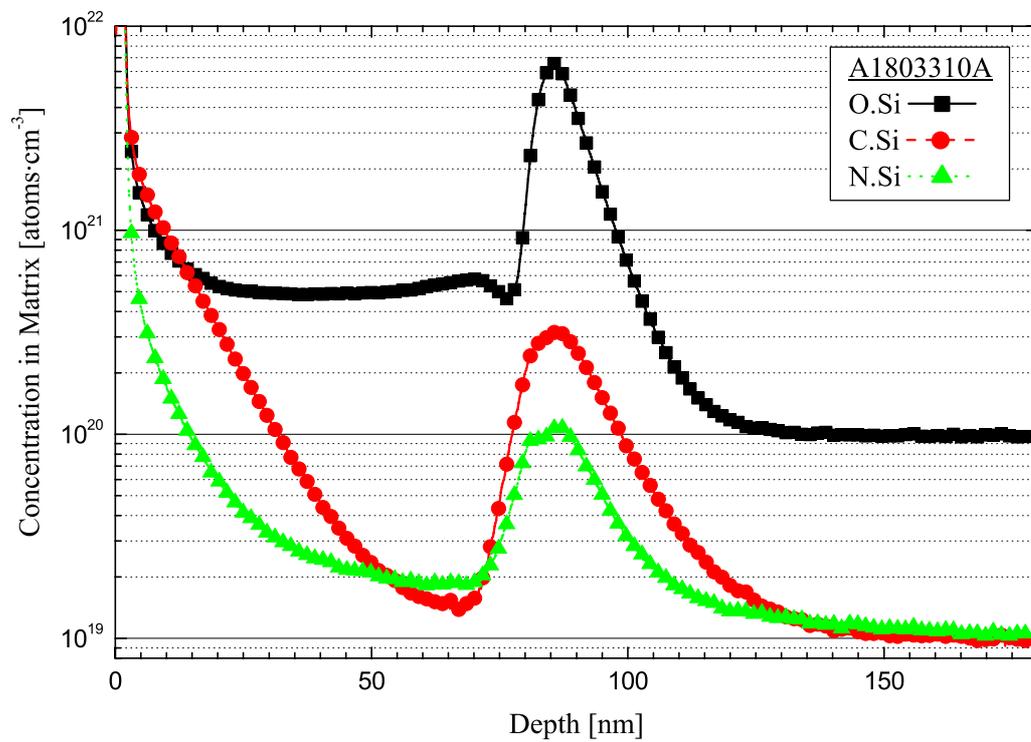


Abbildung 27: SIMS-Spektren der Sauerstoff- (O.Si), Kohlenstoff- (C.Si) und Stickstoff (N.Si)-Konzentration nach Transport im CVD-Clustertool mit Silizium-CVD bei 775°C

3.3.3 Modifizierung des H₂-Bakes

Die vorangehenden Ergebnisse machen eine Modifizierung des Prozesses notwendig, da die verwendeten thermischen Budgets für eine Eingliederung in einen Industrieprozess zu hoch sind. Es bietet sich an, zuerst einmal den Sauerstoff-Partialdruck zu erniedrigen. Eine geringere Sauerstoff-Konzentration führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Silizium-Wachstum und Siliziumdioxid-Wachstum zu Gunsten des reinen Siliziums.

Vorreinigung	poly-Kammer					Probennummer
	H ₂ -Bake		Si-CVD			
	t [min]	T [°C]	t [s]	T [°C]	q _{SiH₄} [slm]	
RCA	10	700	1200	700	0,1	01043 / 3
RCA	10	775	120	775	0,1	01043 / 7
RCA	20	775	120	775	0,1	19053 / 13
RCA	10	850	120	850	0,1	19053 / 11
RCA	10	850	120	850	0,1	19053 / 12*
RCA	20	850	120	850	0,1	19053 / 14
RCA	10	900	120	775	0,1	19053 / 15
RCA	10	900	120	900	0,1	01043 / 6

Tabelle 7: Aufstellung der untersuchten UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren im CVD-Cluster-Tool nach dem Einbau der „Purifier“.

Durch spezielle „Purifier“ wird der Wasserstoff und das Silan hochgereinigt. Dadurch wird die Sauerstoff- und H₂O-Verunreinigung um den Faktor 1000 erniedrigt, es sind also 3 ppb Sauerstoff und 5 ppb H₂O im Wasserstoff vorhanden. Bei einem Prozessdruck von $p = 10$ Torr wird ein O₂-Partialdruck von $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-8}$ Torr und H₂O-Partialdruck von $p_{H_2O} = 5 \cdot 10^{-8}$ Torr erreicht.

In Tabelle 7 sind die mit diesen hochgereinigten Gasen prozessierten Proben aufgelistet. Die mit (*) gekennzeichnete Probe wird bei einem Prozessdruck von $p = 600$ Torr prozessiert, alle anderen bei einem Druck von $p = 10$ Torr.

Die bei niedrigen Temperaturen prozessierten Proben zeigen einen erhöhten Einbau von Kohlenstoff und Stickstoff (Abbildungen 29 und 30). Auch hier unterstützt eine höhere Temperatur die Desorption von Kohlenstoff und Stickstoff. Diese Grenzflächenverunreinigungen können unter Umständen durch einen vorgeschalteten „preBake“ entfernt werden. Genauere Untersuchungen sind hierfür notwendig.

Alle Proben zeigen beim Wachstum keinen Einbau von Sauerstoff (Abbildung 28). Durch die signifikante Erniedrigung des Sauerstoff-Partialdruckes findet kein beobachtbares Siliziumdioxid-Wachstum mehr statt. Allerdings ist bei einigen Proben eine Sauerstoff-Belegung an der Grenzfläche beobachtbar. Erst eine thermische Desorption von $t = 20$ min bei $T = 850^\circ\text{C}$ beziehungsweise eine von $t = 10$ min mit $T \geq 900^\circ\text{C}$ reicht aus, um das chemische Oxid an der Oberfläche zu entfernen.

Bei diesen Temperaturen ist die Entfernung von dünnem Siliziumdioxid hauptsächlich auf die thermische Desorption, die eine Silizium-Diffusion bedingt, zurückzuführen und nicht auf ein Ätzen durch reaktiven Wasserstoff. Für eine weitere Erniedrigung der Tem-

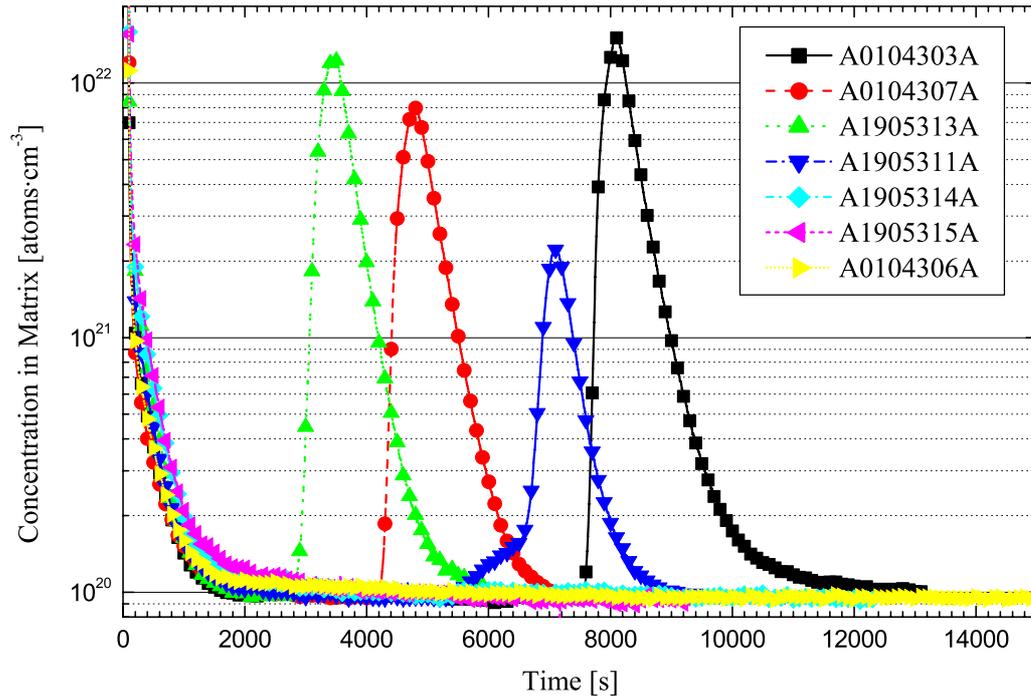


Abbildung 28: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit hochgereinigten Gasen

peratur ist die Einführung eines Verfahrens notwendig, das die Entfernung des Oxids unterstützt. Zum Beispiel kann eine kleine Menge Silan oder German (GeH_4) an der Oberfläche für die Bildung von SiO oder GeO sorgen, ohne zu einem Wachstum einer Silizium-Schicht zu führen. Beide so gebildeten Verbindungen sind aufgrund des hohen Dampfdruckes leicht flüchtig. Hier sind weitergehende Untersuchungen erforderlich.

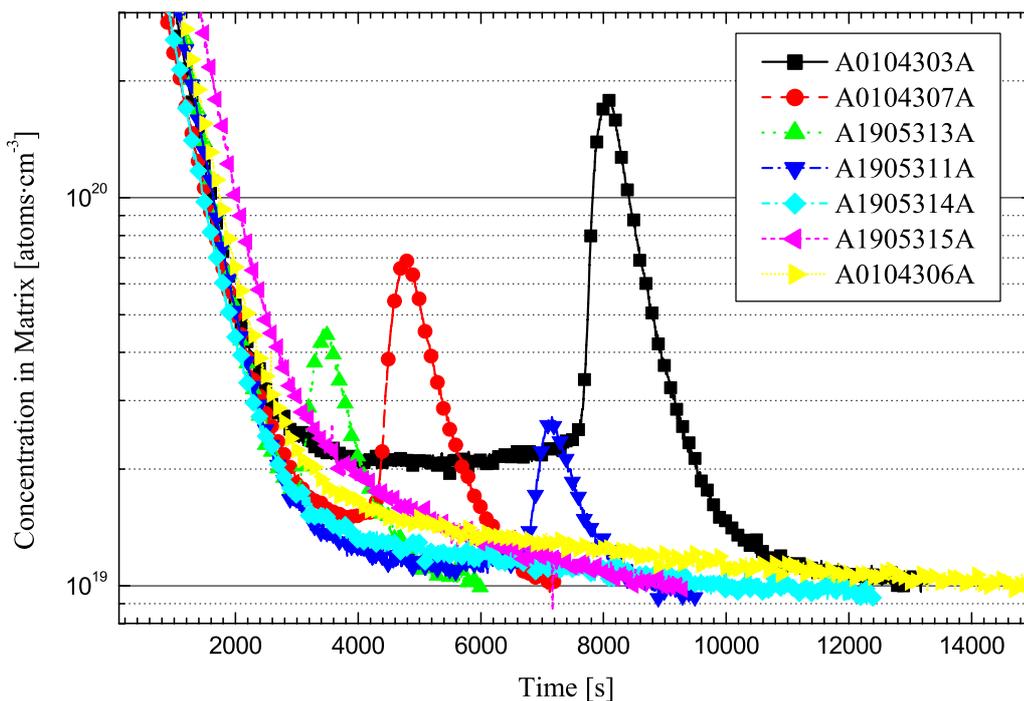


Abbildung 29: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit hochgereinigten Gasen

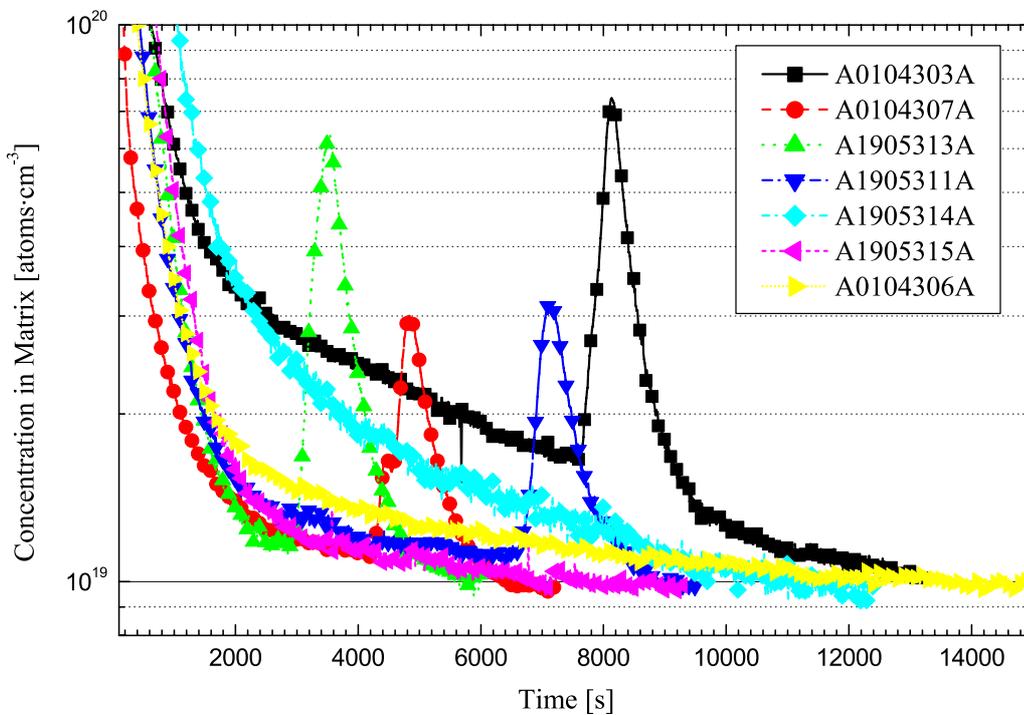


Abbildung 30: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach Reinigung im CVD-Clustertool mit hochgereinigten Gasen

3.4 Einfluss der Niedertemperaturreinigung auf die pin-Dioden-Charakteristik

Zur Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Niedertemperaturreinigungsmethoden auf die Kristallqualität der aufgewachsenen Silizium-Schichten ist die Prozessierung von pin-Dioden geeignet (siehe auch Kapitel 2.3.6). Dabei wird der gesamte Prozess mit allen Parametern konstant gehalten, lediglich die Reinigungsverfahren werden variiert.

3.4.1 Sperrstromdichte und Idealitätsfaktor

Für eine Aussage über die Qualität einer Diode können zwei Parameter verwendet werden. Mit Hilfe des Idealitätsfaktors N kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob der Diodenstrom in Durchlassrichtung diffusions- ($N = 1$) oder generations-rekombinations-dominiert ($N = 2$) ist [Sze81]. Ströme in Durchlassrichtung, die generations-rekombinations-dominiert sind, kommen vor allem durch Einfangprozesse zustande.

Die Sperrstromdichte j ist abhängig von der Versetzungsdichte. Jede Versetzung bildet einen Strompfad, sie kann daher eine intrinsische Zone kurz schließen. Dadurch erhöht sich der Sperrstrom und damit auch die Sperrstromdichte. Idealitätsfaktor und Sperrstromdichte sind Maße für die Kristallqualität.

Es können zwei wichtige Aussagen über die Kristallqualität gemacht werden. Die erste bezieht sich auf die Versetzungsdichte der aufgewachsenen Silizium-Schicht, also die Qualität in Wachstumsrichtung (senkrecht zur Waferoberfläche). Die zweite Aussage bezieht sich auf die Homogenität der Silizium-Schicht, also die Qualität senkrecht zur Wachstumsrichtung (parallel zur Waferoberfläche).

Versetzungsdichte: Das Ergebnis der Untersuchung liefert Aussagen über die Versetzungsdichte, da pin-Dioden, die in ihrer intrinsischen Zone eine Versetzung aufweisen, eine höhere Sperrstromdichte aufweisen. pin-Dioden sind im Wesentlichen freigelegte quadratische Schichtstapel, sogenannte Mesen, deren seitliche Oberflächen mit einem Oxid elektrisch passiviert werden. Dieses Passivierungsoxid hat eine endliche Grenzflächenzustandsdichte, die einen Stromfluss an der Grenzfläche zulässt.

Bei einer perfekt einkristallinen, intrinsischen Zone fließt der Strom in Sperrrichtung nur über diese Seitenfläche, weist die intrinsische Zone eine Versetzung auf und wird die p-Zone mit der n-Zone kurzgeschlossen, so bleibt nur der pn-Übergang und der Seitenflächenanteil am Sperrstrom ist vernachlässigbar.

$$I_{\text{gesamt}} = I_{\text{Seitenfläche}} + I_{\text{Mesafläche}} \quad (9)$$

$I_{\text{Seitenfläche}}$ hängt dabei von der Kantenlänge l_{Mesa} ab, $I_{\text{Mesafläche}}$ von l_{Mesa}^2 .

$$\begin{aligned} I_{\text{Seitenfläche}} &\propto l_{\text{Mesa}} \\ I_{\text{Mesafläche}} &\propto l_{\text{Mesa}}^2 \end{aligned}$$

Die Höhe der Mesa kann vernachlässigt werden, entscheidend ist die Länge der intrinsischen Zone, die für alle Mesen gleich ist. Mit zwei Proportionalitätsfaktoren α und γ folgt daher:

$$\begin{aligned}
I_{gesamt} &= \alpha \cdot l_{Mesa} + \gamma \cdot l_{Mesa}^2 \\
\Rightarrow \frac{I_{gesamt}}{l_{Mesa}^2} &= \frac{\alpha \cdot l_{Mesa}}{l_{Mesa}^2} + \gamma \cdot \frac{l_{Mesa}^2}{l_{Mesa}^2} \\
\Rightarrow j_{gesamt} &= \frac{\alpha}{l_{Mesa}} + \gamma
\end{aligned} \tag{10}$$

Wird j_{gesamt} über l_{Mesa}^2 doppelt logarithmisch aufgetragen und hängt I_{gesamt} hauptsächlich von $I_{Mesafläche}$ ab, so ergibt sich idealerweise eine Konstante.

$$j_{gesamt} \approx \gamma \tag{11}$$

Bei einer intrinsischen Zone mit idealer einkristalliner Gitterstruktur fließt der Strom bei in Sperrrichtung gepolter Diode über die Seitenfläche der Mesa, es ergibt sich folgende Abhängigkeit:

$$\begin{aligned}
j_{gesamt} &\approx \frac{\alpha}{l_{Mesa}} \\
\Rightarrow j_{gesamt} &\approx \frac{\alpha}{\sqrt{l_{Mesa}^2}}
\end{aligned} \tag{12}$$

Bei der oben gewählten doppelt logarithmischen Auftragung über l_{Mesa}^2 ergibt sich somit eine Gerade mit der Steigung $-\frac{1}{2}$.

$$\begin{aligned}
j_{gesamt} &\propto \frac{1}{\sqrt{l_{Mesa}^2}} \\
\Rightarrow j_{gesamt} &\propto (l_{Mesa}^2)^{-\frac{1}{2}} \\
\Rightarrow \log(j_{gesamt}) &\propto -\frac{1}{2} \cdot \log(l_{Mesa}^2)
\end{aligned} \tag{13}$$

Bei realen pin-Dioden wird der Strom immer aus beiden Anteilen zusammengesetzt sein. Bei kleinen Dioden wird der Anteil $I_{Seitenfläche}$ überwiegen, bei großen Dioden $I_{Mesafläche}$. Außerdem gibt es Versetzungen, die nicht durch die komplette intrinsische Zone reichen. Diese Dioden haben ebenfalls einen erhöhten Strom in Sperrrichtung.

Zusätzlich zu den Versetzungen sorgen Fehlstellen und andere Defekte für eine Beeinflussung der idealen Diodenstruktur.

Die Versetzungsdichte ist eine von Null verschiedene endliche Größe, Versetzungen sind statistisch verteilt. Deswegen ist zu erwarten, dass auch sehr kleine Mesen Versetzungen aufweisen können, genauso wie große Mesen eine perfekte Kristallstruktur aufweisen können.

Homogenität: Werden die Sperrstromdichte und der Idealitätsfaktor der Dioden in Abhängigkeit vom Ort der Diode auf der Oberfläche des Wafers betrachtet, können Aussagen über die Homogenität des Prozesses gemacht werden.

3.4.2 Verwendete Reinigungsverfahren

Es werden zwei Reinraum-Reinigungsverfahren mit UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren kombiniert. Besonderes Augenmerk bei der Auswertung wird dabei auf die Niedertemperaturreinigungsverfahren gelegt (siehe Tabelle 8). Beide Wafer werden nach der Plasma-Reinigung bei $T = 700^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min thermisch desorbiert.

Nummer	Caro	RCA	H ₂ -Plasma
1: #3/724	X	X	X
2: #3/725	–	–	X

Tabelle 8: Aufstellung der untersuchten Reinigungsverfahren für die pin-Dioden-Herstellung

3.4.3 SIMS-Ergebnisse

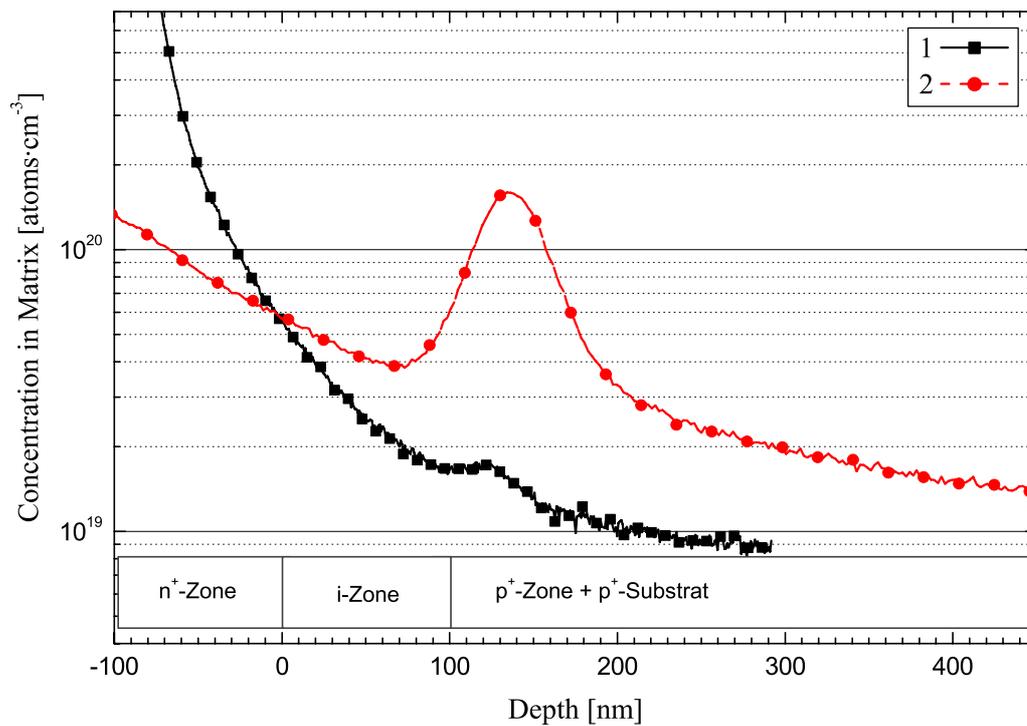


Abbildung 31: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration

Beide Reinigungsverfahren zeigen an der Grenzfläche sowohl geringe Kohlenstoff- als auch geringe Stickstoff-Verunreinigungen (Abbildungen 31 und 32). Außerdem zeigen sie eine zu vernachlässigende Sauerstoff-Konzentration an der Grenzfläche (Abbildung 33). Dabei besteht keine sichtbare Korrelation zwischen Reinigungsverfahren und Kontamination. Die Rekontamination, die durch den Transport der gereinigten Wafer an Luft verursacht wird, ist statistisch verteilt. Die nachträglichen UHV-Reinigungsverfahren Wasserstoff-Plasma-Reinigung und thermische Desorption zeigen keine reproduzierbare Entfernung von Kohlenstoff beziehungsweise Stickstoff.

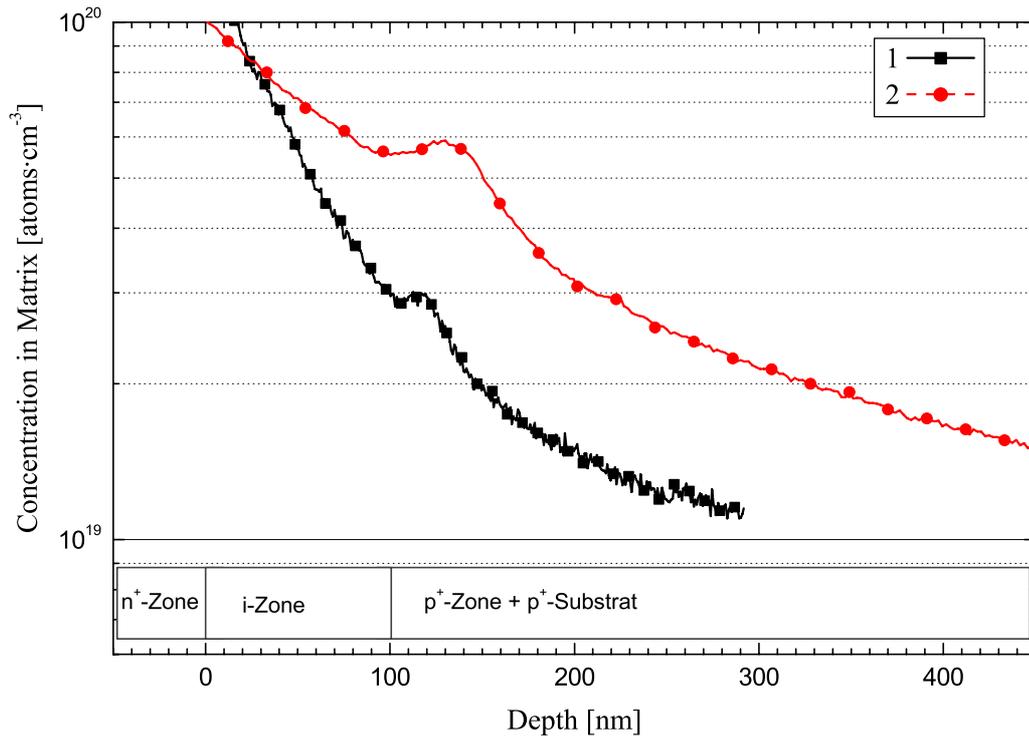


Abbildung 32: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration

Bei den angewandten Reinigungsverfahren kann zwischen der Rekontamination an Luft beziehungsweise im UHV nicht unterschieden werden. Die bei allen prozessierten Wafern zu beobachtenden Kohlenstoff-Konzentrationen sind darauf zurückzuführen, dass bei den Wafern kein Opferoxid gewachsen wird, und somit Kohlenstoff-Cluster an der Oberfläche nicht entfernt werden können.

3.4.4 Elektrische Ergebnisse

Es werden acht quadratische Dioden mit verschiedenen Kantenlängen untersucht. Dabei wird sowohl die Sperrstromdichte j_{gesamt} in Abhängigkeit von der Mesafläche als auch ihre Abhängigkeit vom Ort der Mesa auf der Waferoberfläche betrachtet. Es wird von einer radial-symmetrischen Verteilung ausgegangen, d ist der Abstand der Diode vom Mittelpunkt in Millimeter.

In Tabelle 9 sind die verschiedenen untersuchten Dioden mit ihren Kantenlängen l_{Mesa} und ihren Flächen l_{Mesa}^2 aufgeführt

In Abbildung 34 ist die Sperrstromdichte bei $U = 0,3$ V über der Mesafläche aufgetragen. Bei den Dioden mit den geringsten Stromdichten ist deutlich zu erkennen, dass bei Reinigung 1 keine Dioden oberhalb von $A = 10^5 \mu\text{m}^2$ ohne Versetzung in der Mesa mehr vorhanden sind. Reinigung 2 zeigt dagegen noch einige Exemplare bis zur größten Mesafläche. Da es sich um eine statistische Verteilung handelt, kann davon ausgegangen werden, dass die Versetzungsdichte bei Reinigung 2 geringer ist. Die Abschätzung der Versetzungsdichte beruht auf der Annahme, dass bei einer bestimmten Mesafläche mit mindestens einer Versetzung zu rechnen ist. Bei Reinigung 1 ist das bei $A = 10^4 \mu\text{m}^2$ bis $A = 9 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ der Fall, das heißt, die Versetzungsdichte ist $1/A$ oder ca. 10^3cm^{-2} bis 10^4cm^{-2} . Bei Reinigung 2 ergibt sich eine Versetzungsdichte $6 \cdot 10^2 \text{cm}^{-2}$ bis $3 \cdot 10^3 \text{cm}^{-2}$.

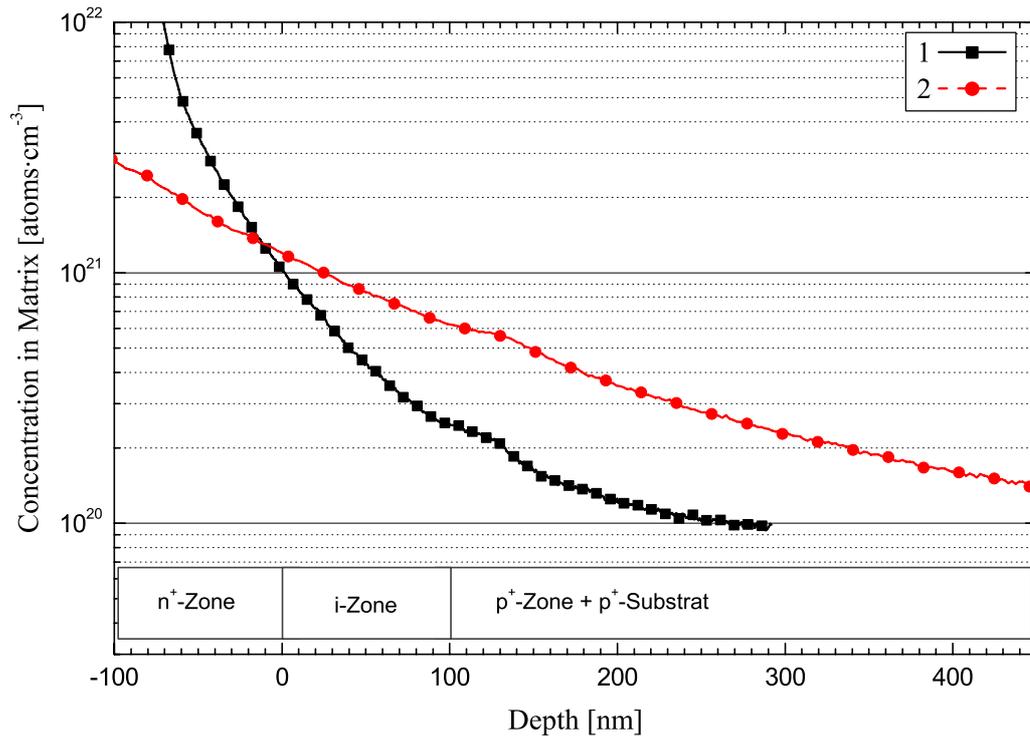


Abbildung 33: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration

Beide unteren Werte für die Versetzungsdichten sind gute Werte für die Molekularstrahlepitaxie.

Abbildung 35 zeigt die Sperrstromdichte in Abhängigkeit vom Abstand. Für Reinigung 1 ergibt sich eine sehr homogene Verteilung mit großer Streuung der einzelnen Messwerte über die Waferoberfläche. Dabei ist zu erkennen, dass insbesondere die Dioden mit mittleren Mesaflächen zu geringen Stromdichten tendieren, die kleinen und die großen zeigen vergleichbar erhöhte Werte für die Sperrstromdichte. Reinigung 2 zeigt eine insgesamt deutlich geringere Sperrstromdichte. Es ist zu erkennen, dass der Rand der Scheibe höhere Sperrstromdichten und somit eine schlechtere Kristallqualität aufweist.

Der Idealitätsfaktor in Abhängigkeit von der Mesafläche ist in Abbildung 36 dargestellt. Es ist bei beiden Reinigungen deutlich zu erkennen, dass mit kleiner werdenden

Nummer	Kantenlänge l_{Mesa}	Fläche l_{Mesa}^2
D1	1000 μm	1000000 μm^2
D2	630 μm	396900 μm^2
D3	400 μm	160000 μm^2
D4	300 μm	90000 μm^2
D5	200 μm	40000 μm^2
D6	100 μm	10000 μm^2
D7	45 μm	2025 μm^2
D8	20 μm	400 μm^2

Tabelle 9: Übersicht über die geometrischen Parameter der Dioden

Dioden der Anteil des rekombinations-dominierten Stroms ansteigt. Dabei bedingt Reinigung 2 tendenziell schlechtere Werte als Reinigung 1. Erst ab einer Mesafläche von $40000 \mu\text{m}^2$ ist $N \approx 1$, der diffusions-bedingte Strom überwiegt. Die Dioden zeigen für beide Reinigungen kaum unterschiedliche Werte.

Abbildung 37 zeigt deutlich, dass bei beiden Reinigungen die Qualität der in Durchlass gepolten Dioden relativ gleichbleibend über die Waferoberfläche ist. Das bedeutet, dass die Rekombinationszentren relativ gleichmäßig verteilt sind.

Wird die Vorwärtscharakteristik der Dioden in Betracht gezogen, so ist Reinigung 1 die augenscheinlich bessere Methode, um Rekombinationszentren innerhalb der Diode zu vermeiden beziehungsweise ihre Anzahl zu verringern. Reinigung 2 weist dagegen eine bessere Sperrcharakteristik auf, allerdings ist diese Reinigung nicht homogen über die Waferoberfläche.

3.4.5 Vergleich

Die Sims-Spektren zeigen für beide Reinigungen Kontaminationen an der Grenzfläche des Substrates zur aufgewachsenen Silizium-Schicht. Das Kohlenstoff-Profil für Reinigung 2 ist deutlich ausgeprägter als bei Reinigung 1, trotzdem wird durch Reinigung 2 die niedrigere Versetzungsdichte bedingt. Durch Sims-Messungen lässt sich der chemische Zustand des Kohlenstoffs nicht bestimmen, außerdem ist die absolute Konzentration nicht bekannt. Beide Reinigungen bedingen ebenfalls nur geringfügige Stickstoff-Belegungen an der Grenzfläche. Die Sauerstoff-Belegung ist vernachlässigbar.

Beide Reinigungen zeigen für die Prozessierung von Bauelementen insgesamt gute elektrische Ergebnisse.

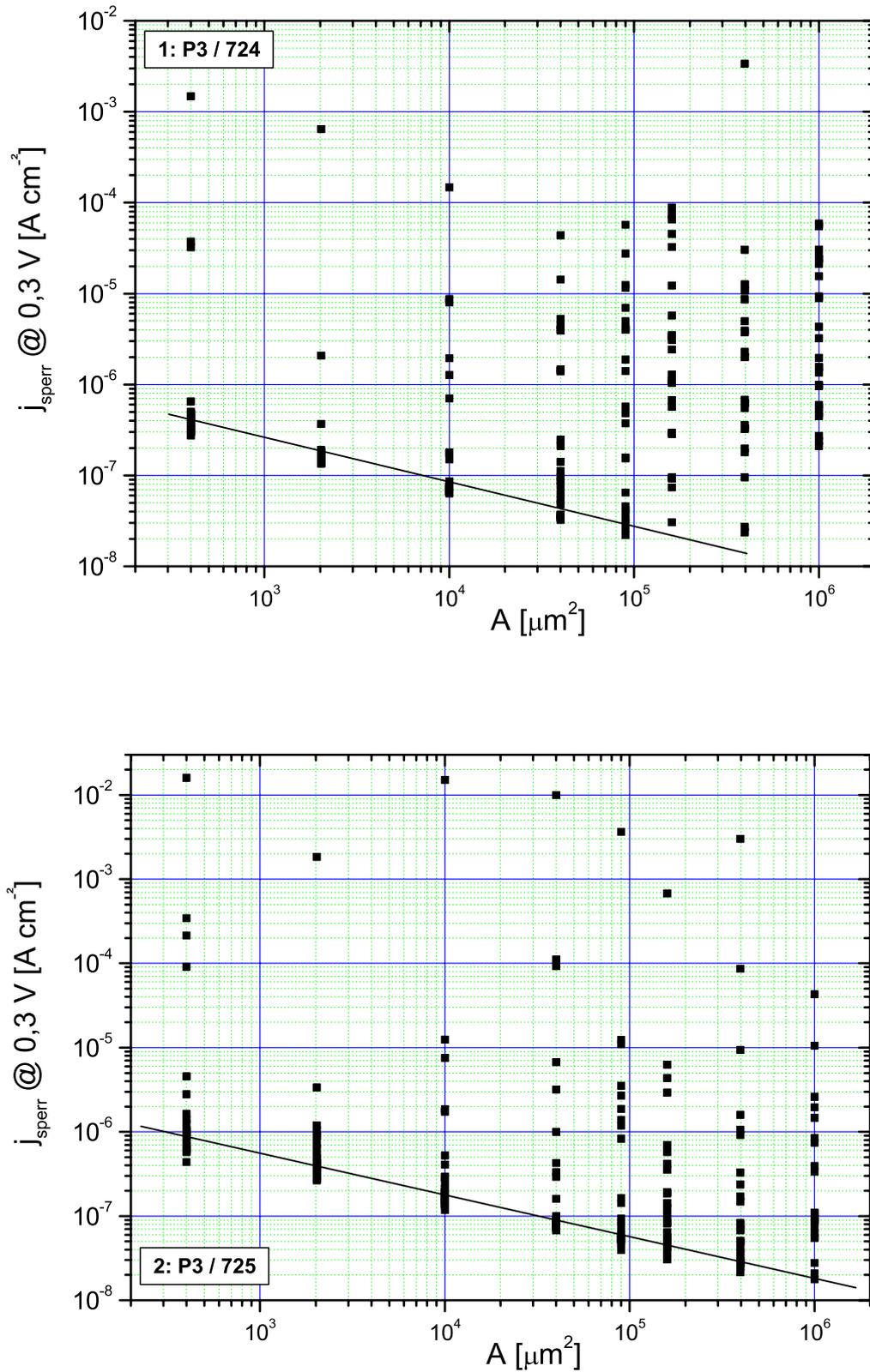


Abbildung 34: Sperrstromdichte über Fläche für Reinigung 1 (oben) und Reinigung 2 (unten). Eine Gerade mit Steigung $-\frac{1}{2}$ ist zur Orientierung mit eingezeichnet.

