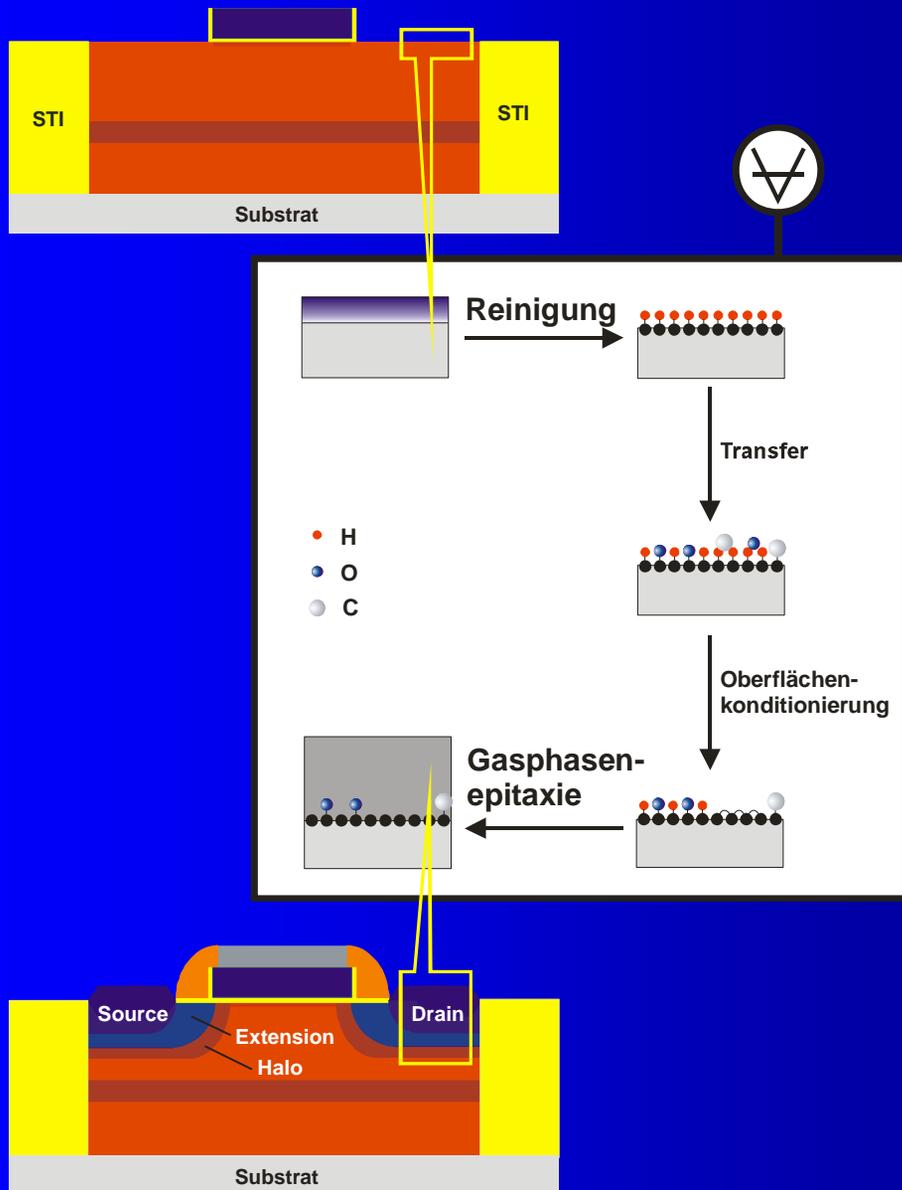


Reinigung und Gasphasenepitaxie in einem Ultrahochvakuum-Mehrkammersystem für zukünftige CMOS-Technologien



UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Institut für Physik

Reinigung und Gasphasenepitaxie in einem Ultrahochvakuum-Mehrkammerensystem für zukünftige CMOS-Technologien

Dissertation
von
Anton Bayerstadler

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Baumgärtner
1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele
2. Berichterstatter: PD Dr.-Ing. habil. J. Schulze

Tag der Einreichung: 17. Januar 2006
Tag der Prüfung: 17. Juli 2006

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Ebersberg, den 27. August 2006

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

*Nadine
und unseren Familien
in Liebe gewidmet*

Wenn die Neugier sich auf ernsthafte Dinge richtet, dann nennt man sie Wissensdrang.

Marie von Ebner-Eschenbach (1830-1916),
österr. Schriftstellerin

Zusammenfassung

Die Arbeit beschäftigt sich mit der **Reinigung** und **Gasphasenepitaxie** in einem Ultrahochvakuum-Mehrkammerensystem (UHV-Mehrkammerensystem) für zukünftige CMOS-Technologien. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt dabei in der Entwicklung von Prozessen für das „Kontakt-Engineering“ von Source- und Drain (S/D) für sub-100 nm MOSFETs. Mögliche Anwendungen liegen in der Implementierung von erhöhten S/D-Kontakten zur Erniedrigung der Source/Drain-Anschlusswiderstände oder dem epitaktischen Auffüllen von S/D-Extension-Gebieten zur Minimierung von Kurzkanaleffekten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal in einem Clustertool eine Wasserstoff-Plasmareinigung zur in-situ-LT-Reinigung von planaren oder vorstrukturierten Substraten mit UHV-CVD-Epitaxie kombiniert. Die Verwendung eines $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ -Prekursorengemisches erlaubt es, bei den typischen Prozessdrücken von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar auch ohne Chlorchemie selektive Abscheidung von Silizium und Silizium-Germanium-Legierungen zu gewährleisten. Insgesamt lässt sich damit ein Gesamtprozess inklusive Vorreinigung und selektiver Abscheidung (SEG) bei Temperaturen $T \leq 800$ °C für die Si-UHV-CVD und $T \leq 600$ °C für die SiGe-UHV-CVD etablieren.

Die technologischen Rahmenbedingungen, welche in der Entwicklung eines selektiven LT-Epitaxieprozesses ohne chlorierte Prekursoren in Kombination mit einer in-situ-LT-Reinigung in einem Clustertool gegeben sind, wurden damit voll erfüllt.

Reinigung

Es wurden grundlegende Untersuchungen von verschiedenen UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren, die sich durch unterschiedliche Temperaturbereiche und die Reinigungseffizienz unterscheiden, durchgeführt. Ergebnisse aus Untersuchungen zur thermischen Desorption im UHV (HT-Reinigung) konnten dabei auf die Wasserstoff-Plasmareinigung (LT-Reinigung) und die thermische Desorption in reaktiven Gasen (LT-Reinigung) umgesetzt werden. Das Hauptaugenmerk lag jeweils im Nachweis von Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoff-Verunreinigungen.

Im Detail zeigt sich für die thermische Desorption im UHV, dass die gereinigten Si-Oberflächen nach der Oxidreduktion ohne vorherige Kohlenstoffentfernung auf dem Oxid mit Kohlenstoff kontaminiert sind. Kohlenstoffverunreinigungen auf der Oxidoberfläche lassen sich durch Tempern in Sauerstoff bei einer erhöhten Temperatur von 550 °C entfernen. Auch der typische Bor-Interface-Peak wird durch eine ex-situ-Kontamination des Oxids verursacht. In-situ-Kontamination durch Kohlenstoff und Sauerstoff bei UHV-Bedingungen wird nur während langer Abkühlphasen oder Wachstumsunterbrechungen akkumuliert. Während in der bisherigen Literatur die Oxidreduktion durch Löcherbildung im Oxid aufgrund der Reaktion von Silizium mit SiO_2 zu flüchtigem SiO erklärt wurde, wird hier ein Diffusionsmodell zur thermischen Reduktion von nasschemischen RCA-Oxiden vorgeschlagen. Die Annahme von porösen Oxiden

zur Diffusion von SiO wird hier fallengelassen. Grundlegend für die SiO-Bildung ist demnach die Diffusion von Silizium durch das dünne Oxid an die Oxidoberfläche, womit die Zersetzungsreaktion mit SiO₂ oberflächennah stattfindet. Der abgeleitete Zusammenhang zwischen Desorptionszeit und Desorptionstemperatur zur Erzeugung oxidfreier Si-Oberflächen besagt, dass für Prozesstemperaturen unter 800 °C eine Reinigungszeit von fast zwei Stunden notwendig wäre. Es zeigt sich, dass die thermische Desorption (bei technologisch relevanten Temperaturen) im UHV äquivalent zur thermischen Desorption in Inertgasumgebungen, z. B. dem sog. H₂-bake, ist.

Die H₂-Plasmareinigung ist mit einer maximalen Prozesstemperatur von ca. 225 °C eine LT-Reinigung. Es konnte erstmals nachgewiesen werden, dass die Ätzwirkung des Wasserstoffplasmas auf Oxid durch die Sputterwirkung von Ar⁺-Ionen initiiert wird. Durch Ionenbeschuss wird das Oxid geschädigt und die obersten „Si – O“-Bindungen werden aufgebrochen. Durch die H-Radikale erfolgt schließlich ein ganzflächiger Oxidabtrag. Die Ätzrate wird dabei primär durch den H₂-Partialdruck bestimmt. Allerdings tragen eine Temperaturerhöhung während des Prozesses als auch sauerstoffhaltige Verunreinigungen im Prozessgas zu einer Reduzierung der Ätzrate bei. Insbesondere sorgen reaktive Sauerstoffspezies im Plasma dafür, dass anstatt einer kompletten H-Terminierung Sauerstoff im Bereich von Monolagenbruchteilen zurückbleibt. Das Suboxid kann anschließend thermisch bei 700 °C vollständig, mit der gleichen Aktivierungsenergie wie bei der thermischen Desorption von nasschemischen Oxiden, desorbiert werden. Bor- und Stickstoffverunreinigungen lassen sich durch H₂-Plasmareinigung ebenfalls entfernen, was auf einen geringen Siliziumabtrag des Si-Substrats zurückzuführen ist.

Alternativ können Suboxide durch Silan-unterstützte thermische Desorption bei UHV-CVD beim Wachstumsbeginn in situ für Temperaturen größer als ca. 680 °C vollständig entfernt werden. Aufgrund des Überwachsens von Oxidinseln verbleiben bei der Silan-unterstützten thermischen Desorption von RCA-Oxid allerdings stets Sauerstoffreste am Interface, obgleich epitaktisches Wachstum möglich ist. Auch bei der thermischen Desorption mit German als Reaktivgas oder Silizium als Prekursor für die Oxidreduktion verbleiben (2 - 4) % des nasschemischen RCA-Oxids an der Si-Oberfläche, das bei der Epitaxie überwachsen wird. Die Anwendung dieses Reinigungsverfahrens ist daher für die CMOS-Technologie ausgeschlossen.

Gasphasenepitaxie

Zur Charakterisierung von intrinsischen Si-UHV-CVD-Schichten - gewachsen bei 800 °C Abscheidetemperatur - wurden nip-Dioden hergestellt. Unabhängig von der Vorreinigung (thermische Desorption von 10 min bei 900 °C bzw. H₂-Plasmareinigung) konnten Siliziumschichten mit ausreichender Kristallqualität hergestellt werden. Die technologischen Anforderungen für Leckstromdichten von $j_d < 1 \cdot 10^{-10} \frac{A}{\mu m^2}$ konnten erfüllt werden. Je höher die Kohlenstoffkontamination an der Grenzfläche zwischen Substrat und Epischicht ist, desto größer ist auch die Sperrstromdichte j_d . Kohlenstoff, der durch Rekontamination für Temperaturen unter 700 °C auf der Si-Oberfläche akkumuliert wird, wird durch C-Segregation während der Si-UHV-CVD bei einer Wachstumstemperatur von 700 °C und reduzierten Silan-Partialdrücken, mit der Wachstumsfront mitgeschwemmt und verhindert dadurch störende Einflüsse auf die Morphologie der Si-Schichten und die Ausbildung von C-Interface-Peaks. Untersuchungen zur Morphologie von SiGe-Schichten haben gezeigt, dass sich im Gegensatz zur thermischen Desorption bei 900 °C mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung schon bei 500 °C mittels UHV-CVD glatte SiGe-Schichten herstellen lassen.