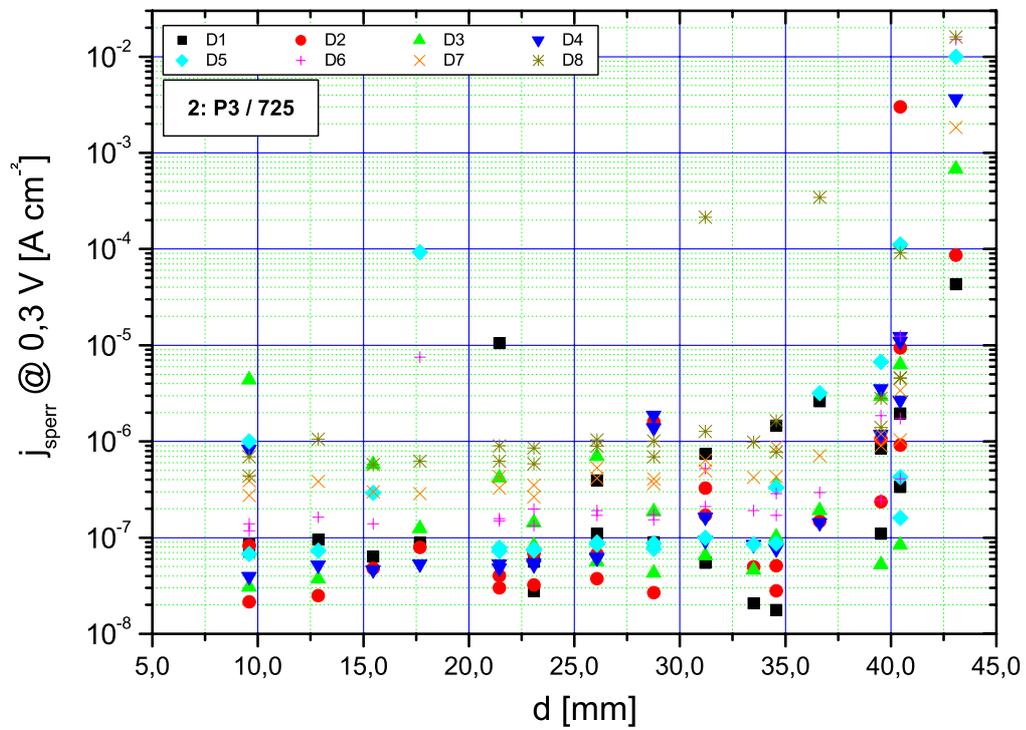
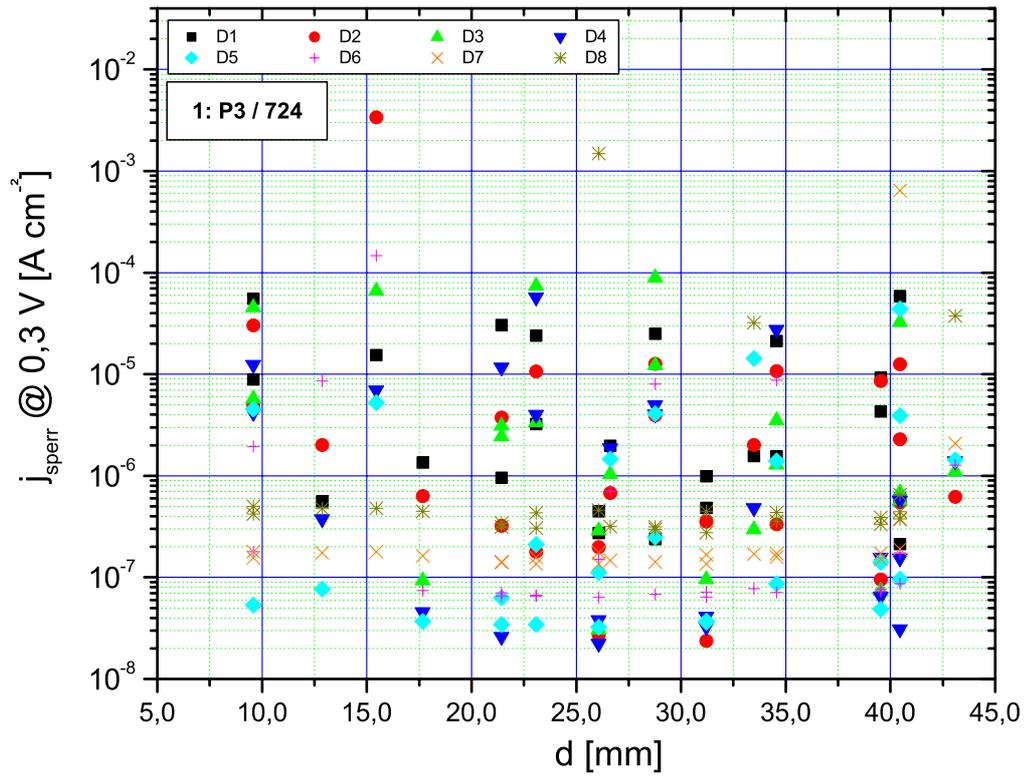


Abbildung 35: Sperrstromdichte über Abstand für Reinigung 1 (oben) und Reinigung 2 (unten), eingezeichnet sind die Werte für die einzelnen Diodenflächen.

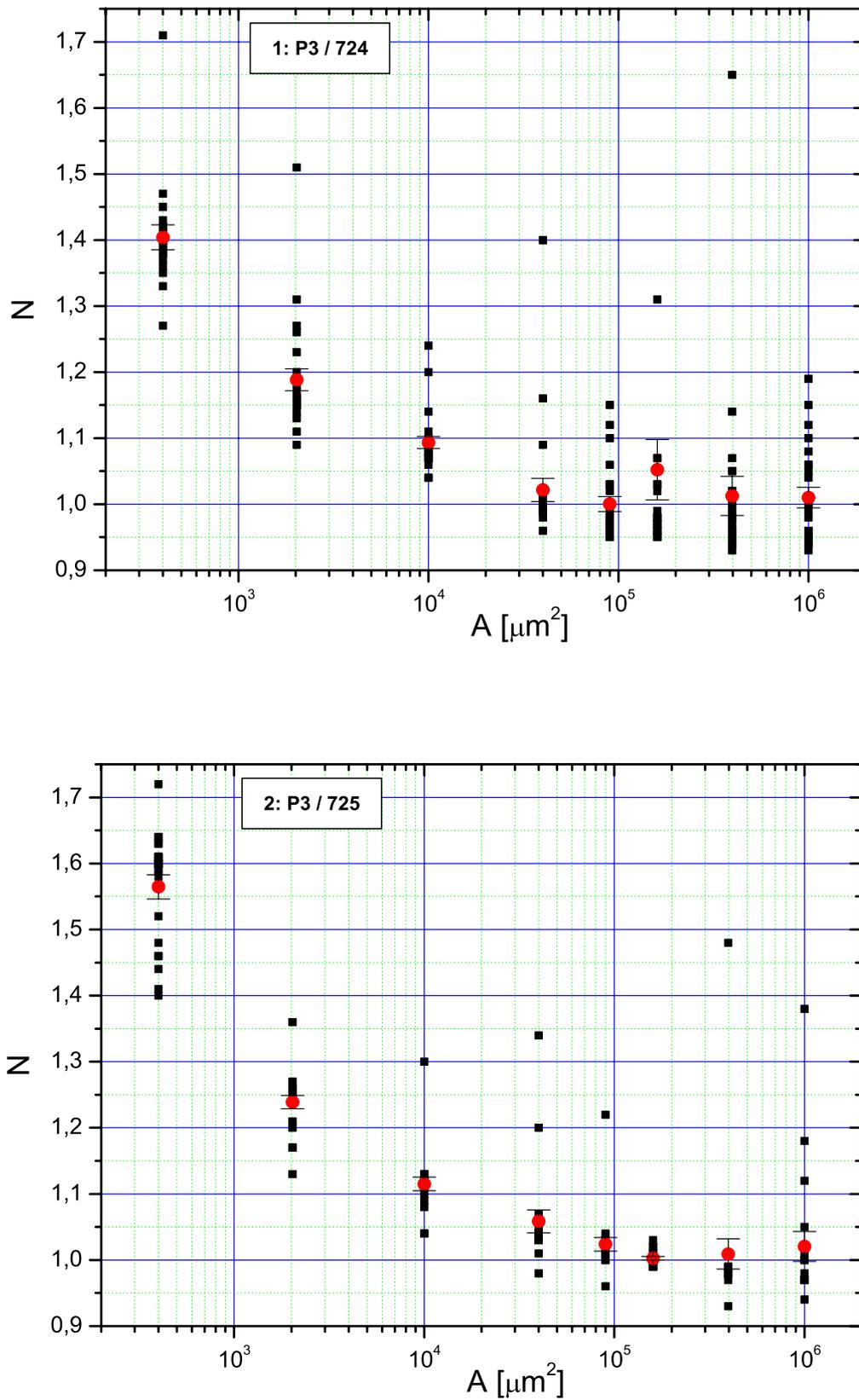


Abbildung 36: Idealitätsfaktor über Fläche für Reinigung 1 (oben) und Reinigung 2 (unten), die roten Punkte stellen die Mittelwerte mit statistischer Abweichung dar.

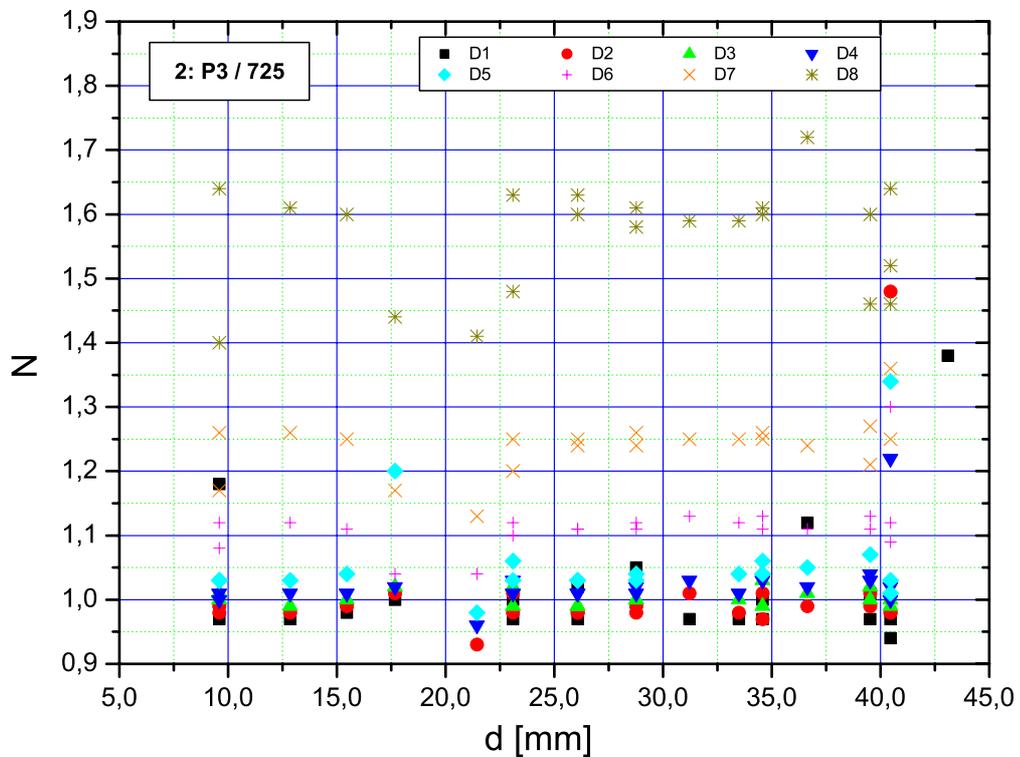
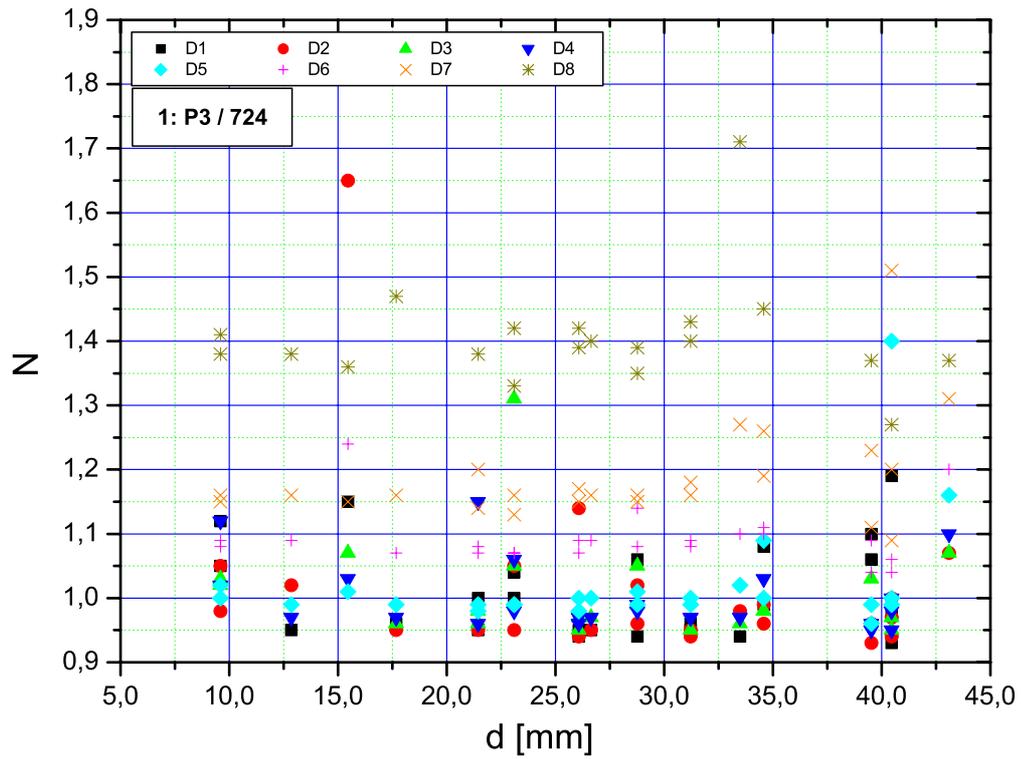


Abbildung 37: Idealitätsfaktor über Abstand für Reinigung 1 (oben) und 2 (unten), dargestellt sind die Messwerte für die einzelnen Diodenflächen.

4 Modifikationen von Silizium-Grenzflächen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der gezielten Modifikation von Oberflächen mit Reaktionspartnern. Oberflächen sind im Allgemeinen durch vorangehende Schritte verunreinigt. Die Reinigungsverfahren sind im vorangehenden Kapitel beschrieben. Dieses Kapitel zeigt Möglichkeiten, diese Oberflächen gezielt zu passivieren, um so für die nachfolgenden Prozesse eine ideale Ausgangsbasis zu ermöglichen.

Vor allem neue Technologien erfordern eine gesonderte Präparation der Oberfläche. Für die Abscheidung von Materialien mit hohem ϵ_r ¹⁷ für MOS-Kapazitäten ist es zur Zeit notwendig, die Grenzfläche vorab mit einem ultradünnen Siliziumdioxid zu passivieren, da es bei der Ankopplung von diesen neuen Materialien an die reine Silizium-Oberfläche zu sehr hohen Grenzflächenzustandsdichten kommt. Die Dicke dieses Siliziumoxids trägt aber zur gesamten äquivalenten Oxiddicke (EOT¹⁸) bei und muss daher so klein gehalten werden, dass das nachfolgend abgeschiedene Dielektrikum eine zur Vermeidung oder Verminderung direkter Tunnelströme ausreichende Dicke erhalten kann. [DSVC⁺00]

4.1 Reaktionspartner für Silizium-Oberflächen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Passivierung der Silizium-Oberfläche. Mögliche Reaktionspartner für die Silizium-Oberfläche sind dabei Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff. Die drei letztgenannten dienen der Bildung von Siliziumnitrid (Si_3N_4), Siliziumoxinitrid (SiO_xN_y), Siliziumdioxid (SiO_2) und Siliziumcarbid (SiC). Siliziumcarbid wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt (weiterführende Literatur: [CCRA01]).

Eine Wasserstoff-Passivierung, wie sie nach einem „HF Dip“ oder einer Wasserstoff-Plasma-Behandlung einer Silizium-Oberfläche entsteht, ist nicht langzeitstabil [MJZ⁺99]. Sie wird im folgenden Prozess ersetzt. Dabei kann es zu einer thermischen Desorption des Wasserstoffes kommen. Die dafür notwendige Temperatur liegt bei $T \approx 600^\circ\text{C}$.

Außerdem wird die Wasserstoff-Passivierung bei jedem Wachstums-Prozess durch das angebotene Material ersetzt, da die Silizium-Wasserstoff-Bindung im Vergleich keine ausreichende Bindungsenergie besitzt.

Dünne Siliziumdioxidschichten können auch Sauerstoff-Passivierungen genannt werden. Schichten bis zu einer Dicke von 2 nm können thermisch desorbiert werden. Ultradünne Siliziumdioxide von wenigen Angström haben elektrisch lediglich die Funktion der Beeinflussung der Grenzflächenzustandsdichte, als Dielektrikum finden sie keine Verwendung.

Auch dünne Siliziumnitridschichten können als Passivierung für Silizium-Oberflächen beziehungsweise als Dielektrika verwendet werden. Allerdings ist ihre Grenzflächenzustandsdichte relativ hoch. Sie besitzen gute Eigenschaften zur Unterdrückung von Diffusion.

Siliziumoxinitride sind ebenfalls Dielektrika, die ihren Einsatz als Passivierung finden. Als Gate-Dielektrikum ist ein Siliziumoxinitrid nur dann verwendbar, wenn es durch die nachträgliche Nitridierung eines Siliziumdioxids erzeugt wird. Sonst ist es aus den gleichen schon genannten Gründen, die für Siliziumnitrid gelten, nicht verwendbar.

¹⁷Hohes ϵ_r bedeutet in diesem Fall ein gegenüber dem ϵ_r von SiO_2 hoher Wert.

¹⁸EOT = **E**quivalent **O**xide **T**hickness

4.2 Erzeugung von reaktiven Reaktionspartnern

Sauerstoff reagiert mit der Silizium-Oberfläche unter Bildung eines natürlichen Oxids. Die Dicke eines vollständig ausgebildeten natürlichen Oxids beträgt etwa 2 nm, für die Bildung wird ein Zeitraum von Stunden bis Tagen benötigt.

Die Bildung eines natür"lichen Nitrids ist nicht zu beobachten. Eine Reaktion von Stickstoff mit der Silizium-Oberfläche ist stark endotherm.

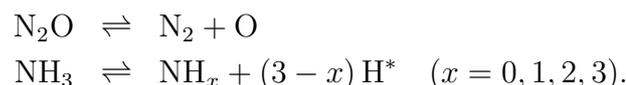
Die Reaktion von Atomen der Silizium-Oberfläche mit Fremdatomen kann beschleunigt werden. Die erste Möglichkeit besteht in der Zuführung thermischer Energie, im Normalfall ist ein solcher Schritt aber durch sein thermisches Budget nicht gewünscht. Sogar RT-Prozesse können ein zu hohes thermisches Budget aufweisen. Eine weitere Möglichkeit ist, die Reaktionsfähigkeit der Oberfläche zu erhöhen. In Kapitel 2 wird darauf hingewiesen, dass unrekonstruierte und nicht passivierte Oberflächen die höchste Reaktionsfähigkeit aufweisen. Solche Oberflächen sind nur schwer zu präparieren. Einfacher ist es dagegen, eine unrekonstruierte, Wasserstoff-terminierte Oberfläche mit Hilfe einer Wasserstoff-Plasma-Reinigung oder eines „HF Dips“ zu erzeugen. Praktisch wird diese Oberfläche partiell rekonstruiert sein, da die Rekonstruktion die energetisch günstigere Oberflächen-Anordnung ist.

Die dritte Möglichkeit der Unterstützung der Reaktion ist die Erzeugung von reaktiven Reaktionspartnern. Für die Reaktion von Sauerstoff O₂ oder Stickstoff N₂ muss zuerst die molekulare Bindung aufgebrochen werden. Die dafür notwendigen Dissoziationsenergien sind in Tabelle 10 aufgeführt. Diese Energien können den Molekülen auf verschiedene Arten zugeführt werden, z.B. thermisch, photonisch oder elektrostatisch. Die thermische Zerlegung hat dabei die oben angeführten Nachteile.

Gas	Energie		Wellenlänge nm
	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{eV}}{\text{Molekül}}$	
H ₂	431	4,47	277
N ₂	946	9,80	126
O ₂	498	5,16	240
N ₂ O	250	2,59	479
NH ₃	46	0,48	2600

Tabelle 10: Dissoziationsenergien für verschiedene Gase

Die Dissoziation von N₂O und NH₃ erfolgt hierbei über folgende Reaktionen:



Bei der Ammoniak-Dissoziation reagiert der frei werdende atomare Wasserstoff aufgrund seiner hohen Reaktivität mit allen zur Verfügung stehenden Partnern. So kommt es zur Bildung von NH_x und H₂, es kommt aber auch zu Reaktionen mit Atomen an der Silizium-Oberfläche.

Die Zerlegung mit Hilfe photonischer Energie gliedert sich in die verschiedenen elektromagnetischen Energiebereiche. Im niederenergetischen Bereich wird mit Mikrowellenstrahlung ausreichender Energiedichte die Dissoziation der Moleküle erreicht, praktisch

findet dieser Vorgang in einer Remote-Plasma-Quelle statt. Wird die Energie der einzelnen Photonen erhöht und ist die Photonendichte groß, wie es bei Laserstrahlung der Fall ist, so kommt es zu Einzel-Photonen-Prozessen, bei denen die Energie eines einzelnen Photons ausreicht, um ein Gasmolekül zu dissoziieren.

Radikale haben im Allgemeinen eine sehr kurze Lebensdauer, das bedeutet, dass bei einer Remote-Plasma-Quelle nur ein geringer Anteil der Radikale die Oberfläche erreicht. Dieser Anteil hängt stark von der Geometrie der verwendeten Anlage ab. Im Vergleich zum Mikrowellenplasma kann auch mit Hilfe eines Elektronenstrahls ein Plasma in einer Gasatmosphäre gezündet werden. Dieses Plasma hat den Vorteil, dass die Radikale an oder in der Nähe des Ortes erzeugt werden können, wo sie eine Reaktion hervorrufen sollen. Der Nachteil ist, dass sich ein elektrisches Feld ausbildet, das eventuell erzeugte Ionen beschleunigt und somit Strahlenschäden verursacht. Es ist daher notwendig, die Kammer, in der die Plasma-Erzeugung stattfindet, dieser Gegebenheit anzupassen.

Sauerstoff kann in Feldern mit hoher elektrischer Feldstärke zerlegt werden. In Ozongeneratoren wird Sauerstoff entlang von dünnen Röhren geleitet. Diese Röhren haben zentrisch eine Elektrode, die auf ein elektrostatisches Potential gelegt wird. Der zerlegte Sauerstoff bindet sehr schnell mit anderen Sauerstoffradikalen und -molekülen. Bei der Verbindung mit Sauerstoffmolekülen entsteht Ozon, das mit $\tau \approx 80$ h eine relativ hohe Lebensdauer und eine hohe Reaktionsfähigkeit hat. Der Anteil der erzeugten Ozon-Moleküle hängt vom elektrostatischen Potential und der Geschwindigkeit der O_2 -Moleküle innerhalb der Röhren ab.

Außerdem lässt sich atomarer Sauerstoff aus der Zerlegung von N_2O mittels photonischer Energie (z.B. Laserstrahlung) erzeugen, da die Sauerstoff-Bindung relativ schwach ist.

Stickstoff lässt sich aus Verbindungen wie N_2 , N_2O und NH_3 erzeugen. Die Zerlegung von NH_3 kann bei wesentlich niedrigeren Temperaturen beziehungsweise photonischen Energien erfolgen. Die Stickstoff-Silizium-Bindung ist stärker als die Silizium-Wasserstoff-Bindung, der freigesetzte Wasserstoff kann dementsprechend vernachlässigt werden. Die Zerlegung von N_2O erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird der Sauerstoff abgespalten, die hierfür aufzuwendenden Energien sind relativ niedrig. Die Dissoziation des übrigbleibenden N_2 erfordert relativ hohe Energien. N_2O bietet sich nur bedingt als Stickstoffquelle an, da der Sauerstoff meist unerwünscht ist. Zur Erzeugung eines Oxinitrides ist N_2O jedoch eine gute Wahl [WT00].

4.3 Wasserstoff

Atomarer Wasserstoff ist ein reaktives Gas, dass zur Reinigung von Silizium-Oberflächen beziehungsweise zum Ätzen von Siliziumdioxid verwendet wird. Auf die Prozesse, die Wasserstoff benutzen, wird in Kapitel 3 ausführlich eingegangen.

4.3.1 Zerlegung von H_2 mit einer (Remote-)Plasma-Quelle

Wasserstoff kann direkt mit Hilfe einer Plasma-Quelle zerlegt werden. Die sehr kurze Lebensdauer von Wasserstoff-Radikalen erfordert ihre Erzeugung so dicht wie möglich an der Oberfläche, an der eine Reaktion hervorgerufen werden soll. Remote-Plasma-Quellen erzeugen die Radikale innerhalb der Quelle, die Quelle muss so dicht wie möglich an diese Oberfläche positioniert werden.

Plasma-Quellen, die Elektronen zur Erzeugung von Radikalen verwenden, müssen ihre Anode relativ nah an der Oberfläche haben. Dabei ist die Bogen Spannung des Plasmas zu berücksichtigen, sie sorgt für eine Beschleunigung von Ionen und damit für Strahlenschäden an der Oberfläche.

4.3.2 Photoinduzierte Zerlegung von NH_3

Die photoinduzierte Zerlegung von NH_3 eignet sich nicht zur Erzeugung von Wasserstoff-Radikalen, da gleichzeitig Stickstoff-Radikale gebildet werden, die eine wesentlich stärkere Bindung an die Silizium-Oberfläche eingehen. Dadurch wird immer eine Stickstoff-Oberflächenbelegung erzeugt, dieser Prozess wird in Kapitel 4.4.2 ausführlich behandelt.

4.4 Stickstoff

Stickstoff bildet mit Silizium Siliziumnitrid Si_3N_4 . Siliziumnitrid ist ein Dielektrikum, das zur Passivierung von Bauelementen in der Silizium-Nanotechnologie benutzt wird [Sze81]. Seine Dielektrizitätskonstante ist mit $\epsilon_r = 7,5$ zwar höher als die von Siliziumdioxid ($\epsilon_r = 3,9$), die Grenzflächenzustandsdichte einer Si_3N_4 -Si-Grenzfläche ist aber wesentlich schlechter, es eignet sich nicht als Gate-Dielektrikum. Es wird häufig in einem Si_3N_4 - SiO_2 -Si-System eingesetzt.

Eine ultradünne Stickstoff-Oberflächenbelegung kann aber als Diffusionsbarriere dienen und somit die Ankopplung von anderen Materialien an die Silizium-Oberfläche erleichtern.

4.4.1 Zerlegung von N_2 mit einer Remote-Plasma-Quelle

Mit Hilfe von atomarem Stickstoff wird versucht, eine Oberflächenpassivierung von Silizium zu erzeugen [PNLG86], die als Ausgangsbasis für das Wachstum von Praseodymoxid dient. Dazu sind einige Voruntersuchungen notwendig. Zuerst wird der Einfluss des Stickstoffs auf die Oberfläche analysiert.

Für die Abscheidung des Dielektrikums muss der Wafer durch Luft getragen werden. Der Einfluss des Transportes und der sich anschließenden thermischen Desorption wird untersucht.

In Kapitel 4.4.2 werden die Bindungszustände von Stickstoff an die Silizium-Oberfläche mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektrometrie nachgewiesen.

Für die Zerlegung von N_2 steht eine Remote-Plasma-Quelle zur Verfügung¹⁹, die an die Kammer 2 der Mehrkammer-Epitaxie-Anlage angeschlossen ist (siehe Kapitel 3.2). Mittels Mikrowellenstrahlung von hoher Energiedichte wird N_2 , das durch das elektromagnetische Feld geleitet wird, zerlegt [SMM00]. Stickstoff-Radikale gehen keine Verbindung mit molekularem Stickstoff ein, sie rekombinieren mit atomarem Stickstoff oder anderen Fremdstoffen. Wird die Anzahl dieser Fremdstoffe gering gehalten, dann haben Stickstoff-Radikale eine ausreichend große Lebensdauer, um zu einer Silizium-Oberfläche zu gelangen, wo sie eine Bindung eingehen können. Die Oberfläche wird bei Raumtemperatur mit Stickstoff belegt, die Stickstoffbelegung kann durch einen nachfolgenden Tempersschritt chemisch modifiziert werden.

¹⁹Die Remote-Plasma-Quelle ist eine Entwicklung der Firma R³T (Rapid Reactive Radicals Technology), sie wird von der Firma unentgeltlich zur Verfügung gestellt.

Orientierung	Prozess					thermische Desorption		Probennummer	
	Gas	q [Nl min ⁻¹]	p [mbar]	P [W]	t [min]	t	T	SIMS	AES LEED STM
						[min]	[°C]		
100	N ₂	0,43	0,62	0	10	10	900	15072 / 4	
100	N ₂	0,43	0,63	900	10	10	900	15072 / 3	
111	N ₂	0,43	0,62	900	10	10	900	15072 / 2	
111	N ₂	0,43	0,86	900	10	10	900	31102 / 1	31102 / 1

Tabelle 11: Übersicht über die mit Stickstoff-Plasma behandelten Proben

Nach der Oberflächenbehandlung mit Stickstoff-Radikalen kann die Grenzfläche mit einer Silizium-Schicht überwachsen werden, so dass die an der Oberfläche gebundenen Atome mit Hilfe von SIMS nachgewiesen werden können. Für den Wachstumsschritt ist allerdings ein Transport notwendig, der zwar innerhalb der Mehrkammer-Epitaxie-Anlage stattfindet, aber trotzdem zu einer geringfügigen Rekontamination der Oberfläche führen kann.

Das Silizium-Substrat wird bei der Oberflächenbelegung nicht zusätzlich geheizt. Die Stickstoff-Diffusion in den Festkörper ist vernachlässigbar. Es bildet sich an der Oberfläche eine ultradünne Stickstoff-Belegung (SIMS-Spektren: Abbildungen 38 bis 40), die sich bei $T = 900^\circ\text{C}$ nicht desorbieren lässt. Die Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen sind vernachlässigbar. Wird die Oberfläche mit Stickstoff-Molekülen N₂ vorbehandelt (Probe 15072 / 4), so ergibt sich eine wesentlich geringere Oberflächenbelegung mit Stickstoff. In Tabelle 11 sind die untersuchten Proben exemplarisch zusammengefasst.

Es ist möglich, die Probe direkt nach der Behandlung mit Stickstoff-Radikalen auszubauen, um eine Analyse mittels STM und AES durchzuführen. Bei diesem Transport ist ein Kontakt mit Umgebungsluft unvermeidlich. Der Einfluss von Luft auf verschiedene Oberflächen wird in Kapitel 3.1.4 behandelt.

Probe 31102 / 1 wird zunächst mit einem Wasserstoff-Plasma vorbehandelt und dann mit 10 nm intrinsischem Silizium überwachsen. Mit dieser intrinsischen Schicht werden Oberflächenkontaminationen zugewachsen. Mit einem 10 Sekunden dauerndem Wasserstoff-Plasma wird die sich nach dem Wachstum bildende Oberflächenrekonstruktion wieder aufgebrochen. Die Probe wird anschließend einem Stickstoff-Plasma ausgesetzt.

Zur Untersuchung der Rekontamination an Luft wird sie für 15 Minuten ausgebaut. Nach dieser Zeit wird ein Teil bei $T = 1100^\circ\text{C}$ getempert und mit STM untersucht, ein zweiter Teil wird wieder in das Mehrkammersystem eingebaut, bei $T = 900^\circ\text{C}$ getempert und mit Silizium für SIMS überwachsen.

Die Grenzflächen zu beiden Seiten der 10 nm dicken intrinsischen Schicht sind im SIMS-Spektrum erkennbar. Die innere Grenzfläche enthält trotz der Wasserstoff-Plasma-Reinigung Sauerstoff und Kohlenstoff. Die abfallende Flanke des Stickstoff-Peaks zeigt eine Ausformung, die auf eine Stickstoff-Verunreinigung an der inneren Grenzfläche schließen lässt. Im Gegensatz zur inneren Grenzfläche zeigt die äußere Grenzfläche eine deutlich größere Stickstoff-Belegung und eine deutlich geringere Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigung. Es findet eine Passivierung der Grenzfläche durch Stickstoff statt, die eine Rekontamination mit Kohlenstoff und Sauerstoff unterdrückt. Mögliche Bindungspartner sind durch Stickstoff abgesättigt.

Abbildung 41 zeigt die STM-Aufnahme, auf der Oberfläche bildet sich partiell ei-

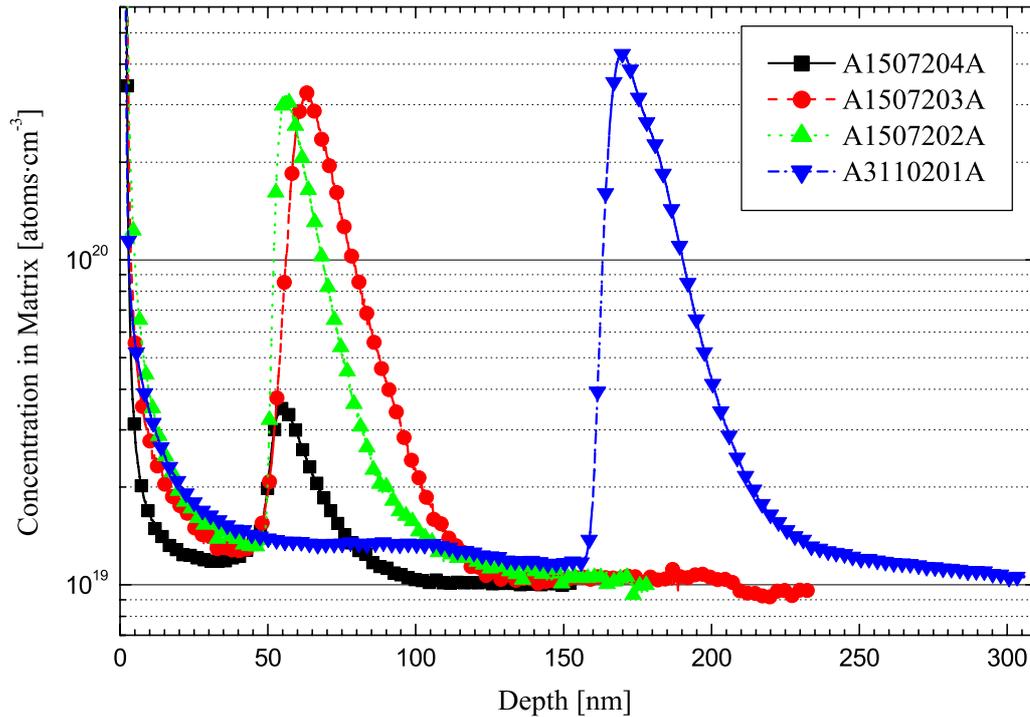


Abbildung 38: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach N-Plasma Behandlung: A1507204A N₂ auf Si(100), A1507203A N-Plasma auf Si(100), A1507202A N-Plasma auf Si(111), A3110201A N-Plasma auf Si(111)

ne Stickstoff-8x8-Oberflächenphase. Die Wirkung von Stickstoff-Plasma auf die Silizium-(111)-Oberfläche wird in Kapitel 5.2.2 genauer behandelt. Die AES-Spektren zeigen nach der Desorption geringfügige Sauerstoff-Verunreinigungen an der Oberfläche, Stickstoff wird nicht beobachtet. Der Nachweis von Stickstoff erfolgt durch das Auftreten der 8x8-Rekonstruktion. Auf einer Silizium-(111)-Oberfläche wird diese ausschließlich von Stickstoff gebildet. Bei reinen Silizium-(111)-Oberflächen, die nicht mit einem Stickstoff-Plasma vorbehandelt werden, ist diese Rekonstruktion nicht zu beobachten. Das Fehlen von Stickstoff im Augerspektrum lässt auf eine Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze schließen [HPY⁺99].

Probe 31102 / 1 wird zu Probe #1398 (siehe folgendes Kapitel) analog prozessiert, lediglich der Tempersschritt wird auf $T = 1100^\circ\text{C}$ heraufgesetzt, da sonst eine STM-Untersuchung nicht möglich ist [HKL⁺93]. Experimente innerhalb der STM-Kammer zeigen, dass sich die Stickstoff-8x8-Rekonstruktion schon bei Temperaturen unterhalb $T = 900^\circ\text{C}$ bildet.

Bei #1398 fällt die Silizium-Zwischenschicht weg. Mit einer Zwischenschicht besteht die Möglichkeit, zwischen einer rekonstruierten und einer unrekonstruierten Oberfläche zu wechseln. Wird nach einem Wachstumsschritt ein Wasserstoff-Plasma-Prozess durchgeführt, ist sie unrekonstruiert, ansonsten ist sie wachstumsbedingt rekonstruiert. Der Rekonstruktionsmechanismus ist thermisch aktiviert, das heißt, dass die Oberfläche immer partiell rekonstruiert beziehungsweise unrekonstruiert ist. Der Grad der Rekonstruktion nach einem Wachstumsschritt ist STM-Untersuchungen zufolge sehr hoch. Außerdem können vorhandene Oberflächenverunreinigungen mit einer Zwischenschicht eingeschlossen werden. Die Voruntersuchungen zeigen, dass dies nicht notwendig ist, da nach der Wasserstoff-Plasma-Reinigung eine ausreichend geringe Kontamination zurückbleibt.

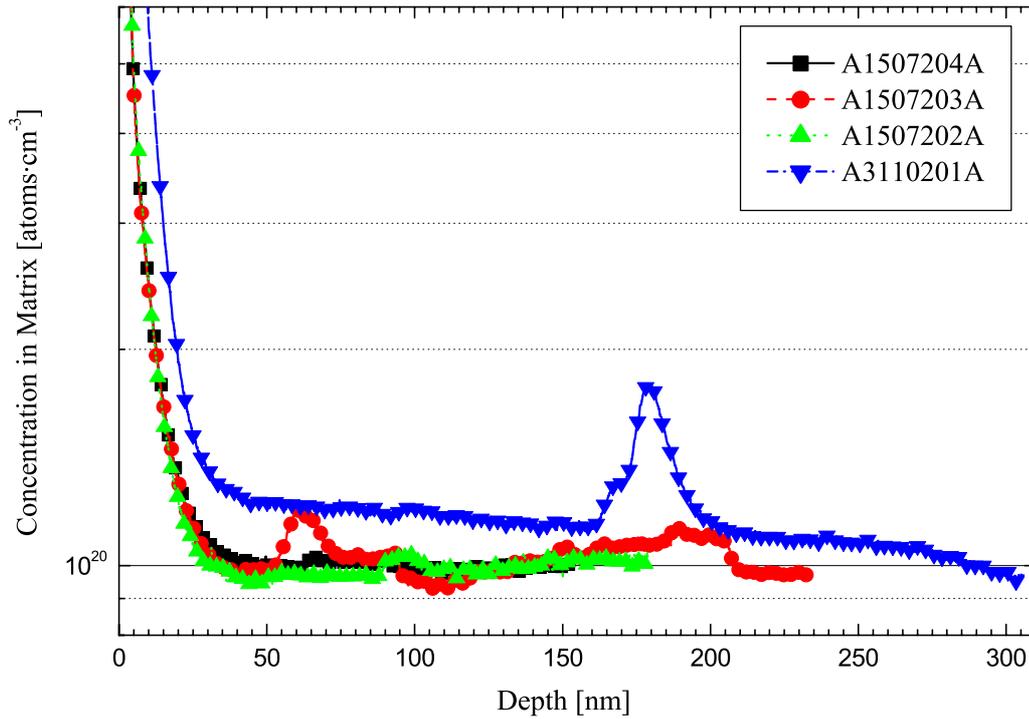


Abbildung 39: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach N-Plasma Behandlung

Hier wird von einer unrekonstruierten Oberfläche vor dem Stickstoff-Plasma-Prozess ausgegangen, diese liegt auch ohne Zwischenschicht nach der Wasserstoff-Plasma-Reinigung vor. Bei Betrachtung der Oberfläche ergibt sich demzufolge kein Unterschied, ob direkt die Silizium-Oberfläche des Wafers mit einem Wasserstoff-Plasma behandelt wird, oder ob vorab eine Silizium-Schicht gewachsen wird, die diesem Wasserstoff-Plasma-Prozess unterzogen wird. Probe #1404 zeigt, dass die Bufferschicht keinen Einfluss hat.

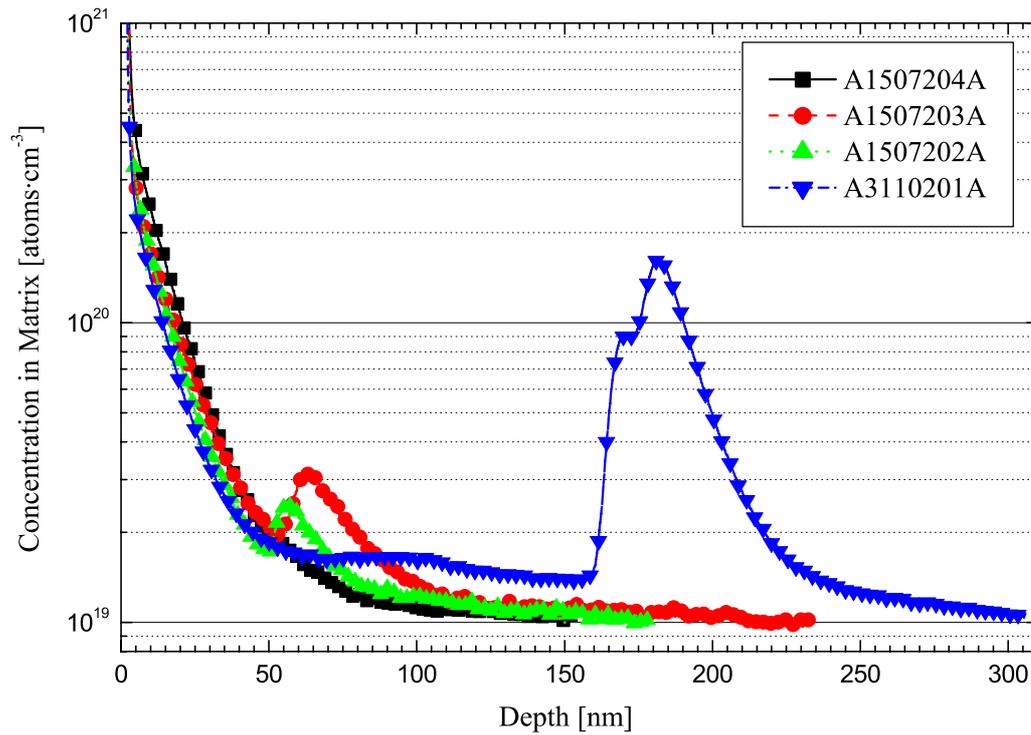


Abbildung 40: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach N-Plasma Behandlung

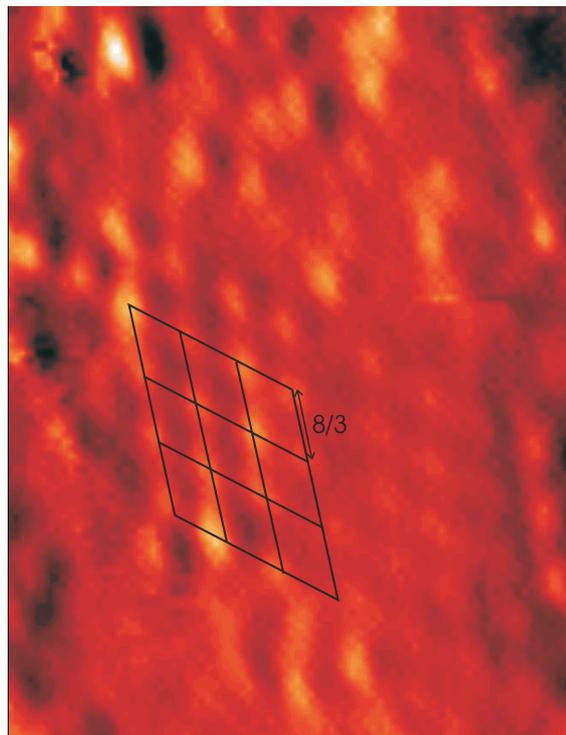


Abbildung 41: STM-Bild einer Silizium-(111)-Oberfläche nach N-Plasma-Behandlung, die Probe wird nach der N-Plasma-Behandlung ausgebaut, in die STM-Kammer transferiert und vor der STM-Untersuchung bei $T = 1100^{\circ}\text{C}$ thermisch desorbiert. Der Ausschnitt hat eine Größe von $7,57 \cdot 9,85 \text{ nm}^2$. Es ist deutlich eine 8x8-Oberflächenrekonstruktion erkennbar.

N₂-Plasma-Vorbehandlung einer Silizium-Oberfläche für die Abscheidung von Materialien mit hohem ϵ_r : Die Schwierigkeiten, die bei der Abscheidung von Isolatoren auf die Silizium-Oberfläche für die MOS-Technologie bestehen, werden in Kapitel 2.1.3 dargestellt.

Für die Abscheidung von Praseodymoxid Pr₂O₃ wird eine Silizium-(111)- und eine Silizium-(100)-Oberfläche mit einem Stickstoff-Plasma vorbehandelt, bei $T = 900^\circ\text{C}$ desorbiert und mit Pr₂O₃ überwachsen. Anschließend wird der Wafer mit Aluminium (Al) durch eine Schattenmaske metallisiert. Es entstehen Aluminium-Pads, so dass der Wafer auf seine MIS-Charakteristik untersucht werden kann. Zum Vergleich wird ein Silizium-(111)-Wafer ohne Stickstoff-Belegung mit Pr₂O₃ und Al überwachsen.

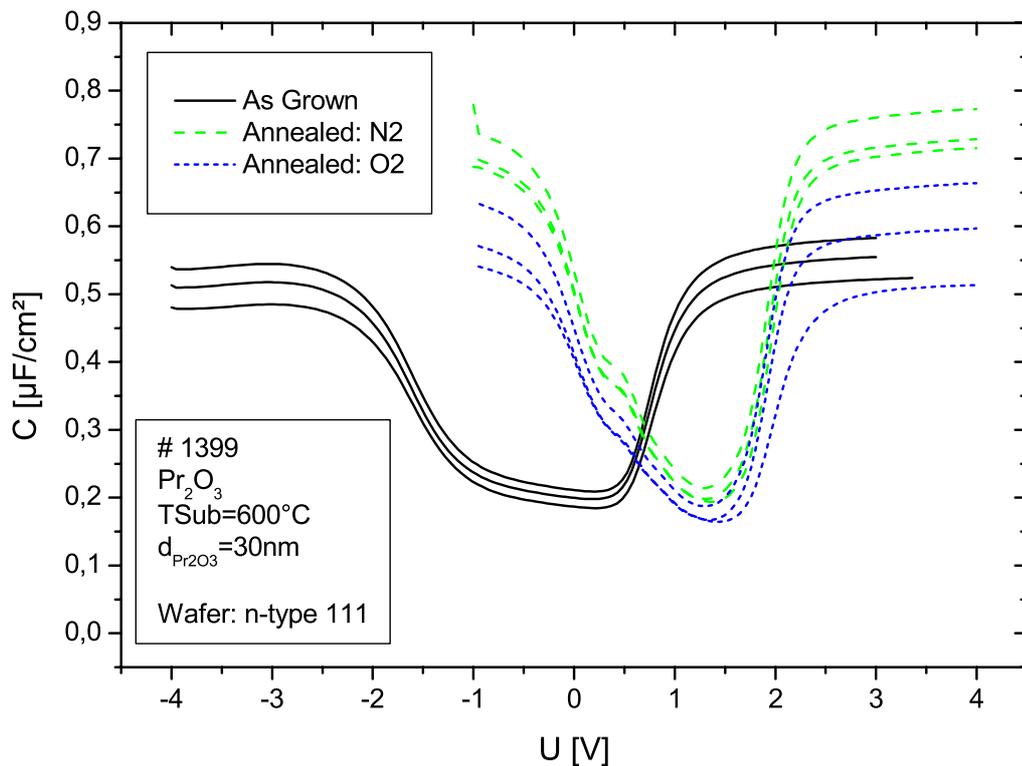


Abbildung 42: C(U)-Kurven einer MIS-Kapazität; p⁻-Si(111) mit Pr₂O₃ als Dielektrikum und Aluminium als Metallisierung

Die Proben #1398 und #1399 werden mit Wasserstoff-Plasma vorbehandelt, #1398 wird mit Hilfe eines Stickstoff-Plasmas passiviert. Danach werden beide Proben mit ca. 30 nm Pr₂O₃ überwachsen und mit Aluminium metallisiert. Probe #1404 wird zunächst mit einem 10 nm Buffer versehen, die beim Wachstum entstehende Rekonstruktion wird mit einem Wasserstoff-Plasma-Schritt aufgebrochen, die Oberfläche wird mit Stickstoff-Plasma passiviert. Diese Probe wird mit 15 nm Pr₂O₃ überwachsen und anschliessend mit Aluminium metallisiert.

Probe #1404 wird nachträglich bei $T = 600^\circ\text{C}$ in Stickstoff für 10 Minuten getempert, Proben #1398 und #1399 werden bei derselben Temperatur 30 Minuten in Stickstoff, beziehungsweise 10 Minuten in Sauerstoff getempert.

Alle drei Proben zeigen ähnliche I(U)-Charakteristiken, Probe #1404 hat dabei wegen der geringeren Dicke des Dielektrikums eine geringere Durchbruchsspannung. Alle Proben zeigen nach den Temperschritten eine verbesserte Durchbruchcharakteristik.

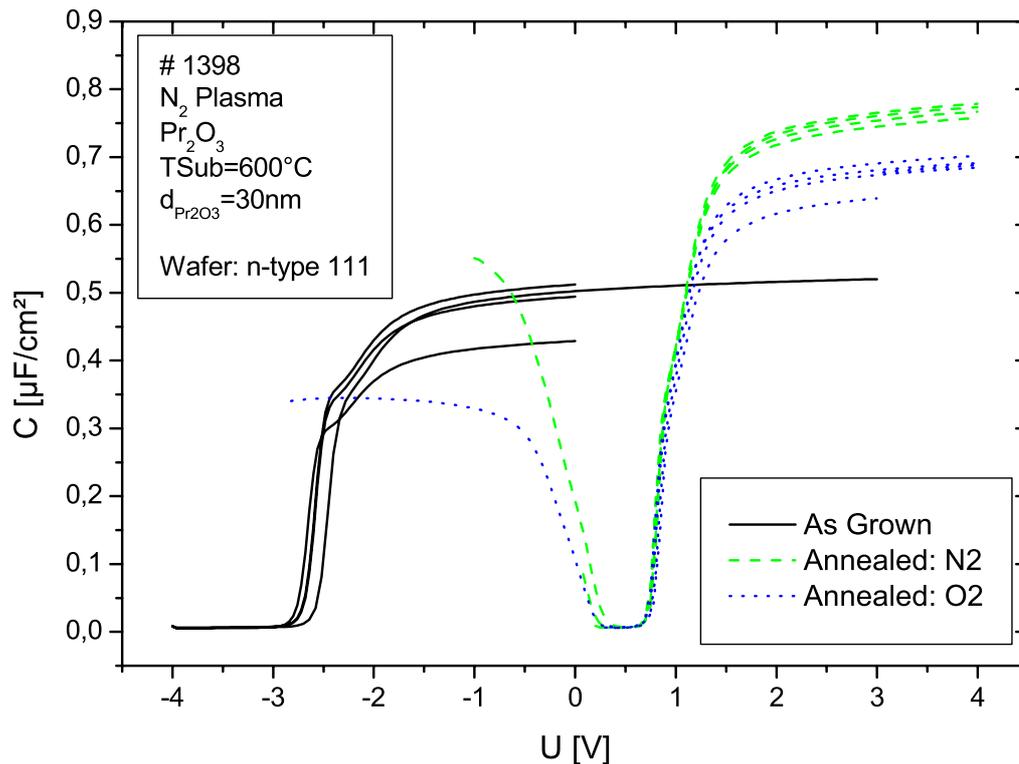


Abbildung 43: $C(U)$ -Kurven einer MIS-Kapazität; p^- -Si(111) mit N-Plasma passiviert, Pr_2O_3 als Dielektrikum und Aluminium als Metallisierung

Die $C(U)$ -Charakteristiken sind in den Abbildungen 42 bis 44 gezeigt. Beide mit Stickstoff-Plasma vorbehandelte Proben haben eine bei niedrigen Spannungen gegen Null gehende Kapazität. Probe #1399 zeigt dagegen eine deutlich von Null verschiedene Kapazität. Das lässt darauf schließen, dass Bor-Verunreinigungen des Praseodymoxids ins Silizium diffundieren und dort für eine erhöhte Dotierung des Halbleiters sorgen. Sowohl auf Silizium-(100) als auch auf Silizium-(111) unterdrückt die Stickstoff-Passivierung die Diffusion zwischen der halbleitenden und der isolierenden Seite. Nähere Informationen zur Theorie von MOS-Kapazitäten sind [Pom00] zu entnehmen.

In Abbildung 45 ist exemplarisch eine TEM-Aufnahme²⁰ von Probe #1404 zu sehen. Es ist deutlich die Grenzfläche zwischen Pr_2O_3 und Silizium zu erkennen. Der schmale weiße Übergangsbereich deutet die Stickstoff-Passivierung an, die 10 nm dicke Silizium-Buffer-Schicht ist nicht erkennbar.

²⁰Die TEM-Aufnahme entstammt einer von Infineon bei Siemens in Auftrag gegebenen Analyse, sie wird der Universität der Bundeswehr zur Verfügung gestellt.

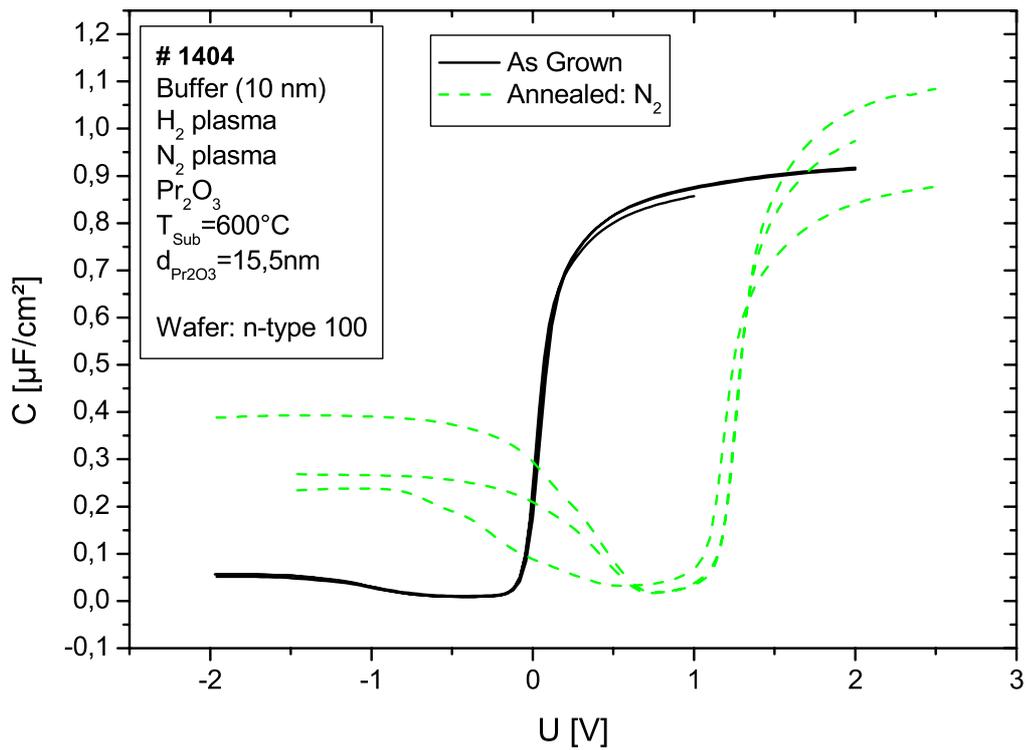


Abbildung 44: C(U)-Kurven einer MIS-Kapazität; p⁻-Si(100) mit N-Plasma passiviert, Pr₂O₃ als Dielektrikum und Aluminium als Metallisierung

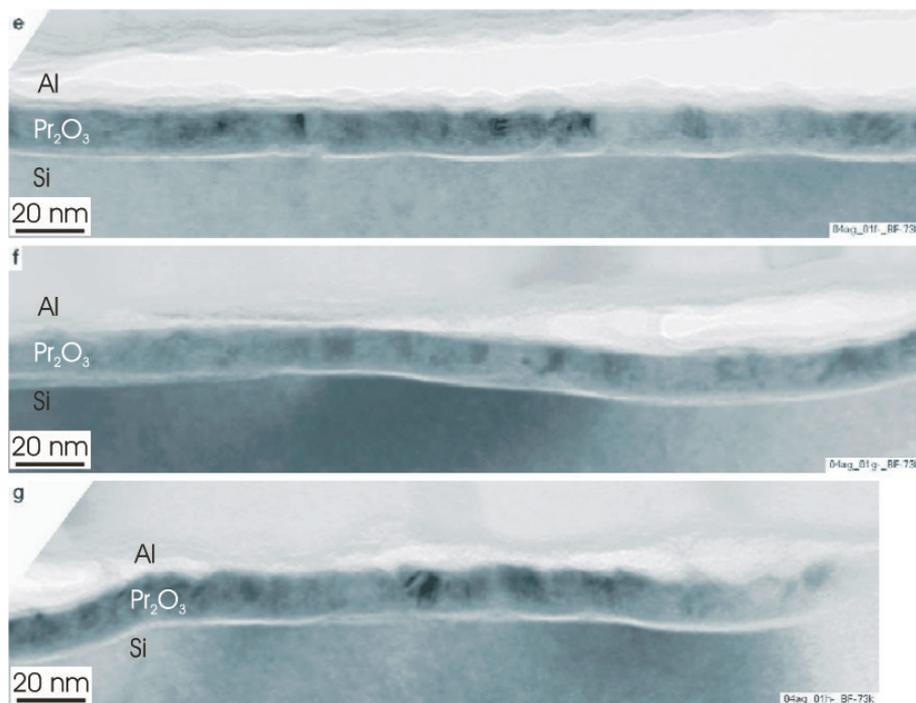


Abbildung 45: TEM-Bilder einer Pr₂O₃-Schicht auf Silizium-(100), das Silizium wird vorher mit Hilfe von Stickstoff-Plasma passiviert.

4.4.2 Photoinduzierte Zerlegung von NH_3

Zum weiteren Verständnis der Oberflächenbelegung von Silizium mit Stickstoff ist es wichtig, die Bindungsmechanismen genauer zu untersuchen²¹.

NH_3 lässt sich mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung zerlegen. Die für die Abspaltung eines Wasserstoff-Atoms benötigte Energie ist $E_{\text{Bindung}} = 0,48 \text{ eV}$.

Der für die Experimente benutzte Laser ist ein gepulster Argonfluorid-Laser der Firma Lambda-Physik mit einer Wellenlänge von $\lambda = 193 \text{ nm}$ bzw. einer Photonenergie von $E = 6,4 \text{ eV}$, der experimentelle Aufbau erlaubt zwei voneinander getrennte Prozesse:

1. Parallel zur Silizium-Oberfläche einfallende Laserstrahlung in Puffergas-Ammoniak- oder reiner Puffergasatmosphäre bei einem Totaldruck von $p = 4 \text{ Torr} = 5,33 \text{ mbar}$ und einem Ammoniakpartialdruck von ca. $p_{\text{NH}_3} = 400 \text{ mTorr} = 0,533 \text{ mbar}$. Als Puffergas wird Helium verwendet, es dient zur Verdünnung des Ammoniaks.
2. Senkrecht zur Silizium-Oberfläche einfallende Laserstrahlung in Puffergas-Ammoniakatmosphäre oder Vakuum.

Orientierung	Prozess								Probennummer	
	Si-Buffer	-Laser (ca. 10 W)			⊥-Laser			250°C-Schritt	SIMS	XPS
		t [min]	Rate [Hz]	Umg.	Pulse [1]	E [mJ]	Umg.			
100	nein	10	100	Schutz	10	107	Vakuum	nein		BW8a
100	nein	10	110	NH_3	10	106	Vakuum	nein		BW7a
100	nein	10	100	NH_3	10	106	Vakuum	ja		BW8b
100	nein	10	100	NH_3	10	107	Vakuum	ja	BW9	
100	nein	10 min		NH_3	10	202	Vakuum	nein		BW6b
100	nein	10 min		NH_3	10	107	Vakuum	ja	BW10	
100	nein	entfällt			10	109	NH_3	nein		BW7b
100	nein	entfällt			10	108	NH_3	ja	BW11	
111	nein	10	100	NH_3	10	112	Vakuum	nein		BW14
111	nein	10	100	NH_3	10	110	Vakuum	ja		BW12
111	nein	10	110	NH_3	10	113	Vakuum	ja	BW15	
111	ja	10	100	NH_3	10	99	Vakuum	nein		BW18
111	ja	10	110	NH_3	10	107	Vakuum	ja	BW19	

Tabelle 12: Übersicht über die mit Laser und NH_3 behandelten Proben

Die Proben werden einer RCA-Reinigung unterzogen. Die Entfernung des natürlichen Oxids erfolgt mittels eines „HF Dips“. Es wird davon ausgegangen, dass nach dem „HF Dip“ die Oberfläche mit Wasserstoff passiviert und unrekonstruiert ist. Die Probe kann zur Untersuchung eines möglichen Einflusses der Oberflächenrekonstruktion bei $T = 600^\circ\text{C}$ mit Silizium-CVD Überwachsen werden. Bei dieser Temperatur ist davon auszugehen, dass eine Silizium-(111)-Oberfläche partiell 7x7 und eine Silizium-(100)-Oberfläche partiell 2x1 rekonstruiert ist.

²¹Diese Untersuchung der Bindungszustände von Stickstoff an Silizium wird in Zusammenarbeit mit der Universtät Vigo, Spanien sowohl in den Laboratorien in Spanien als auch in München durchgeführt.

Die Analyse der so hergestellten Proben erfolgt mittels XPS und SIMS. Für die SIMS-Untersuchungen ist es notwendig, die Proben nach ihrer Behandlung mit einer Silizium-Deckschicht zu versehen. Dabei wird die Probe auf $T = 250^\circ\text{C}$ geheizt und dann mit Laser-CVD²² überwachsen. Der Einfluss dieses Temperaturschrittes wird untersucht.

Die Röntgenquelle im XPS ist mit einer Aluminium-Anode ausgestattet, die entstehende Strahlung der K_α -Linie hat eine Energie von $E = 1486,92 \text{ eV}$. Die erzeugte Röntgenstrahlung wird zusätzlich monochromatisiert. Die Proben werden ex-situ untersucht, der Transport zur Analyse erfolgt unverzüglich, eine Rekontamination mit organischen Stoffen, Stickstoff und Sauerstoff ist allerdings unvermeidlich. Die teilweise unterschiedlichen Grundlinien der einzelnen Messungen sind durch die Messtechnik bedingt, für die Auswertung ist nur die Differenz zwischen Untergrund und Signal entscheidend.

Die Abbildungen der XPS-Spektren zeigen grundsätzlich die Bindungszustände von zwei Elementen. Im Energiebereich um 99 eV liegt der Silizium-2p-Bindungszustand (Si2p). In der gleichen Abbildung ist der Stickstoff-1s-Bindungszustand (N1s) mit einer Bindungsenergie von etwa 398 eV dargestellt. Eine zweite Abbildung zeigt die 1s-Bindungszustände von Kohlenstoff (C1s, etwa 285 eV) und Sauerstoff (O1s, etwa 532 eV) für den gleichen Ort auf der Probe. Der Name der Messung beinhaltet sowohl die Probennummer als auch den Ort auf der Probe. Bw7aRef1y bedeutet Probe BW7a außerhalb des Laserflecks (Ref), Messung 1. Der Ort innerhalb des Laserflecks wird mit Spot bezeichnet. Eventuell fällt die Ziffer nach Ref/Spot weg, das y gibt den Datensatz an. Ziffer und y haben für die Messung an sich keine Relevanz.

Bei der Sekundärionenmassenspektrometrie wird als Primärion Cs^+ verwendet, so dass eine Analyse von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff durchgeführt werden kann. Da die Proben mit einer Deckschicht versehen sind, ist die Grenzfläche ausreichend geschützt. Untersuchungen in einem zeitlichen Abstand von zwei Jahren ergeben keine signifikanten Unterschiede der einzelnen Probenbeschaffenheiten. Die Konzentrationskala wird willkürlich gesetzt, für die Untersuchung sind nur die relativen Verläufe entscheidend.

In den SIMS-Spektren sind für jede Probe zwei Messungen dargestellt. Der linke Teil einer Messung zeigt das Konzentrationsprofil für die untersuchte Schicht innerhalb des Laserflecks. Der rechte Teil zeigt das Profil der Schicht außerhalb des Laserflecks, der Wechsel ist an dem starken Anstieg der Konzentration erkennbar, der auf Oberflächeneffekte der Messmethode zurückzuführen ist. Nach kurzer Zeit ist das dynamische Gleichgewicht wieder erreicht.

Die untersuchten Proben sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Untersuchung der Oberflächenbelegung: Für die Oberflächenbelegung mit Stickstoff aus der photoinduzierten Zerlegung von NH_3 stehen zwei grundlegende Methoden zur Verfügung.

1. Parallel zur Probenoberfläche einfallende Laserstrahlung zerlegt das Ammoniak in Radikale, ohne dabei auf die Oberfläche zu treffen. Es kann sich hierbei um NH_2 -, NH - oder auch reine N-Radikale handeln, da die Energie eines Quants der Laserstrahlung ausreichend groß ist, das Ammoniak vollständig zu dissoziieren. Dementsprechend werden auch H-Radikale und H_2 erzeugt. Die freien Radikale diffundieren zur Silizium-Oberfläche, auf der sie physisorbieren. Dieser Prozess findet bei Raumtemperatur statt, die Probe wird nicht zusätzlich geheizt. Nach der Physisorption

²²LACVD: Laser Assisted CVD

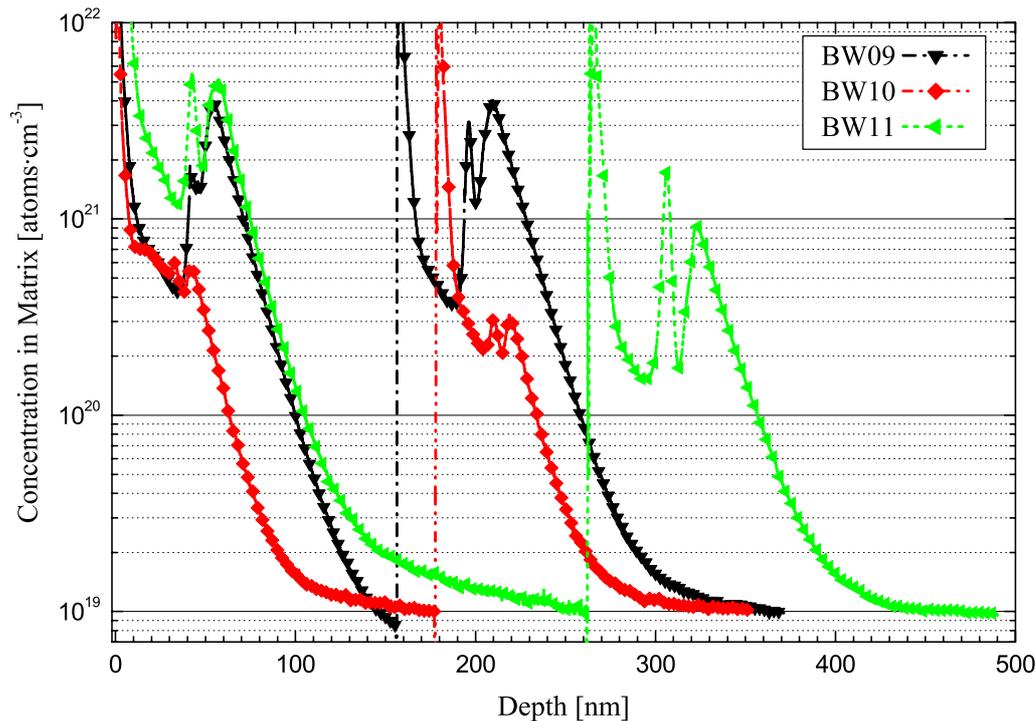
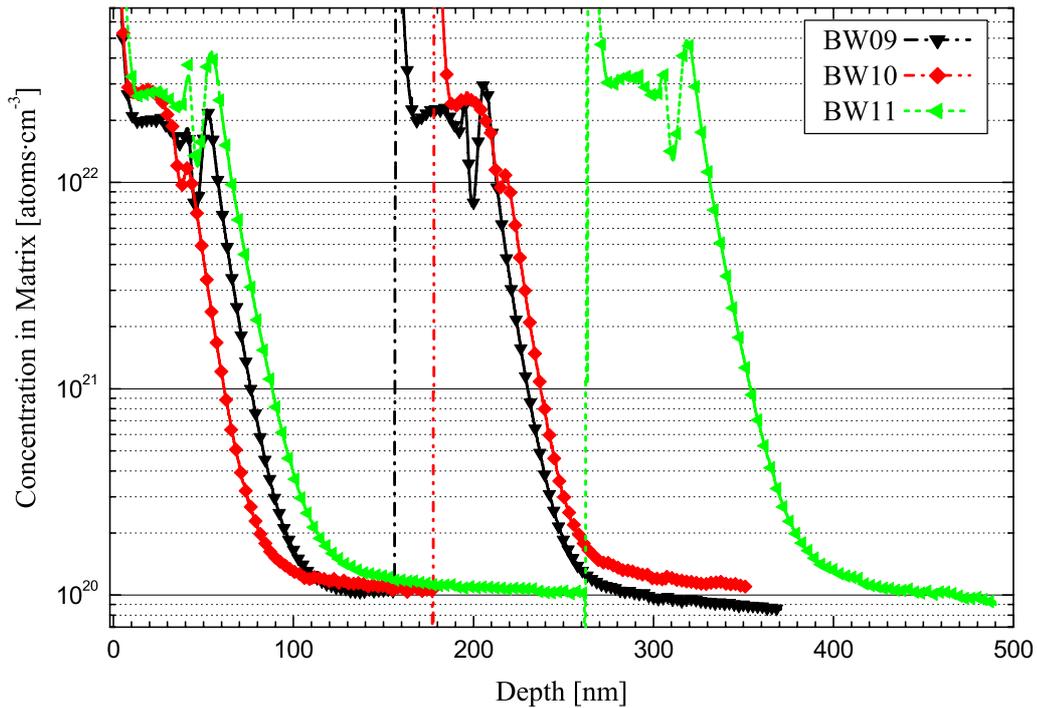


Abbildung 46: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung

können freie Bindungen des Siliziums mit den auf der Oberfläche adsorbierten Reaktionspartnern eine chemische Bindung eingehen. Zur Unterstützung bzw. Beschleunigung dieser Reaktion kann ein zusätzlicher Energieübertrag in Form eines oder mehrerer senkrecht zur Oberfläche eingestrahler Laserimpulse dienen. Dieser findet zur Unterscheidung zur zweiten Methode im Vakuum statt.

2. Senkrecht zur Oberfläche einfallende Laserstrahlung in Ammoniakatmosphäre erzeugt ebenfalls freie Radikale. Hier kann es zu einer Zerlegung direkt an der Oberfläche kommen. An der Oberfläche adsorbierte Ammoniakmoleküle werden zerlegt, die erzeugten Radikale können, ohne zuerst über Diffusion an die Oberfläche gelangen zu müssen, eine Bindung mit Siliziumatomen eingehen. Diese Reaktion kann durch die überschüssige Energie des gleichen Lichtquants oder durch die Energie eines weiteren Lichtquants unterstützt oder beschleunigt werden. Auch dieser Prozess wird bei Raumtemperatur durchgeführt.

Das Sauerstoff- (Abbildung 47) und das Kohlenstoff-Konzentrationsprofil (Abbildung 48) zeigen keine signifikanten Unterschiede der einzelnen Methoden. Ihre Konzentrationen sind unabhängig von der Belegungsmethode und durch den Untergrund des Messaufbaus begründet. Das Stickstoff-Konzentrationsprofil (Abbildung 46) zeigt, dass bei der Behandlung nur mit senkrecht zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung (Bw11) die Stickstoff-Konzentration innerhalb und außerhalb des Laserflecks variiert, während bei der Vorbelegung mit parallel zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung (Bw9) kein Unterschied zwischen innerhalb und außerhalb des Laserflecks zu erkennen ist. Das lässt darauf schließen, dass der Laser das NH_3 in beiden Fällen zerlegt und das entstehende N eine feste Bindung eingeht. Bei der parallelen Zerlegung erfolgt das großflächig, bei der senkrechten Behandlung hauptsächlich im und um den Laserfleck, wobei eine teilweise

Abbildung 47: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung

Belegung der restlichen Fläche stattfindet. Die Vorbelegung mit Ammoniak ohne Laserunterstützung (Bw10) erzeugt eine signifikant geringere Stickstoff-Konzentration an der Grenzfläche. Bei Raumtemperatur findet nur eine Physisorption an der Oberfläche statt, beim Evakuieren desorbiert der größte Anteil des NH_3 . Der nicht chemisch gebundene Stickstoff diffundiert beim Überwachen in die Deckschicht, was in einer Verbreiterung der SIMS-Profile zur Oberfläche zu beobachten ist.

Die XPS-Untersuchungen (Abbildungen 49 und 50) zeigen, dass die einzelnen Methoden in eine unterschiedliche Ausprägung der Bindungszustände des Stickstoffs an der Oberfläche resultieren. Die Vorbelegung mit parallel zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung in Ammoniakatmosphäre erzeugt eine quantitativ hohe Bindung des Stickstoffs an die Oberfläche (Bw7aRef1y in Abbildung 49). Es sind zwei Stickstoff-1s-Bindungs Zustände zu beobachten, ein Silizium-Stickstoff-Bindungs Zustand, der aufgrund der Unsicherheit der Energiebestimmung und der sehr dicht beieinander liegenden Bindungsenergien auch einem Silizium-Sauerstoff-Stickstoff-Bindungs Zustand zugeordnet werden kann, und ein Bindungs Zustand, der einer Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung an die Silizium-Oberfläche zuzuordnen ist. Die photoinduzierte Modifikation dieser Bindungen mit senkrecht zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung resultiert in einer Umwandlung der NH_x -Bindung in eine $\text{SiN}_x(\text{O}_y)$ -Bindung oder einer Desorption des NH_x . Die Vorbelegung mit NH_3 ohne Laserunterstützung (Bw6b) erzeugt keine beobachtbaren gebundenen Stickstoffatome, lediglich im Laserfleck ist eine Umwandlung einiger an der Oberfläche adsorbierter NH_3 -Moleküle in eine Siliziumbindung zu beobachten. Bei senkrecht zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung in Ammoniakatmosphäre ohne Vorbelegung mit parallel einfallender Laserstrahlung (Bw7b) ist ebenfalls nur eine geringfügige Anzahl von an Silizium gebundenen Stickstoffatomen zu beobachten.

Die Silizium-2p-Bindungs Zustände zeigen ebenfalls für alle Methoden eine Silizium-Stickstoff-Sauerstoff-Bindung, die aber zu niedrigen Energien, was einem verhältnismäßig

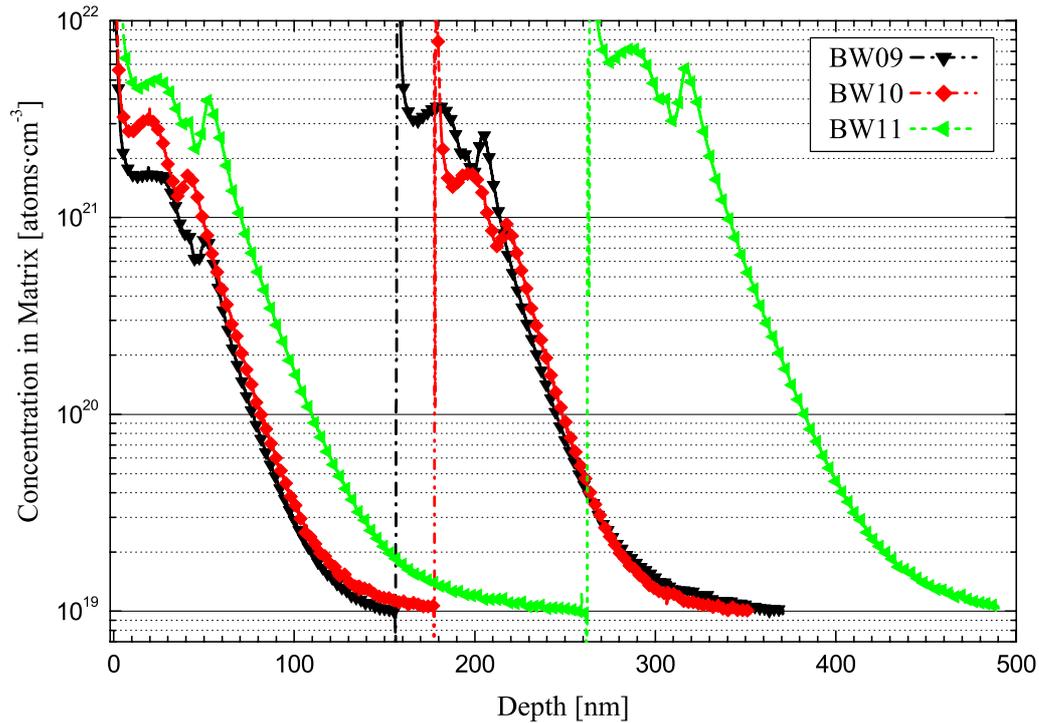


Abbildung 48: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung

größerem Stickstoffanteil zuzuschreiben ist, verschoben sind (siehe Tabelle 1).

Die Sauerstoff-1s-Bindungszustände zeigen eine geringfügige Verschiebung zu Energien, die auf eine $\text{SiN}_x(\text{O}_y)$ -Bindung schließen lassen.

Für die weiteren Untersuchungen wird die Belegungsmethode mit parallel zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung in Ammoniakatmosphäre und anschließender photoinduzierter Modifikation der Bindung mit Laserstrahlung, die senkrecht auf die Oberfläche trifft, angewendet.

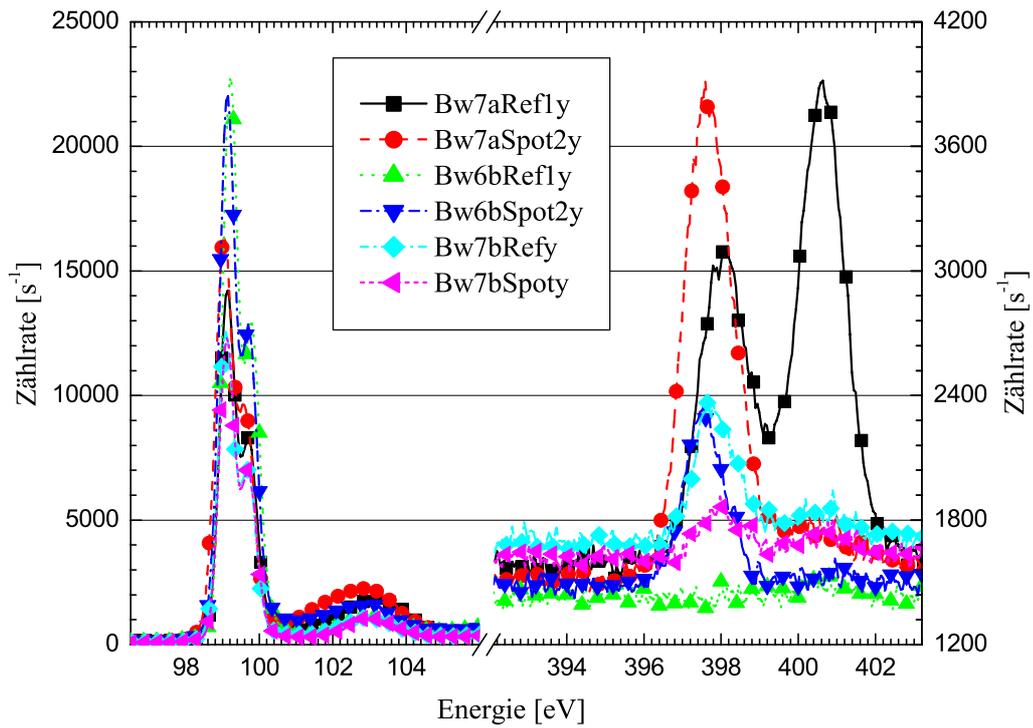


Abbildung 49: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p (links) und N1s (rechts) nach NH₃-Behandlung

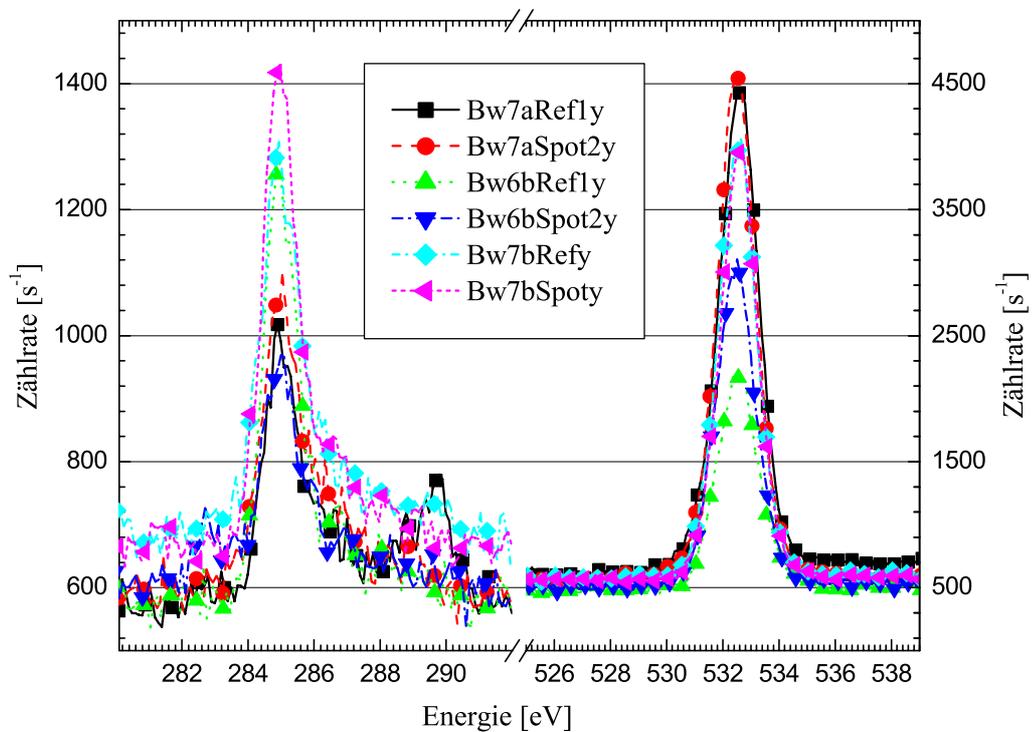


Abbildung 50: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s (links) und O1s (rechts) nach NH₃-Behandlung

Vergleich der Belegungsmethoden mit dem Untergrund des Messaufbaus: Es wird der durch den Versuchsaufbau erzeugte Untergrund untersucht. An den Kammerwänden wird Laserenergie umgesetzt, dadurch kommt es zur Desorption von Fremdstoffen. Außerdem desorbieren diese Fremdstoffe durch die Temperaturschritte während des Prozesses. Beide Desorptionsmechanismen sorgen für eine Verunreinigung der Probenoberfläche. Restgasbestandteile im verwendeten Wasserstoff und Silan tragen zusätzlich zu erhöhten Sauerstoff-Konzentrationen bei (siehe auch Kapitel 3.3).