Aufbauend auf den Ergebnissen zur ganzflächigen Epitaxie von Si und SiGe mittels UHV-CVD wurde die Selektivität bezüglich vorstrukturierter Oxid- und Nitridsubstrate untersucht. Die Inkubationszeit für das Poly-Wachstum auf Nitrid ist sehr viel geringer als für die Poly-Nukleation auf Oxid. Eine selektive Abscheidung von Si in Si-Fenstern von vorstrukturierten Nitridsubstraten ist für UHV-CVD bei 800 °C und thermischer Desorption als Vorreinigung daher nicht möglich. Durch die „Passivierungseigenschaft“ des H₂-Plasmas (im Vergleich mit der thermischen Desorption) auf der Nitridoberfläche wird jedoch eine geringe selektive Abscheidung von Silizium ermöglicht. Im Gegensatz dazu erfolgt durch eine „Aktivierung“ der Oxidoberfläche durch Aufbrechen von „Si – O“-Bindungen eine Erniedrigung der Inkubationszeit um den Faktor 4. Trotzdem ist für eine selektive Abscheidung von Silizium bei der Verwendung von vorstrukturierten Substraten generell Oxid gegenüber Nitrid zu bevorzugen.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Inkubationszeit vom Silan- bzw. Germanpartialdruck abhängt. Die Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit kann bei thermischer Desorption als Vorbehandlung durch eine Aktivierungsenergie $E_A = (0,92 \pm 0,04)$ eV beschrieben werden. Zusätzlich wird das Nukleationsverhalten bei UHV-CVD und H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung durch die Plasmaparameter, z. B. der Plasmadauer, bestimmt.

Prozesstechnisch kommt es bei Abscheidung im massentransportabhängigen Temperaturbereich bei Si-UHV-CVD (z. B. bei 800 °C) unabhängig von der Vorreinigung zu bekannten Effekten, wie dem „chemischen Loading-Effekt“ und dem Facettenwachstum von Si(111) und Si(311)-Mesaflächen. Beide Effekte sind prinzipiell unerwünscht. Zur elektrischen Charakterisierung der Kristallqualität von selektiv gewachsenen i-Si-Schichten wurden SEG-Mesen im Si-Fenster eines vorstrukturierten Oxidsubstrats gewachsen und zu einer nip-Diode prozessiert. Die bestimmte Volumendefektdichte entspricht der Dichte von ganzflächig abgeschiedenen intrinsischen Siliziumschichten. Durch die fehlende Seitenwandpassivierung und durch Facettierung der Si-Mesa werden allerdings zusätzliche Leckstrompfade begünstigt.

Glatte SiGe-Schichten mit einer ausreichenden maximalen selektiven Schichtdicke von ca. 30 nm konnten schließlich mit SiGe-UHV-CVD bei 500 °C in Kombination mit der H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung hergestellt werden. Damit steht ein UHV-kompatibler Prozess zur Herstellung von vertikal erhöhten Source/Drain-Gebieten in planaren MOSFETs zur Verfügung. LP-CVD ist für die Abscheidung selektiver SiGe-Schichten nicht geeignet, weshalb bei industriellen RP-CVD-Prozessen SEG nur mit chlorierten Prekursoren bzw. durch Beimischung von HCl als Ätzgas funktioniert. Die Anwendung des Prozesses zur Herstellung eines epitaktischen Source/Drain-Anschlussgebietes eines MOSFETs der 90 nm Technologie wurde ebenfalls versucht. Das Ätzen der S/D-Extension erfolgt durch ein sequentielles H₂-Plasmaätzen des Oxids mit anschließendem Si-Ätzen. Allerdings ist zum kontrollierten Ätzen ein zweistufiger Plasmaprozess notwendig, der durch eine bessere Temperaturkontrolle optimiert werden könnte. Das Wiederauffüllen der freigeätzten Extensiongebiete ist aufgrund der gezeigten Selektivität zum Spacer-Material möglich.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen der Epitaxie	9
2.1 Substratbehandlung vor der Epitaxie	9
2.1.1 Oberflächenflächenmodifikationen	9
2.1.2 Übersicht von Reinigungsverfahren	24
2.2 Epitaxie	46
2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Epitaxie	46
2.2.2 Molekularstrahlepitaxie	56
2.2.3 Gasphasenepitaxie	59
2.2.4 Selektive Epitaxie	70
2.3 Schichtcharakterisierung	77
2.3.1 Schichtdickenbestimmung	77
2.3.2 Oberflächen- und Interface-Kontamination	81
2.3.3 Dotierung und Stöchiometrie	83
2.3.4 Oberflächenmorphologie	85
2.3.5 Kristallqualität	85
3 Ultrahochvakuum-Mehrkammersystem	91
3.1 Funktionsprinzip des UHV-Mehrkammersystems	91
3.2 UHV-Kammer für Wasserstoff-Plasmareinigung	92
3.2.1 Kammeraufbau und Prinzip der Plasmaquelle	92
3.2.2 Plasmaätzprozess	95
3.3 Epitaxieanlage für UHV-CVD und MBE	99
3.3.1 Aufbau der MBE-Anlage	100
3.3.2 Aufbau der UHV-CVD-Anlage	107
4 UHV-kompatible Reinigungsverfahren	111
4.1 Anforderungen an eine UHV-kompatible Reinigung	111
4.1.1 Oberflächenmodifikationen nach Einschleusen und vor der Epitaxie	111
4.1.2 Merkmale einer optimalen UHV-kompatiblen Reinigung	115
4.1.3 Bausteine einer UHV-kompatiblen Reinigung	115
4.2 Thermische Desorption im UHV (HT-Reinigung)	118
4.2.1 Nachweis der Sauerstoffdesorption	118
4.2.2 Kohlenstoff-Interface-Kontamination und Einfluss der Vorreinigung	118

4.2.3	Bor-Interface-Kontamination	120
4.2.4	Stickstoff-Interface-Kontamination	125
4.2.5	Rekontamination nach thermischer Desorption im UHV	128
4.2.6	Temperatur/Zeit-Prozessfenster im Diffusionsmodell	130
4.2.7	Oberflächenmorphologie und Glättung von Si-Oberflächen	134
4.3	Wasserstoff-Plasmareinigung (LT-Reinigung)	136
4.3.1	Nachweis der H-Terminierung einer Si-Oberfläche	136
4.3.2	Sputter- und Ätzraten für SiO ₂	136
4.3.3	Abhängigkeit der Oxidätzrate vom H ₂ -Partialdruck	139
4.3.4	Abhängigkeit der Oxid-Ätzrate von der Temperatur	142
4.3.5	Abhängigkeit der Oxid-Ätzrate von Prozessgasverunreinigungen	142
4.3.6	Rekontamination durch H ₂ -Plasmareinigung	148
4.3.7	Desorption von Suboxiden nach der H ₂ -Plasmareinigung	151
4.3.8	Entfernung von Bor- und Stickstoff-Oberflächenkontaminationen mit H ₂ -Plasmareinigung	160
4.4	Thermische Desorption in reaktiven Gasen (LT-Reinigung)	164
4.4.1	Silan-unterstützte thermische Desorption	164
4.4.2	German-unterstützte thermische Desorption	168
4.4.3	Kohlenstoffentfernung durch Sauerstofftempern	172
5	Gasphasenepitaxie (UHV-CVD bis LP-CVD von Si/SiGe)	175
5.1	Ganzflächige CVD von Si/SiGe auf planaren Si-Substraten	175
5.1.1	Untersuchung der Stöchiometrie und Morphologie	175
5.1.2	Untersuchung der Kristallqualität	183
5.2	Selektive Epitaxie (SEG) von Si/SiGe	196
5.2.1	Charakterisierung von Polysilizium-Wachstum auf ganzflächigen Oxidsubstraten	196
5.2.2	Herstellung von vorstrukturierten Oxid- und Nitridsubstraten	199
5.2.3	Einfluss des Maskenmaterials auf SEG	200
5.2.4	Einfluss der Vorreinigung auf die Selektivität	204
5.2.5	Silan/German-Partialdruckabhängigkeit von SEG	209
5.2.6	Temperaturabhängigkeit von SEG	210
5.2.7	Loading-Effekte bei SEG	216
5.2.8	Facettenwachstum bei SEG	219
5.2.9	Untersuchung der Kristallqualität von SEG-Schichten	220
5.2.10	Selektive Epitaxie von SiGe-Legierungen	227
5.2.11	Freiätzen und selektives Auffüllen von Source/Drain- Extensiongebieten eines 90 nm MOSFETs	239
6	Schlussfolgerung und Ausblick	243
A	Berechnungen und physikalische Konstanten	247
A.1	Verwendete physikalische Konstanten	247
A.2	Berechnung / Umrechnung von Aktivierungsenergien	248
A.3	Eigenschaften von Silizium, Germanium und Oxid	249

B	Ausstattung und Prozesse der MUM-Kammern	251
B.1	Modulübersicht	251
B.2	Detailausstattung und Prozesse der Kammern	252
B.3	Reinheit der verwendeten Gase	254
C	Beschreibung der Maskensätze	255
C.1	Maskensatz für PIN-Dioden (PIN 98)	255
C.2	Maskensatz für SEG-Substrate (MESAGOX)	258
D	Kalibrierkurven der MBE/CVD-Epitaxieanlage	261
D.1	Kalibrierung des Substratheizers mittels TC-Wafer	261
D.2	MBE-Wachstumsraten-Kalibrierung mittels QMG	264
E	Verwendete nasschemische Lösungen	265
E.1	RCA-Reinigung	265
E.2	Caro'sche Reinigung	265
E.3	Nitrid-Ätzen	266
E.4	Oxid-Ätzen	266
E.5	Poly-Si/SiGe-Ätzen	266
	Abbildungsverzeichnis	267
	Tabellenverzeichnis	273
	Literaturverzeichnis	275
	Abkürzungsverzeichnis	301
	Danksagung	305
	Lebenslauf	309

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Die Erfindung des Bipolar-Transistors im Jahre 1947 durch *Bardeen und Brattain* [1] rückte Germanium¹ als bevorzugtes Halbleitermaterial in den Vordergrund. Die Fa. *Texas Instruments* brachte 1954 die ersten Transistoren aus Silizium auf den Markt, wodurch die Ausgangsleistung und die Betriebstemperatur der Transistoren erhöht werden konnten [2]. Damit wurde das sog. „Silizium“-Zeitalter eingeläutet und die Siliziumtechnologie [3] entwickelt sich seit über fünfzig Jahren als Basis der Halbleitertechnologie fort [4, 5].

Die Herstellung der ersten MOSFET²s mit Siliziumdioxid als Dielektrikum führte zum Durchbruch der MOS-Technologie [6]. Die Erhöhung der Komplexität und Funktionalität von Speicherbausteinen, Logikbausteinen und Prozessoren für den Massenmarkt erfolgt dabei unter den Rahmenbedingungen von Wirtschaftlichkeit und Optimierung des Leistungsverbrauchs. Die Entwicklung zukünftiger CMOS³-Technologien wird durch die SIA⁴-Roadmap [7] vorgegeben.

Die Herausforderungen bei der Skalierung von CMOS-Transistoren liegt dabei insbesondere in der Kontrolle von Leckströmen bei ausgeschalteten Transistoren [10, 11], wie anhand der Eingangskennlinie (bzw. Steuerkennlinie) eines Transistors in Abbildung 1.1 a) schematisch angedeutet ist. Die Bewältigung der Kurzkanaleffekte (SCE⁵) erfolgte in den letzten Jahren primär durch das Design der n- bzw. p-Dotierprofile im Transistor. In Abbildung 1.2 ist ein state-of-the-art nMOSFET schematisch dargestellt. Mit Ionenimplantation wird in heutigen Technologien die Kanal-Dotierung (V_T -Kontrolle), die Anti-Punch-Dotierung, die Halo- und Drain-Extension-Dotierung eingestellt [8, 9].