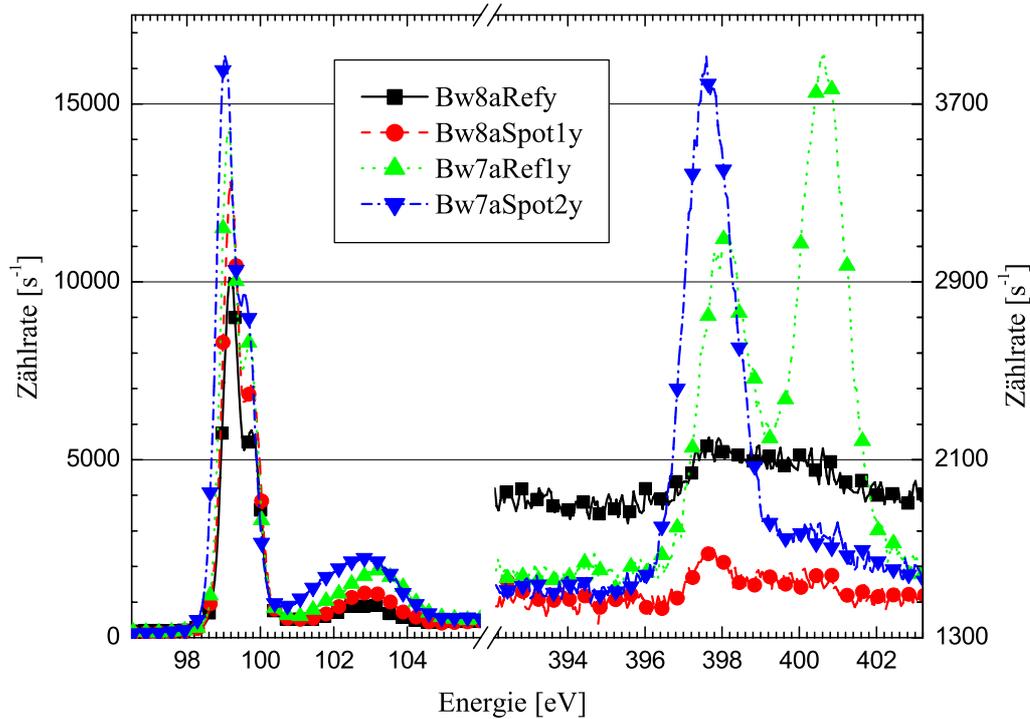


Abbildung 51: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s mit (Bw7a) und ohne (Bw8a) NH_3 -Behandlung

Es ist keine signifikant über dem Untergrund liegende Stickstoffverunreinigung in den Spektren der Proben zu beobachten, die ohne NH_3 prozessiert werden (Abbildungen 51 und 53). Die Kohlenstoff- und Sauerstoff-1s-Bindungszustände (Abbildungen 52 und 54) sind auf Verunreinigungen aus Desorbaten der aus Edelstahl bestehenden Kammerwände und aus Restgasbeständen der verwendeten Prozessgase zurückzuführen. Deswegen kommt es auch in den SIMS-Spektren zu erhöhten Sauerstoff- und Kohlenstoff-Konzentrationen im Vergleich zur jeweiligen Substratkonzentration.

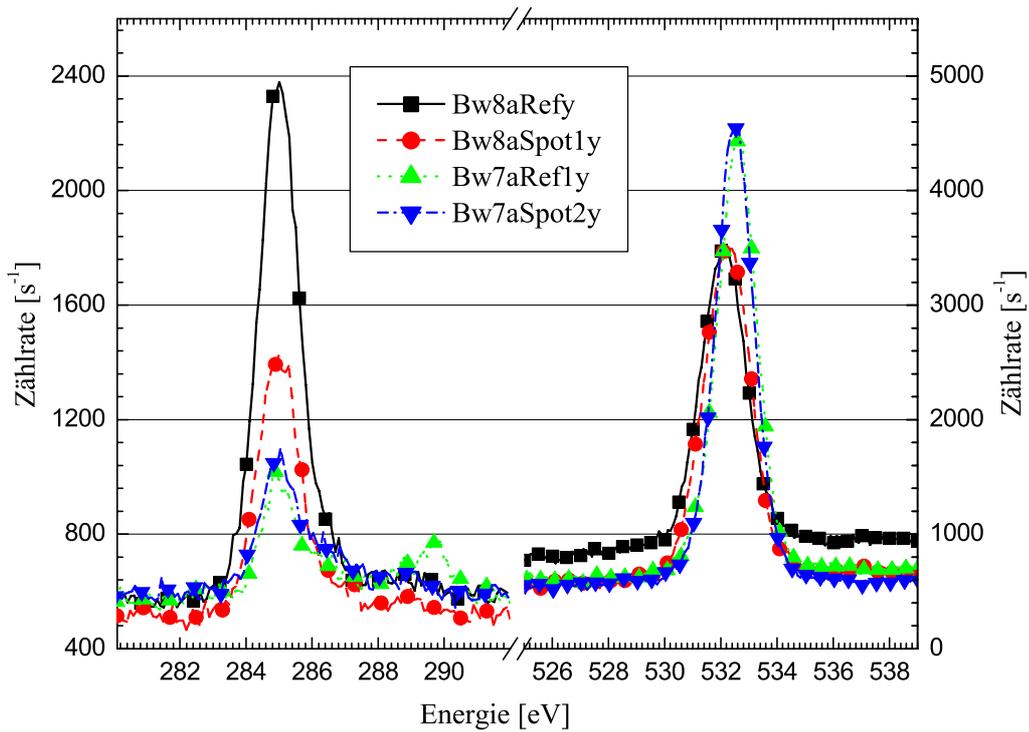


Abbildung 52: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s mit (Bw7a) und ohne (Bw8a) NH_3 -Behandlung

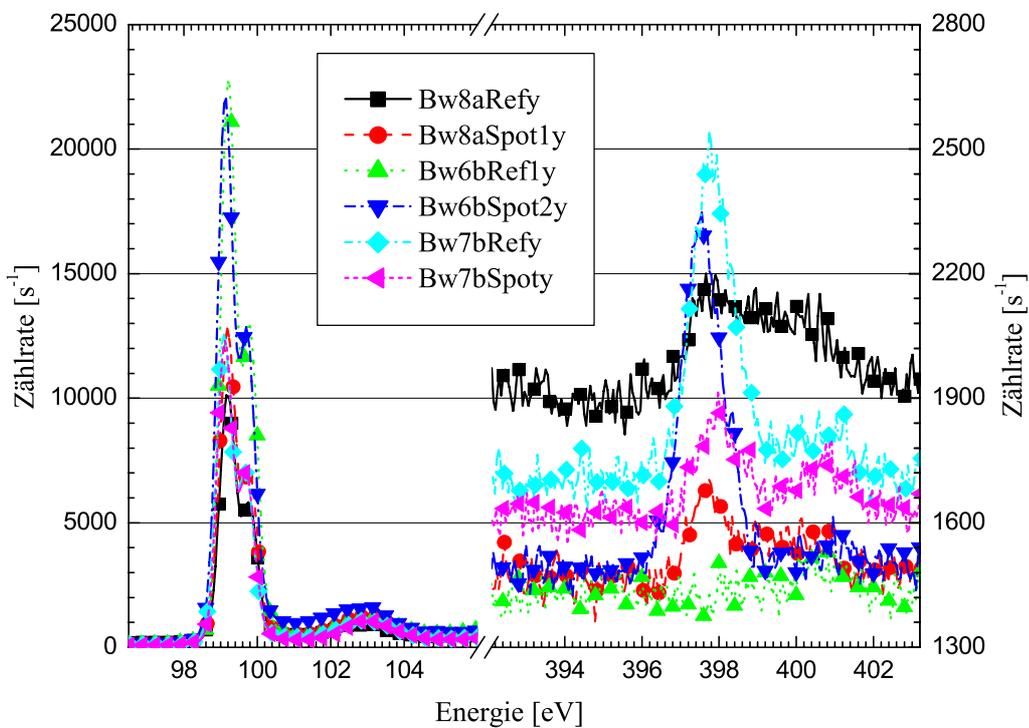


Abbildung 53: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s mit (Bw6b, Bw7b) und ohne (Bw8a) NH_3 -Behandlung

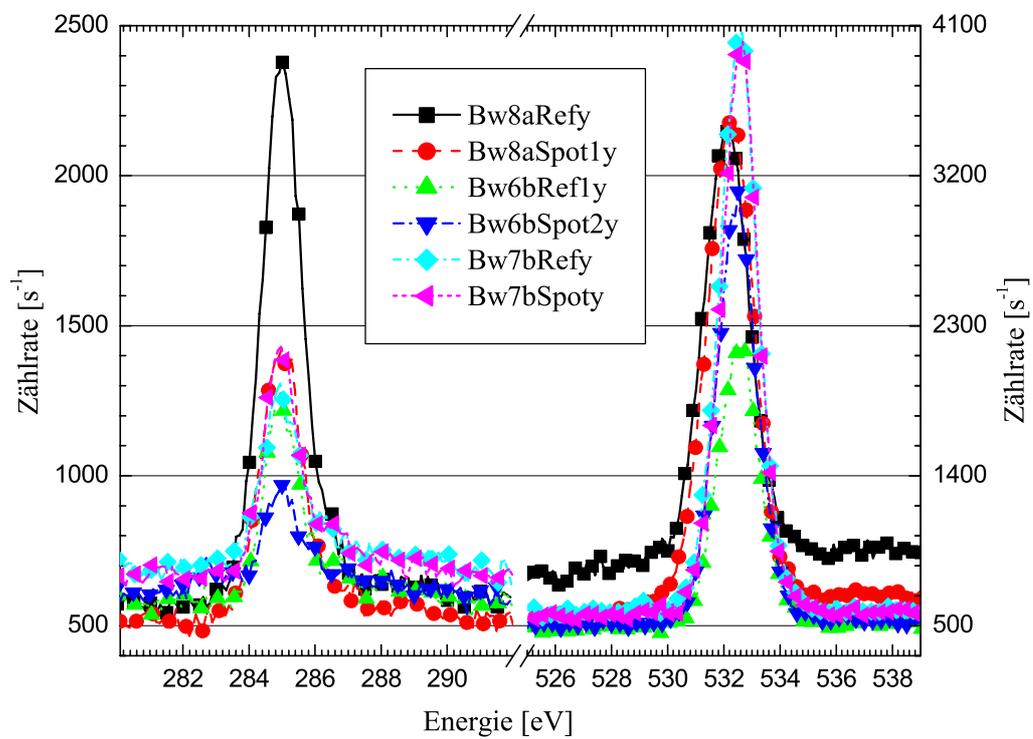


Abbildung 54: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s mit (Bw6b, Bw7b) und ohne (Bw8a) NH₃-Behandlung

Untersuchung des Temperaturschrittes für SIMS: Für die Herstellung der Proben für SIMS wird die adsorbierte beziehungsweise gebundene Stickstoffschicht bei $T = 250^\circ\text{C}$ mit laserunterstützter Silizium-CVD überwacht. Dieser Temperaturschritt führt zu einer Veränderung der Bindungszustände der an der Oberfläche adsorbierten Elemente.

Es werden sowohl die auf einer Silizium-(111)-Oberfläche als auch die auf einer Silizium-(100)-Oberfläche adsorbierten Elemente untersucht. Die Unterschiede der unterschiedlichen Oberflächenorientierungen werden in einem späteren Kapitel ausgearbeitet.

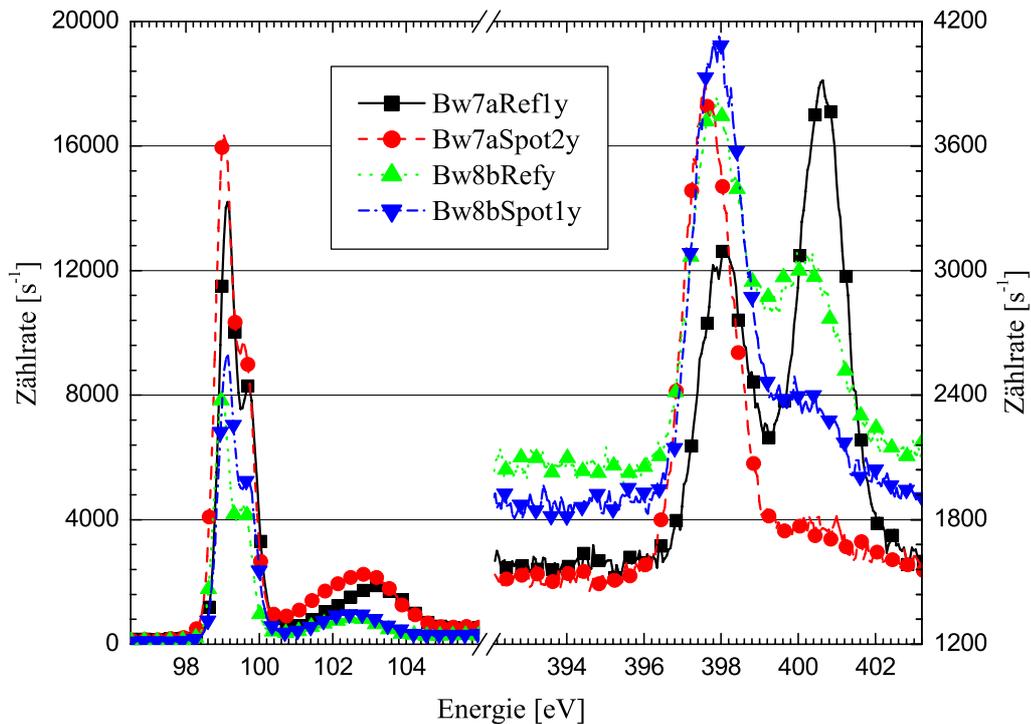


Abbildung 55: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-(100)-Oberfläche: Durchführung eines Temperschlittes (Bw8b) zur Simulation des Temperatureinflusses beim Überwachen

Die Durchführung des Temperschlittes zeigt außerhalb des Laserflecks deutlich die partielle Umwandlung der losen NH_x -Bindung an die Silizium-Oberfläche in eine Silizium-Stickstoff-Bindung beziehungsweise die Desorption des NH_x (Stickstoff-1s-Bindungsenergien von Bw7aRef1y und Bw8bRefy). Die nachträgliche photoinduzierte Umwandlung zeigt eine vollständigeren Modifikation der Oberflächenbindungszustände. Innerhalb des Laserflecks ist kein signifikanter Einfluss des Temperschlittes zu erkennen.

Der durch die Sauerstoff-Silizium-Bindung bedingte Anteil der Silizium-2p-Linien ist nicht so ausgeprägt und zu kleineren Energien verschoben, was auf einen geringeren Sauerstoffanteil in der Stickstoff-Sauerstoff-Siliziumverbindung schließen lässt. Der geringere Sauerstoffanteil ist in den Sauerstoff-1s-Spektren (Abbildung 56) nicht zu beobachten.

Die Spektren der Silizium-(111)-Oberfläche (Abbildungen 57 und 58) zeigen die gleichen Ergebnisse wie die der Silizium-(100)-Oberfläche. Der Temperaturschritt reicht aus, um eine Umwandlung des Stickstoff-1s-Bindungszustandes zu bewirken. Die Silizium-2p-Bindungszustände ändern sich hier nicht signifikant. Innerhalb des Laserflecks ist kein signifikanter Unterschied zwischen getemperter und ungetemperter Probe erkennbar.

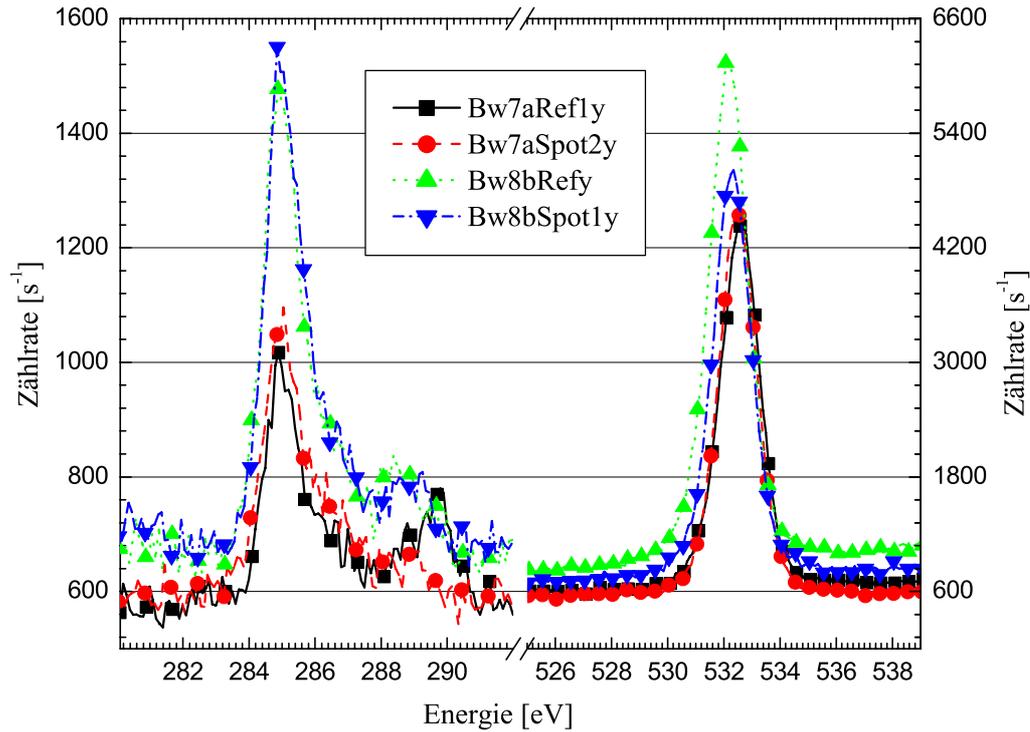


Abbildung 56: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-(100)-Oberfläche: Durchführung eines Temperschrittes (Bw8b) zur Simulation des Temperatureinflusses beim Überwachen

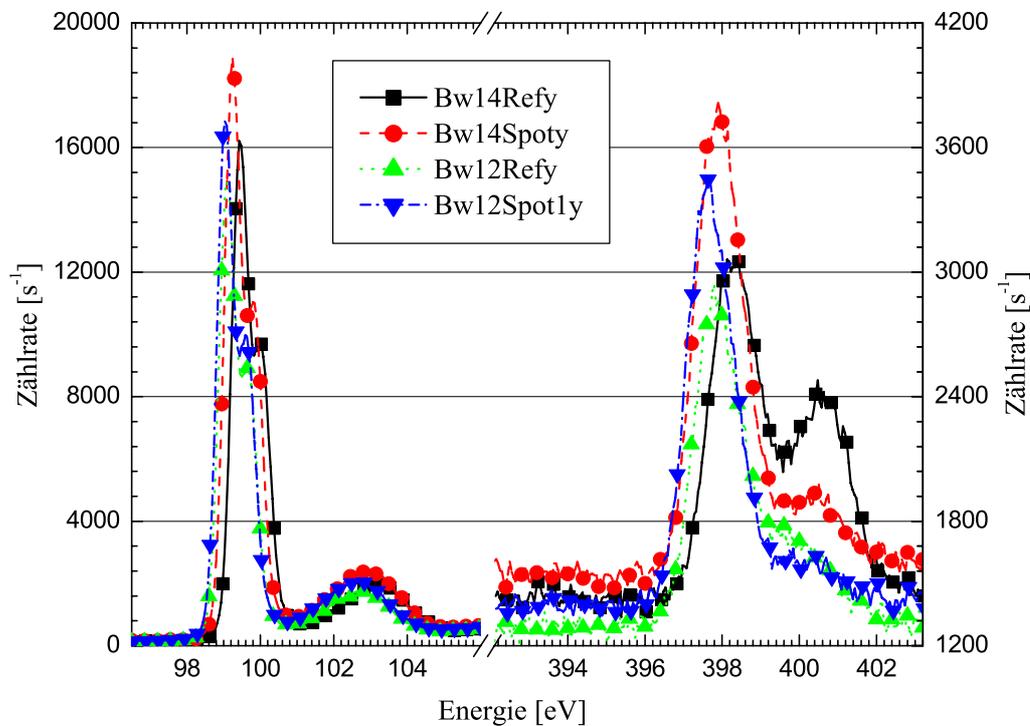


Abbildung 57: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-(111)-Oberfläche: Durchführung eines Temperschrittes (Bw12) zur Simulation des Temperatureinflusses beim Überwachen

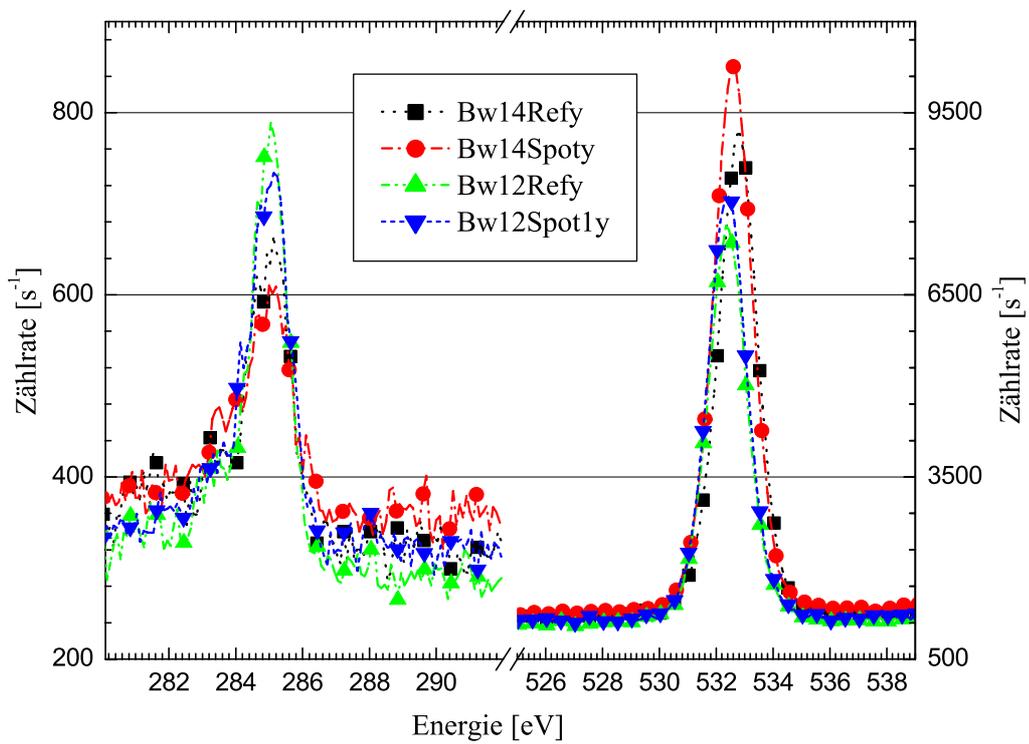


Abbildung 58: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s nach NH₃-Behandlung einer Silizium-(111)-Oberfläche: Durchführung eines Temperschrittes (Bw12) zur Simulation des Temperatureinflusses beim Überwachsen

Untersuchung der Oberflächenorientierung: Es werden die Unterschiede der Oberflächenbelegung auf den Oberflächenorientierungen (100) und (111) untersucht. Die Stickstoff-Belegung erfolgt mit parallel zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung in Ammoniakatmosphäre und anschließender photoinduzierter Modifikation der Bindungszustände. Bw8b und Bw12 werden zusätzlich bei $T = 250^\circ\text{C}$ getempert.

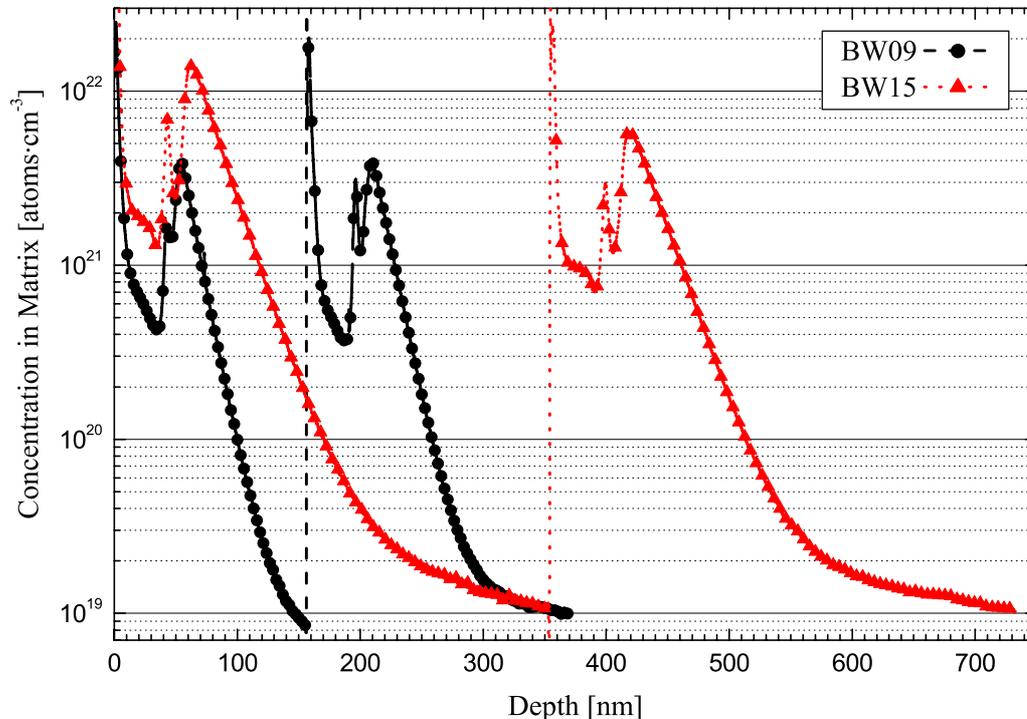


Abbildung 59: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung: Einfluss der Oberflächenorientierung; Bw09: Silizium-(100), Bw15: Silizium-(111)

Abbildung 59 zeigt die SIMS-Messung des Stickstoffprofils. Dabei sind qualitativ keine Unterschiede der beiden Spektren zu erkennen. Sowohl innerhalb als auch außerhalb des Laserflecks ergeben sich annähernd die gleichen Konzentrationsverläufe. Die Konzentration des in der Schicht und an der Grenzfläche enthaltenen Stickstoffs hängt von der angebotenen Menge Stickstoff und nicht von der Oberflächenorientierung ab.

Das Sauerstoff-Konzentrationsprofil ist in Abbildung 60 dargestellt. Bei der Probe mit (100)-Oberflächenorientierung ist innerhalb der Deckschicht mehr Sauerstoff vorhanden. Der Sauerstoff in der Deckschicht stammt, wie oben erwähnt, zu einem großen Teil aus dem Restgas des Wasserstoffs, der bei der Silizium-CVD verwendet wird. Die im Vergleich relativ geringe Konzentration in der Probe mit (111)-Oberflächenorientierung lässt auf eine längere Inkubationszeit schließen, die Oberflächenbelegung erfolgt langsamer, das Silan verdrängt einen Teil des Sauerstoffs. Das deutet auf eine Oberflächenpassivierung durch den Stickstoff hin.

Auch das Kohlenstoff-Konzentrationsprofil (Abbildung 61) zeigt, dass bei der Silizium-(111)-Probe der Kohlenstoff im Verhältnis bevorzugt an der Grenzfläche eingebaut wird, während die Probe mit der (100)-Oberflächenorientierung einen deutlich ausgeprägten Kohlenstoff-Verlauf in der Deckschicht zeigt.

Abbildung 62 und 63 zeigen die Bindungszustände für die vier Elemente Silizium, Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff auf den unterschiedlichen Silizium-Oberflächenori-

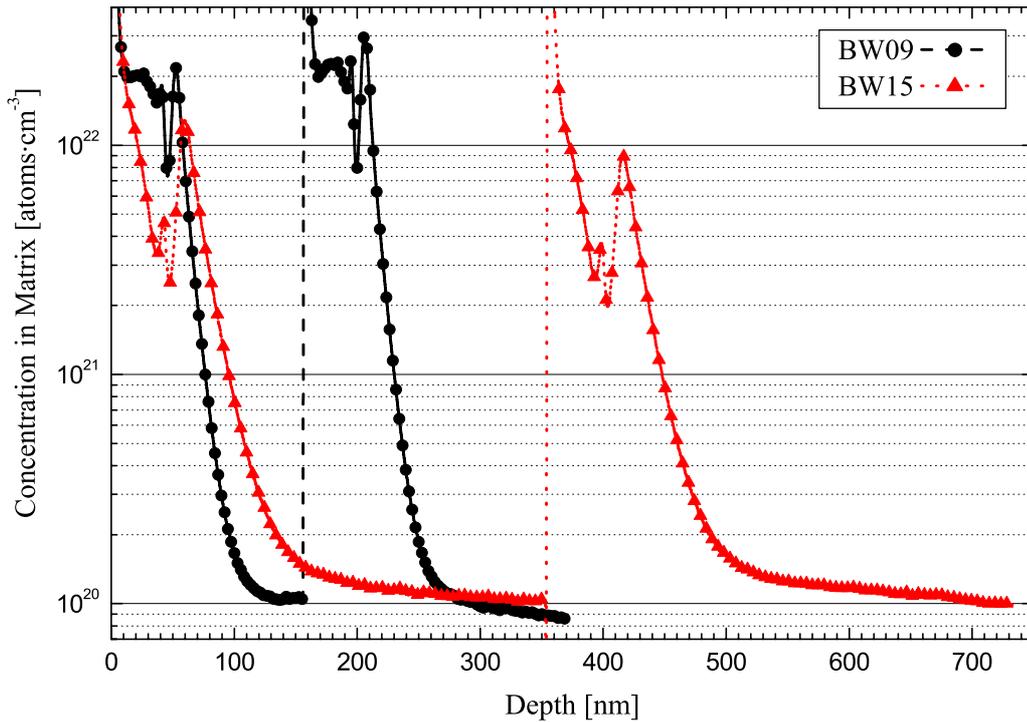


Abbildung 60: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung: Einfluss der Oberflächenorientierung; Bw09: Silizium-(100), Bw15: Silizium-(111)

entierung (100) und (111). Die Adsorption von NH_X auf Silizium-(100) ist deutlich ausgeprägter aber auch auf Silizium-(111) beobachtbar. Nach photoinduzierter Modifikation ist diese Bindung bei beiden nicht mehr zu sehen. Die Belegung erfolgt nach dem gleichen Mechanismus, sie ist aber orientierungsabhängig. Die Silizium(111)-Oberfläche eignet sich besser für den unmittelbaren Einbau von Stickstoff, da der Anteil gebundenen Stickstoffs höher ist als der des NH_X -Desorbats. Nach der photoinduzierten Modifikation zeigen beide Orientierungen das gleiche Ergebnis.

Auch der Silizium-2p-Zustand, der durch Sauerstoff und Stickstoff geprägt wird, zeigt an der Stelle, die durch senkrecht zur Probenoberfläche eingestrahlte Laserstrahlung modifiziert wird, eine leichte Verschiebung zu Energien, die auf eine Silizium-Stickstoff-Bindung deuten.

In Abbildung 64 sind die Bindungszustände für die Silizium-2p- und die Stickstoff-1s-Bindungen dargestellt. Bei der Oberflächenbehandlung mit anschließendem SIMS-Tempen ist die Adsorption von NH_X auf Silizium-(111) weder im Laserfleck noch außerhalb nachweisbar. Die Silizium-(100)-Oberfläche zeigt auch hier außerhalb der nachträglich photonisch modifizierten Stelle eine höhere NH_X Konzentration. Der Ammoniak beziehungsweise die aus NH_3 erzeugten Radikale gehen mit freien Bindungspartnern der un-rekonstruierten und Wasserstoff-passivierten Oberfläche eine Bindung ein und verbleiben dort, ohne an das Silizium gebunden zu sein. Wird zusätzlich Energie in thermischer oder photonischer Form zugeführt, wird die Bildung einer Silizium-Stickstoff-Bindung unterstützt beziehungsweise das NH_X desorbiert. Welche dieser beiden Möglichkeiten bevorzugt wird, wird hier nicht untersucht, hängt aber eventuell von der Anzahl der Wasserstoffatome, die beteiligt sind, ab. An der Breite des energetisch höher liegenden Peaks ist erkennbar, dass die Anzahl der beteiligten Wasserstoffatome variiert. Die Silizium-(100)-

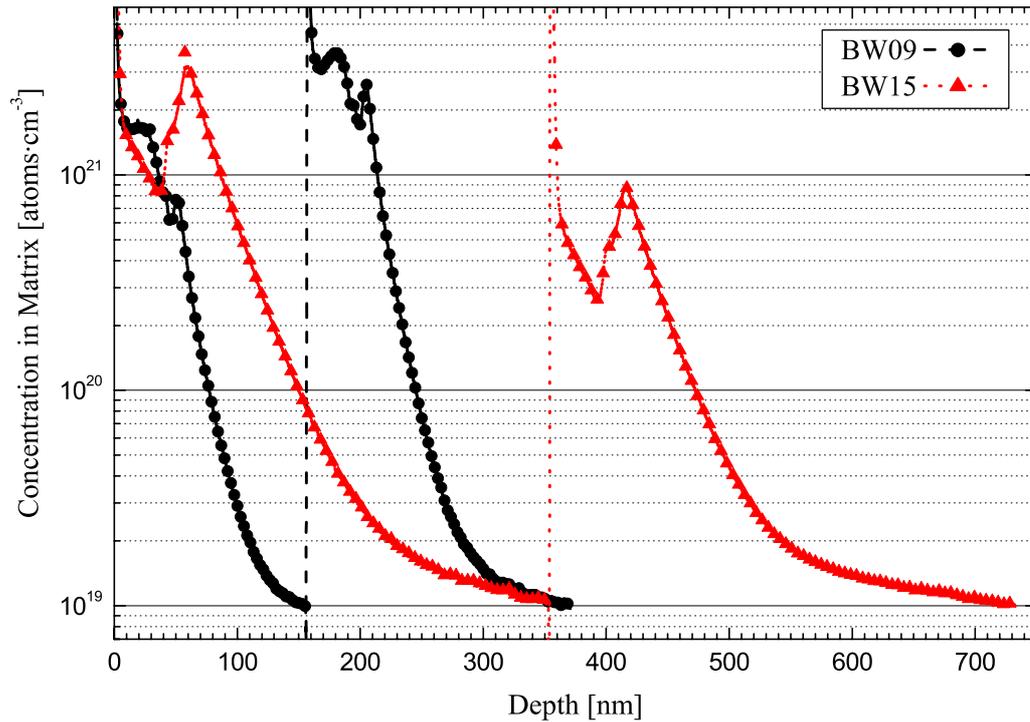


Abbildung 61: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung: Einfluss der Oberflächenorientierung; Bw09: Silizium-(100), Bw15: Silizium-(111)

Oberfläche zeigt eine signifikant höhere Affinität für eine NH_x -Bindung.

Die Spektren der Kohlenstoff-1s- und Sauerstoff-1s-Bindungszustände zeigen sowohl für die ungetemperten Proben (Abbildung 63) als auch für die getemperten Proben (Abbildung 65) eine höhere Kohlenstoffaffinität für die (100)-Oberfläche und eine höhere Sauerstoffaffinität für die (111)-Oberfläche. Das lässt sich durch die SIMS-Messungen nicht verifizieren. Es kann mit eventuellen Schwankungen in den Restgasverunreinigungen zusammenhängen.

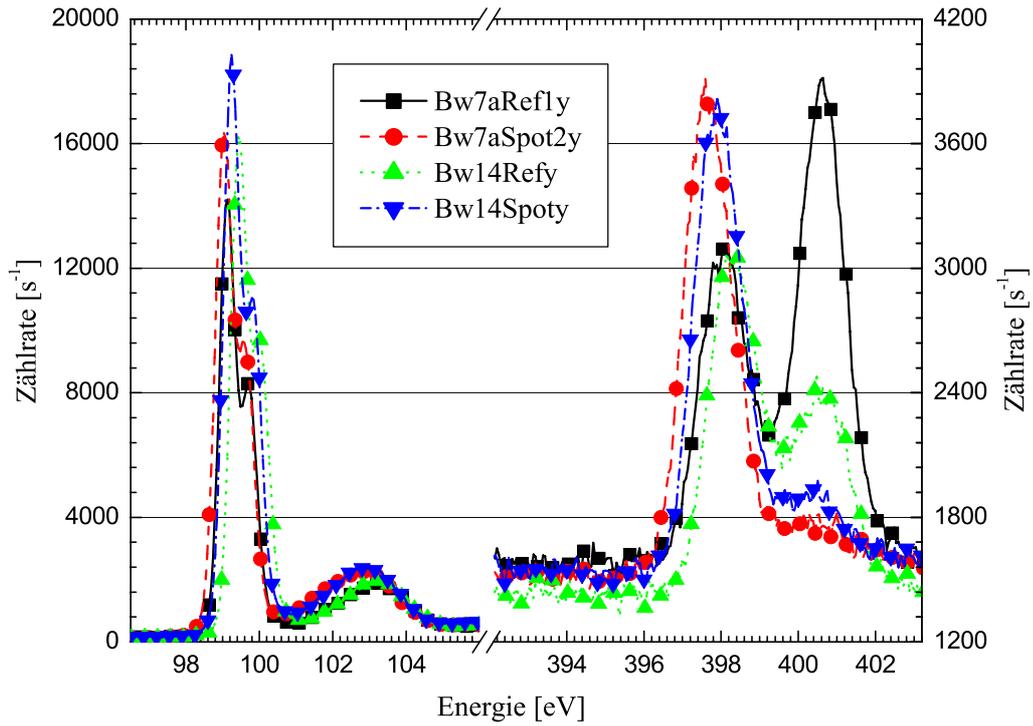


Abbildung 62: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-Oberfläche: Einfluss der Oberflächenorientierung; Bw7a: Silizium-(100), Bw14: Silizium-(111)

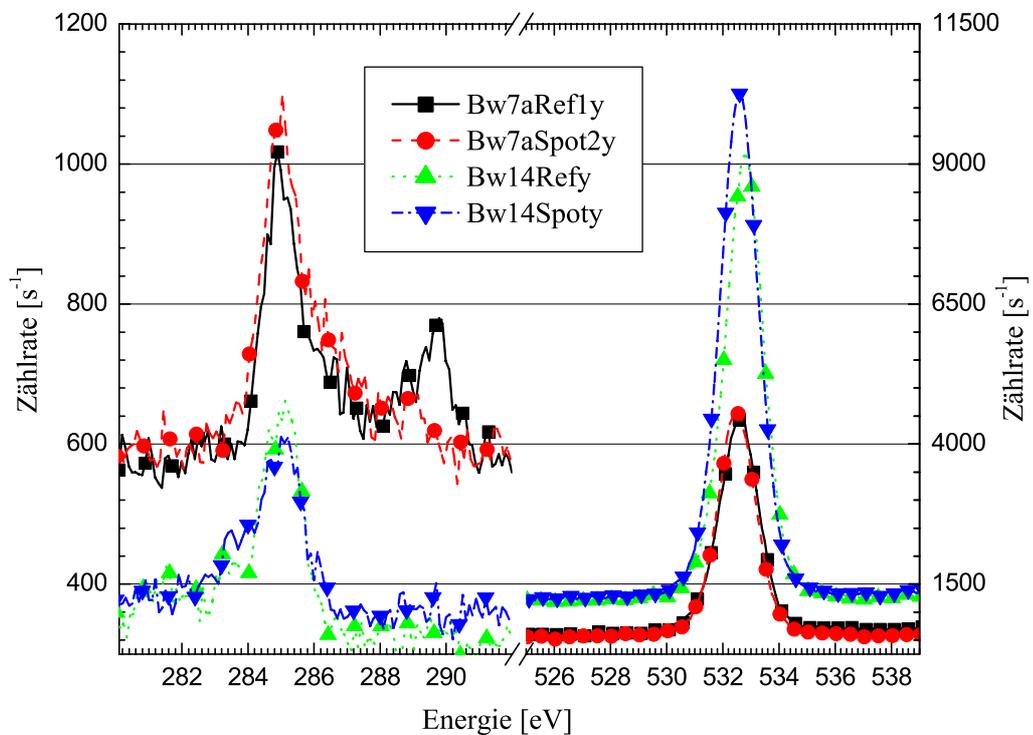


Abbildung 63: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-Oberfläche: Einfluss der Oberflächenorientierung; Bw7a: Silizium-(100), Bw14: Silizium-(111)

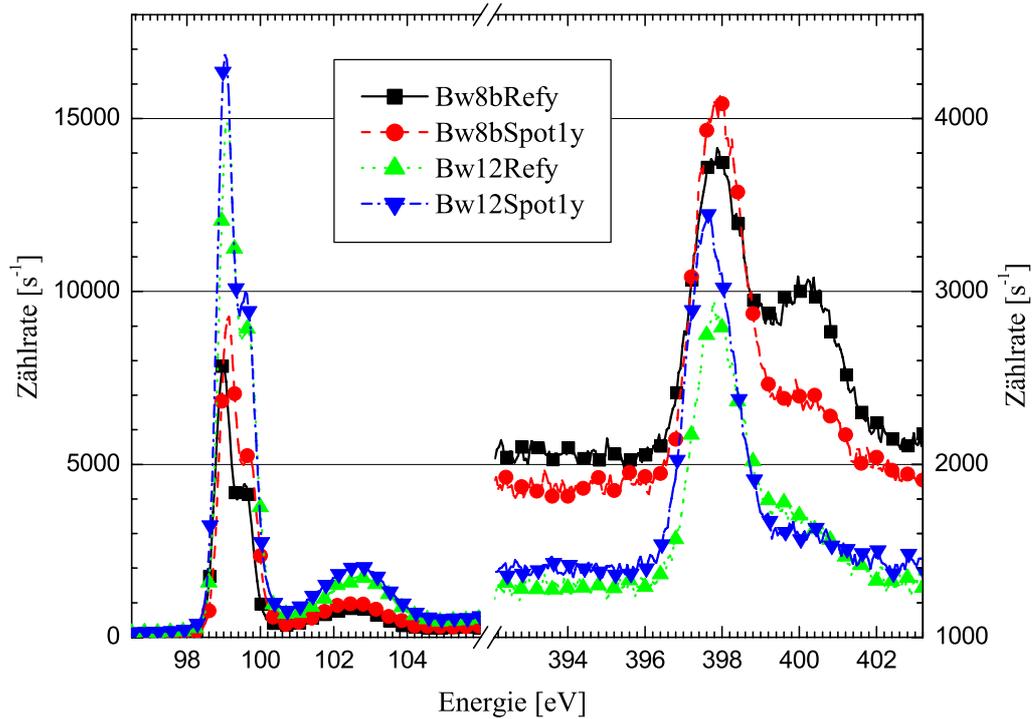


Abbildung 64: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-Oberfläche mit anschließendem Tempersschritt: Einfluss der Oberflächenorientierung; Bw8b: Silizium-(100), Bw12: Silizium-(111)

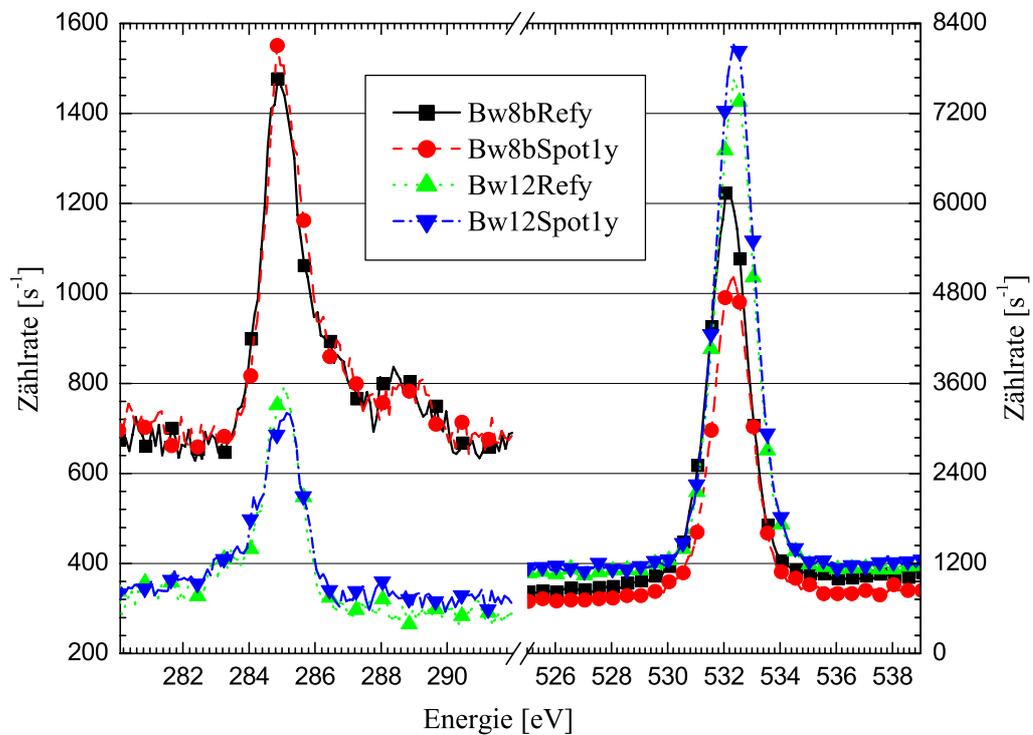


Abbildung 65: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-Oberfläche mit anschließendem Tempersschritt: Einfluss der Oberflächenorientierung; Bw8b: Silizium-(100), Bw12: Silizium-(111)

Untersuchung der Rekonstruktion: Nach dem Einbau wird die Oberfläche zunächst mit einem Si-Buffer bei $T = 600^\circ\text{C}$ überwachsen. Die Oberfläche ist dadurch partiell rekonstruiert. Bei der Silizium-(111)-Oberfläche handelt es sich hierbei um eine 7×7 Rekonstruktion, bei der Silizium-(100)-Oberfläche um eine 2×1 -Rekonstruktion.

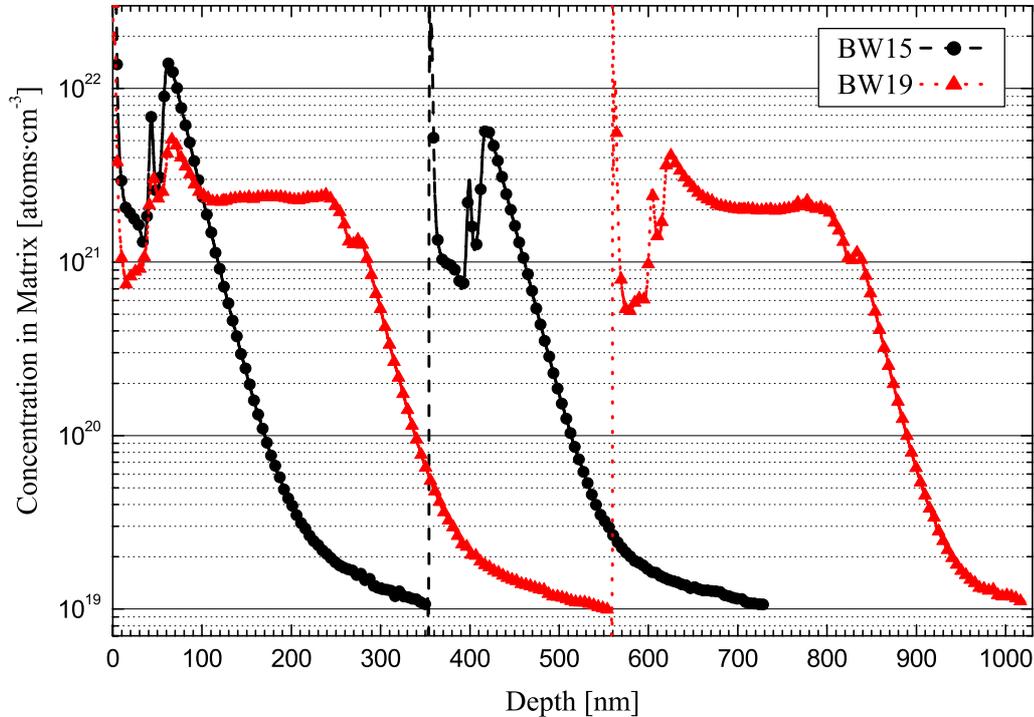


Abbildung 66: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-(111)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Bufferschicht (Bw19) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche

Abbildung 66 zeigt das Stickstoff-Konzentrationsprofil für die beiden prozessierten Proben. An Grenzfläche und Deckschicht unterscheiden sich die Proben nicht signifikant. Auch innerhalb und außerhalb des Laserfleckes zeigen die Spektren keine erkennbaren Unterschiede. Die Buffer-Schicht zeigt eine sehr hohe Stickstoff-Konzentration im Vergleich zum Substrat. Das lässt darauf schließen, dass Stickstoff-Restbestandteile in die Schicht eingebaut werden.

Die Sauerstoff-Konzentrationsprofile sind in Abbildung 67 dargestellt. Ohne Silizium-Buffer ist kein signifikanter Unterschied innerhalb und außerhalb des Laserfleckes erkennbar. Wird ein Silizium-Buffer gewachsen, so ist eine Abreicherung von Sauerstoff an der Grenzfläche zu erkennen, wenn diese nach der Oberflächenbelegung mit parallel zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung zusätzlich photonisch modifiziert wird.

Die Kohlenstoff-Konzentrationsprofile zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie die des Sauerstoffs. Ohne Silizium-Buffer ist qualitativ kein signifikanter Einfluss der senkrecht zur Oberfläche eingestrahlten Laserstrahlung erkennbar. Mit Silizium-Buffer ist im Laserfleck auch hier an der Grenzfläche eine Abreicherung der Kohlenstoff-Konzentration beobachtbar.

Das Wachsen einer Bufferschicht und die damit verbundene Rekonstruktion der Oberfläche hat auf die Stickstoff-1s-Linien (Abbildung 69) keinen erkennbaren Einfluss, in beiden Fällen ist ein NH_x -Adsorbat erkennbar, dass nach der photoinduzierten Modifikation

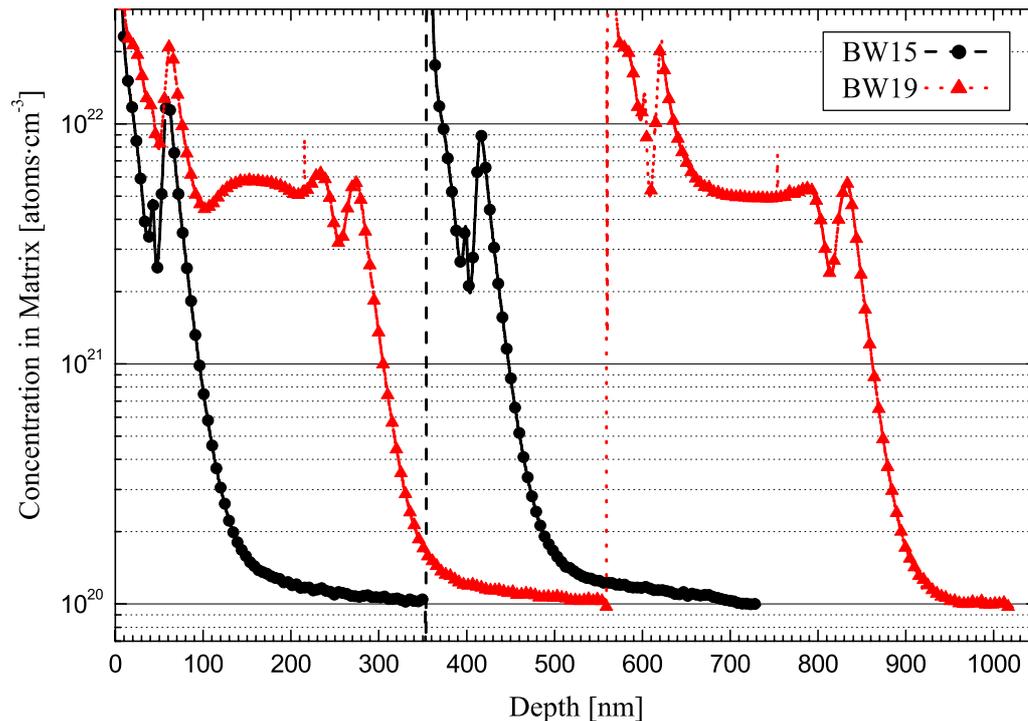


Abbildung 67: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-(111)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Bufferschicht (Bw19) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche

verschwindet. In den Silizium-2p-Linien ist eine erkennbare Verschiebung zu niedrigeren Energien im Laserfleck beobachtbar.

Auch die Bindungszustände der Sauerstoff-1s- und Kohlenstoff-1s-Bindungen zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen der rekonstruierten und der unrekonstruierten Oberfläche. Die jeweils erhöhten Zählraten deuten auf einen durch den Bulk verursachten Anteil hin.

Zusammenfassung der Experimente: Sowohl auf der Silizium-(111)- als auch auf der Silizium-(100)-Oberfläche lässt sich durch die Kombination von parallel zur Oberfläche einfallender Laserstrahlung in Ammoniakatmosphäre und anschließender photoinduzierter Modifikation im Vakuum eine Silizium-Stickstoff-Belegung der Oberfläche erzeugen, die durch einen Temperschnitt bei $T = 250^\circ\text{C}$ nicht verändert wird. Die Temperung bei höheren Temperaturen ist notwendig für einen Vergleich dieser Methode mit der Belegung von Silizium-Oberflächen mit Stickstoff-Plasma.

Der direkte Einbau von Stickstoff auf der Silizium-Oberfläche findet auf der Silizium-(111)-Oberfläche bevorzugt statt. Dafür spricht, dass sich auf der Silizium-(111)-Oberfläche eine Stickstoff-Oberflächenphase ausbilden kann (siehe Kapitel 5.2), was auf einer Silizium-(100)-Oberfläche nicht beobachtet wird.

Es ist notwendig diese Experimente direkt in einem mit einer Probenheizung ausgestatteten Rastertunnelmikroskop durchzuführen. Dadurch lässt sich zusätzlich die Verunreinigung, die durch den Transport der Proben an Luft unvermeidbar ist, ausschließen.

Außerdem sind weitere Untersuchungen zur Vervollständigung und Verifizierung der Ergebnisse notwendig. Zur endgültigen Bestätigung der Modelle zur laser-induzierten Oberflächenbelegung von Silizium mit Stickstoff müssen einige Nachweise noch erbracht

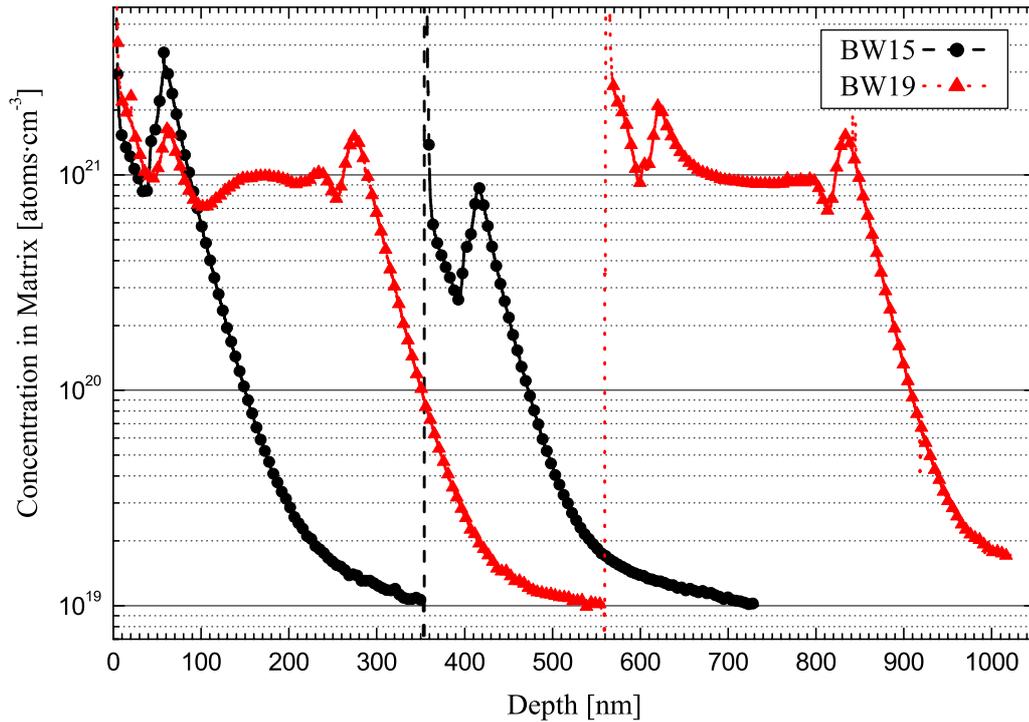


Abbildung 68: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-(111)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Bufferschicht (Bw19) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche

werden. Bei der Untersuchung des Einflusses der Rekonstruktion auf die Belegungsmethode ist die Untersuchung der Silizium-(100)-Oberfläche nachzuholen.

Es ist zu erwarten, dass die Experimente mit NH_3 und Stickstoff-Plasma ähnliche Ergebnisse liefern, da sie sich in erster Linie nur in der Erzeugung der Radikale unterscheiden. Auch hier sind noch Experimente zur vollständigen Überprüfung der Übertragbarkeit durchzuführen.

Hochreine Gase sind zu verwenden, um möglichst geringe Kontaminationen der Schichten zu erreichen.

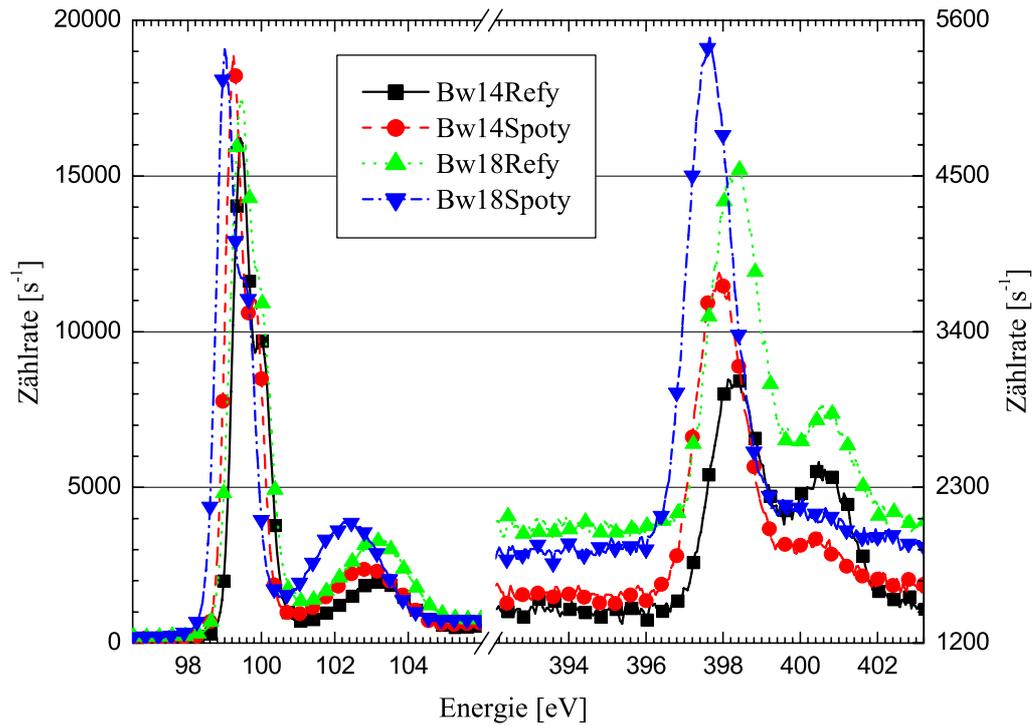


Abbildung 69: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-(111)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Buffererschicht (Bw18) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche

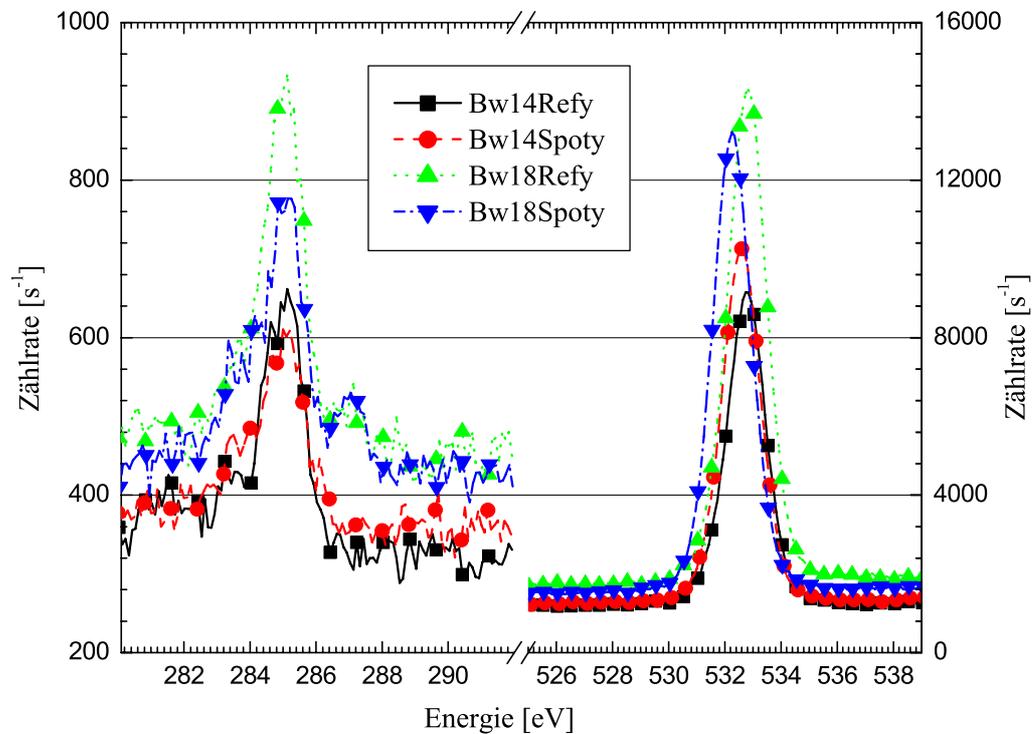


Abbildung 70: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s nach NH_3 -Behandlung einer Silizium-(111)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Buffererschicht (Bw18) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche

4.4.3 Photoinduzierte Zerlegung von N₂O

Für die photoinduzierte Zerlegung von N₂O wird eine Energie von $E = 2,59$ eV pro Molekül benötigt. Der experimentelle Aufbau ist derselbe, wie er für die Experimente mit Ammoniak benutzt wird. Die verwendete Laserenergie reicht für diesen Prozess aus. Die Zerlegung des frei werdenden molekularen Stickstoffs benötigt Energien, die oberhalb der induzierten Photonenergie liegen. Dieses Kapitel ist daher im Zusammenhang mit Kapitel 4.5.4 zu betrachten. Die untersuchten Proben sind in Tabelle 13 zusammengefasst .

Orientierung	Prozess								Probennummer	
	Si-Buffer	-Laser (ca. 10 W)			⊥-Laser			250°C-Schritt	SIMS	XPS
		t [min]	Rate [Hz]	Umg.	Pulse [1]	E [mJ]	Umg.			
100	nein	10	100	Schutz	10	107	Vakuum	nein		BW8a
100	nein	10	110	N ₂ O	10	102	Vakuum	nein		BW21
100	nein	10	110	N ₂ O	10	105	Vakuum	ja	BW23	
100	ja	10	130	N ₂ O	10	105	Vakuum	nein		BW20
100	ja	10	110	N ₂ O	10	102	Vakuum	ja	BW22	

Tabelle 13: Übersicht über die mit Laser und N₂O behandelten Proben

Analog zu Ammoniak wird hier die Oberflächenbelegung mit parallel zur Oberfläche ausgerichteter Laserstrahlung in Lachgasatmosphäre und anschließender senkrecht zur Probenoberfläche einfallender Laserstrahlung im Vakuum zur Modifikation der Bindung durchgeführt. Der Belegungsprozess findet bei Raumtemperatur statt. Es wird der Unterschied zwischen einer partiell unrekonstruierten Silizium-(100)-1x1- und einer partiell rekonstruierten Silizium-(100)-2x1-Oberfläche untersucht.

Das Stickstoff-Konzentrationsprofil (Abbildung 71) zeigt einen deutlichen Einbau von Stickstoff an der Grenzfläche. Dabei ist zwischen der rekonstruierten und der unrekonstruierten Probe kein signifikanter Unterschied zu beobachten. Die Silizium-CVD-Schicht, die als Buffer dient, und die eine partiell rekonstruierte Oberfläche erzeugt, ist, wie schon bei den Ammoniak-Experimenten (Kapitel 4.4.2) zu beobachten ist, mit Stickstoff kontaminiert. An der inneren Grenzfläche ist nur eine vernachlässigbare Stickstoff-Belegung beobachtbar.

Ebenso zeigt das Kohlenstoff-Konzentrationsprofil (Abbildung 72) an der äußeren Grenzfläche keinen signifikanten Unterschied zwischen der Probe mit rekonstruierter und der mit unrekonstruierter Oberfläche. Die innere Grenzfläche zeigt eine erhöhte Kohlenstoff-Konzentration, die Silizium-CVD-Schicht ist mit Kohlenstoff kontaminiert.

In Abbildung 73 ist das Profil für die Sauerstoff-Konzentration zu sehen. Es ist ein signifikanter Einbau von Sauerstoff an der äußeren Grenzfläche erkennbar, die Silizium-CVD-Schicht zeigt auch hier einen gegenüber dem Substrat erhöhten Sauerstoff-Anteil.

Bei den unrekonstruierten Proben ist zwischen dem photonisch modifizierten Bereich und dem Bereich außerhalb des Laserflecks im SIMS-Spektrum kein Unterschied beobachtbar. Wird vorher eine Silizium-Schicht mit CVD gewachsen, so zeigen die drei Spektren für Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff eine Gemeinsamkeit. Innerhalb des Laserflecks ist eine relativ scharfe Abgrenzung zwischen der äußeren Grenzfläche und der Silizium-Schicht zu beobachten, außerhalb ist dies nicht der Fall. Erkennbar ist dies durch das Verschmieren des Peaks, der gleiche Effekt wird auch für Ammoniak (Abbildungen 66, 67 und 68) beobachtet.

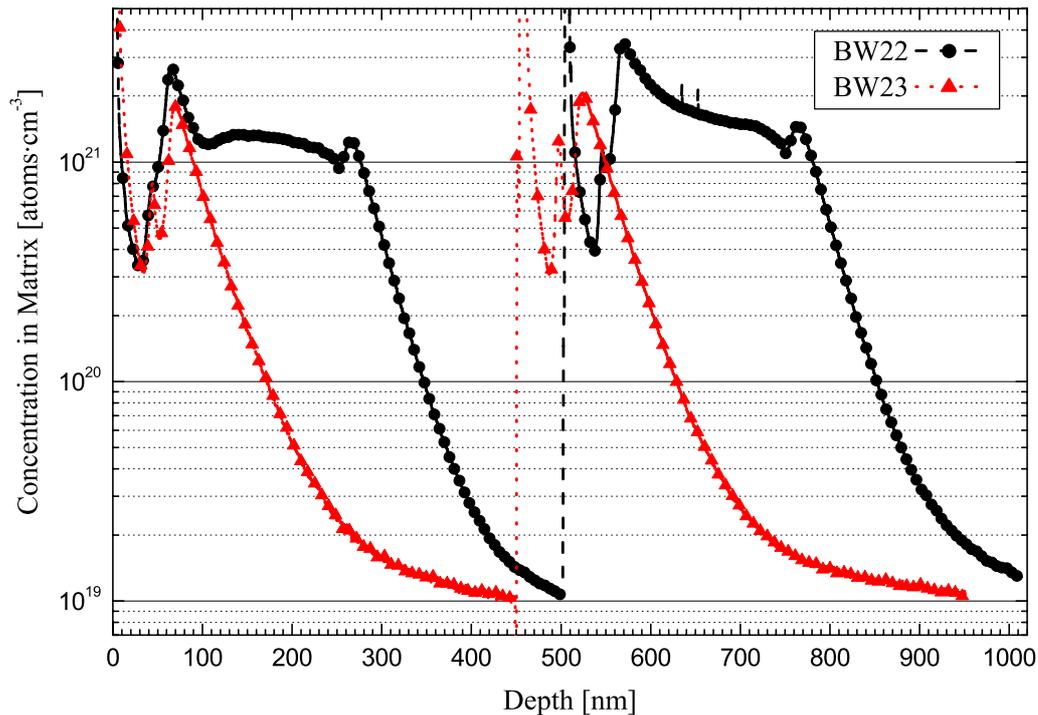


Abbildung 71: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach N_2O -Behandlung einer Silizium-(100)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Buffer-Schicht (Bw23) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche

Die XPS-Spektren in den Abbildungen 74 und 75 zeigen die Bindungszustände der vier untersuchten Elemente. Der Anteil der Silizium-2p-Bindung an Sauerstoff oder Stickstoff ist vernachlässigbar für die Proben, die ohne Silizium-Buffer mit Laser und N_2O behandelt werden. Wird ein solcher Buffer gewachsen, ist ein signifikant über dem Untergrund liegender Anteil einer Silizium-2p-Bindung an Sauerstoff oder Stickstoff erkennbar.

Die Stickstoff-1s-Linien zeigen für die Proben ohne Buffer adsorbierten Stickstoff auf der Wasserstoff-passivierten Oberfläche, der durch senkrecht zur Probenoberfläche einfallende Laserstrahlung desorbiert wird. Eine Umwandlung in eine Silizium-Stickstoff-Bindung bleibt aus, da die Energie des Lasers nicht ausreicht, das entstehende Stickstoff-Molekül zu dissoziieren. Die mit Buffer prozessierten Proben zeigen sowohl innerhalb als auch außerhalb des Laserflecks Silizium-Stickstoff-Bindungen. Diese Bindung stammt wegen der unzureichenden Laserenergie aus der gewachsenen Schicht.

Die Sauerstoff-1s-Linien zeigen keinen relevanten Unterschied zwischen den Proben mit unterschiedlicher Oberflächenrekonstruktion. Die Stickstoff-1s- und Sauerstoff-1s-Linien lassen die Aussage zu, dass bei Proben mit Silizium-Buffer-Schicht der Silizium-2p-Bindungszustand auf eine Silizium-Stickstoff-Bindung zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zur Sekundärionenmassenspektrometrie zeigen die XPS-Spektren bei den Proben mit unrekonstruierter Oberfläche einen Unterschied innerhalb und außerhalb des Laserflecks. Die mit rekonstruierten Oberflächen liefern bei den XPS-Untersuchungen innerhalb und außerhalb des Laserflecks kaum Unterschiede, während in den SIMS-Spektren Unterschiede beobachtet werden. Der im SIMS-Spektrum beobachtbare Unterschied, der durch die photonisch induzierte Modifikation zustandekommt, kann auf die unterschiedliche Kristallstruktur zurückgeführt werden, die sich durch die induzierte Energie ergibt. Dabei wird der Bindungszustand offensichtlich nicht nachhaltig geändert.

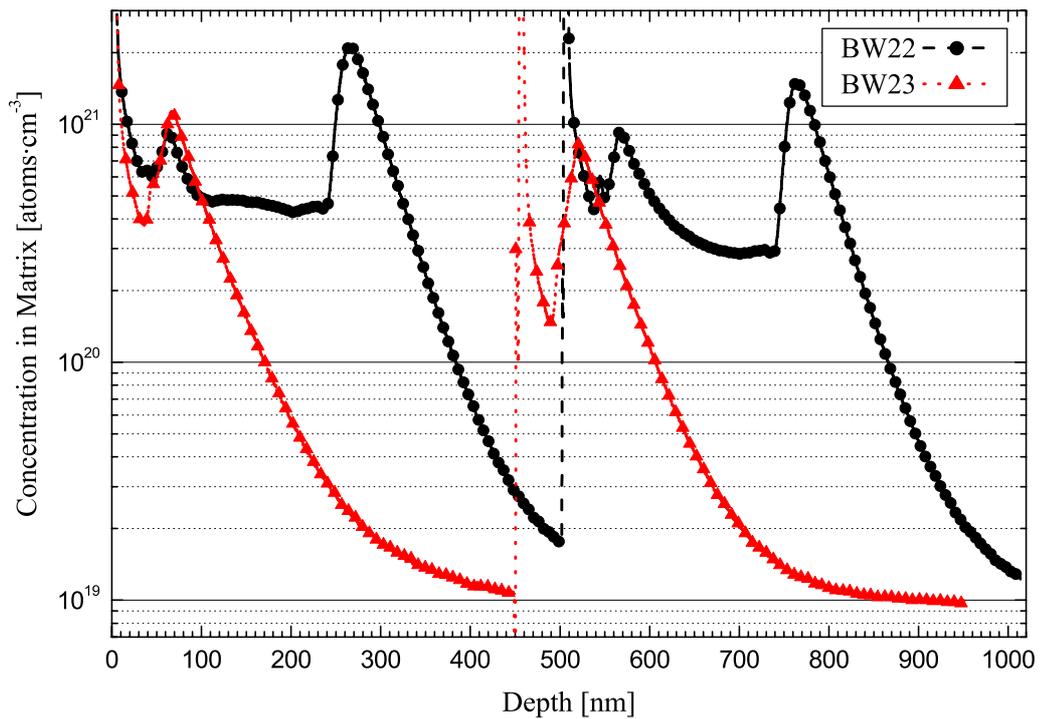


Abbildung 72: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach N_2O -Behandlung einer Silizium-(100)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Bufferschicht (Bw23) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche

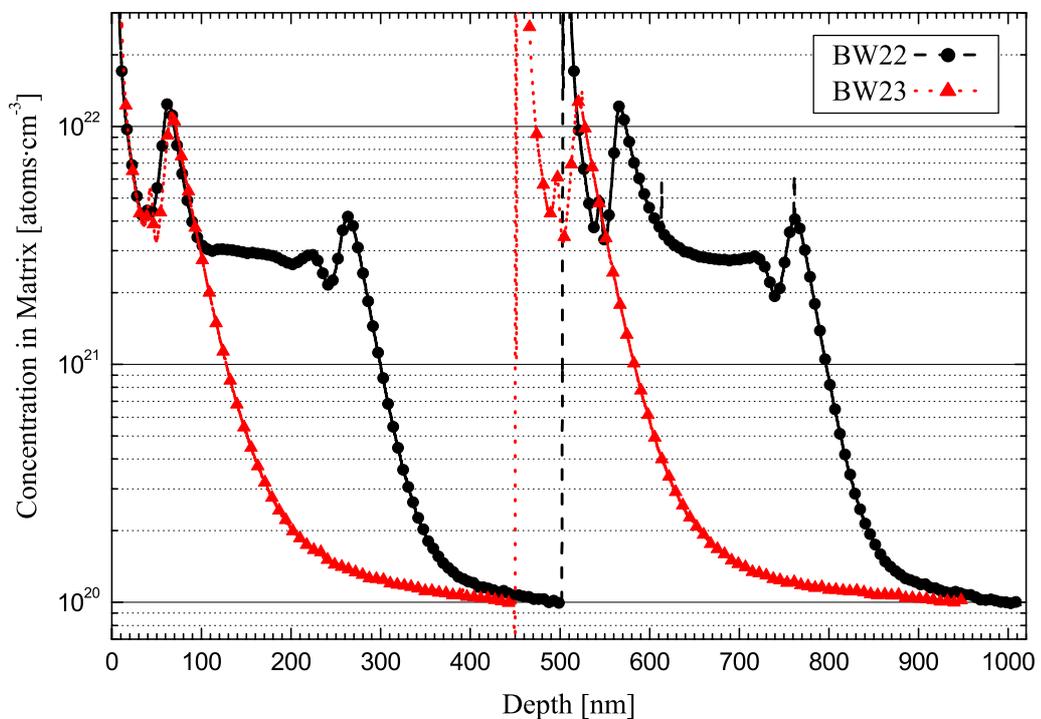


Abbildung 73: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach N_2O -Behandlung einer Silizium-(100)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Bufferschicht (Bw23) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche

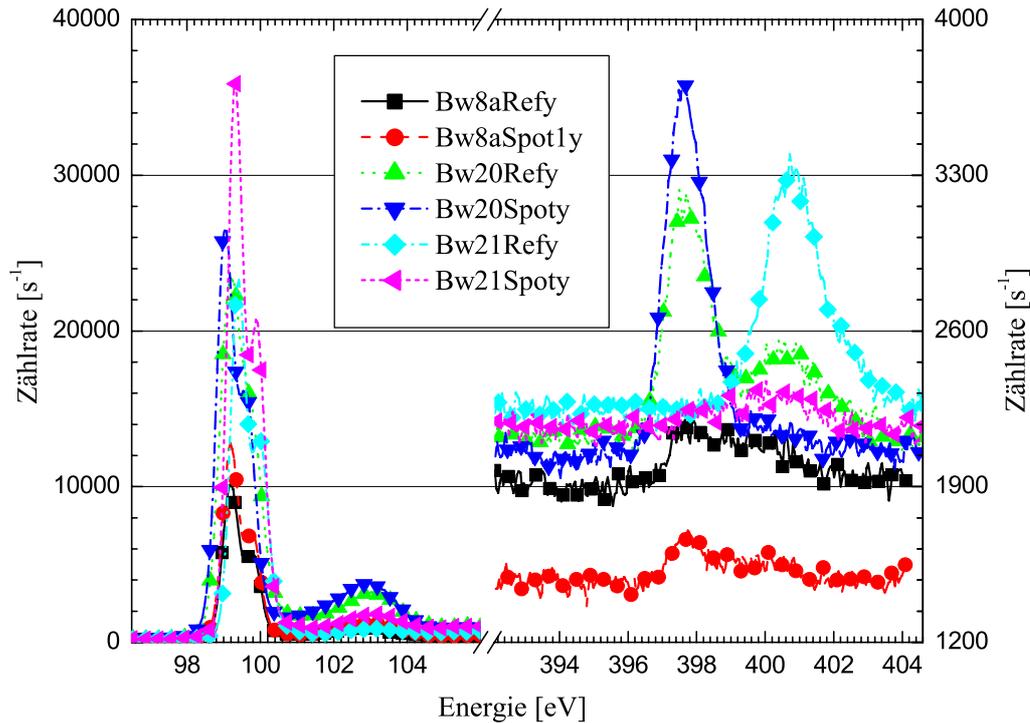


Abbildung 74: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s nach N_2O -Behandlung einer Silizium-(100)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Buffererschicht (Bw20) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche, der kammer-spezifische Untergrund (Bw8a) ist mit dargestellt.