Durch ultradünne Source/Drain-Gebiete (engl.: ultra shallow junctions) konnte der Leckstromanteil I_{Source} reduziert werden. Die LDD⁶-Implantation des Extensiongebietes dient zum Abbau von elektrischen Feldspitzen in Kurzkanaltransistoren. Die Halo-Implantation dient zur Reduzierung des DIBL⁷. Um den sog. „Roll-off“-Effekt (Abnahme der Schwellwertspannung V_T mit der Kanallänge) zu unterbinden, verhindert die Halo-Dotierung eine Überlappung der Raumladungszonen von Source und Drain [8]. Als Folge der mittlerweile sehr hohen „LDD“-Dotierungen in den S/D-Extensiongebieten kann andererseits im Überlappbereich von LDD

¹ Germanium hat einen geringeren Schmelzpunkt (siehe Tabelle A.2 im Anhang), weshalb Germanium-einkristalle mit hoher Reinheit gezogen werden konnten.

² Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

³ Complementary MOS

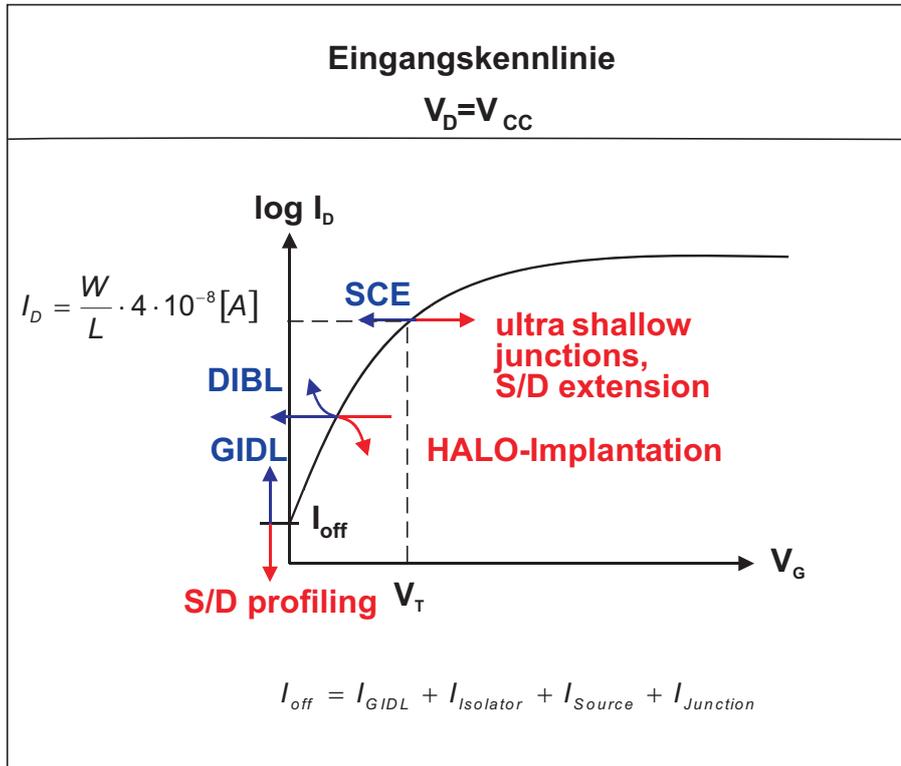
⁴ Semiconductor Industry Association

⁵ Short Channel Effect

⁶ Lightly Doped Drain

⁷ Drain Induced Barrier Lowering

a)



b)

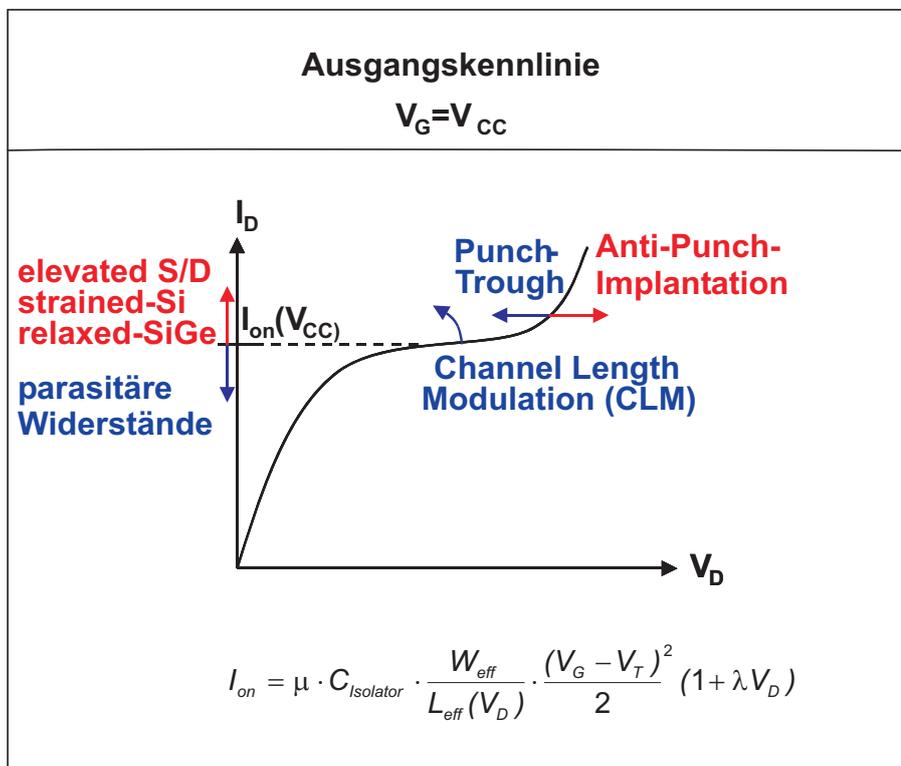


Abbildung 1.1: MOSFET-Skalierung: Transistoreffekte auf a) die Eingangskennlinie und b) die Ausgangskennlinie eines CMOS-Transistors und Ansatzpunkte für die CMOS-Technologieentwicklung. Erklärung der Parameter zur Beschreibung der „Off“- bzw. „On“-Ströme finden sich im Text oder in der Literatur [8–10].

und Gate-Elektrode GIDL⁸ zum Leckstrom beitragen, welcher nur durch entsprechendes „S/D profiling“ minimiert werden kann [8, 9].

Die Ionenimplantation ist ein relativ billiges und flexibles Herstellungsverfahren in der Chipfertigung, während die Epitaxie im Vergleich dazu um einiges teurer ist. Technologische Vorteile können Epitaxie aber wieder ins Spiel bringen, wie derzeitige Entwicklungsansätze beweisen. Die drei wesentlichen Transistorbereiche, in denen Epitaxie derzeit zur möglichen Anwendung ansteht, sind das Substrat (\Rightarrow **Substat-Engineering**), das Kanalgebiet (\Rightarrow **Kanal-Engineering**) und die Source/Drain-Kontakte (\Rightarrow **Kontakt-Engineering**), wie am Beispiel eines state-of-the-art nMOSFET in der Abbildung 1.2 zusammengefasst ist.

Ein Schwerpunkt soll dabei für die nächsten CMOS-Technologien bis einschließlich der 45 nm-Node im **Kontakt-Engineering** liegen [12, 13]. Um parasitäre Anschlusswiderstände in den komplexen Designs heutiger Schaltungen auszugleichen, muss der „on“-Strom $I_{on}(V_{CC})$ (bei angelegter Betriebsspannung V_{CC}) als möglicher Ansatzpunkt erhöht werden. Technologisch soll dies für zukünftige CMOS-Technologien (≥ 45 nm) laut SIA-Roadmap [7] durch den Einsatz von erhöhten Source/Drain-Kontakten (engl.: raised S/D bzw. elevated S/D) gewährleistet werden. Damit können Silizide für niedrige S/D-Kontaktanschlusswiderstände bei gleichzeitig ultradünnen S/D-Anschlussgebieten hergestellt werden.

Seit der grundsätzlichen Idee von Wong *et al.* [14] im Jahre 1984 wurden in den letzten Jahren viele Aspekte zur Herstellung von eSD⁹-Strukturen (manchmal auch rSD¹⁰ genannt) mittels selektiver Epitaxie (SEG¹¹) untersucht [15–17]. Für die industrielle Umsetzung ergeben sich dabei folgende technologische Anforderungen [16]:

- Moderate Temperaturen aufgrund der lateralen Ausdiffusion von Dotierstoffen des Extensiongebietes in den Kanalbereich und der vertikalen Extensionabgrenzung ($T \leq 800$ °C) [17]
- Kontrolle der Epi-Facettierung bei SEG an der Spacer-Kante für die Silizidbildung
- Hohe Selektivität der Si- bzw. SiGe-Abscheidung (SEG) bzgl. SiO_2 und Si_3N_4 als dielektrische Maskenmaterialien zur Vermeidung von Kurzschlüssen zwischen Source und Drain („S/D bridging“)
- Niedrige Defektdichte der Epi-SEG-Schicht als Voraussetzung für Folgeprozesse [16]
- Akzeptable Schichtdickenhomogenität für die Gewährleistung von industrieller Massenproduktion
- Kompatible Vorreinigung vor der Epitaxie unter Berücksichtigung der obigen epitaktischen Rahmenbedingungen

In der Literatur findet man Herstellungsverfahren von eSD-Gebieten mit [18] und ohne [19–23] vorherige S/D-Ionenimplantation. Auch die in-situ-Dotierung der eSD-Gebiete wurde untersucht [24].

⁸ Gate Induced Drain Leakage

⁹ elevated Source/Drain

¹⁰ raised Source/Drain

¹¹ Selective Epitaxial Growth

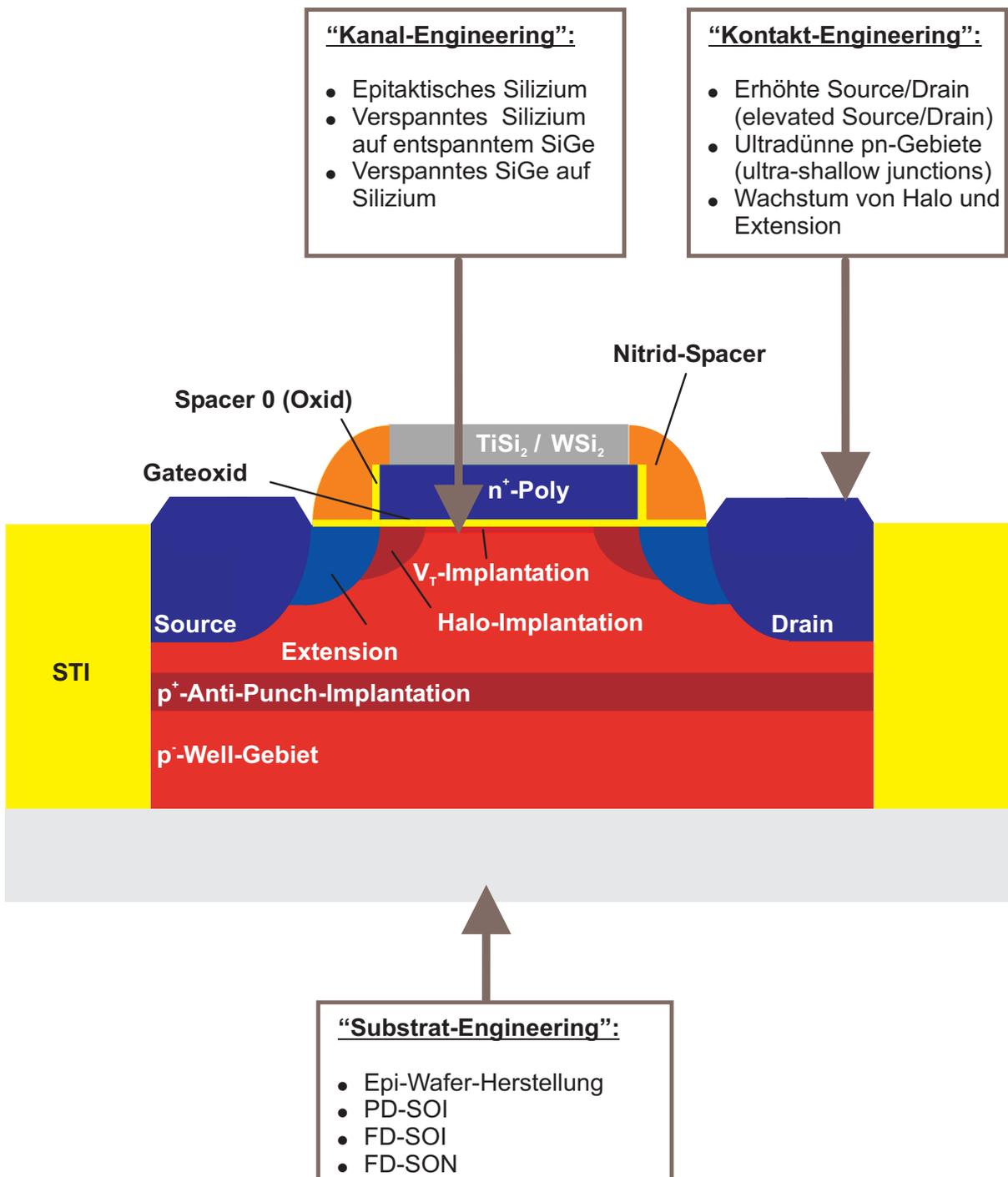


Abbildung 1.2: Technologische Ansätze und Entwicklungen bei der CMOS-Technologie mithilfe von Epitaxie. Hier ist ein state-of-the-art nMOSFET dargestellt, bei dem sich drei wesentlichen Transistorbereiche „Substrat-Engineering“, „Kanal-Engineering“ und „Kontakt-Engineering“ unterscheiden lassen, bei denen die Si/SiGe-Epitaxie Verwendung findet und finden kann.

Gannvaram et al. [25] gehen einen Schritt weiter und schlagen vor, das Extensiongebiet des MOSFETs ebenfalls epitaktisch herzustellen und somit die Extension-Ionenimplantation durch einen isotropen Si-Ätzschritt kombiniert mit einem epitaktischen Auffüllen des Extensiongebietes mit in-situ-dotiertem Si bzw. SiGe zu ersetzen. Der Vorteil gegenüber der Ionenimplantation liegt in der Herstellung von ultradünnen, scharf abgegrenzten und hochdotierten Drain-Extensiongebieten. Eine hohe in-situ-Dotierung über die Löslichkeitsgrenze bei gleichzeitig selektiver SiGe-Abscheidung ist dabei gefordert [16, 26–29].

Da bei diesem Ansatz das Gatedielektrikum durch Unterätzen des Spacers teilweise gewollt oder ungewollt freigelegt wird, müssen die obigen Anforderungen an eine selektive Gasphasenepitaxie inklusive Reinigung durch weitere Anforderungen ergänzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Prozesse für das **Kontakt-Engineering**, insbesondere also zur Herstellung von eSD und epitaktischen S/D-Extensiongebieten für zukünftige CMOS-Technologien unter folgenden Rahmenbedingungen untersucht werden:

- (a) Prozessierung in einem Mehrkammersystem (Clustertool)
- (b) Niedertemperaturprozesse ($T \leq 800 \text{ °C}$)
- (c) Selektive Epitaxie (SEG)
- (d) Elimination von Chlorchemie

Die Notwendigkeit dieser Rahmenbedingungen wird im Folgenden kurz dargestellt:

(a) Prozessierung in einem Clustertool: In-Situ-Reinigung des Substrats vor der Epitaxie ist der Ex-Situ-Reinigung von Silizium vorzuziehen, um eine Kontamination zwischen den Prozessschritten zu verhindern. Insbesondere ist eine in-situ-Prozessierung beim isotropen Ätzen des Extensiongebietes notwendig, was die Notwendigkeit eines zusätzlichen Reinigungsschrittes vor der Epitaxie des Extensiongebietes eliminieren sollte [28].

(b) Niedertemperaturprozesse ($T \leq 800 \text{ °C}$): Eine Erniedrigung der Temperatur bezieht sich auf die Vorreinigung und die Epitaxie selbst. Für die Epitaxie stellt die Temperaturbeschränkung i. a. keine Begrenzung dar, da SiGe als bevorzugtes Material bereits bei sehr viel niedrigeren Temperaturen selektiv abgeschieden werden kann [17]. Standardmäßig wird in der Industrie der H_2 -bake mit Temperaturen $T \geq 1000 \text{ °C}$ als Vorreinigung genutzt [30]. Die Reinigungstemperatur kann durch die Beimengung von Dichlorsilan (DCS) zu Wasserstoff um ca. (150 - 200) °C gesenkt werden [31, 32]. Der Ansatz, diesen DCS-basierten Reinigungsschritt im Anfangsstadium des Wachstumsprozesses zu integrieren, konnte als Kompromiss zwischen Abscheidung und Oxidentfernung wiederum nur bei Temperaturen höher als 800 °C erfolgen [31]. Eine Absenkung der H_2 -bake-Temperatur auf ca. 900 °C mit Unterstützung eines „HF¹²-Dips“ bzw. eines HF-Dampf-Prozesses [33] ist nicht ausreichend. Eine weitere Absenkung der Temperatur unter Beibehaltung des Waferdurchsatzes bei der Prozessierung ist nur bei Verwendung eines Clustertools möglich [30]. Allerdings kann auf eine zusätzliche Ex-situ-Entfernung des Oxids nicht verzichtet werden.

¹² Hydrofluoric acid

(c) **Selektive Epitaxie (SEG):** Selektive Epitaxie bei niedrigen Temperaturen und den typischen Prozessdrücken während der CVD¹³-Abscheidung resultiert nur aus der Verwendung von chlorhaltigen Spezies, wie z. B. Chlorwasserstoff (HCl) oder Dichlorsilan (DCS bzw. SiCl₂H₂) während des CVD-Prozesses [34]. SEG muss kompatibel zur Vorreinigung sein [35] und ist wie bereits angesprochen die Grundvoraussetzung für das „Kontakt-Engineering“.

(d) **Elimination von Chlorchemie:** Gaynor *et al.* [32] haben die Degradation von Dielektrika in H₂/HCl- und H₂/HCl/SiCl₂H₂-Atmosphären untersucht. Der Grad der Degradierung nimmt dabei mit abnehmender Oxiddicke und Erhöhung des Partialdrucks an Si-haltigen Prekursoren bei SEG zu [36][32, 37–39]. Um eine Degradation der gängigen Isolatoren wie Siliziumoxid (SiO₂) und Siliziumnitrid (Si₃N₄) bei der Vorreinigung bzw. bei SEG zu minimieren ist eine Reduzierung der CVD-Abscheidedrücke sinnvoll, was mit der Elimination von Chlorchemie einhergeht. Die Zersetzung von Oxid findet dabei bei (100 - 150) °C niedrigeren Temperaturen als bei Siliziumnitrid statt [32], weshalb nitridierte Oxide bzw. Siliziumnitrid resistenter in typischen Prozessumgebungen bei selektiver Epitaxie sind [39–41]. Für weitere Entwicklungen ist ebenfalls eine Kompatibilität zu high-k-Dielektrika notwendig. [42]. Derzeit wird versucht, die S/D-Extensiongebiete in situ vor der Epitaxie mit HCl zu ätzen. Um die Oberflächenrauigkeit durch das HCl-Ätzen zu minimieren muss nach *Isheden et al.* [28, 29] eine Temperatur von 900 °C beim Ätzprozess eingestellt werden, was der Anforderung (b) widerspricht.

Die Ergebnisse zu kompatiblen Prozessen für das **Kontakt-Engineering** für zukünftige CMOS-Technologien sind in der Arbeit wie folgt gegliedert:

In **Kapitel 2** sind die Grundlagen der Epitaxie ausführlich diskutiert. Zunächst werden wichtige Aspekte zur Substratbehandlung vor der Epitaxie behandelt. In einem weiteren Abschnitt wird auf verschiedene Epitaxiemethoden eingegangen. Insbesondere wird die Molekularstrahl-epitaxie als Verfahren vorgestellt, obwohl sie für den industriellen Einsatz ungeeignet ist. Vielmehr stellt sie im Rahmen dieser Arbeit ein Werkzeug für die systematische Untersuchung von Reinigungsverfahren vor der Epitaxie dar. Es folgt eine ergiebige Darstellung von CVD-Verfahren, wie sie bei industrierelevanter Gasphasenepitaxie eingesetzt werden. Das Kapitel schließt mit einer Übersicht von Charakterisierungsmethoden epitaktischer Schichten und von Schicht/Substrat-Übergängen.

Die Nutzung eines UHV-Clustertools mit LT¹⁴-Reinigung und LT-SiGe-Epitaxie ist daher vielversprechend. In **Kapitel 3** wird das Ultrahochvakuum-Mehrkammersystem vorgestellt, mit dessen Hilfe die Reinigung und Gasphasenepitaxie für das „Kontakt-Engineering“ untersucht wurden. Dabei werden die CVD-Schichten mit einem SiH₄/GeH₄-Prekursorengemisch abgetrennt.

¹³ Chemical Vapor Deposition

¹⁴ Low Temperature

In **Kapitel 4** werden die Ergebnisse zu UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt hier insbesondere im Nachweis von Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffverunreinigungen. Insbesondere werden auch Borkontaminierungen untersucht. Dabei wird ausgehend von der thermischen Desorption (im UHV bzw. in Inertgasen) als HT¹⁵-Reinigung das grundsätzliche Verständnis und eine mögliche Extrapolation für Reinigungen bei niedrigeren Temperaturen geschaffen. Mit dem Ziel der Etablierung einer LT-Reinigung wird im weiteren die Wasserstoff-Plasmareinigung als Reinigungsverfahren ausführlich diskutiert. Insbesondere werden Einflussfaktoren auf die Reinigungseffektivität untersucht. Abschließend werden unterstützende Verfahren für die LT-Reinigung und LT-Epitaxie vorgestellt, die sich mit der thermischen Desorption von Verunreinigungen in reaktiven Gasen erklären lassen.

Das **Kapitel 5** beschäftigt sich mit der Gasphasenepitaxie in der CVD-Epitaxieanlage des Ultrahochvakuum-Mehrkammersystems. In einem ersten Abschnitt werden die Schichteigenschaften von ganzflächig auf planaren Si-Substraten abgeschiedenen intrinsischen Si- und SiGe-Schichten untersucht. Dies bildet die Grundlage für die im wichtigsten Ergebniskapitel untersuchte selektive Epitaxie von Silizium und SiGe-Legierungen. Insbesondere wird auf den Einfluss des Maskenmaterials, der Vorreinigung, des Silan- und German-Partialdrucks und der Abscheidetemperatur auf SEG eingegangen. Das Facettenwachstum und „Loading“-Effekte werden ebenfalls angesprochen. Da SiGe-Schichten für den Einsatz in eSD-Strukturen bevorzugt werden, wurde der selektiven Abscheidung von SiGe ein eigener Abschnitt gewidmet. Abschließend werden die bisherigen Ergebnisse im Freiätzen und selektivem Auffüllen des Extensiongebietes eines 90 nm MOSFETs zur Anwendung gebracht und diskutiert.

Durch die Schlussfolgerungen in **Kapitel 6** werden offene Fragestellungen aufgezeigt und weiterführende Untersuchungen in Erwägung gezogen. Der abschließende Ausblick soll die Anwendbarkeit der Prozesse und Ergebnisse auf weitere Anwendungsgebiete in der CMOS-Technologie deutlich machen.

¹⁵ High Temperature

Kapitel 2

Grundlagen der Epitaxie

2.1 Substratbehandlung vor der Epitaxie

Das Ziel einer Vorreinigung für die Epitaxie ist die Präparation einer kontaminationsfreien und glatten Oberfläche. Die Substratbehandlung vor der Epitaxie beinhaltet dabei nicht nur Reinigungsschritte im eigentlichen Sinne, sondern umfasst auch die Erzeugung von intermediären Schutzschichten und Oberflächenpassivierungen.

2.1.1 Oberflächenflächenmodifikationen

Für die Epitaxie ist die Vorreinigung der Siliziumsubstrate von entscheidender Bedeutung, da durch die Eigenschaften der Substratoberfläche die Qualität der epitaktischen Schicht beeinflusst wird. Deshalb werden zunächst mögliche Oberflächenmodifikationen (siehe Abbildung 2.1) besprochen, die bei der Herstellung von einkristallinen Schichten bzw. Multischichten eine Rolle spielen.