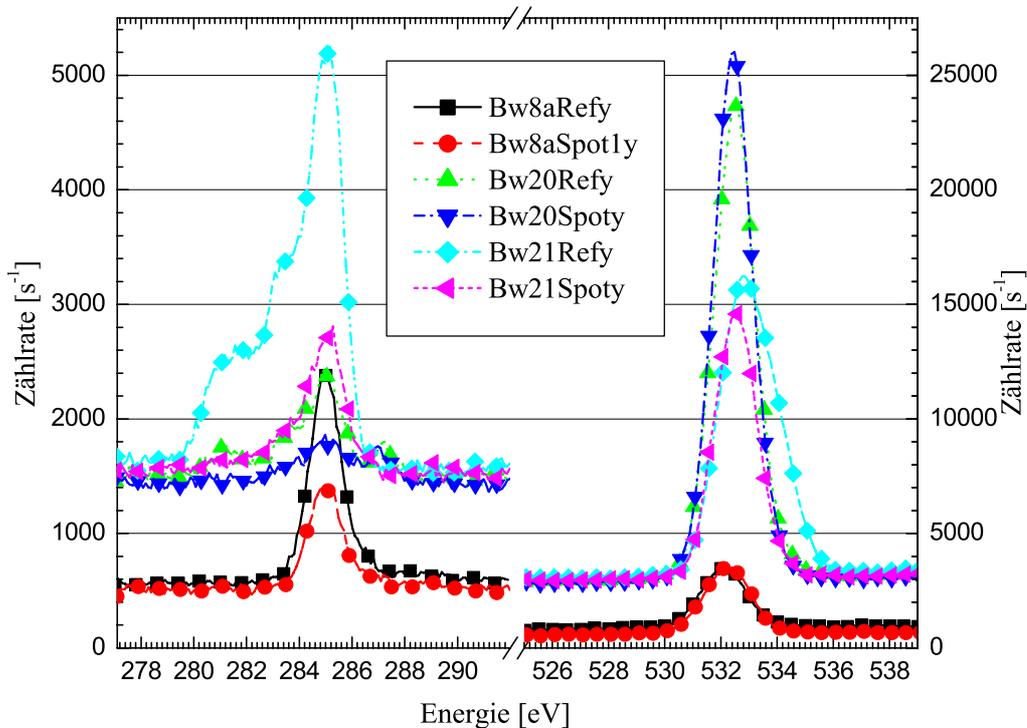


Abbildung 75: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s nach N_2O -Behandlung einer Silizium-(100)-Oberfläche: Wachsen einer Silizium-Buffererschicht (Bw20) zur Rekonstruktion der Silizium-Oberfläche, der kammer-spezifische Untergrund (Bw8a) ist mit dargestellt.

Vergleich Ammoniak-Lachgas: Die Unterschiede, die sich durch die Verwendung von Ammoniak und Lachgas ergeben, werden dargestellt. Zur Übersicht werden die zu vergleichenden Proben noch einmal in Tabelle 14 zusammengefasst.

Orientierung	Prozess								Probennummer	
	Si-Buffer	-Laser (ca. 10 W)			⊥-Laser			250°C-Schritt	SIMS	XPS
		t [min]	Rate [Hz]	Umg.	Pulse [1]	E [mJ]	Umg.			
100	nein	10	110	NH ₃	10	106	Vakuum	nein		BW7a
111	nein	10	100	NH ₃	10	112	Vakuum	nein		BW14
100	nein	10	110	N ₂ O	10	102	Vakuum	nein		BW21
100	nein	10	100	NH ₃	10	107	Vakuum	ja	BW9	
111	nein	10	110	NH ₃	10	113	Vakuum	ja	BW15	
100	nein	10	110	N ₂ O	10	105	Vakuum	ja	BW23	
111	ja	10	100	NH ₃	10	99	Vakuum	nein		BW18
100	ja	10	130	N ₂ O	10	105	Vakuum	nein		BW20
111	ja	10	110	NH ₃	10	107	Vakuum	ja	BW19	
100	ja	10	110	N ₂ O	10	102	Vakuum	ja	BW22	

Tabelle 14: Übersicht über die mit Laser und N₂O bzw. NH₃ behandelten Proben

Der Hauptunterschied bei der photoinduzierten Zerlegung dieser Gase mit einem Argon-Fluorid-Laser ergibt sich aus der Erzeugung von atomarem Stickstoff N aus NH₃ beziehungsweise molekularem Stickstoff N₂ aus N₂O. Die Reaktivität von N ist gegenüber N₂ stark erhöht.

Das SIMS-Profil in Abbildung 76 zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen der Belegung mit N beziehungsweise N₂ auf einer Wasserstoff-terminierten, unrekonstruierten Oberfläche. Wird Stickstoff in irgendeiner Form eingebaut, so findet eine Massendetektion unabhängig vom Bindungszustand statt.

Das Sauerstoff-Konzentrationsprofil ist in Abbildung 77 dargestellt. Es zeigt sich ein erhöhter Einbau von Sauerstoff in der Deckschicht. Derselbe erhöhte Einbau ist auch für Kohlenstoff beobachtbar (Abbildung 78). Das lässt auf eine erhöhte Kontamination des Restgases innerhalb dieses Prozesses schließen. Eine Zurückführung auf die Belegungsmethode wird nicht deutlich.

Im Gegensatz zu den SIMS-Messungen, die sich methodisch bedingt nicht zwischen unterschiedlichen Bindungszuständen unterscheiden lassen, zeigen die XPS-Spektren (Abbildungen 79 und 80) deutliche Unterschiede bei der Verwendung von NH₃ und N₂O. Molekularer Stickstoff adsorbiert auf der Oberfläche und wird photoinduziert desorbiert. Es ist keine Bindung an Silizium-Oberflächenatome beobachtbar. Atomarer Stickstoff adsorbiert ebenfalls an der Oberfläche, ein Teil wird dabei direkt an Silizium gebunden, der andere Teil liegt in lose gebundener Form vor. Eine photoinduzierte Modifikation sorgt für eine Umwandlung in eine chemische Bindung beziehungsweise für eine Desorption des ungebundenen Stickstoffs. Die Silizium-(111)-Oberfläche zeigt dabei zusätzlich eine größere Affinität für die Stickstoff-Bindung, da der Anteil von rein physisorbiertem Stickstoff gegenüber dem chemisorbierten geringer ist, während dieser Anteil bei der (100)-Oberflächenorientierung größer ist als der chemisorbierte.

Die Silizium-2p-Spektrallinien (Abbildung 79) unterscheiden sich kaum, eine leichte Verschiebung zu niedrigen Energien für die Silizium-2p-Bindung an Stickstoff beziehungsweise Sauerstoff ist für die Proben, die mit atomarem Stickstoff behandelt werden, er-

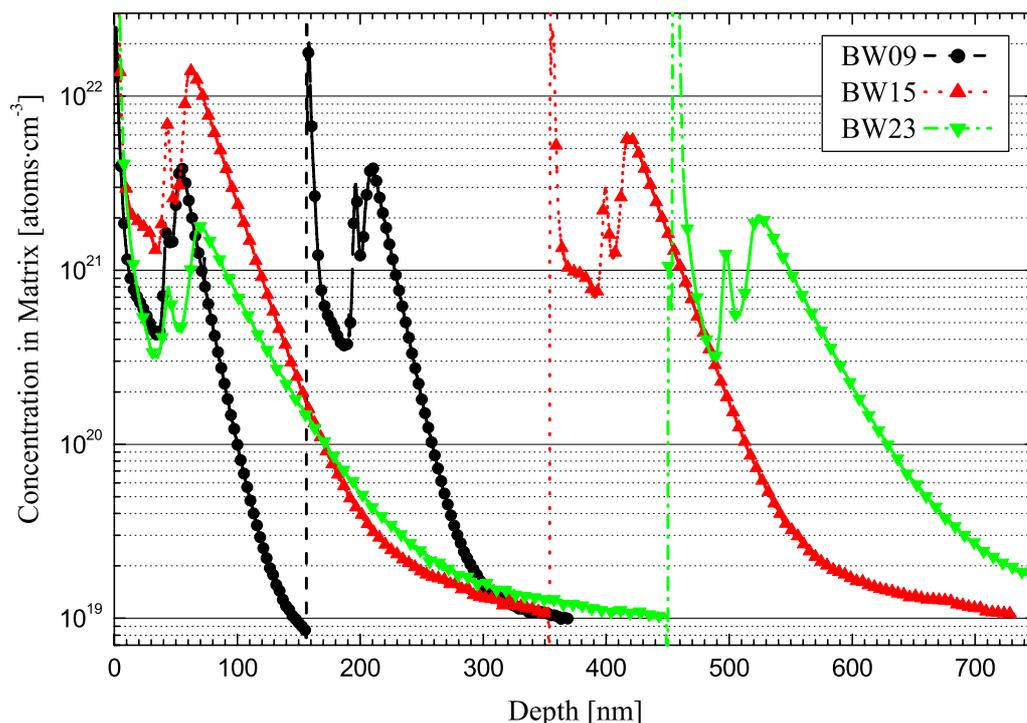


Abbildung 76: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach NH_3 - (Bw09, Bw15) bzw. N_2O -Behandlung (Bw23) auf unrekonstruierter Oberfläche

kennbar. Das lässt auf eine erhöhte Stickstoff-Konzentration schließen. Die Proben aus den N_2O -Experimenten zeigen zudem nur einen sehr geringen Anteil einer Silizium-2p-Bindung an Sauerstoff oder Stickstoff.

Die Kohlenstoff-1s-Linie (Abbildung 80) besitzt eine zu niedrigen Energien ausgeprägte Struktur, die durch eine Silizium-Kohlenstoff-Verbindung zustandekommt. Eine SiC-Bindung ist in der Silizium-2p-Spektrallinie nicht beobachtbar, da sie durch die Silizium-Silizium-Bindung überlagert wird.

Für die beiden Oberflächenbelegungen mit NH_3 und N_2O auf einer partiell rekonstruierten Oberfläche lassen sich in den SIMS-Spektren keine signifikanten Unterschiede bestimmen (Abbildungen 81 bis 83). Es ist jedoch bei beiden Methoden ein deutlicher Unterschied zwischen dem photoinduziert modifizierten Bereich und dem Bereich außerhalb des Laserflecks erkennbar. Innerhalb des Laserflecks ist ein relativ scharfer Übergang zwischen der Grenzfläche und der Silizium-CVD-Schicht beobachtbar, während es außerhalb des Laserflecks zu einem Verschmieren des Profils kommt. Es sind TEM-Aufnahmen notwendig, um die Kristallinität am Übergang zu erkennen.

In den Abbildungen 84 und 85 sind die zu den SIMS-Messungen zugehörigen XPS-Spektren dargestellt. Hier ist im Gegensatz zu den Proben mit den unrekonstruierten Oberflächen deutlich eine Silizium-Stickstoff-Bindung sowohl in den mit N_2O als auch in den mit NH_3 prozessierten Proben erkennbar. Bei beiden dargestellten Proben sind nur außerhalb des Laserflecks durch Physisorption bedingte Peaks zu sehen. Auch die Si2p-Linien zeigen für alle Proben eine Bindung an Sauerstoff beziehungsweise Stickstoff, die innerhalb des Laserflecks zu den Stickstoff-reichen Energiezuständen verschoben sind.

Der Einbau von Stickstoff erfolgt bei den mit N_2O prozessierten Proben beim Wachstum des Silizium-Buffers, da eine Silizium-Stickstoff-Bindung, wie oben gesehen, ohne

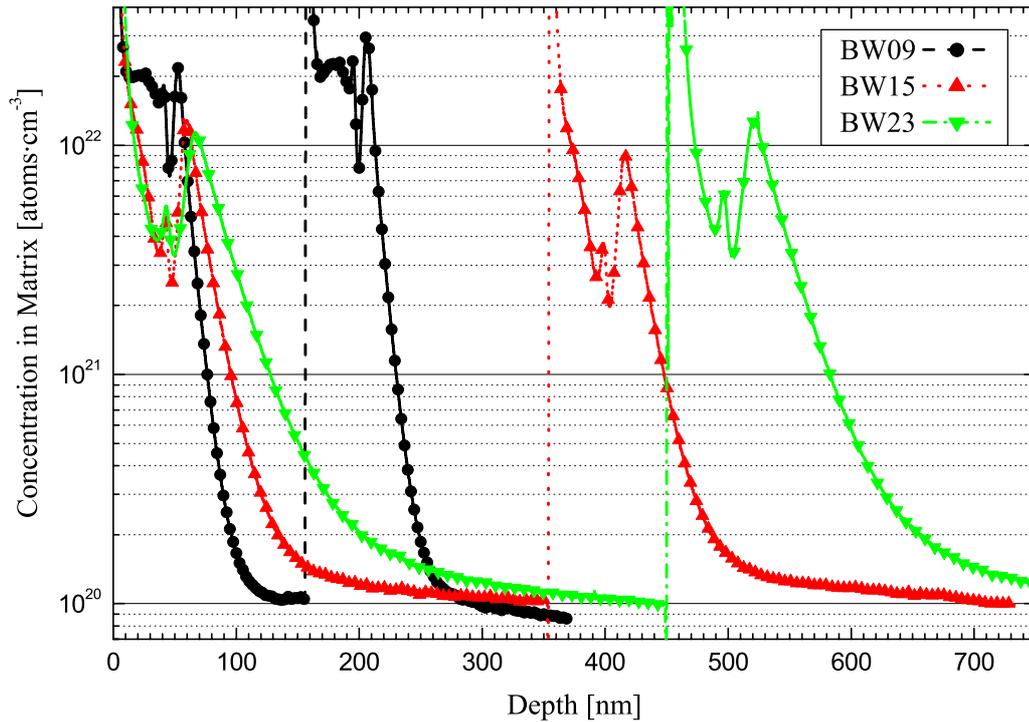


Abbildung 77: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach NH_3 - (Bw09, Bw15) bzw. N_2O -Behandlung Bw(23) auf unrekonstruierter Oberfläche

Silizium-Zwischenschicht nicht zu beobachten ist. Nachträglich wird diese Bindung an der Oberfläche durch Zuführung photonischer Energie modifiziert. Dieser Prozess wird anteilig auch bei Proben stattfinden, die mit NH_3 prozessiert werden. Eine Unterscheidung zwischen der Oberflächenbelegung mit atomarem Stickstoff und dem Einbau von Stickstoff aus Restgasverunreinigungen erfordert weitere Untersuchungen.

Für eine photoinduzierte Oberflächenbelegung mit Stickstoff eignet sich von den verwendeten Prozessen am besten der Ammoniakprozess. Als Ausgangspunkt wird eine unrekonstruierte Oberfläche gewählt, hier zeigt die Silizium-(111)-Oberfläche eine größere Affinität für den direkten Einbau von Stickstoff, durch nachträgliche photoinduzierte Modifikation lässt sich dieser Vorteil aufheben.

Weitere Untersuchungen sind jedoch erforderlich. Die Verwendung von Gasen mit niedrigerer Verunreinigung und bessere Kammerbedingungen können weitere Aussagen über die Eignung von rekonstruierten Oberflächen liefern. Es ist hier darauf zu achten, dass in der Silizium-CVD-Schicht vor allem keine Stickstoff-Verunreinigungen vorhanden sind, auch die Restgaskonzentration Stickstoff und Sauerstoff der Prozessgase muss so gering wie möglich sein.

Der Prozess mit parallel zur Oberfläche eingestrahlter Laserstrahlung kann homogen über die gesamte Oberfläche erfolgen, eine nachträgliche photoinduzierte Modifizierung ist ein lokaler Prozess.

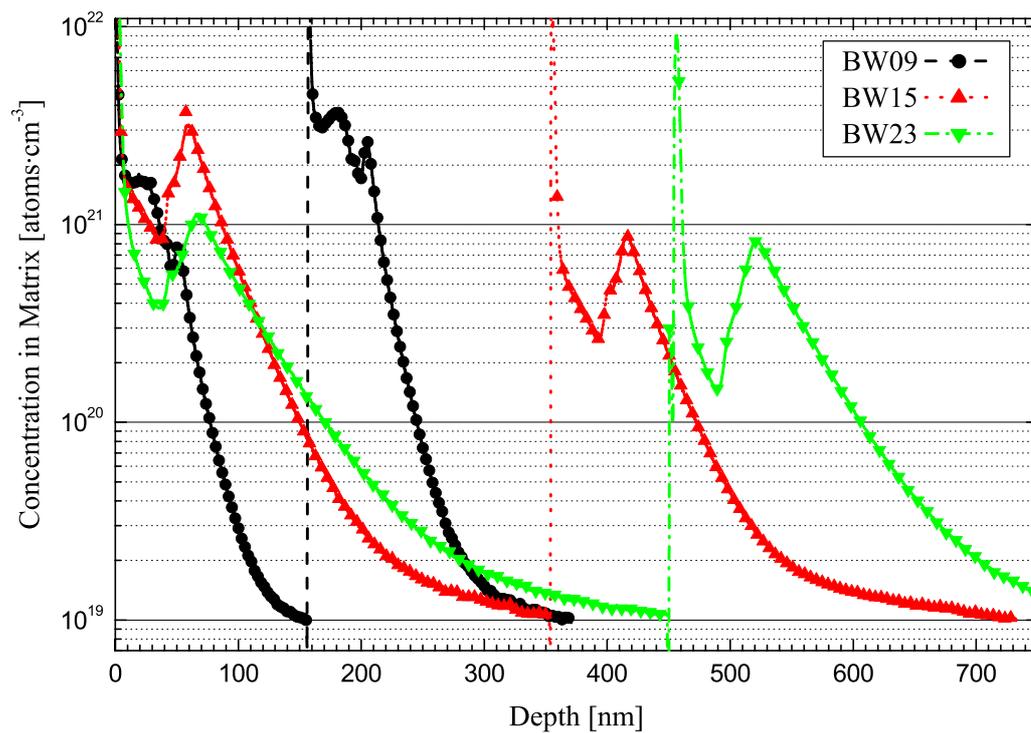


Abbildung 78: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach NH_3 - (Bw09, Bw15) bzw. N_2O -Behandlung (Bw23) auf unrekonstruierter Oberfläche

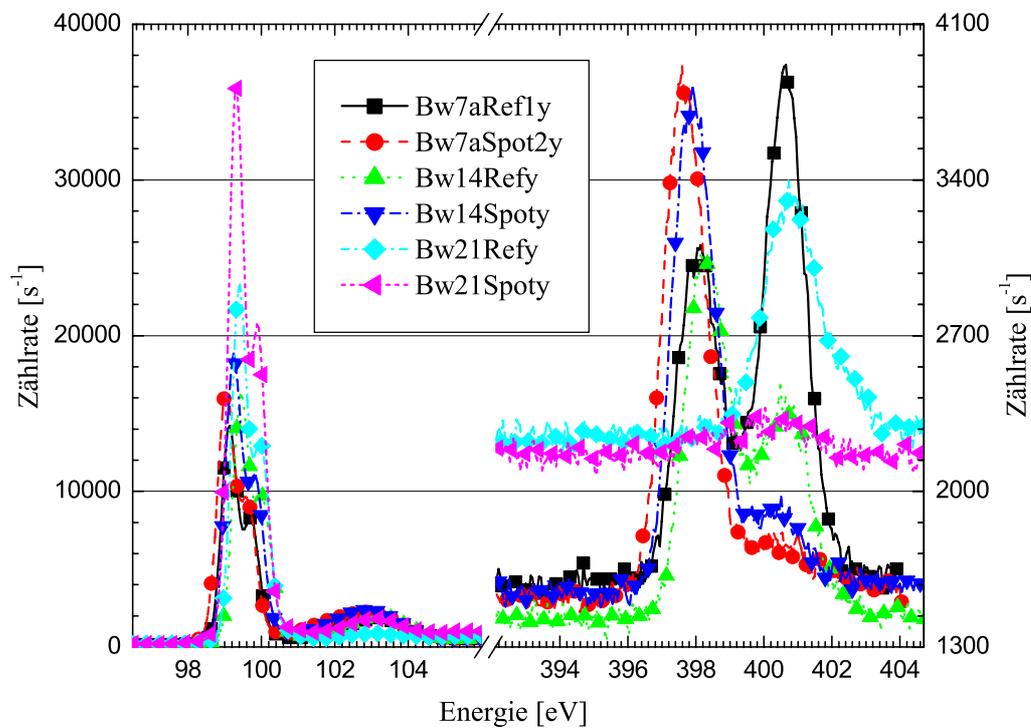


Abbildung 79: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s nach N_2O - (Bw21) bzw. NH_3 -Behandlung (Bw7a, Bw14) einer unrekonstruierten Silizium-Oberfläche

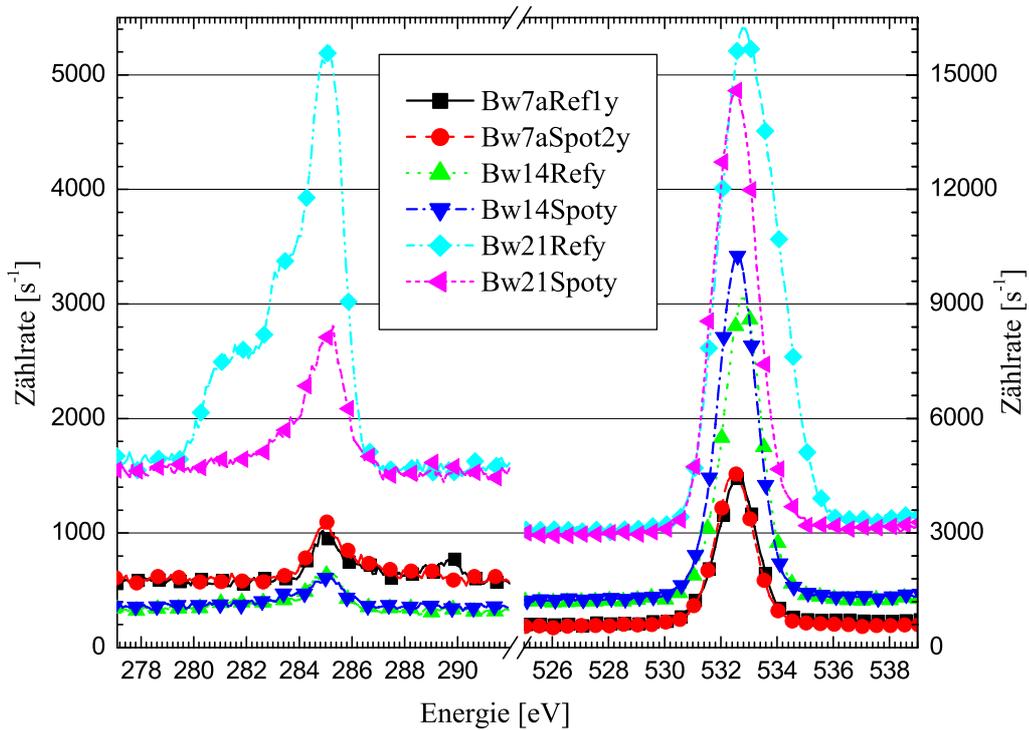


Abbildung 80: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s nach N₂O- (Bw21) bzw. NH₃-Behandlung (Bw7a, Bw14) einer unrekonstruierten Silizium-Oberfläche

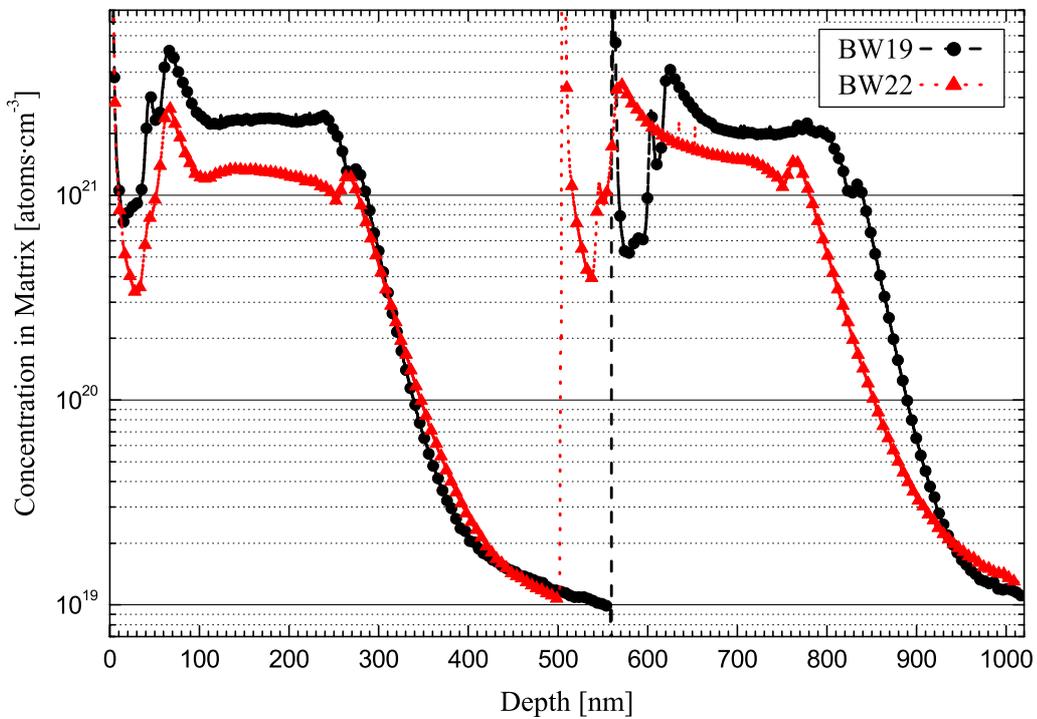


Abbildung 81: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach NH₃- (Bw19) bzw. N₂O-Behandlung (Bw22) auf rekonstruierter Oberfläche

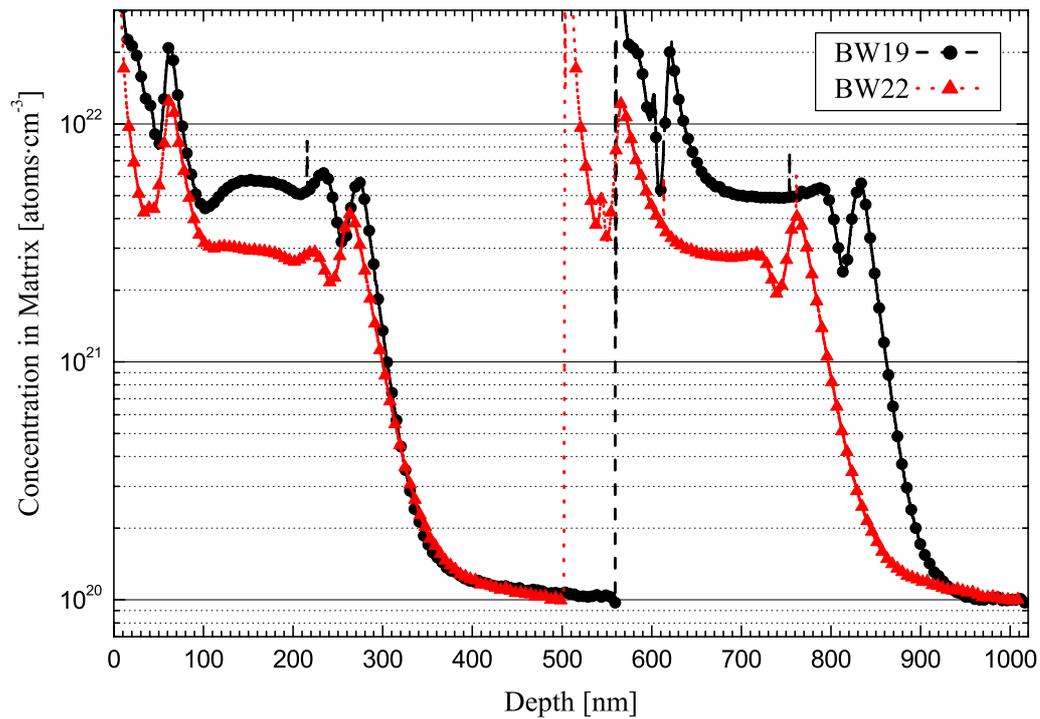


Abbildung 82: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach NH₃- (Bw19) bzw. N₂O-Behandlung (Bw22) auf rekonstruierter Oberfläche

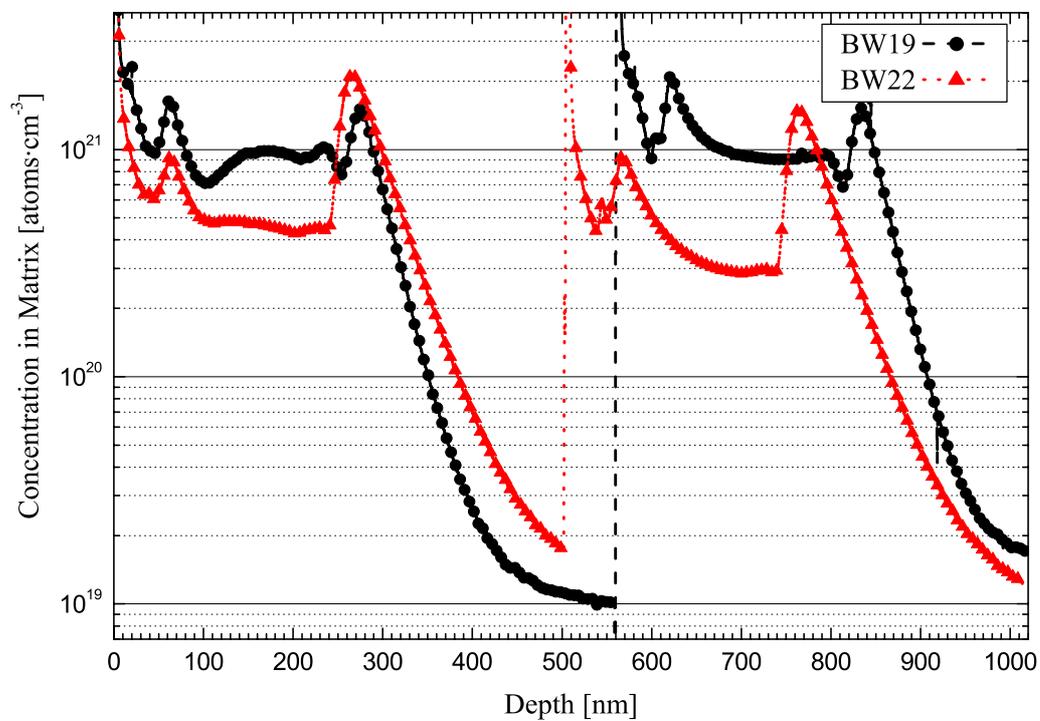


Abbildung 83: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach NH₃- (Bw19) bzw. N₂O-Behandlung (Bw22) auf rekonstruierter Oberfläche

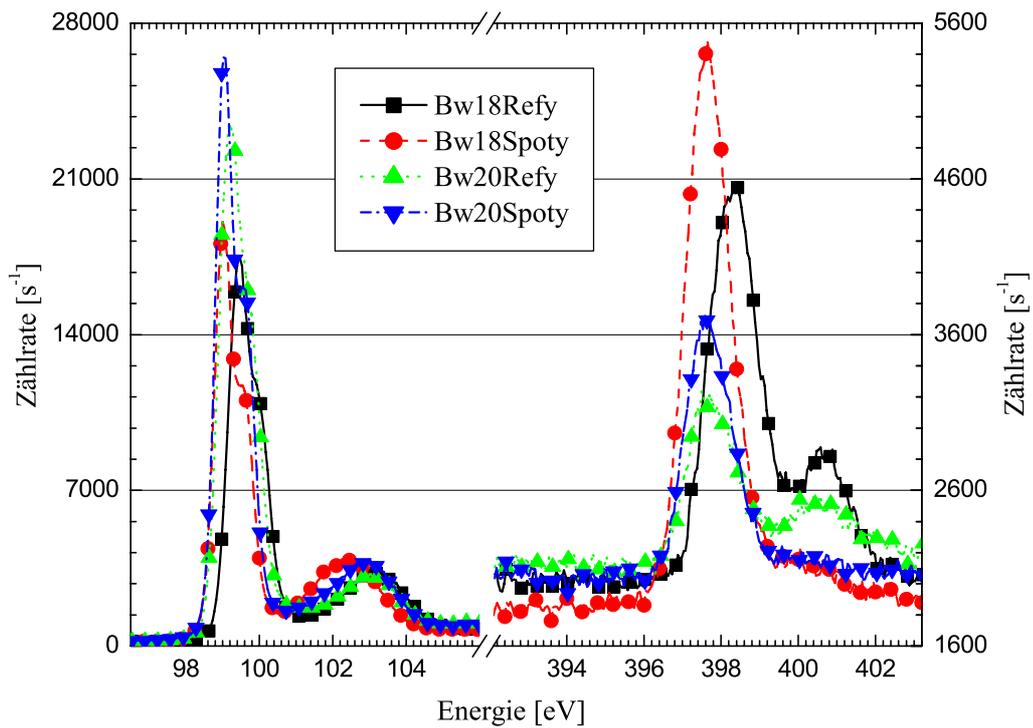


Abbildung 84: XPS-Spektren für die Spektrallinien Si2p und N1s nach N₂O- (Bw20) bzw. NH₃-Behandlung (Bw18) einer rekonstruierten Silizium-Oberfläche

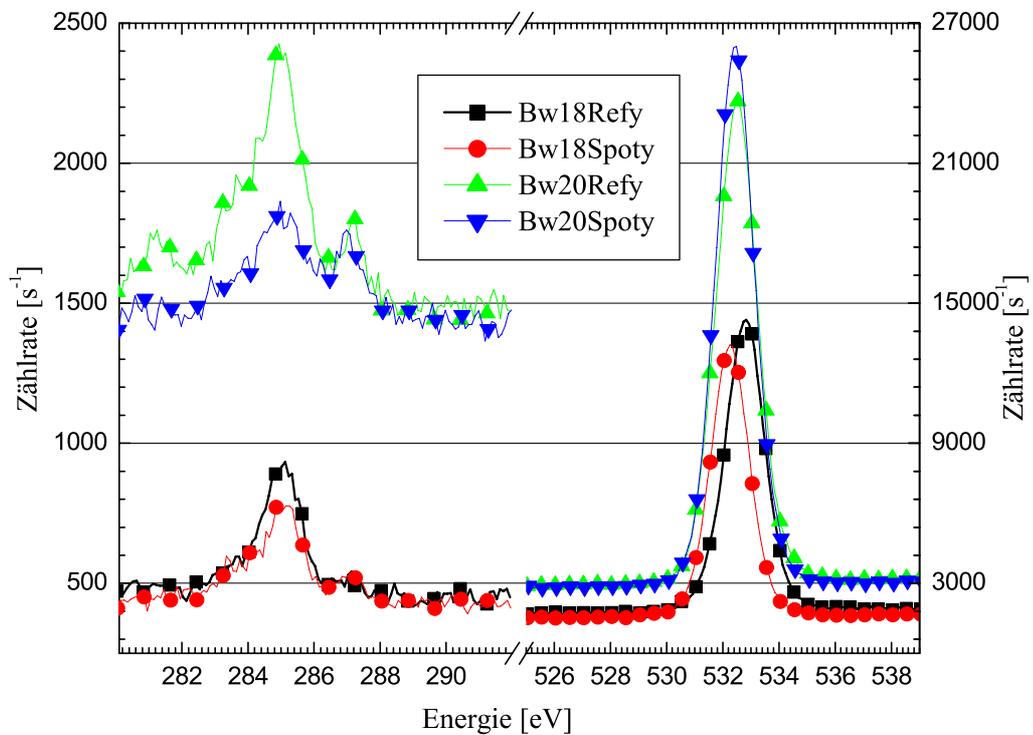


Abbildung 85: XPS-Spektren für die Spektrallinien C1s und O1s nach N₂O- (Bw20) bzw. NH₃-Behandlung (Bw18) einer rekonstruierten Silizium-Oberfläche

4.4.4 Thermische Zerlegung von NH_3

Eine weitere Möglichkeit, atomaren Stickstoff zu erzeugen, ist die thermische Aufspaltung von Ammoniak NH_3 . Für die Aufspaltung der Stickstoff-Wasserstoff-Bindung in NH_3 ist wenig Energie aufzuwenden (siehe Tabelle 10). Die Reaktionsprodukte sind N^* , NH^* und NH_2^* , alle drei können wegen der frei gewordenen Bindung eine Bindung mit Silizium-Atomen der Substrat-Oberfläche eingehen.

Die Wirkung von thermisch zerlegtem Ammoniak insbesondere auf die Silizium-(111)-Oberfläche wird in Kapitel 5.2.1 diskutiert.

4.4.5 Thermische Zerlegung von N_2

Die thermische Zerlegung findet erst bei sehr hohen Temperaturen statt, sie findet für die Präparation von Silizium-Oberflächen für die Weiterprozessierung keine Anwendung.

4.4.6 Photoinduzierte Zerlegung von N_2

Für die photoinduzierte Zerlegung von N_2 wird elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 127 \text{ nm}$ benötigt, diese steht hier nicht zur Verfügung.

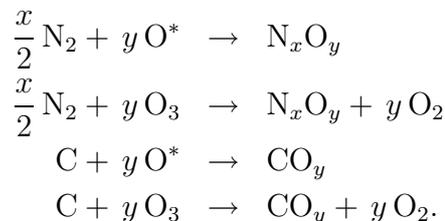
4.5 Sauerstoff

Sauerstoff ist einer der wichtigsten Reaktionspartner für Silizium in der Silizium-Nanotechnologie. Silizium und Sauerstoff bilden Siliziumdioxid, das als Dielektrikum in Kapazitäten, aber auch zur elektrischen Trennung von unterschiedlichen aktiven Bereichen auf einem Chip dient. Das derzeit verwendete Gatedielektrikum bei der Herstellung von Logik-Bauelementen ist Siliziumdioxid. Auch die Verwendung von alternativen Dielektrika mit hoher Dielektrizitätskonstante benötigt zur Zeit Siliziumdioxid als Zwischenschicht zur Reduzierung der Grenzflächenzustandsdichte, da die Anpassung solcher Materialien an die Silizium-Oberfläche ein ungelöstes Problem darstellt.

Die Erzeugung von Siliziumdioxid und seine Eigenschaften sind aus diesem Grund bereits ausführlich untersucht und nicht Gegenstand dieses Kapitels. Dieses Kapitel zeigt Möglichkeiten zur Erzeugung von reaktivem Sauerstoff in Form von Sauerstoffradikalen O^* und Ozon O_3 und deren Einfluss auf die Grenzfläche. Es geht vor allem um die Kontaminationen, die an der Grenzfläche vor und nach einer Oberflächenbehandlung zu beobachten sind.