Oberflächenpassivierung durch Oxide

Die ursprünglichste Oberflächenmodifikation einer Siliziumoberfläche ist das natürliche Oxid. Diese etwa (1 - 2) nm dicke SiO_2 -Schicht stellt die natürlich vorkommende Oberflächenpassivierung der ansonsten reaktiven Si-Oberfläche dar. Ein Überblick über mögliche Modifikationen von Siliziumgrenzflächen findet sich bei *Sulima* [43].

Die Bildung des natürlichen Oxids auf einem Si-Substrat erfolgt zwangsweise an Luft. Der Sauerstoff und die Feuchte in der Luft sorgen für eine langsame Oxidation bei Raumtemperatur. Eine Oxidation der Si-Oberfläche kann bei niedrigen Temperaturen auch durch nasschemische Reaktionen in Säure- oder Laugenbädern bei Zugabe von Wasserstoffperoxid H_2O_2 erfolgen. Die nasschemischen Oxide sind unterschiedlich dicht [44]. Der Oxidationsprozess ist durch die Diffusion von Sauerstoff an die Grenzfläche Oxid/Silizium limitiert. Dünne Oxide in der Größenordnung von ca. (1 - 2) nm Dicke, wie sie nach einer nasschemischen Behandlung typisch sind, passivieren die Si-Oberfläche. Wie Messungen an Siliziumsubstraten mit RCA-Oxidpassivierung ergeben haben, nimmt die Oxiddicke bei Lagerung an Luft weiterhin zu.

Eine weitere Möglichkeit einer Oxidpassivierung kann durch trockenchemische Prozesse in einer Sauerstoff- oder Ozonatmosphäre unter bestimmten thermischen Bedingungen oder Plasmaeinwirkung erfolgen.

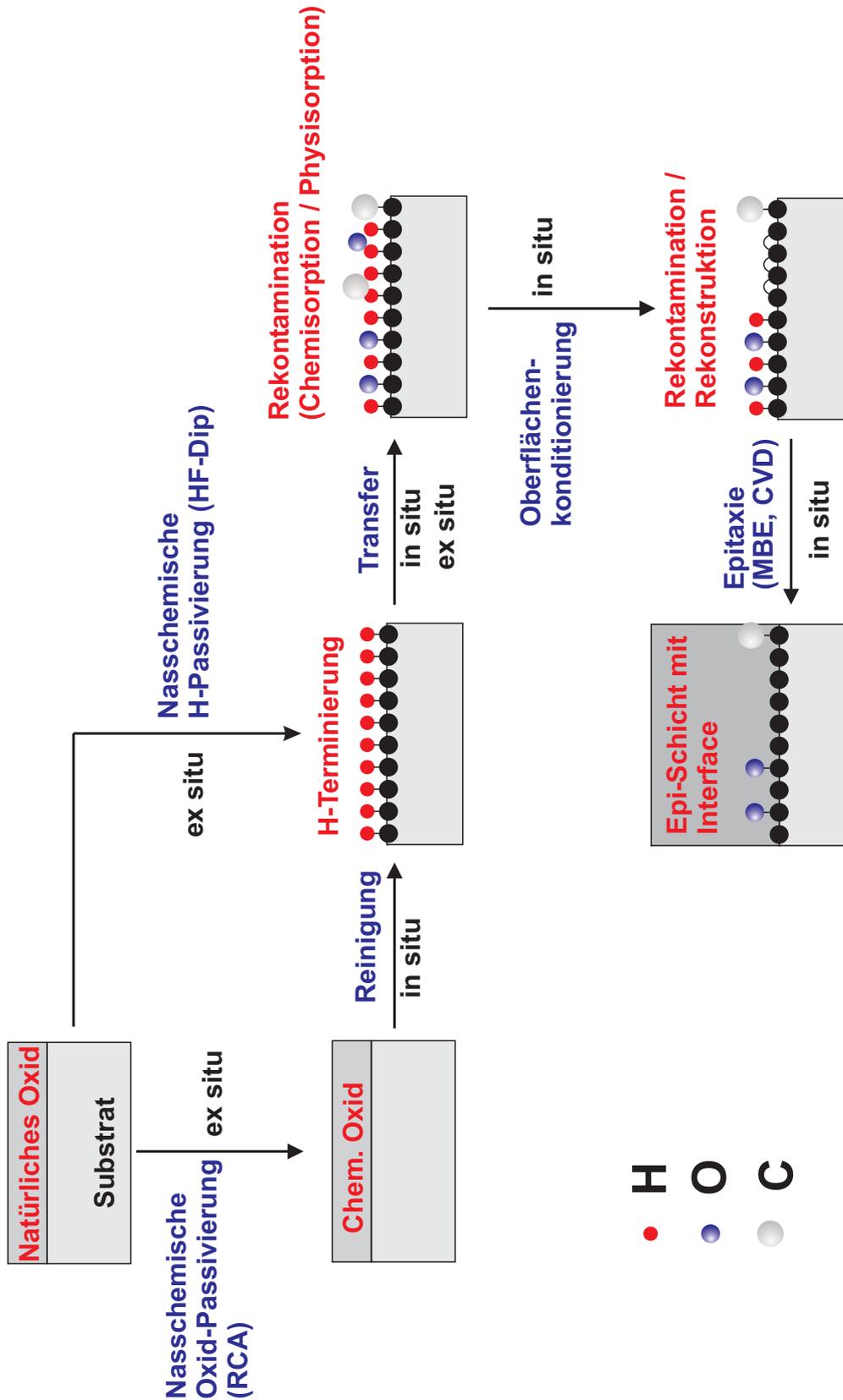


Abbildung 2.1: Übersicht von Oberflächenmodifikationen von Siliziumsubstraten ausgehend von der Reinigung bis zur Epitaxie.

Oberflächenrekonstruktionen

Während im perfekten Siliziumgitter alle Bindungen komplett abgesättigt sind, sind die Bindungsverhältnisse einer durch Spaltung erzeugten Siliziumoberfläche grundsätzlich anders. Zur Minimierung der Oberflächenenergie bilden sich daher unter Vakuumbedingungen oder während Wachstumsprozessen von Silizium auf Silizium sog. Oberflächenrekonstruktionen aus.

Dabei gehen die Oberflächensiliziumatome abhängig von der Si-Oberflächenorientierung, der Temperatur und der Präparationsmethode geometrisch und stereometrisch unterschiedliche Bindungen ein. Die Bindungszustände können auch durch adsorbierte Fremdatome abgesättigt werden und man spricht dann allgemein von Oberflächenphasen auf Silizium [45]. Die wichtigsten Kristallorientierungen für Silizium sind die (111)- und (100)-Orientierung. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die dort auftretenden Oberflächenrekonstruktionen gegeben werden, wobei in der CMOS-Technologie die Verwendung von Si(100)-Substraten vorherrscht.

(a) Si(111)-Oberflächenrekonstruktionen: Nach Spaltung von Si(111) im UHV¹ bei niedrigen Temperaturen erhält man die metastabile Si(111)- 2×1 -Oberflächenrekonstruktion. Die relevanteste und in wissenschaftlichen Arbeiten umfassend behandelte Rekonstruktion auf Si(111) ist die Si(111)- 7×7 -Oberflächenrekonstruktion.

Diese kann durch Temperung von Si(111) bei 1200 °C und anschließender langsamer Abkühlung mit einer typischen Abkühlrate von $(1 - 2) \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}}$ präpariert werden. Nach Unterschreiten von ca. 840 °C bilden sich die stabilen Si-Si-Bindungen der 7×7 -Rekonstruktion aus. Die Ausbildung der 7×7 -Rekonstruktion kann auch durch Tempern für mehrere Stunden im UHV erreicht werden, falls die thermische Beanspruchung der Probe geringer gehalten werden soll [46]. Durch kurze Temperung über 850 °C erhält man ein 1×1 LEED²-Muster [47], was weniger auf die Ausbildung einer Si(111)- 1×1 -Oberflächenrekonstruktion zurückzuführen ist, als vielmehr auf die Dominanz des Si-Substrates bei noch nicht vollständig ausgebildeter 7×7 -Rekonstruktion im LEED-Muster [48].

Nach epitaktischem Wachstum von ca. 2 nm Silizium auf Si(111) erhält man durch Ausgleich der Terrassenstufen ebenfalls die 7×7 -Rekonstruktion.

(b) Si(100)-Oberflächenrekonstruktionen: Während die nichtrekonstruierte Si(100)-Oberfläche in Abbildung 2.2 a) zwei freie Bindungen (engl.: dangling bonds) pro Siliziumatom aufweist und als Si(100)- 1×1 bezeichnet wird, kann durch Dimerbildung gemäß Abbildung 2.2 b) bzw. c) die Dichte der ungesättigten Bindungsorbitale halbiert werden.

Dabei bilden sich sog. Dimerreihen aus, die für monoatomare Stufen abwechselnd parallel (Typ A) bzw. senkrecht (Typ B) zur Stufenkante verlaufen. Die Stufen werden entsprechend mit S_A bzw. S_B bezeichnet, wie in Abbildung 2.3 ersichtlich ist.

An Stufen des Typs B, die auf der oberen Terrasse mit einem Dimerpaar parallel zur Stufenkante enden (die entsprechende Dimerreihe selbst stößt senkrecht auf die Stufe S_A), können mit Dimeren der darunterliegenden Terrasse verbunden („rebonded“) oder nicht verbunden („non-rebonded“) sein. Doppelstufen liegen dagegen nur in Typ B vor [50] und werden mit D_B bezeichnet (siehe Abbildung 2.3).

Die in STM³-Untersuchungen sichtbaren resultierenden symmetrischen Dimere (siehe schematische Darstellung b) in Abbildung 2.2) in der Si(100)- 2×1 -Rekonstruktion sind tatsächlich

¹ Ultra High Vacuum

² Low Energy Electron Diffraction

³ Scanning Tunneling Microscopy

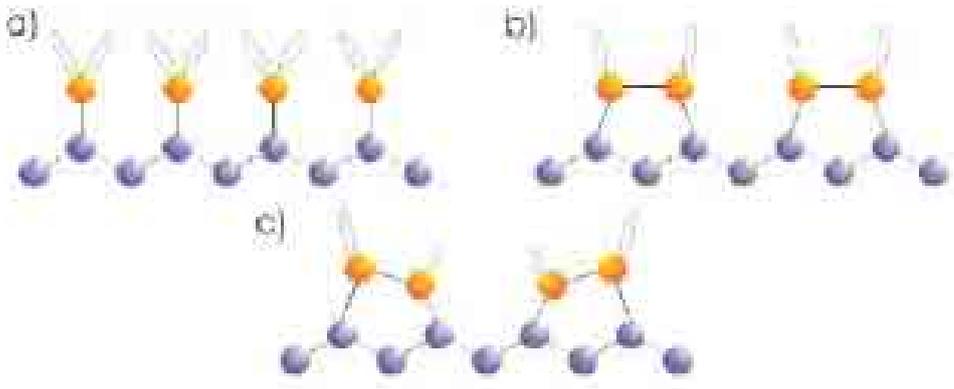


Abbildung 2.2: Querschnittsmodell der Si(100)-Oberfläche [49]: a) unrekonstruiert als Si(100)-1×1-Oberfläche oder rekonstruiert als Si(100)-2×1-Oberfläche mit b) symmetrischen Dimerreihen oder c) asymmetrischen Dimerreihen.

durch eine energetisch bedingte vertikale sterische Umordnung etwas gebeugt und werden im Modell als sog. „buckled“ Dimere (siehe schematische Darstellung c) in Abbildung 2.2) bezeichnet. Aufgrund der thermischen Energie klappen die Dimeratome mit hoher Frequenz zwischen unterem und oberem Resonanzzustand hin und her. Die Energieabsenkung geht mit Zunahme der Oberflächenverspannung einher, weshalb eine langreichweitige Anordnung der „buckled“ Dimere durch Synchronisierung der Dimerreihen in bzw. außer Phase zu den sog. Si(100)-2×2- bzw. Si(100)-c(4×2)-Rekonstruktionen führt. Durch Einfrieren der Intra-Dimerbewegung für Temperaturen von (200 - 280) K kann man die Si(100)-2×2- bzw. Si(100)-c(4×2)-Rekonstruktionen mit LEED beobachten [47].