Reaktiver Sauerstoff reagiert sowohl mit den Siliziumatomen der Oberfläche als auch mit an der Oberfläche adsorbierten Fremdstoffen. Dabei können flüchtige Verbindungen erzeugt werden, die leicht desorbieren, so dass eine Oberflächenbehandlung zu einer Reinigung der Oberfläche führen kann. Gleichzeitig oxidiert die Oberfläche, das so gebildete Oxid sollte so dünn sein, dass es sich mit einer thermischen Desorption bei $T = 700^\circ\text{C}$ wieder desorbieren lässt, dabei jedoch die Oberfläche passiviert und so vor weiteren Verunreinigungen, z.B. durch einen Transport, schützt. Durch den Einsatz von Sauerstoffradikalen beziehungsweise Ozon wird die Reaktionsenthalpie herabgesetzt.

Mögliche Reaktionen des Sauerstoffes mit an der Oberfläche adsorbierten Atomen sind:



Ozon ist thermodynamisch instabil, allerdings ist die Zersetzungsgeschwindigkeit gering. Die Reaktionsfähigkeit ist daher gegenüber dem Radikal herabgesetzt [Rie90]. Das Sauerstoffradikal hat jedoch eine extrem geringe Lebensdauer, so dass bei der Erzeugung von Sauerstoffradikalen davon ausgegangen werden kann, dass diese sehr schnell mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon oder mit anderen Sauerstoffradikalen zu molekularem Sauerstoff rekombinieren.

4.5.1 Erzeugung von Ozon O_3 als reaktivem Reaktionspartner

Es wird versucht, Oberflächenkontaminationen mit Hilfe von Ozon in leicht desorbierbare Verbindungen umzuwandeln [EMR⁺02][Tab84].

Die Erzeugung von Ozon erfolgt mittels eines Ozon-Generators. In einem hohen elektrischen Feld wird molekularer Sauerstoff zerlegt. Frei werdende Sauerstoff-Radikale reagieren mit Sauerstoff-Molekülen zu Ozon, das wegen der gegenüber Sauerstoff erhöhten

Siedetemperatur ($O_2 : T = -183^\circ\text{C}$, $O_3 : T = -112^\circ\text{C}$) selektiv gespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt freigesetzt werden kann.

Die mit Ozon prozessierten Proben sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Bei allen Proben wird nach der Vorreinigung das chemische Oxid durch einen Wasserstoff-Plasma-Schritt entfernt, so dass bei der Bestimmung der Sauerstoff-Konzentration einzig der durch die Ozonbehandlung eingebaute Sauerstoff nachgewiesen werden kann [DSVC⁺00][INKI01].

Nach einer nasschemischen Reinigung werden die Proben in Kammer 5 der Molekularstrahl" pitaxieanlage (siehe Kapitel 3.2) einer Wasserstoff-Plasma-Reinigung unterzogen, danach werden sie in Kammer 2 mit Ozon beaufschlagt und in Kammer 3 oder 4 getempert und überwachsen. Mit Sekundärionenmassenspektrometrie wird die Kontamination an der Grenzfläche untersucht.

Orientierung	Reinigung		Prozeß			thermische Desorption		Probennummer
	naßchemisch	H ₂ -Plasma	Bedingung dyn./stat.	p [mbar]	t [min]	t	T	
						[min]	[°C]	
100	ohne	ja	stat.	5e-3	60	5	700	P4 / 65
100	RCA	ja	stat.	5e-3	60	5	700	P4 / 46
100	RCA	ja	stat.	5e-3	60	5	700	P4 / 47
100	RCA	ja	stat.	1,5e-2	60	5	700	P4 / 43
100	RCA	ja	stat.	5e-3	60	5	800	P4 / 48
100	RCA	ja	stat.	5e-3	60	5	850	P4 / 44
100	RCA	ja	stat.	5e-3	60	5	900	P4 / 41
100	RCA	ja	stat.	1e-2	60	5	900	P4 / 42
100	maxRCA	ja	stat.	5e-3	5	5	900	13052 / 1
100	maxRCA	ja	dyn.	5e-2	30	5	900	13052 / 2
100	maxRCA	ja	dyn.	5e-2	30	5	900	13052 / 3

Tabelle 15: Übersicht über die mit Ozon behandelten Proben

In Abbildung 86 ist das Sauerstoff-Konzentrationsprofil für die prozessierten Proben dargestellt. In der oberen Abbildung sind die Proben zusammengefasst, bei denen nachträglich der Sauerstoff bei einer Temperatur unterhalb $T = 900^\circ\text{C}$ desorbiert werden soll, für eine Desorption bei Temperaturen unterhalb von $T = 850^\circ\text{C}$ ist die aufoxidierte Schicht zu dick. Werden die Proben nachträglich bei $T \geq 850^\circ\text{C}$ für $t = 5$ min im UHV getempert, so kann das Oxid desorbiert werden, lediglich Probe P4 / 42 zeigt eine über dem Untergrund liegende Sauerstoffkontamination an der Grenzfläche.

Abbildung 87 zeigt die Kohlenstoffkontamination an der Grenzfläche. Bis auf eine Ausnahme ist keine signifikant über dem Untergrund liegende Kohlenstoffkontamination beobachtbar.

Bis auf zwei Ausnahmen zeigen alle Proben starke Stickstoffverunreinigungen an der Grenzfläche (Abbildung 88). Probe P4 / 65 und Probe P4 / 44 zeigen die geforderten Resultate in Bezug auf die Verunreinigung an der Grenzfläche. Probe P4 / 65 wird allerdings ohne nasschemischen Prozessschritt prozessiert. Mit nasschemischem Schritt (Proben P4 / 46 und P4 / 47) lässt sich das Ergebnis nicht reproduzieren. P4 / 44 erfordert bei der Desorption des Sauerstoffes nur bedingt die geforderten Werte für die Temperatur.

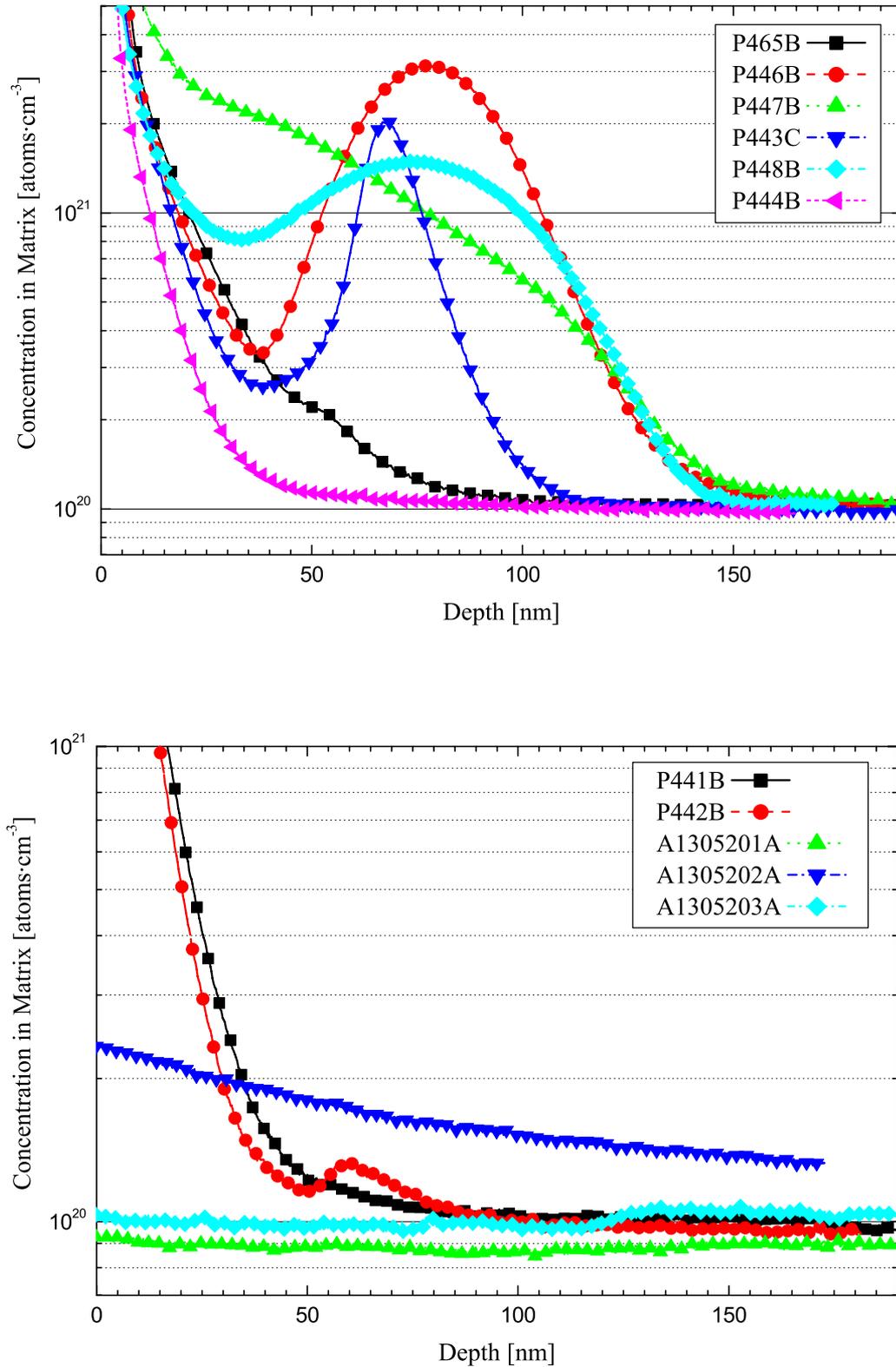


Abbildung 86: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach Ozon-Behandlung; oben mit thermischer Desorption bei $T \leq 850^\circ\text{C}$, unten mit $T = 900^\circ\text{C}$.

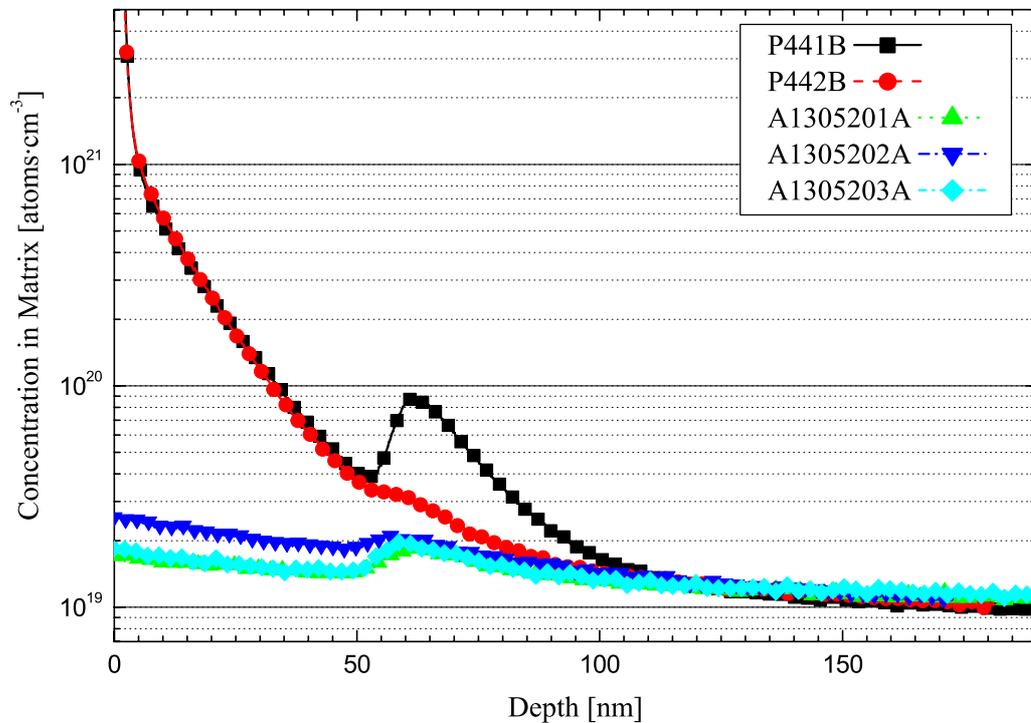
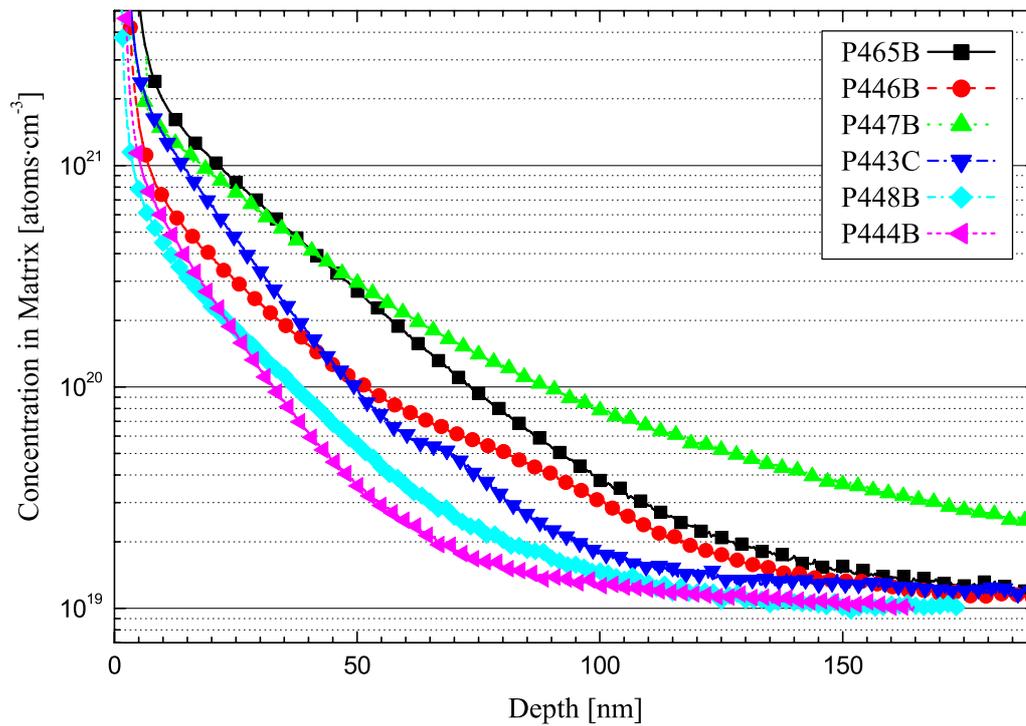


Abbildung 87: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach Ozon-Behandlung; oben mit thermischer Desorption bei $T \leq 850^\circ\text{C}$, unten mit $T = 900^\circ\text{C}$.

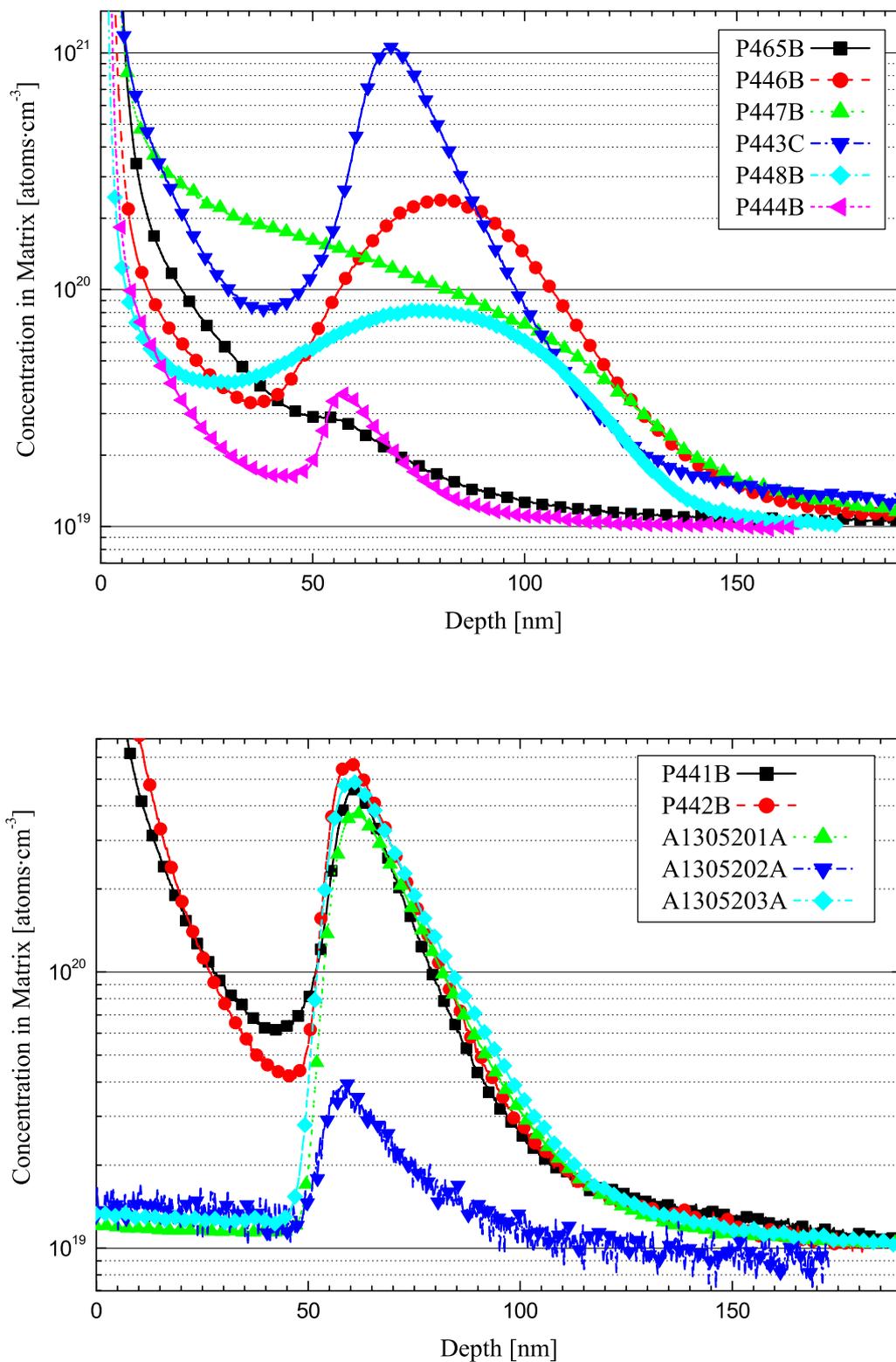


Abbildung 88: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach Ozon-Behandlung; oben mit thermischer Desorption bei $T \leq 850^\circ\text{C}$, unten mit $T = 900^\circ\text{C}$.

4.5.2 Zerlegung von O₂ mit einer Remote-Plasma-Quelle

Auch mit Sauerstoff-Radikalen wird versucht, eine Niedertemperaturreinigung zu entwickeln, bei der durch reaktiven Sauerstoff Grenzflächenverunreinigungen in leicht desorbierbare Verbindungen umgewandelt werden [LYWN00].

Alle Proben werden vor dem Prozeß einem maxRCA-Schritt (Kapitel 3) und einer H₂-Plasma-Reinigung unterzogen. Nach dem Prozeß wird die Probe mit einem Thermodesorptionsschritt nachbehandelt. Die thermische Desorption findet für $t = 10$ min bei $T = 900^\circ\text{C}$ in der Prozeßkammer statt, in der sie für die SIMS-Messung auch mit einer Deckschicht aus intrinsischem Silizium versehen wird.

Orientierung	Prozeß							Probennummer
	Gas	q ₁ [Nl min ⁻¹]	Gas	q ₂ [Nl min ⁻¹]	p [mbar]	P [W]	t [min]	
100	O ₂	0,15	O ₂	1,32	1,02	0	30	19032 / 4
100	O ₂	0,15	O ₂	1,32	1,02	0	30	19032 / 5
100	O ₂	0,35	entfällt		0,73	720	5	19022 / 7
100	O ₂	0,35	entfällt		0,73	720	20	19022 / 8
100	O ₂	0,15	O ₂	1,32	1,00	693	30	05032 / 3
100	Ar	0,15	O ₂	1,32	1,02	693	30	05032 / 2
100	N ₂	0,15	O ₂	1,32	1,02	698	30	05032 / 1

Tabelle 16: Übersicht über die mit O₂-Plasma behandelten Proben

Die prozessierten Proben sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die verwendete Remote-Plasma-Quelle ist die gleiche, wie sie auch für die Experimente mit Stickstoff verwendet wird. Die Erzeugung von Sauerstoff-Plasma erzeugt wegen der sehr geringen Lebensdauer der Sauerstoffradikale Ozon. Es wird an der Abgasleitung der Bypasspumpe ein dementsprechender Geruch wahrgenommen.

Abbildung 89 zeigt das Sauerstoff-Konzentrationsprofil für die verschiedenen Behandlungen mit Sauerstoff-Plasma. Keine Probe zeigt einen Einbau von Sauerstoff, die eventuelle Bildung einer dünnen Schicht wird durch den Desorptionsschritt bei $T = 900^\circ\text{C}$ entfernt.

Es ist keine signifikant über dem Untergrund liegende Kohlenstoff-Verunreinigung an der Grenzfläche zu beobachten. Eventuell adsorbierter Kohlenstoff reagiert mit Sauerstoff, CO_x-Verbindungen desorbieren.

Die Stickstoff-Kontamination an der Grenzfläche liegt deutlich über dem Untergrund, die Höhe der Peaks ist mit der Höhe der mit Stickstoff-Plasma behandelten Proben vergleichbar (Abbildung 38). Das lässt auf eine Restgasverunreinigung mit Stickstoff schließen, Stickstoff-Radikale reagieren mit Silizium-Oberflächenatomen.

Diese Methode eignet sich so nicht für die Oberflächenbehandlung, es muss für eine höhere Reinheit der Gase gesorgt werden. Außerdem ist eine Desorptionstemperatur von $T = 900^\circ\text{C}$ notwendig, um die sich bildende Siliziumoxidschicht zu entfernen.

4.5.3 Photoinduzierte Zerlegung von O₂

Die photoinduzierte Zerlegung von O₂ ist eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Sauerstoffradikalen. Sie ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, sie wurde im Rahmen einer Dissertation am Institut ausführlich untersucht [Wan02].

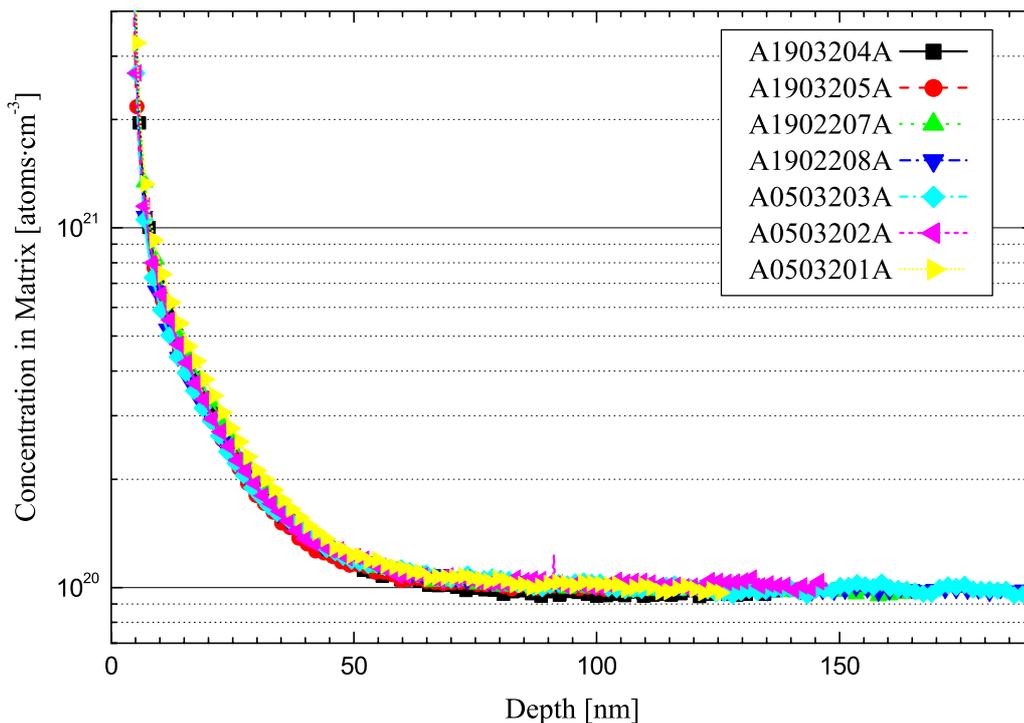


Abbildung 89: SIMS-Spektren der Sauerstoff-Konzentration nach O₂-Plasma-Behandlung

4.5.4 Photoinduzierte Zerlegung von N₂O

Die experimentellen Resultate aus der photoinduzierten Zerlegung von N₂O wurden ausführlich in Kapitel 4.4.3 behandelt. Die photoinduzierte Zerlegung von N₂O liefert für die Erzeugung einer Oberflächenpassivierung mit Sauerstoff keine zufriedenstellende Resultate [KLSM00]. Weitere tiefergehende Untersuchungen sind notwendig.

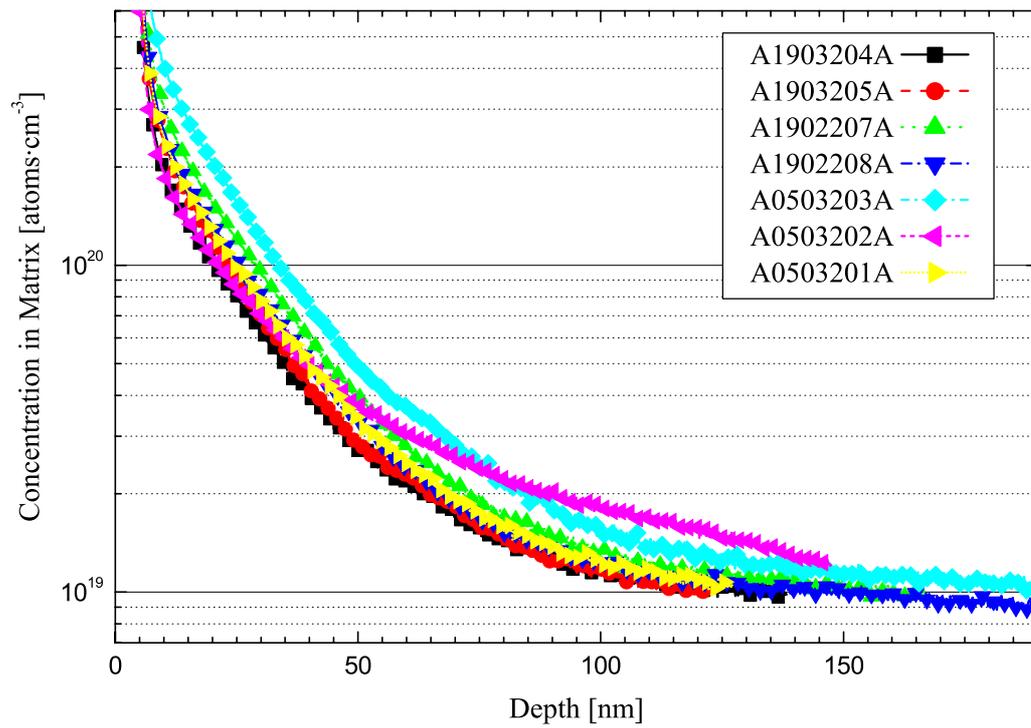


Abbildung 90: SIMS-Spektren der Kohlenstoff-Konzentration nach O₂-Plasma-Behandlung

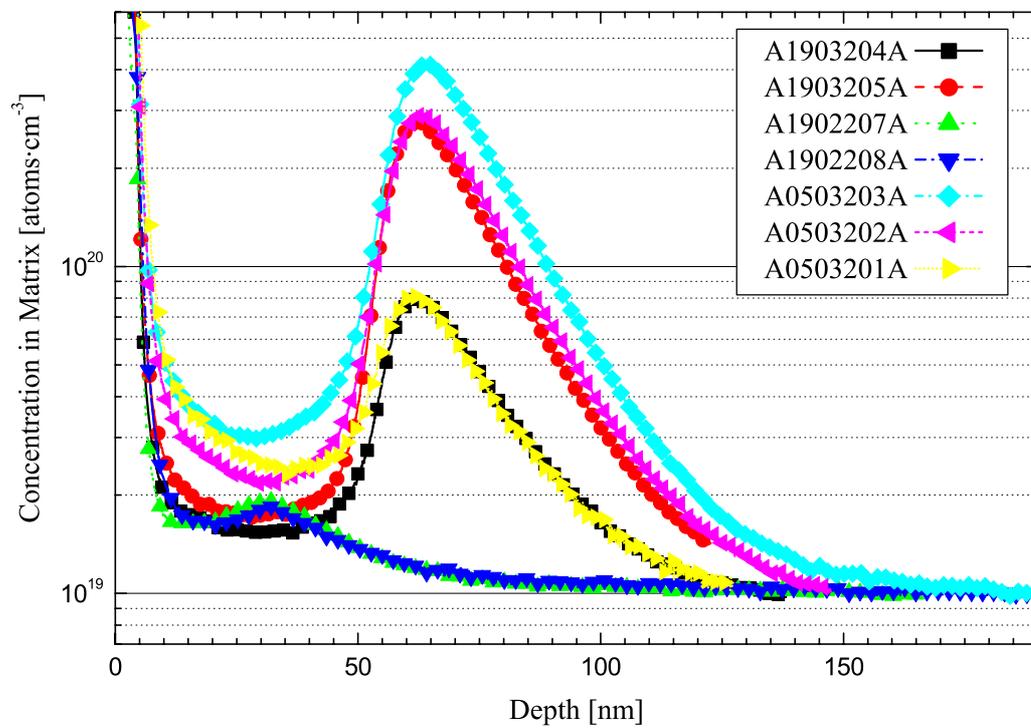


Abbildung 91: SIMS-Spektren der Stickstoff-Konzentration nach O₂-Plasma-Behandlung

5 Oberflächenphasen

Oberflächenphasen bilden eine besondere Form der Oberflächenmodifikation. Zusätzlich zu der Bildung einer ultradünnen Schicht eines Elementes auf der Silizium-Oberfläche, wird dieses Element abhängig von der Orientierung der Silizium-Oberfläche regelmäßig angeordnet. Diese Anordnung wird auch 2-dimensionales Super- oder Übergitter genannt.

Diese Bildung einer Oberflächenphase ist bis zu einem bestimmten Grad selbstlimitierend, wenn die entsprechenden Parameter wie Fluss und Temperatur richtig gewählt werden. Darüber hinaus kommt es zu einer Umwandlung und zu einem normalen Einbau des Fremdatoms in das Kristallgitter. Dabei geht die regelmäßige Anordnung verloren.

Eine Oberflächenphase ist nicht mit jedem Element zu erzeugen. Eine auf einer Oberflächenorientierung erzeugte Oberflächenphase lässt sich im Regelfall nicht auf eine andere Orientierung übertragen.

5.1 Boroberflächenphase

Im Rahmen einer Dissertation [Sch00] wurde am Institut die Boroberflächenphase eingehend untersucht. Auf einer Silizium-(111)-Oberfläche werden $2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ Boratome zur Bildung einer

$$\text{Si}(111) - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - \text{R}30^\circ - \text{B-Oberflächenphase}$$

abgeschieden. Erläuterungen zur Notation solcher Oberflächenphasen sind ausführlich in der oben angegebenen Dissertation beschrieben und nicht Inhalt dieser Arbeit.

Die Einsatzmöglichkeit dieser Oberflächenphase liegt in der Ausnutzung ihrer elektrischen Eigenschaften. Sie bildet eine ultradünne und hochdotierte p-Typ-Schicht und kann in einem Esaki-ähnlichen Tunnel-Transistor als hochdotierte Delta-Struktur verwendet werden.

5.2 Stickstoffoberflächenphase

Auf die Erzeugung einer 8x8-Stickstoff-Oberflächenphase wird schon im Kapitel 4.4.1 eingegangen. Hier werden noch einmal zwei Möglichkeiten zur Herstellung einer solchen Oberflächenphase vorgestellt [AWG⁺01].

Bei der Untersuchung wird von einer ideal präparierten Oberfläche ausgegangen. Dazu wird ein Silizium-(111)-Wafer mit einem RCA-Schritt gereinigt. Durch die anschließende Temperung bei $T = 1200^\circ\text{C}$ für $t = 15$ min bildet sich eine perfekte 7x7-Rekonstruktion der Oberfläche (Abbildung 92).

5.2.1 Erzeugung einer 8x8-Oberflächenphase mit NH_3

Nach dieser idealen Präparation wird die Probe bei $T = 900^\circ\text{C}$ in einem NH_3/N_2 -Gemisch bei einem Druck von $p = 10^{-5}$ mbar für $t = 2$ min getempert (siehe auch [WHHG02]).

Es bildet sich partiell eine 8x8-Stickstoff-Oberflächenphase (Abbildung 93). Der Stickstoff-Nachweis erfolgt über Augerelektronen-Spektrometrie.

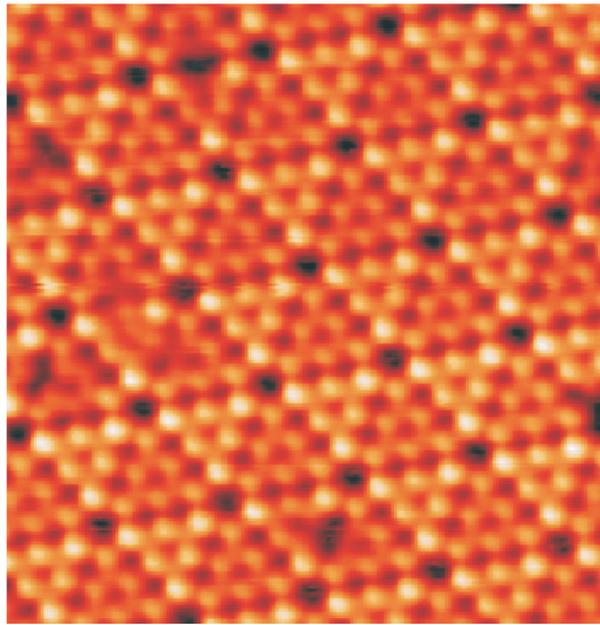


Abbildung 92: STM-Bild einer 7x7-Oberflächenrekonstruktion auf einer Silizium-(111)-Oberfläche. Der Ausschnitt ist ca. $12 \cdot 12 \text{ nm}^2$ groß.

5.2.2 Erzeugung einer 8x8-Oberflächenphase mit N-Plasma

Nach der gleichen Präparation einer Probe wird die Silizium-Oberfläche mit einem Stickstoff-Plasma behandelt und nachträglich bei $T = 900^\circ\text{C}$ getempert. Auch hier bildet sich partiell eine 8x8-Stickstoff-Oberflächenphase (Abbildung 94).

Die vorangegangenen Experimente zeigen, dass eine solche Etablierung auch möglich ist, wenn die Probe mit dem Stickstoff-Plasma in einer externen Kammer behandelt wird. Allerdings sorgen die Rekontaminationen aus der Luft für eine wesentlich geringere Oberflächenbedeckung durch die Oberflächenphase und eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche.

Für den Einsatz einer solchen Stickstoff-Oberflächenphase in einem Bauelement aus der Silizium-Nanotechnologie sind noch wesentliche Untersuchungen erforderlich. Vor allem eine vollständigere Bedeckung der Oberfläche und die genaue Kenntnis der Verbindung des Stickstoffs zum Silizium sollten bei den Experimenten im Vordergrund stehen.

Die Erzeugung einer Oberflächenphase ist dabei unabhängig von der Art der Erzeugung des atomaren Stickstoffs.

5.3 Sauerstoffoberflächenphase

Die Sauerstoffoberflächenphase ist bis heute noch nicht nachgewiesen [RFO⁺91]. Vermutlich wäre sie der ideale Ausgangspunkt für die Abscheidung von Materialien mit hohem ϵ_r . Durch sie würde die Silizium-Oberfläche optimal abgesättigt, was eine geringe Grenzflächenzustandsdichte zur Folge hätte. Zusätzlich wäre sie so dünn, dass die äquivalente Oxiddicke (EOT) kaum beeinflusst wäre.

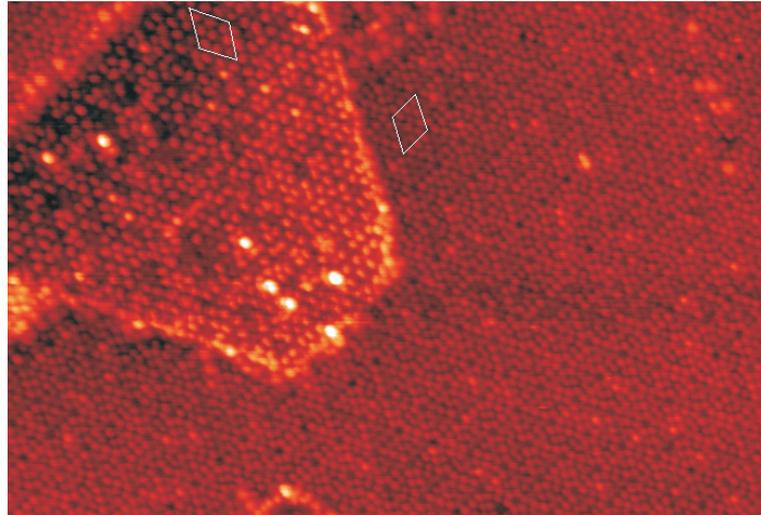


Abbildung 93: STM-Bild einer 8x8-Oberflächenrekonstruktion auf Silizium-(111), die Silizium-Oberfläche wird in Ammoniak-Atmosphäre passiviert, der Ausschnitt ist ca. $46 \cdot 32 \text{ nm}^2$ groß.

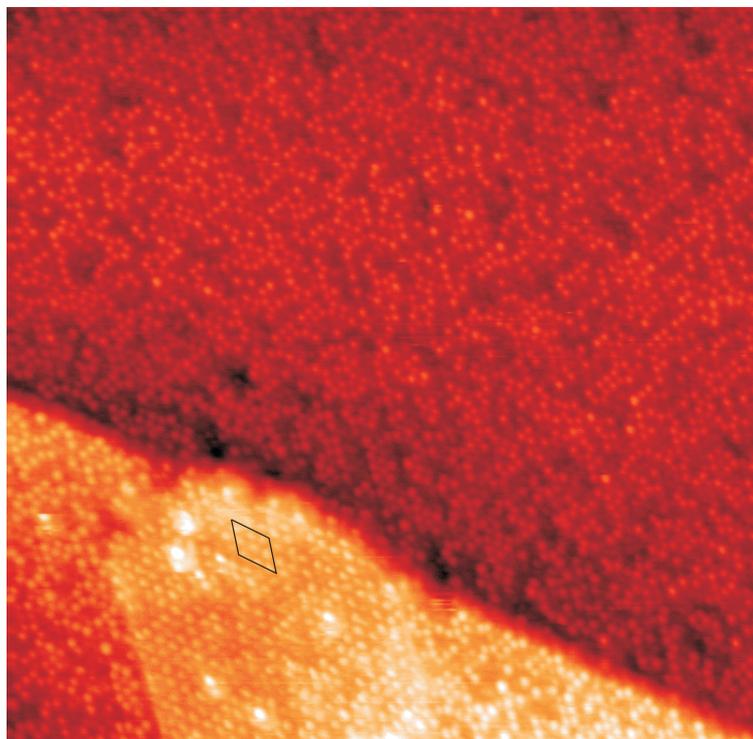


Abbildung 94: STM-Bild einer 8x8-Oberflächenrekonstruktion auf Silizium-(111), die Silizium-Oberfläche wird in Stickstoff-Plasma-Atmosphäre passiviert, der Ausschnitt ist ca. $46 \cdot 46 \text{ nm}^2$ groß.

6 Fazit und Ausblick

Die am Institut für Physik durchgeführten Reinigungsverfahren wurden untersucht. Aufgrund der Untersuchungen konnten Prozessschritte zum Teil verbessert werden. Zum Teil wurden technische Änderungen an den Geräten durchgeführt. Außerdem wurden Verfahren zur Vorbehandlung der verwendeten Prozessgase eingeführt und so eine deutliche Minderung der Grenzflächen- und Schichtverunreinigungen erreicht.