Die 2×1-Oberflächenrekonstruktion entsteht spontan bei Raumtemperatur als Si(100)-Spaltfläche oder durch thermische Behandlung. Dabei wird das Si(100)-Substrat zunächst wieder auf ca. 1200 °C erhitzt und dann langsam unter 900 °C zur Ausbildung der Rekonstruktion abgekühlt. Für defektarme Si(100)-2×1-Oberflächen zeigt es sich als ausschlaggebend, bei der thermischen Präparation eine Verweilzeit von 5 min bei 900 °C einzuhalten [51].

Eine natürliche Präparation ist die epitaktische Abscheidung von Silizium auf Si(100), wobei es jedoch einen Unterschied bzgl. der Abscheidemethode gibt. Während bei Abscheidung mittels Si-MBE⁴ [52] sowohl die Konfigurationen „non-rebonded“ als auch „rebonded“ gefunden werden, beobachtet man bei CVD mit Silan nur verbundene Dimere an S_B -Stufen [53].

H-Oberflächenterminierungen

Eine technologisch wichtige Oberflächenterminierung von Silizium ist die Wasserstoffpassivierung, die z. B. auf der Siliziumoberfläche nach Ätzen von Silizium in einer HF-Lösung verbleibt. Der Wasserstoff ist chemisorbiert und sättigt dabei freie Bindungen der Siliziumoberfläche ab. Die Wasserstoffterminierung von Si-Oberflächen ist ein Spezialfall einer Oberflächenphase auf Silizium [45].

Da die H-Oberflächenphasen sowohl für das Grundverständnis von Reinigung und Passivierung von Si als auch der Si/SiGe-Epitaxie sehr wichtig sind, werden zunächst

⁴ Molecular Beam Epitaxy

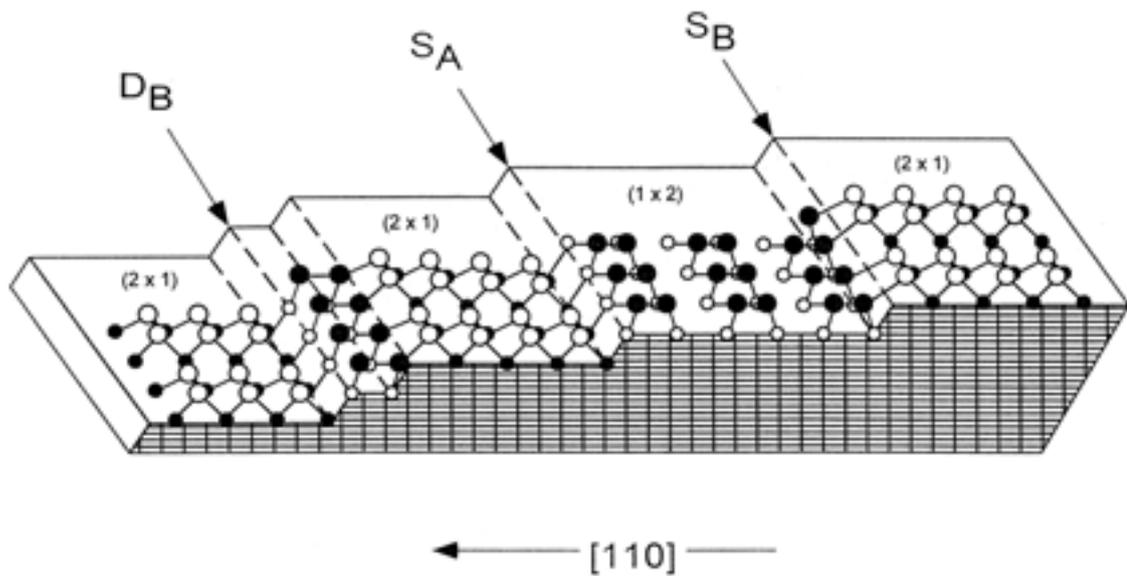


Abbildung 2.3: Terrassenmodell der Si(100)-Oberfläche mit 2×1 - bzw. 1×2 -Terrassen [50].

- (a) **die Bildung**
(temperaturabhängige Adsorption von atomarem Wasserstoff)
- (b) **die Umwandlung**
(temperaturabhängige Desorption von Wasserstoff)
- (c) **das Auftreten bei Epitaxie**
(temperaturabhängige Adsorption von molekularem Wasserstoff)

von H-Oberflächenterminierungen (H-Oberflächenrekonstruktionen bzw. geordneten Hydridkomplexen) genauer dargestellt.

(a) Bildung von H-Oberflächenterminierungen: Die Adsorption von Wasserstoff (H_2 oder H) und die H-Bedeckungsdichte auf Silizium wird bei Präsenz von H-Atomen um einige Größenordnungen erhöht [54].

Die Bildung von H-Oberflächenphasen kann z. B. durch Reaktion einer bereits rekonstruierten Si-Oberfläche mit atomarem Wasserstoff bei Raumtemperatur erfolgen. Die bekannten 1×1 -, 2×1 - bzw. 3×1 -Rekonstruktionen von Si(100) können allerdings auch durch Reaktionen von atomarem Wasserstoff - erzeugt durch thermische Zersetzung [55] oder durch Plasmaeinwirkung [56] - mit einer Si-Oberfläche bei tieferen ($T > -130 \text{ °C}$) [57–59] oder moderat höheren Temperaturen ($T < 360 \text{ °C}$) [57, 60, 61] gebildet werden.

In H_2 -Adsorptions-Experimenten wird aufgrund des oft unbekanntes Dissoziationsfaktors von molekularem in atomarem Wasserstoff der Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} angegeben. Die Dosierung („Dosierzeit mal Partialdruck“) von Wasserstoff wird in Einheiten von „Langmuir“ $[L]^5$ angegeben. Nach Gleichung 2.8 ist die Dosierung der effektiven Molekülflächendichte $[\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}]$ proportional.

⁵ $1 L \equiv 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$

In der Tabelle 2.1 findet sich eine Übersicht der relevanten H-Oberflächenphasen und Oberflächenrekonstruktionen auf Si(100).

Oberflächenrekonstruktionen	Hydridkomplexe	H-Bedeckung
Si(100)-2×1-H	SiH	ca. 1 ML
Si(100)-3×1-H	SiH + SiH ₂	ca. $\frac{4}{3}$ ML
Si(100)-1×1-H	SiH + SiH ₂ + SiH ₃	ca. 2 ML

Tabelle 2.1: Übersicht von H-Oberflächenphasen: Wasserstoff-Terminierungen und Oberflächenrekonstruktionen

Atomarer Wasserstoff kann dabei vorhandene freie Bindungen oder durch thermisch aktivierte räumliche Umordnung (Aufbrechen von Bindungen) neue Bindungen absättigen [58].

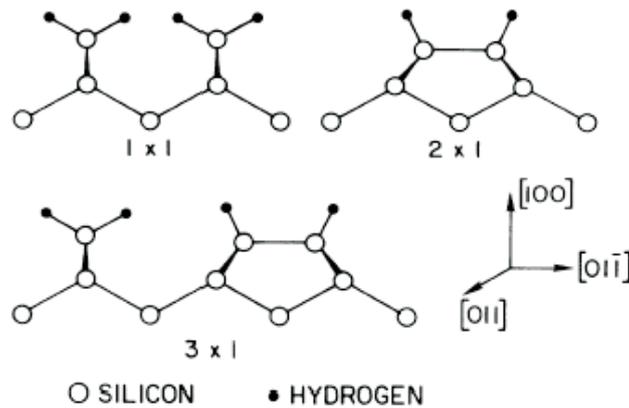


Abbildung 2.4: Grundeinheiten der Wasserstoff-Terminierungen und Oberflächenrekonstruktionen [62]:

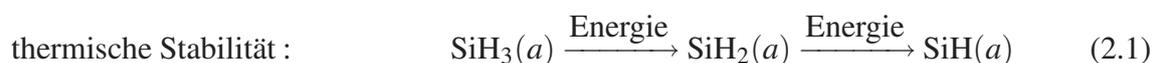
Si(100)-1×1-H: SiH₂ (Dihydrid)

Si(100)-3×1-H: SiH (Monohydrid) + SiH₂ (Dihydrid)

Si(100)-2×1-H: SiH (Monohydrid)

Allgemein nimmt die energetische Stabilität der Hydridkomplexe (siehe Abbildung 2.4) gemäß unten stehendem Reaktionsschema 2.1 von links nach rechts zu [58, 63]. Die Si(100)-2×1-H Oberflächenphase mit Monohydrid als Oberflächenphase korrespondiert mit der stabilsten Si(100)-2×1-Oberflächenrekonstruktion bei gleichzeitigem räumlichen Einbau von Wasserstoff. Der Entropieabnahme durch das Ausbilden von geordneten Strukturen (langreichweitige Ordnung durch Minimierung von H-H-Wechselwirkungen) steht dabei die Abnahme an innerer Energie (Freiwerden von Bindungsenergie) gegenüber.

Als Folge entstehen die entsprechenden Oberflächenphasen, welche sich abhängig von der Adsorptionstemperatur als eine Mischung aus verschiedenen Hydridkomplexen bei H-Adsorption einstellen.



Insbesondere ist der SiH_3 -Komplex bei Si(100) bei Bildungstemperaturen über 200°C nicht nachweisbar [57, 60]. Die Ausbildung von SiH_3 -Komplexen bei Si(111)-Oberflächen hängt ebenso von der Temperatur während der Einwirkung von atomarem Wasserstoff (H-Radikalen) ab [59].

Die Hydrid-Komplexe sind nach *Abrefah et al.* [55, 58] für Si(111) bzw. nach *Gates et al.* [58, 60] für Si(100) und nach *Butz et al.* [58] auch für Si(110) unterschiedlich stabil und haben daher temperaturabhängige Gleichgewichtsbedeckungen auf der Oberfläche.

(b) Umwandlung von H-Oberflächenterminierungen: Thermische Desorptionsexperimente unter Vakuumbedingungen durch Hochheizen der Probe auf Prozesstemperatur oder TPD⁶-Spektroskopiemessungen (siehe Abbildung 2.5) zeigen, dass der gebundene Wasserstoff durch Oberflächenrekombinationsprozesse desorbieren kann.

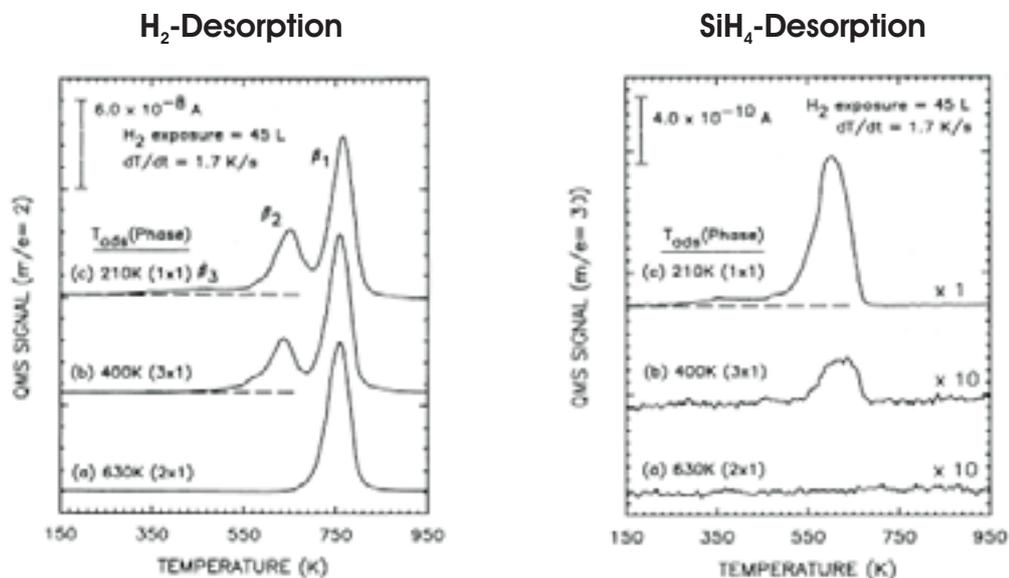


Abbildung 2.5: TPD-Spektren einer H-gesättigten Si(100)-Oberfläche [57]:

H₂-Desorption: Abhängig von der H-Adsorptionstemperatur können bei nachfolgender thermischer Desorption charakteristische H₂-Desorptionsmaxima β_3 , β_2 und β_1 beobachtet werden. Die jeweiligen Spektren sind typisch für bestimmte H-Oberflächenrekonstruktionen von Si(100).

SiH₄-Desorption: Abhängig von der H-Adsorptionstemperatur kann bei nachfolgender thermischer Desorption auch Silan nachgewiesen werden. SiH₄ entsteht durch Reaktion des Trihydridkomplexes SiH₃ mit anderen vorhandenen Hydridkomplexen SiH_x (x=1-3).

Das H₂-TPD-Spektrum (c) in der linken Abbildung 2.5 einer bei -63°C präparierten H-Bedeckung von Si(100) zeigt drei Maxima, die mit β_1 , β_2 und β_3 bezeichnet werden, und ist charakteristisch für die anfänglich gebildete Si(100)-(1×1)-H Oberflächenrekonstruktion.

Die theoretische Sättigungsbelegung mit 2 ML⁷ H-Atomen (siehe Tabelle 2.1), d. h. die Ausbildung einer geschlossenen Dihydrid-Oberflächenphase wird aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen den benachbarten H-Atomen der SiH₂-Komplexe experimentell nicht beob-

⁶ Temperature Programmed Desorption

⁷ Mono Layer

achtet [61]. Stattdessen wird das beobachtbare 1×1 -LEED-Spektrum auf die darunterliegende Si(100)- 1×1 -Rekonstruktion über einer hoch ungeordneten Mischung aus Tri-, Di- und Monohydrid zurückgeführt [45, 57, 61, 64].

Damit lassen sich die H_2 -TPD-Spektren (a) bis (c) der linken Abbildung 2.5 erklären:

- Die β_3 - H_2 -Desorption ergibt sich durch Reaktion des Trihydridkomplexes SiH_3 mit anderen vorhandenen Hydridkomplexen SiH_x ($x=1-3$) [57].
- Die β_2 - H_2 -Desorption resultiert aus der Zerlegung von SiH_2 .
- Die dominante β_1 - H_2 -Desorption wird der Wasserstoffabspaltung von Monohydrid SiH zugeordnet.

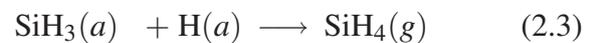
Die durch Adsorption bei höheren Temperaturen hergestellte Si(100)- (3×1) -H Oberflächenrekonstruktion ist eine geordnete Mischung aus Di- und Monohydriden [45, 57, 61, 65].

Die Oberflächenrekonstruktion Si(100)- (2×1) -H mit der Sättigungsbelegung von einer ML H-Atomen entspricht einer vollständigen Bedeckung in Form von Monohydrid, wodurch die freien Bindungen der darunterliegenden Si(100)- 2×1 -Oberflächenrekonstruktion abgesättigt werden.

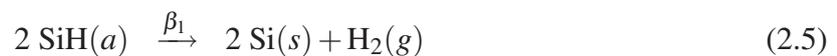
Bei Temperaturen von ca. 350 °C bis 375 °C kann ein Bruchteil (ca. 1 % bei einer 1,5 ML H-Bedeckung) des adsorbierten Wasserstoffs zu Silan (SiH_4) reagieren, was in einer permanenten Atmosphäre von (nachgelieferten) H-Atomen mit einer entsprechenden Silizium-Ätzrate verbunden ist [55].

Sowohl für H-terminierte Oberflächen in Vakuum [45, 57] oder in umgebender H-Atmosphäre [55] in Form von atomarem Wasserstoff kommt es entsprechend der Reaktionsgleichung 2.3 zur Desorption von Silan (SiH_4), wobei die Trihydridbildung gemäß Reaktion 2.2 bei Si(111) der limitierende Prozess ist [55], da $SiH_3(a)$ als adsorbiertes Fragment in der natürlichen Wasserstoff-Gleichgewichtsbedeckung nicht vorkommt. Das in der rechten Abbildung 2.5 präsente SiH_4 -Desorptionsmaxima wird in dieser Arbeit analog mit β_{SiH_4} bezeichnet.

Für Si(100)-Oberflächen treten die Desorptionsmaxima für die Rekombinationsreaktionen



und die β_2 - (Gleichung 2.4) bzw. β_1 - H_2 -Desorption (Gleichung 2.5)



bei TPD bei den angegebenen typischen Temperaturen auf [45, 53, 57, 60], wobei die SiH_4 -Desorption durch die Existenz von SiH_3 limitiert wird [60]:

$$T_{\beta_3} \approx (-70 - 280) \text{ °C} < T_{SiH_4} \approx (350 - 375) \text{ °C} < T_{\beta_2} \approx 425 \text{ °C} < T_{\beta_1} \approx 540 \text{ °C} \quad (2.6)$$

Auf eine stöchiometrische Richtigstellung der Gleichungen 2.4 und 2.5 bzgl. der aufgebrochenen Bindungen (dangling bonds) wird an dieser Stelle mit dem Hinweis auf die mit der H₂-Desorption einhergehenden Oberflächenrekonstruktion verzichtet. Die stöchiometrisch korrekten Reaktionsgleichungen (2.68 und 2.70) werden im Abschnitt (auf Seite 66 ff.) bei der Abhandlung über die Wachstumskinetik bei der Silan-CVD angegeben.

Nach *Nakazawa et al.* [66] ist das Maximum des TPD-Spektrums bei H₂-Desorption von Si(100)-2×1-H nicht eindeutig, sondern hängt von der ursprünglichen Monohydrid-Bedeckung ab. Man beobachtet eine Erhöhung der Temperatur T_{β_1} mit Erniedrigung der H-Bedeckung θ_H . Insbesondere wird die Desorptionskinetik (Desorptionsrate $\propto \theta_H^n$) beschrieben durch den sog. „kinetischen“ Ordnungsgrad n des primären H-Prekursors (atomarer Wasserstoff oder H-haltiges Gas) und der thermischen Vorgeschichte (H-Adsorptionsmodus) beeinflusst. Entscheidend kommt es auf das Verhältnis γ_0 von ungepaarten (sog. SOD⁸) zu gepaarten H-Atomen (sog. DOD⁹) an [66]. Dieses Verhältnis γ_0 (und somit auch der Ordnungsgrad n und die Temperatur T_{β_1}) nimmt in folgender Reihenfolge zu:

H-Prekursor:	H	<	Si ₂ H ₆	<	SiH ₄
H-Adsorptionsmodus:	RT-Adsorption	<	HT-Adsorption	<	Post-Annealing

Ein weiterer Rekombinationspfad bei der β -H₂-Desorptionstemperatur ist die Bildung von Si_xH_y-Fragmenten [60].

Bei thermischer Desorption von H-terminierten Si(100)-Oberflächen bzw. unvorbehandelten Si(100)-Substraten über diese Temperaturen hinaus können weitere Desorptionsspeaks bei höheren Temperaturen im Massenspektrum aufgelöst werden [67]. Die dort beobachtete Desorption von Wasserstoff und der damit verbundene Druckanstieg kann sowohl von der Substratpräparation als auch von der Desortionsumgebung (Kammerwände und andere Desortionsflächen) abhängen.

Die jeweiligen H₂-Desorptionstemperaturen sind bei Si(111) um ca. (5 - 10) °C höher und liegen bei $T_{\beta_2} \approx 430$ °C bzw. $T_{\beta_1} \approx 550$ °C [45].

⁸ Single Occupied Dimer

⁹ Double Occupied Dimer

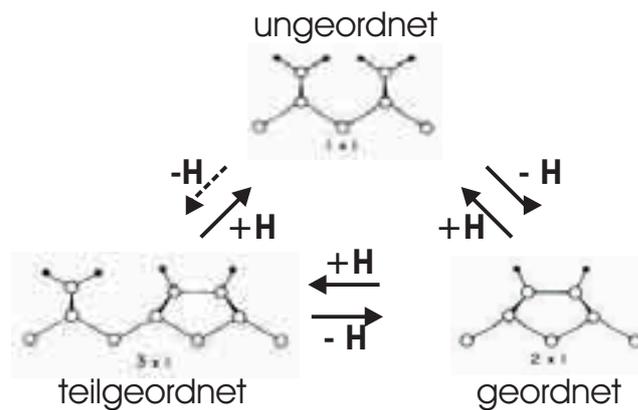


Abbildung 2.6: Mögliche Phasenumwandlungen von H-Oberflächenphasen über- bzw. unterhalb der H_2 -Desorptionstemperaturen:

Phasenübergänge können durch zusätzliche H-Adsorption (+H) bis zur maximalen Oberflächensättigung oder durch H-Desorption (-H) durch (schrittweise) Temperaturerhöhung über die charakteristischen H_2 -Desorptionstemperaturen erfolgen. Für eine (mildere) Temperatur in Vakuum (also nicht in H-Atmosphäre) bei Temperaturen unterhalb der jeweiligen H_2 -Desorptionstemperatur ist dagegen ein Phasenübergang nur eingeschränkt möglich. Die Umwandlung von Si(100)- 1×1 -H zu Si(100)- 3×1 -H ist nicht möglich [57]. Daher ist sie „gestrichelt“ eingezeichnet.

Phasenübergänge können nach Abbildung 2.6 prinzipiell durch zusätzliche H-Adsorption (+H) bis zur maximalen Oberflächensättigung oder durch H-Desorption (-H) durch (schrittweise, z. B. lineare) Temperaturerhöhung über die charakteristischen H_2 -Desorptionstemperaturen erfolgen.

Für eine Temperung in Vakuum (also nicht in H-Atmosphäre) bei Temperaturen unterhalb $T < 330 \text{ °C}$ [61], also auch unterhalb der jeweiligen H_2 -Desorptionstemperatur, ist dagegen ein Phasenübergang nur eingeschränkt möglich. Die Umwandlung von Si(100)- 1×1 -H zu Si(100)- 3×1 -H ist nicht möglich [61]. Daher ist sie in Abbildung 2.6 gestrichelt eingezeichnet.

Eine ausführliche Behandlung der Adsorption von Wasserstoff auf Silizium-Oberflächen in Bezug auf Passivierung und Ätzen findet sich in einem Buchkapitel von *Dabrowski* [47]. Darin findet sich eine ausgezeichnete Auswahl von Referenzen zum Thema Wasserstoff auf Silizium. Desweiteren wird dort auch die Adsorption von Halogenen, Sauerstoff, Wasser und Stickstoff behandelt.

(c) Auftreten von H-Oberflächenterminierungen bei Epitaxie: Wie in den vorausgehenden Paragraphen (a) und (b) beschrieben wird die H-Bedeckung durch Temperatur und Präsenz von atomarem Wasserstoff oder Vakuum bestimmt. Bei Silan-CVD kann i. a. keine der beiden Bedingungen in Reinform angewendet werden, da die Prozessumgebung primär durch die molekularen Prekursoren mit Wasserstoff als Edukt oder Produkt vorgegeben ist. Entscheidend ist deshalb, wie die H-Terminierung vom H_2 -Partialdruck [68, 69] abhängt. Nach *Grützmacher et al.* [68, 69] ergibt sich näherungsweise die in Abbildung 2.7 dargestellte Abhängigkeit der H-Bedeckung von Temperatur und H_2 -Partialdruck. Nach *Komeda et al.* [70] lässt sich für H_2 -Partialdrücke $\geq 1 \text{ mTorr}$ eine Monohydrid-Terminierung einer zuvor sauberen Si(100)- 2×1 -

Oberfläche erzeugen. Die Präsenz von H-Radikalen katalysiert die Adsorption von molekularem H_2 und führt zu einer schnelleren und höheren H-Bedeckung [54]. Das Passivierungsverhalten von H-Terminierungen gegenüber Si-Oberflächenoxidation hängt von der Art der Präparation [71] ab.