Im Bereich der Reinigungsverfahren wurden an dem kommerziellen „Clustertool“ Prozesse entwickelt, die direkten Einzug in die aktuelle Prozessierung in der Industrie gefunden haben oder deren Einführung diskutiert wird. Vor allem der Einfluss der Restgasverunreinigungen wird zu einer Änderung im industriellen Prozess führen, da gezeigt werden konnte, dass dieser einen nachhaltigen Effekt auf das Kristallwachstum hat.

Auch die Durchführung von Reinigungsschritten mit niedrigem Temperaturbudget an der UHV-Molekularstrahlepitaxieanlage führte zu Ergebnissen, die eine Modifizierung der verwendeten Geräte notwendig machten. Der wissenschaftliche Aspekt lieferte einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Wasserstoff-Plasma-Reinigung und der Mechanismen bei der Desorption von Oberflächenverunreinigungen und dünnen Passivierungsoxiden.

Die elektrischen Eigenschaften zweier intrinsischer Schichten mit unterschiedlicher Präparation der Silizium-Oberfläche zeigen, dass die verwendeten Niedertemperaturreinigungsverfahren erfolgreich eingesetzt werden können. Auch die Untersuchungen zur Homogenität der Verfahren ergaben zufriedenstellende bis gute Ergebnisse. Es gibt einen Innovationsbedarf bei der Erzeugung der Mesastrukturen, da kleine Strukturen eine auffallend schlechtere Dioden-Charakteristik aufweisen.

Für ein vollständiges Verständnis der untersuchten Oberflächenprozesse sind allerdings noch experimentelle Arbeiten notwendig, die die aufgestellten Modelle manifestieren oder erweitern. Weitere Untersuchungen zum Verständnis der thermischen Desorption nicht nur von Siliziumdioxid, auch von anderen Fremdstoffen wie Kohlenstoff und Stickstoff sind durchzuführen. Für eine konkrete Aussage über den Einfluss der Grenzflächenverunreinigung auf die elektrische Qualität der aufgewachsenen Schichten sind ebenfalls weitere Untersuchungen an pin-Dioden erforderlich.

Darüber hinaus wurden Untersuchungen durchgeführt, die einen Ausgangspunkt für zukünftige Prozesse im Hinblick auf den Einsatz von neuen Materialien bilden. Die Grenzflächenpräparation wird einen immer größer werdenden Stellenwert in der Silizium-Technologie erhalten, da bei fortschreitender Miniaturisierung ein wachsender Einfluss der Grenzfläche auf die Gesamtcharakteristik eines Bauelementes zu erwarten ist. Letztendlich kann jede Schicht, die eine Dicke von 2 bis 3 Nanometer unterschreitet, als Grenzfläche betrachtet werden.

Es konnte gezeigt werden, dass eine ultradünne Grenzflächenbelegung mit Stickstoff zu einer Diffusionsbarriere zwischen Praseodymoxid und Silizium führt, ohne die elektrischen Eigenschaften der MOS-Kapazität zu verschlechtern. Die Grenzflächenzustandsdichte ließ sich nicht verkleinern.

Die Mechanismen der Bindung von Stickstoff auf Silizium bei niedrigen Temperaturen wurden in diesem Zusammenhang noch einmal ausführlich untersucht. Der Einsatz von reaktiven Reaktionspartnern wird gerade im Hinblick auf dieses reduzierte Temperaturbudget, das zur Verfügung steht, immer bedeutender. Auch hier sind noch abschließende Untersuchungen für ein vollständiges Verständnis erforderlich.

Außerdem konnte der Einfluss von reaktivem Sauerstoff auf Oberflächenverunreinigungen gezeigt werden. Schon bei Raumtemperatur ist eine Entfernung von Fremdatomen möglich, die dabei auftretende Oxidationsrate ist sehr gering. Das Oxid lässt sich thermisch entfernen. Hier sind bei der Verwendung von Ozon und Sauerstoff-Plasma noch Experimente erforderlich, um die Dicke des entstehenden Oxids weiter zu reduzieren. Dadurch würde eine Desorption bei niedrigeren Temperaturen möglich.

Der Einsatz von Oberflächenphasen könnte als Spezialfall dieser Grenzflächenpräparation eine wichtige Rolle einnehmen. Allerdings sind hier noch sehr viele wissenschaftliche Arbeiten notwendig, bevor über die Integration einer Oberflächenphase in ein Bauelement diskutiert werden kann.

A Die Konfiguration der Kammer 2 der Molekularstrahlepitaxieanlage

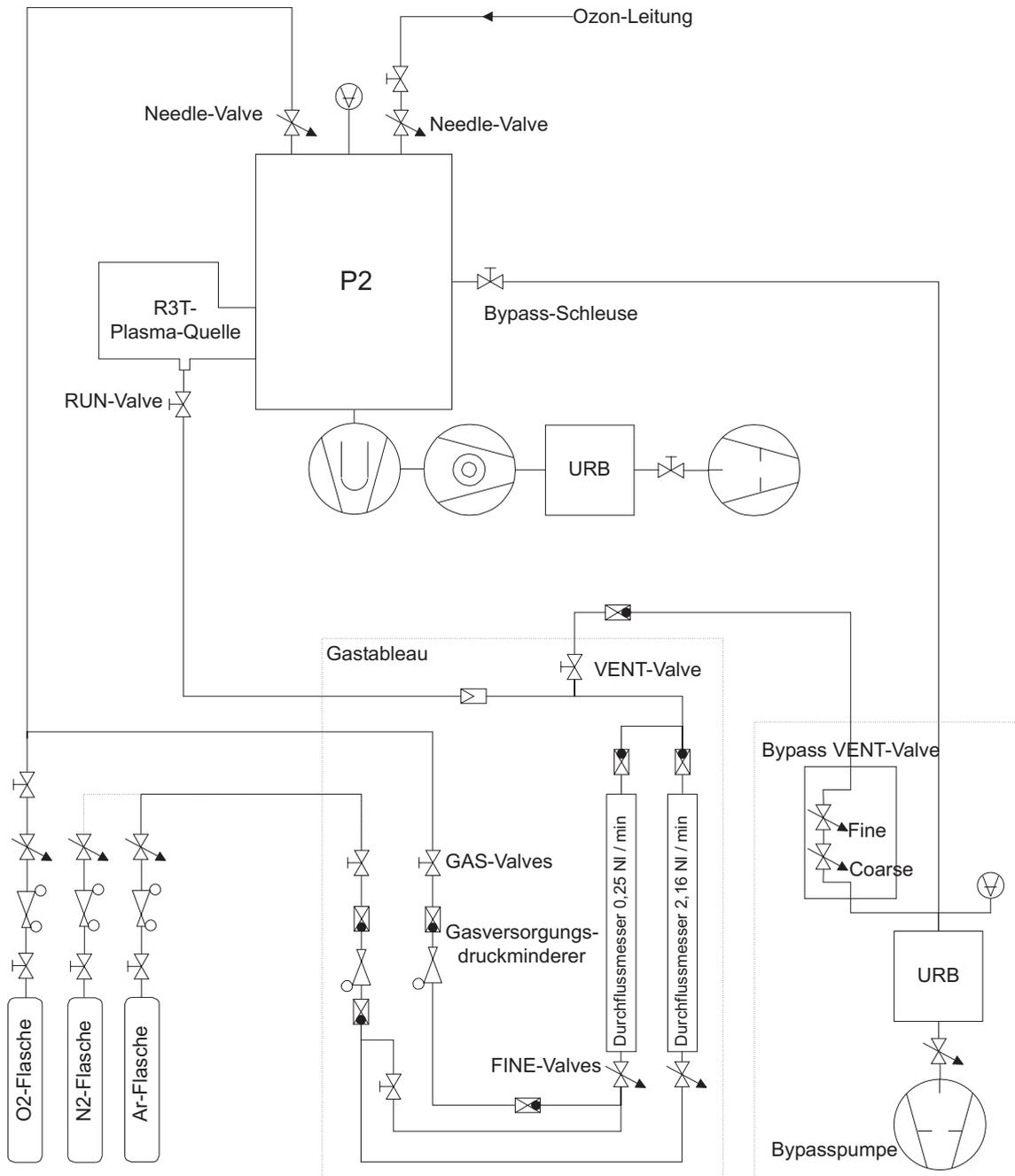


Abbildung 95: Konfiguration der Kammer P2 der Molekularstrahlepitaxieanlage mit Gasleitungen

Abbildungsverzeichnis

1	Schema: pin-Diode	14
2	Schema: MOS-Kapazität	15
3	Waferprozessierung: Schema	18
4	STM-Bild: Oberflächenrauigkeit, unbehandelt	24
5	STM-Bild: Oberflächenrauigkeit, RCA	25
6	STM-Bild: Oberflächenrauigkeit, geglättet	26
7	STM-Bild: Oberflächenrauigkeit, geglättet	27
8	SIMS-Spektren: O, verschiedene Reinigungsmethoden	30
9	SIMS-Spektren: C, verschiedene Reinigungsmethoden	31
10	SIMS-Spektren: N, verschiedene Reinigungsmethoden	32
11	SIMS-Spektren: O, gezielte Rekontamination	33
12	SIMS-Spektren: C, gezielte Rekontamination	34
13	SIMS-Spektren: N, gezielte Rekontamination	35
14	SIMS-Spektren: O, H ₂ -Plasma neu	36
15	SIMS-Spektren: C, H ₂ -Plasma neu	37
16	SIMS-Spektren: N, H ₂ -Plasma neu	38
17	SIMS-Spektren: C, N, O: O Rekontamination	38
18	SIMS-Spektren: O, H ₂ -Reinigung Centura	40
19	SIMS-Spektren: O, H ₂ -Reinigung Centura, var. Wachstumstemperaturen	41
20	SIMS-Spektren: C, H ₂ -Reinigung Centura	42
21	SIMS-Spektren: C, H ₂ -Reinigung Centura, var. Wachstumstemperaturen	43
22	SIMS-Spektren: N, H ₂ -Reinigung Centura	43
23	SIMS-Spektren: N, H ₂ -Reinigung Centura, var. Wachstumstemperaturen	44
24	SIMS-Spektren: O, Centura, Wachstumsrate	46
25	SIMS-Spektren: C, Centura, Wachstumsrate	47
26	SIMS-Spektren: N, Centura, Wachstumsrate	47
27	SIMS-Spektren: O,C,N, H ₂ -Reinigung Centura mit Transport	48
28	SIMS-Spektren: O, H ₂ -Reinigung Centura nach Purifier-Einbau	50
29	SIMS-Spektren: C, H ₂ -Reinigung Centura nach Purifier-Einbau	51
30	SIMS-Spektren: N, H ₂ -Reinigung Centura nach Purifier-Einbau	51
31	SIMS-Spektren: C, pin-Dioden	54
32	SIMS-Spektren: N, pin-Dioden	55
33	SIMS-Spektren: O, pin-Dioden	56
34	Sperrstromdichte über Fläche Reinigung 1 und 2	58
35	Sperrstromdichte über Abstand Reinigung 1 und 2	59
36	Idealitätsfaktor über Fläche Reinigung 1 und 2	60
37	Idealitätsfaktor über Abstand Reinigung 1 und 2	61
38	SIMS-Spektren: N, N-Plasma	68
39	SIMS-Spektren: O, N-Plasma	69
40	SIMS-Spektren: C, N-Plasma	70
41	STM-Bild: 8x8 auf Si(111) nach N-Plasma	70
42	C(U)-Kurven: Pr ₂ O ₃ auf Si(111)	71
43	C(U)-Kurven: Pr ₂ O ₃ auf Si(111), Passivierung mit N-Plasma	72
44	C(U)-Kurven: Pr ₂ O ₃ auf Si(100), Passivierung mit N-Plasma	73
45	TEM-Bilder: N-Plasma: Pr ₂ O ₃ auf Si	73

46	SIMS-Spektren: N, Laser, NH ₃ : Belegungsmethoden	76
47	SIMS-Spektren: O, Laser, NH ₃ : Belegungsmethoden	77
48	SIMS-Spektren: C, Laser, NH ₃ : Belegungsmethoden	78
49	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, NH ₃ : Belegungsmethoden	79
50	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, NH ₃ : Belegungsmethoden	79
51	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, NH ₃ : Untergrund	80
52	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, NH ₃ : Untergrund	81
53	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, NH ₃ : Untergrund	81
54	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, NH ₃ : Untergrund	82
55	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, NH ₃ : SIMS-Tempeln auf Si(100)	83
56	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, NH ₃ : SIMS-Tempeln auf Si(100)	84
57	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, NH ₃ : SIMS-Tempeln auf Si(111)	84
58	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, NH ₃ : SIMS-Tempeln auf Si(111)	85
59	SIMS-Spektren: N, Laser, NH ₃ : Orientierung	86
60	SIMS-Spektren: O, Laser, NH ₃ : Orientierung	87
61	SIMS-Spektren: C, Laser, NH ₃ : Orientierung	88
62	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, NH ₃ : Orientierung	89
63	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, NH ₃ : Orientierung	89
64	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, NH ₃ , SIMS-Tempeln: Orientierung	90
65	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, NH ₃ , SIMS-Tempeln: Orientierung	90
66	SIMS-Spektren: N, Laser, NH ₃ : Rekonstruktion	91
67	SIMS-Spektren: O, Laser, NH ₃ : Rekonstruktion	92
68	SIMS-Spektren: C, Laser, NH ₃ : Rekonstruktion	93
69	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, NH ₃ : Rekonstruktion	94
70	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, NH ₃ : Rekonstruktion	94
71	SIMS-Spektren: N, Laser, N ₂ O: Rekonstruktion	96
72	SIMS-Spektren: C, Laser, N ₂ O: Rekonstruktion	97
73	SIMS-Spektren: O, Laser, N ₂ O: Rekonstruktion	97
74	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, N ₂ O: Rekonstruktion	98
75	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, N ₂ O: Rekonstruktion	98
76	SIMS-Spektren: N, Laser, NH ₃ /N ₂ O auf Si (unrek.): Vergleich	100
77	SIMS-Spektren: O, Laser, NH ₃ /N ₂ O auf Si (unrek.): Vergleich	101
78	SIMS-Spektren: C, Laser, NH ₃ /N ₂ O auf Si (unrek.): Vergleich	102
79	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, N ₂ O/NH ₃ : Belegung	102
80	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, N ₂ O/NH ₃ : Belegung	103
81	SIMS-Spektren: N, Laser, NH ₃ /N ₂ O auf Si (rek.): Vergleich	103
82	SIMS-Spektren: O, Laser, NH ₃ /N ₂ O auf Si (rek.): Vergleich	104
83	SIMS-Spektren: C, Laser, NH ₃ /N ₂ O auf Si (rek.): Vergleich	104
84	XPS-Spektren: Si2p, N1s, Laser, N ₂ O/NH ₃ , Si-Buffer: Belegung	105
85	XPS-Spektren: C1s, O1s, Laser, N ₂ O/NH ₃ , Si-Buffer: Belegung	105
86	SIMS-Spektrum: O, Ozon	109
87	SIMS-Spektrum: C, Ozon	110
88	SIMS-Spektrum: N, Ozon	111
89	SIMS-Spektrum: O, O ₂ -Plasma	113
90	SIMS-Spektrum: C, O ₂ -Plasma	114
91	SIMS-Spektrum: N, O ₂ -Plasma	114
92	STM-Bild: 7x7 auf Si(111)	116

93	STM-Bild: NH ₃ , 8x8 auf Si(111)	117
94	STM-Bild: N ₂ -Plasma, 8x8 auf Si(111)	117
95	Konfiguration Kammer P2	121

Tabellenverzeichnis

1	Bindungsenergien für die XPS-Spektroskopie	12
2	Reinigungsverfahren	19
3	untersuchte UHV-kompatible Reinigungsverfahren	28
4	untersuchte UHV-kompatible Reinigungsverfahren nach Modifizierung der H ₂ -Plasma-Quelle	36
5	untersuchte Reinigungsverfahren im CVD-Cluster-Tool	39
6	Siliziumwachstumsraten im CVD-Clustertool	45
7	untersuchte Reinigungsverfahren im CVD-Cluster-Tool mit hochgereinig- ten Gasen	49
8	Untersuchte Reinigungsverfahren für die PIN-Dioden-Herstellung	54
9	Diodengrößen	56
10	Dissoziationsenergien	64
11	Probenübersicht N ₂ -Plasma	67
12	Probenübersicht NH ₃ +Laser	74
13	Probenübersicht N ₂ O+Laser	95
14	Probenübersicht N ₂ O/NH ₃ +Laser	99
15	Probenübersicht Ozon	108
16	Probenübersicht O ₂ -Plasma	112

Literatur

- [ABH⁺89] B. Anthony, L. Breaux, T. Hsu, S. Banerjee und A. Tasch. In situ cleaning of silicon substrate surfaces by remote plasma-excited hydrogen. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7(4):621–626, Juli/August 1989.
- [AS92a] P. D. Agnello und T. O. Sedgwick. Conditions for an Oxide-Free Si Surface for Low-Temperature Processing: Steady-State Boundary. *J. Electrochem. Soc.*, 139(10):2929–2934, 1992.
- [AS92b] P. D. Agnello und T. O. Sedgwick. Inhibition of Silicon Oxidation during Low Temperature Epitaxial Growth. *J. Electrochem. Soc.*, 139(4):1140–1146, 1992.
- [AWG⁺01] H. Ahn, C.-L. Wu, S. Gwo, C. M. Wei und Y. C. Chou. Structure Determination of the Si₃N₄/Si(111)-(8 x 8) Surface: A Combined Study of Kikuchi Electron Holography, Scanning Tunneling Microscopy, and *ab initio* Calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 86(13):2818–2821, 2001.
- [BDE⁺94] E. Beck, A. Dommann, I. Eisele, W. Hansch, R.E. Pixley und H. Senn. Low temperature plasma enhanced in-situ processing in an ultra high vacuum (UHV) multichamber system. In *DPG Verhandlungen*, Volume 29, 1994.
- [BEW97] A.A. Baski, S.C. Erwin und L.J. Whitman. The Structure of Silicon Surfaces from (001) to (111). *Surface Science*, 392(1-3):69–85, 1997.
- [Bie00] P. Bieringer. *Stöchiometrieuntersuchungen von Schichtsystemen für die Nanoelektronik*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2000.
- [BS83] D. Briggs und M. P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Erste Auflage, 1983.
- [BSG⁺96] I.J.R. Baumvol, F.C. Stedile, J.-J. Ganem, I. Trimaille und S. Rigo. Nitrogen transport during rapid thermal growth of silicon oxynitride films in N₂O. *Applied Physics Letters*, 69(16):2385–2387, 1996.
- [BTH⁺92] S. Banerjee, A. Tasch, T. Hsu, R. Qian, D. Kinosky, J. Irby und S. Thomas. In situ low temperature cleaning and passivation of silicon by remote hydrogen plasma for silicon-based epitaxy. In *MRS Proc.*, Seiten 43–54, 1992.
- [BW89] J. R. Bird und J. S. Williams. *Ion Beams for Materials Analysis*. Academic Press, Erste Auflage, 1989.
- [BYC⁺95] J.P. Barnak, H. Ying, Y.L. Chen, J. Montgomery und R.J. Nemanich. Removal of SiO₂ from Si(100) by remote H₂-SiH₄ plasma prior to epitaxial growth. In *MRS Proc.*, Seiten 351–356, 1995.
- [CCRA01] A. Crunteanu, M. Charbonnier, M. Romand und R. Alexandrescu. UV laser photodeposition of carbon nitride thin films from gaseous precursors. *Applied Surface Science*, 154-155:393–398, 2001.

- [DRD99] H. Düsterhöft, M. Riedel und B.-K. Düsterhöft. *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie - SIMS* -. Teubner, Erste Auflage, 1999.
- [DSVC⁺00] F. De Smedt, C. Vinckier, I. Cornelissen, S. De Gendt und M. M. Heyns. A Detailed Study on the Growth of Thin Oxide Layers on Silicon Using Ozonated Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 147(3):1124–1129, 2000.
- [Eis03] I. Eisele. Grundlagen der Silizium-Halbleitertechnologie. Institut für Physik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Universität der Bundeswehr München, 2003. Manuskript zur Vorlesung.
- [EMR⁺02] A. Ermolieff, S. Marthon, X. Rochet, D. Rouchon, O. Renault, A. Michallet und F. Tardif. Silicon wafer cleaning processes and ozone oxide growth as studied by angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and ellipsometry. *Surf. Interface Anal.*, 33(5):433–436, 2002.
- [GKV86] Gerthsen, Kneser und Vogel. *Physik*. Springer, 15. Auflage, 1986.
- [Gna01] H. Gnaser. Greatly enhanced detection sensitivity for carbon, nitrogen, and oxygen in silicon by secondary-ion-mass spectrometry. *Applied Physics Letters*, 79(4):497–499, 2001.
- [GS84] G. Ghidini und F. W. Smith. Interaction of H₂O with Si(111) and (100). *J. Electrochem. Soc.*, 131(12):2924–2928, 1984.
- [HHK⁺94] W. Hansch, E. Hammerl, W. Kiunke, I. Eisele, J. Ramm und E. Beck. Silicon Molecular Beam Epitaxy on Hydrogen-Plasma-Cleaned Substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(4B):470–474, April 1994.
- [Hir02] Y. S. Hiraoka. Ab initio study of silicon etching by atomic hydrogen: influences of germanium and carbon impurities. *Journal of Crystal Growth*, 236:26–30, 2002.
- [HKL⁺93] L.J. Huang, R.W.M. Kwok, W.M. Lau, H.T. Tang, W.N. Lennard, I.V. Mitchell und P.J. Schultz. Stability of ultrathin silicon nitride films on Si(100). *Applied Physics Letters*, 62(2):163–165, 1993.
- [HPY⁺99] Jeong Sook Ha, Kang-Ho Park, Wan Soo Yun, Young-Jo Ko und Seong Keun Kim. Interaction of nitrogen with Si(111)-7x7 surfaces at elevated temperatures. *Surface Science*, 426:373–383, 1999.
- [IHY⁺95] H. Ikeda, K. Hotta, T. Yamada, S. Zaima und Y. Yasuda. Studies on Reaction Processes of Hydrogen and Oxygen Atoms with H₂O-Adsorbed Si(100) Surfaces by High-Resolution Electron Energy Loss Spectrometry. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34(4B):2191–2195, April 1995.
- [INKI01] H. Itoh, K. Nakamura, A. Kurokawa und S. Ichimura. Initial oxidation process by ozone on Si(100) investigated by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 482-485:114–120, 2001.

- [IS86] A. Ishizaka und Y. Shiraki. Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and its Application to Silicon MBE. *J. Electrochem. Soc.*, 133(4):666–671, 1986.
- [KBO98] E. Kasper, M. Bauer und M. Oehme. Quantitative secondary ion mass spectrometry analysis of SiO₂ desorption during in situ heat cleaning. *Thin Solid Films*, 321:148–152, 1998.
- [KLSM00] H. Kato, J. Lee, K. Sawabe und Y. Matsumoto. Photochemistry of N₂O on Si(100): surface photo-oxidation. *Surface Science*, 445(2-3):209–223, 2000.
- [KQM⁺93] D. Kinosky, R. Qian, A. Mahajan, S. Thomas, P. Munguia, J. Fretwell, S. Banerjee und A. Tasch. Hydrogen plasma cleaning of the Si(100) surface: removal of oxygen and carbon and the etching of Si. In *MRS Proc.*, Seiten 219–224, 1993.
- [KUT98] K. Kato, T. Uda und K. Teraoka. Backbond Oxidation of the Si(001) Surface: Narrow Channel of Barrierless Oxidation. *Phys. Rev. Lett.*, 80(9):2000–2003, 1998.
- [Lü01] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, Erste Auflage, 2001.
- [LYWN00] G. Lucovsky, H. Yang, Y. Wu und H. Niimi. Plasma processed ultra-thin SiO₂ interfaces for advanced silicon NMOS and PMOS devices: applications to Si-oxide / Si oxynitride, Si-oxide / Si nitride and Si-oxide / transition metal oxide stacked gate dielectrics. *Thin Solid Films*, 374:217–227, 2000.
- [MJZ⁺99] C. Mazarra, J. Jupille, W.-Q. Zheng, M. Tanguy, A. Tadjeddine und P. Dumas. Hydrogen-terminated Si(111) and Si(100) by wet chemical treatment: linear and non-linear infrared spectroscopy. *Surface Science*, 427-428(1-3):208–213, 1999.
- [Moo75] Gordon E. Moore. Progress in Digital Integrated Electronics. In *IEDM Proc.*, Seiten 11–13, Washington DC, USA, 1.-3. Dezember 1975. IEDM.
- [NE89] R. Nötzel und I. Eisele. Growth and Characterization of Delta Type Si - SiO_x - Heterostructures. *Superlattices and Microstructures*, 5(4):487–490, 1989.
- [NHF⁺92] U. Neuwald, H.E. Hessel, A. Feitz, U. Memmert und R.J. Behm. Initial stages of native oxide growth on hydrogen passivated Si(111) surfaces studied by scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters*, 60(11):1307–1309, 1992.
- [NTN⁺00] M. Naitoh, M. Takei, S. Nishigaki, N. Oishi und F. Shoji. Structure of Bi-Dimer Linear Chains on a Si(100) Surface: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(5A):2793–2794, Mai 2000.

- [OYH⁺01] J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi und A. Kakizaki. Chemical structure of the ultrathin SiO₂/Si(100) interface: An angle-resolved Si 2*p* photoemission study. *Phys. Rev. B*, 63(205310):1–6, 2001.
- [PNLG86] E. Paloura, K. Nauka, J. Lagowski und H.C. Gatos. Silicon nitride films grown on silicon below 300°C in low power nitrogen plasma. *Applied Physics Letters*, 49(2):97–99, 1986.
- [Pom00] T. Pompl. *Gateisolatoren für MOS-Feldeffekttransistoren*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2000.
- [PWO⁺01] T.-W. Pi, J.-F. Wen, C.-P. Ouyang, R.-T. Wu und G.K. Wertheim. Oxidation of Si(0 0 1)-2 x 1. *Surface Science*, 478:L333–L338, 2001.
- [RBE⁺93] J. Ramm, E. Beck, I. Eisele, W. Hansch, B.-U. Klepser und H. Senn. Dry Hydrogen Plasma Cleaning for Local Epitaxial Growth. In *MRS Proc.*, Volume 315, 1993.
- [RBH98] M.B. Raschke, P. Bratu und U. Höfer. Optical second-harmonic investigations of the isothermal desorption of SiO from the Si(100) and Si(111) surfaces. *Surface Science*, 410(2-3):351–361, 1998.
- [RFO⁺91] G. Renaud, P.H. Fuoss, A. Ourmazd, J. Bevk, B.S. Freer und P.O. Hahn. Native oxidation of the Si(001) surface: Evidence for an interfacial phase. *Applied Physics Letters*, 58(10):1044–1046, 1991.
- [RHW91] S. I. Raider, S. R. Herd und R. E. Walkup. SiO₂ film decomposition reaction initiated by carbon impurities located at a Si-SiO₂ interface. *Applied Physics Letters*, 59(19):2424–2426, 1991.
- [Rie90] E. Riedel. *Allgemeine und anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Fünfte Auflage, 1990.
- [SAG93] T. O. Sedgwick, P. D. Agnello und D. A. Grützmacher. Effects of Trace Surface Oxidation in Low Temperature Epitaxy Grown from Dichlorsilane. *J. Electrochem. Soc.*, 140(12):3684–3688, 1993.
- [Sai96] Y. Saito. Oxynitridation of silicon by remote-plasma excited nitrogen and oxygen. *Applied Physics Letters*, 68(6):800–802, 1996.
- [Sch00] J. Schulze. *Bor-Oberflächenphasen in vertikalen Si- und SiGe-Schichtstrukturen*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2000.
- [SG82] F. W. Smith und G. Ghidini. Reaction of Oxygen with Si(111) and (100): Critical Conditions for the Growth of SiO₂. *J. Electrochem. Soc.*, 129(6):1300–1306, 1982.
- [SHS90] C. Silvestre, J. Hladky und M. Shayegan. Low-temperature adsorption of oxygen on Si(111). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(3):2743–2746, Mai/juni 1990.

- [SMM00] T. Seino, T. Matsuura und J. Murota. Contribution of radicals and ions in atomic-order plasma nitridation of Si. *Applied Physics Letters*, 76(3):342–344, 2000.
- [SPA00] A. Szekeres, A. Paneva und S. Alexandrova. Spectroscopic ellipsometry of oxides and interfaces thermally formed on (100)Si and (111)Si. *Surface Science*, 454-456:402–406, 2000.
- [Str98] A. Strass. *Plasmaunterstützte Substratreinigung und Schichtherstellung für die Silizium-Nanoelektronik*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 1998.
- [Sze81] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Zweite Auflage, 1981.
- [Tab84] M. Tabe. UV ozone cleaning of silicon substrates in silicon molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 45(10):1073–1075, 1984.
- [TEHK95] S. Takami, Y. Egashira, I. Honma und H. Komiyama. Monolayer nitridation of silicon surfaces by a dry chemical process using dimethylhydrazine or ammonia. *Applied Physics Letters*, 66(12):1527–1529, 1995.
- [TJC+00] H.-S. Tsai, G.-J. Jaw, S.-H. Chang, C.-C. Cheng, C.-T. Lee und H.-P. Liu. Laser-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride thin films. *Surface and Coatings Technology*, 132(2-3):158–162, 2000.
- [TT01] Y. Tu und J. Tersoff. Structure of the silicon-oxide interface. *Thin Solid Films*, 400:95–100, 2001.
- [TY97] Michiharu Tabe und Takeshi Yamamoto. Initial stages of nitridation of Si(111) surfaces: X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy studies. *Surface Science*, 376:99–112, 1997.
- [TY99] Michiharu Tabe und Takeshi Yamamoto. Reply to “Comment on ‘Initial stages of nitridation of Si(111) surfaces: X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy studies’ by M. Tabe and T. Yamamoto“. *Surface Science*, 431:281, 1999.
- [UKY+94] K. Usuda, H. Kanaya, K. Yamada, T. Sato, T. Sueyoshi und M. Iwatsuki. Scanning tunneling microscopy observation of hydrogen-terminated Si(111) surfaces at room temperature. *Applied Physics Letters*, 64(24):3240–3242, 1994.
- [vdHPA03] van der Heide P.A.W. und F.V. Azzarello. Work function, valence band and secondary ion intensity variations noted during initial stages of SIMS depth profiling of Si and SiO₂ by Cs⁺. *Surface Science*, 531:L369–L377, 2003.
- [vdZBSG94] M.L.W. van der Zwan, J.A. Bardwell, G.I. Sproule und M.J. Graham. Mechanism of the growth of native oxide on hydrogen passivated silicon surfaces. *Applied Physics Letters*, 64(4):446–447, 1994.

- [Wan02] Y. Wang. *Excimer Laser unterstützte Prozesse für die Siliziumtechnologie*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2002.
- [WHHG02] C.-L. Wu, J.-L. Hsieh, H.-D. Hsueh und S. Gwo. Thermal nitridation of the Si(111)-(7x7) surface studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 65(045309):1–6, 2002.
- [Wit96a] K. Wittmaack. Sputtering Yield Changes, Surface Movement and Apparent Profile Shifts in SIMS Depth Analyses of Silicon Using Oxygen Primary Ions. *Surf. Interface Anal.*, 24(6):389–398, 1996.
- [Wit96b] K. Wittmaack. Transient phenomena and impurity relocation in SIMS depth profiling using oxygen bombardment: pursuing the physics to interpret the data. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 354:2731–2764, 1996.
- [Wit98a] K. Wittmaack. Concentration-depth calibration and bombardment-induced impurity relocation in SIMS depth profiling of shallow through-oxide implantation distributions: a procedure for eliminating the matrix effect. *Surf. Interface Anal.*, 26(4):290–305, 1998.
- [Wit98b] K. Wittmaack. Physical and chemical Parameters determining Ion Yields in SIMS Analyses: a closer Look at the Oxygen-induced Yield Enhancement Effect. In *SIMS XI*, 1998.
- [Wit98c] K. Wittmaack. Recent Developments in Low-energy Depth Profiling by SIMS. *Vacuum Science and Technology*, 12:41–46, 1998.
- [Wit00a] K. Wittmaack. Influence of the depth calibration procedure on the apparent shift of impurity depth profiles measured under conditions of long-term changes in erosion rate. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(1):1–6, Januar/Februar 2000.
- [Wit00b] K. Wittmaack. Local SiO₂ formation in silicon bombarded with oxygen above the critical angle for beam-induced oxidation: new evidence from sputtering yield ratios and correlation with data obtained by other techniques. *Surf. Interface Anal.*, 29(10):721–725, 2000.
- [Wit00c] K. Wittmaack. Reply to the ‘Comment on “The ‘infinite velocity method’: a means of concentration calibration in secondary ion mass spectrometry?”’ [Surf. Sci. 429 (1999) 84]. *Surface Science*, 453:L332–L335, 2000.
- [WT00] K. Watanabe und T. Tatsumi. Controlling the concentration and position of nitrogen in ultrathin oxynitride films formed by using oxygen and nitrogen radicals. *Applied Physics Letters*, 76(20):2940–2942, 2000.
- [YU00] H. W. Yeom und R. Uhrberg. High Resolution Photoemission Study of Low-temperature Oxidation on the Si(001) Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(7B):4460–4463, Juli 2000.

Zusätzliche Publikationen

1. A. Karthigeyan, R.P. Gupta, K. Scharnagl, M. Burgmair, M. Zimmer, **T. Sulima**, S. Venkataraj, K. Anothainart, S.K. Sharma und I. Eisele. Iridium oxide thin films for work function gas sensors
2. W. Hansch, P. Borthen, J. Schulze, C. Fink, **T. Sulima** und I. Eisele. Performance improvement in vertical Surface Tunneling Transistors (VSTT) by a Boron Surface Phase. *Japanese Journal of Applied Physics* - zur Veröffentlichung angenommen
3. C. Fink, K.G. Anil, H. Geiger, W. Hansch, F. Kaesen, J. Schulze, **T. Sulima** und I. Eisele. Enhancement of device performance in Vertical sub-100nm MOS-Devices due to local channel doping. *Solid State Electronics*, 46:387-391, 2002
4. A. Stadler, **T. Sulima**, J. Schulze, C. Fink, A. Kottantharayil, W. Hansch, H. Baumgärtner und I. Eisele. Dopant Diffusion during Rapid Thermal Oxidation. *Solid State Electronics*, 44(5):831-835.
5. J. Schulze, C. Fink, **T. Sulima**, W. Hansch und I. Eisele. Vertical MOS-gated PIN-diodes: MOS-gated Tunneling Transistors in Si(100) und Si(111). *Thin Solid Films*, 380:154-157, 2000
6. C. Fink, K.G. Anil, H. Geiger, W. Hansch, J. Schulze, **T. Sulima** und I. Eisele. Optimization of Breakdown Behaviour und Short Channel Effects in MBE Grown Vertical MOS-Devices with Local Channel Doping. *Thin Solid Films*, 369:385, 2000
7. J. Schulze, H. Baumgärtner, C. Fink, G. Dollinger, I. Genchev, L. Görgens, H.E. Hoster, W. Hansch, T.H. Metzger, R. Paniago, T. Stimpel, **T. Sulima** und I. Eisele. The formation of Silicon (111) Boron surface phases and their influence on the epitaxial growth of Silicon und Germanium. *Thin Solid Films*, 369:10-15, 2000
8. S. Sedlmaier, J. Schulze, **T. Sulima**, C. Fink, C. Tolksdorf, A. Bayerstadler, I. Eisele, P.-F. Wang, K. Hilsenbeck, W. Hansch. Phonon assisted tunneling in gated p-i-n diodes. *Materials Science & Engineering*, B89:116-119, 2002
9. G. Polisski, D. Kovalev, G. Dollinger, **T. Sulima** und F. Koch. Boron in Mesoporous Si - Where have all the carriers gone?. *Physica B*, 2000.
10. A. Paul, S. Röttger, A. Honig, **T. Sulima**, A. Buchholz und Uwe Keyser. Measurement of short-lived radon progenies by simultaneous $\alpha\gamma$ -spectrometry at the German radon reference chamber. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, 434:303-312, 1999
11. **T. Sulima**, J. Messarosch, J. Schulze, Y. Wang und I. Eisele. Sauerstoff-Deltastrukturen in Silizium. Tagungsbund der DPG-Frühjahrstagung, Hamburg, März 2001.
12. S. Sedlmaier, J. Schulze, C. Fink, **T. Sulima**, C. Tolksdorf, I. Eisele, K. Hilsenbeck und W. Hansch. Vertikale, MOS-gesteuerte Tunneltransistoren in Silizium. Tagungsbund der DPG-Frühjahrstagung, Hamburg, März 2001.

Danksagung

Ich danke Professor Eisele für die interessante Themenstellung. Mein Dank gilt aber vor allem seiner Anleitung bei der Bewältigung der gestellten Aufgaben. Es war immer möglich eigene Ideen einzubringen und sich seine Arbeit der Aufgabe entsprechend einzuteilen und zu gestalten. Trotz seiner knapp bemessenen Zeit gilt sein Interesse jedem Teilergebnis, das er auch gerne ausführlich diskutiert. Und seine Fähigkeit zu motivieren, sorgen für eine Arbeitsatmosphäre, in der die Arbeit einfach Spaß macht.

Ebenso danke ich Prof. Hermann Baumgärtner, der sich so oft wie möglich die Zeit nahm, um aktuelle Ergebnisse zu diskutieren und der immer wieder mit seinen Ideen zum Erfolg der Arbeit beigetragen hat.

Ein besonderer Dank gilt meinem Freund Dr. Jörg Schulze. Er hat nicht nur maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen, ihm verdanke ich auch meinen Wechsel nach München. Außerdem hat er mich auch privat immer gut beraten. Ich freue mich auf die weitere Zusammenarbeit, die sehr fruchtbar sein wird.

Außerdem danke ich meinen Freunden Martin Zimmer, Dr. Florian Wiest und Stephan Hofmann für ihre sehr wertvolle moralische Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Meine Launen so locker wegzustecken, war manchmal sicher nicht so einfach. Ich genieße eure häufig „alternative“ Sicht der Dinge.

Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Christoph Fink, Dr. Ronny Winter und Dr. Peter Bieringer danke ich für die tatkräftige Unterstützung beim Einleben hier in München.

Tanja Stimpel danke ich für die Analysen mit STM, Auger und LEED. Außerdem hat sie mir einen Crash-Kurs in „boarisch“ verpasst. „G'nützt hoat's nix!“.

Prof. Walter Hansch danke ich für die fruchtbaren Diskussionen, vor allem aber für die günstige Überlassung seines Motorrades.

Ich danke Hans Messarosch für die unermüdliche Arbeit, die MUM am Laufen zu halten. Toni Bayerstadler und Carolin Tolksdorf danke ich für die Herstellung ungezählter Proben in der MUM. Markus Schindler danke ich für die Herstellung der Proben in der Centura und Vanessa Capodiecì für die Probenherstellung in der Oldie. Mein Dank gilt ihnen aber auch für die zahlreichen Diskussionen um die Ergebnisse.

Frau Elena Grüner, Frau Karin Bächle und Peter Ciecierski danke ich für die Hilfe, bei all den lästigen Verwaltungsaufgaben.

Unseren Werkstattmitgliedern Walter Funke, Michael Meyer, Peter Sitter, Andreas Rippler und Hans Bergauer danke ich für die vielen kleinen Dinge, ohne die die Arbeit hier sehr schwer werden würde.

Der Firma R³T danke ich für die Überlassung der Remote-Plasmaquelle. Sie war ein wichtiger Bestandteil für diese Arbeit.

Prof. Stefano Chiussi und Carmen Sierra danke ich für die wertvolle Zusammenarbeit bei den Experimenten in Vigo, Spanien.

Mein größter Dank gilt aber meinen Eltern und meinen Geschwistern mit ihren Familien. Sie mussten mich am längsten ertragen und haben mich bei meinen Vorhaben und Eskapaden immer unterstützt. Ohne sie wäre ein Erfolg dieser Arbeit überhaupt nicht möglich gewesen.