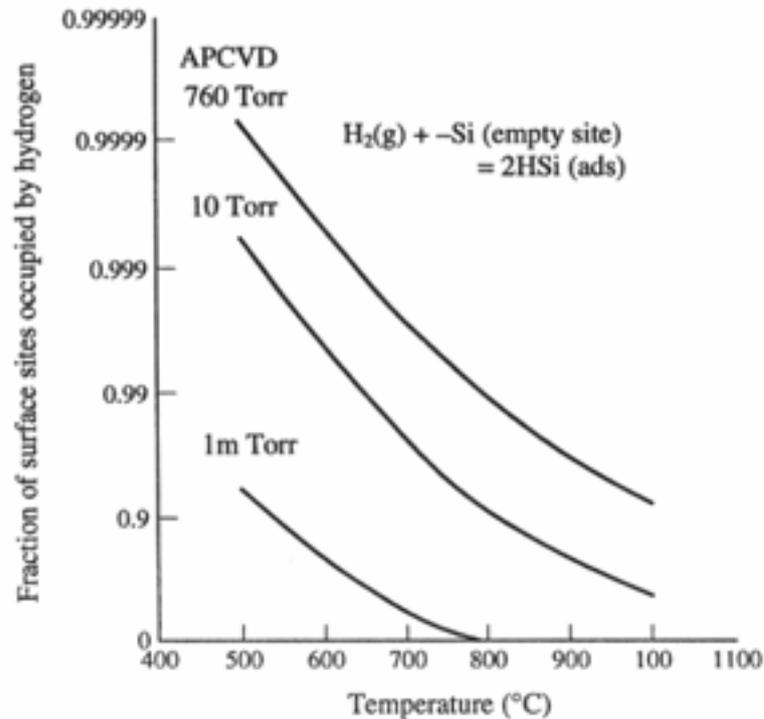


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der H-Bedeckung vom H_2 -Partialdruck [68, 69].

Oberflächenkontamination

Die Oberflächenrekontamination durch Restgasadsorption ergibt sich aus der sog. Wand- bzw. Flächenstossrate $j_{Fläche}$ nach Gleichung 2.7 aus der kinetischen Gastheorie [8, 45, 72], wobei p der Partialdruck des Gases mit den Molekülen M , m_M die Molekülmasse, M_M die molare Masse der Moleküle, T die absolute Temperatur, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ die Boltzmann-Konstante und $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$ die Avogadro-Konstante ist. Mit der molaren Masse $M_M = N_A \cdot m_M$ erhält man die Gleichung 2.8.

$$j_{Fläche} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m_M \cdot k_B T}} \quad (2.7)$$

$$= p \cdot \sqrt{\frac{N_A}{2\pi \cdot M_M \cdot k_B T}} \quad (2.8)$$

Zur schnelleren Abschätzung ergibt sich zusammen mit den Konstanten die dimensionslose Gleichung 2.9.

$$j_{Fläche} \left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] = 2,6 \cdot 10^{22} \frac{p[\text{mbar}]}{\sqrt{M_M \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot T[\text{K}]}} \quad (2.9)$$

Falls man einen Haftkoeffizienten von eins annimmt erhält man z. B. für Sauerstoff bei Raumtemperatur und einem Partialdruck p_{O_2} bei einer angenäherten Oberflächendichte von Silizium $n=10^{15} \text{ cm}^{-2}$ in der Zeit t_{ads} eine komplette Monolagenbedeckung [43, 45].

Damit ergeben sich folgende Abschätzungen für die Ausbildung einer kompletten Monolagenbedeckung von O_2 :

$$\begin{array}{ll} t_{ads} \approx 3s & \text{bei } p_{O_2} \approx 10^{-6} \text{ mbar} \\ t_{ads} \approx 5min & \text{bei } p_{O_2} \approx 10^{-8} \text{ mbar} \\ t_{ads} \approx 1h & \text{bei } p_{O_2} \approx 10^{-9} \text{ mbar} \end{array}$$

Wasserdampf und Sauerstoff im Restgas stellen neben Kohlenstoffverunreinigungen in Epitaxieanlagen die größte Rekontaminationsquelle dar. Der Einfluß dieser Gase ist sowohl vor als auch während der Schichtabscheidung auf dem gereinigten Siliziumsubstrat gegeben.

Lander und Morrison [73] haben 1961 erstmals den Übergang von oxidfreien und oxidbedeckten Si-Oberflächen in Abhängigkeit vom O_2 -Partialdruck und der „Oxidationstemperatur“ untersucht. Eine Ausweitung auf noch höhere Temperaturen zwischen 890 °C und 1350 °C erfolgte in den Untersuchungen von Smith *et al.* [74] aus dem Jahre 1982, wo zunächst der Einfluss von Sauerstoff und dann in einer weiteren gemeinsamen Arbeit von Ghidini *et al.* [75] aus dem Jahre 1984 analog der Einfluss von Wasserdampf auf Si(100)- und Si(111)-Oberflächen bezüglich einer Oxidation der Siliziumoberfläche untersucht wurde. Wasserdampf (H_2O) ist bei gleichem Partialdruck im untersuchten Temperaturbereich reaktiver als Sauerstoff (O_2).

Die Abbildung 2.8 zeigt schematisch die von Smith und Ghidini [74, 75] ermittelten Datenpunkte im gekennzeichneten Druck- und Temperaturbereich des $p_c - \frac{1}{T}$ -Diagramms, welche das „Phasendiagramm“ in eine oxidarme und oxidreiche Phase unterteilen.

Der sog. „kritische Partialdruck“ von Wasserdampf $p_c(H_2O)$ bzw. Sauerstoff $p_c(O_2)$ wurde dabei experimentell durch den beobachtbaren Unterschied (Änderung der oberflächensensitiven Emissivität ϵ_{SiO_2} bzw. ϵ_{Si} und der Morphologie) einer überwiegend oxidfreien (d. h. oxidarmen Phase) bzw. einer oxidbedeckten (d. h. oxidreichen Phase) Si-Oberfläche in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt.

Die im $p_c - \frac{1}{T}$ -Diagramm der Abbildung 2.8 eingezeichneten Geraden entstammen einer Extrapolation, der von Smith und Ghidini [74, 75] gewonnenen Temperaturabhängigkeit des kritischen Partialdrucks, und sind durch die Arrhenius-Gleichung 2.10 mit den entsprechenden Aktivierungsenergien ΔE und den Vorfaktoren p_0 in der Tabelle 2.2 gegeben.

$$p_c(T) = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

Racanelli *et al.* [76] berechnen die Sauerstoffbedeckung, die durch Reaktion mit Wasserdampf erzeugt wird, für geringe passivierende H-Oberflächenbedeckungen ($T \gg 400 \text{ °C}$). In einem einfachen Gleichgewichtsmodell mit einer Reaktion (r) [77, 78] und einer Dekomposition (dc) nach den Reaktionsgleichungen 2.11 und 2.12 erhält man zusammen mit der Gleichgewichtsbedingung 2.14, bei der die Adsorptionsrate von Wasserdampf (H_2O) gleich der Desorptionsrate von Sauerstoffmonoxid (SiO) ist, und der Ratengleichung 2.13 eine mikroskopische Verknüpfung mit dem kritischen Partialdruck p_c . Damit ergibt sich nach Gleichung 2.15 [76] die Gleichgewichtsbedeckung θ_{SiO}^∞ von Sauerstoff im einfach gebundenen Zustand¹⁰. Somit ist

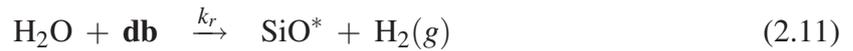
¹⁰ SiO^* ist der Prekursor für die vollständige Oxidation zu SiO_2 und * bezeichnet eine freie Bindung (db) am SiO -Komplex [77, 78].

Si-Oberfläche	O-haltiges Restgas	p_0 [mbar]	ΔE [eV]	Referenz
Si(100)	O ₂	$1,5 \cdot 10^{12}$	3,83	[74]
	H ₂ O	$5,6 \cdot 10^7$	3,0	[75]
Si(111)	O ₂	$3,3 \cdot 10^{12}$	3,93	[74]
	H ₂ O	$5,6 \cdot 10^7$	3,0	[75]

Tabelle 2.2: Aktivierungsenergien ΔE und Vorfaktoren p_0 der Arrhenius-Gleichung 2.10 für den kritischen Partialdruck von Sauerstoff (O₂) und Wasserdampf (H₂O) bei Si(100)- und Si(111)-Oberflächen.

in dieser mikroskopischen Beschreibung der kritische Druck p_c (dargestellt durch die Gleichgewichtsgeraden im $p_c - \frac{1}{T}$ -Diagramm) der Partialdruck, bei der die Si-Oberfläche jeweils zur Hälfte oxidfrei bzw. oxidbedeckt. Nach Gleichung 2.15 ist dann $\theta_{\text{SiO}}^\infty(T) = 0,5$.

Die Zeitkonstante für das Erreichen der Gleichgewichtsbedeckung bzw. für die vollständige Desorption ist in Gleichung 2.16 angegeben, wobei die Reaktionsrate $k_r = \frac{s_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{Si}}}$ mit dem Haftkoeffizienten $s_{\text{H}_2\text{O}}$ zusammenhängt (siehe auch Gleichung 2.76).



$$\frac{\theta_{\text{SiO}}}{dt} = k_r F_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta_{\text{SiO}}) - k_{dc} \theta_{\text{SiO}} \quad (2.13)$$

$$k_{dc} = k_r F_{\text{H}_2\text{O}}(p_c) = \frac{s_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{Si}}} F_{\text{H}_2\text{O}}(p_c) \quad (2.14)$$

$$\theta_{\text{SiO}}^\infty(T) = \frac{1}{1 + \frac{p_c}{p}} \quad (2.15)$$

$$\tau(T) = \frac{1}{k_{dc} (1 + \frac{p_c}{p})} \quad (2.16)$$

Die rechte Achse von Abbildung 2.8 stellt daher abhängig vom angenommenen Haftkoeffizienten $s_{\text{H}_2\text{O}}$ die abgeschätzte Zeitkonstante τ in Abhängigkeit von der Temperatur nach Gleichung 2.18 und 2.10 für die thermische Desorption einer Sauerstoffbelegung auf Si(100) für den Fall von verschwindendem Wasserdampfpartialdruck dar.

$$p \gg p_c \Rightarrow \theta_{\text{SiO}}^\infty(T) \approx 1 \quad \text{und} \quad \tau(T) \approx 0 \quad (2.17)$$

$$p \ll p_c \Rightarrow \theta_{\text{SiO}}^\infty(T) \approx 0 \quad \text{und} \quad \tau(T) = \frac{1}{k_{dc}} \stackrel{2.14}{=} \frac{N_{\text{Si}}}{F_{\text{H}_2\text{O}}(p_c) s_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.18)$$

Die Näherung 2.17 beschreibt also die notwendige Bedingung für die Adsorption von Sauerstoff (Oxidation) und 2.18 die notwendige Bedingung für thermische Desorption von Sauerstoff (Reduktion, Dekomposition).

Eine Extrapolation [76, 79, 80] der Datenpunkte der temperaturabhängigen kritischen H_2O - bzw. O_2 -Partialdrücke für niedrigere Temperaturbereiche ist für die LT-Reinigung [76] und nachfolgender LT-Epitaxie [81, 82] von entscheidender Bedeutung.

Allerdings sei bemerkt, dass es für Temperaturen ≤ 700 °C zur Oxidation von z. B. Si(111) eines vielfach höheren O_2 -Partialdrucks bedarf, da es einerseits eine Phasengrenze für die Oxidnukleation in Konkurrenz zum Si-Ätzen der freien Si-Oberfläche und andererseits eine Phasengrenze für die bereits ausführlich diskutierte Gleichgewichtsaauerstoffbedeckung gibt [83].

In einem Vorgriff auf das Unterkapitel „Thermische Desorption unter Inertgasatmosphäre: Übergang von aktiver zu passiver Oxidation“ auf Seite 32 ist das gleichbedeutend damit, dass bei einem konstanten O_2 -Partialdruck das Si-Ätzen solange getrieben wird, wie der Partialdruck des Ätzprodukts SiO (siehe Gleichung 2.28) unterhalb des Gleichgewichtsdampfdruckes der Festkörper-Reaktion 2.30 ist [83, 84].

Die Grundidee zur Vermeidung von Sauerstoff an der Substrat/Epischicht-Grenzfläche, die Meyerson [81, 82] mit Entwicklung der UHV-CVD¹¹ hatte, war das Ausnutzen der passivierenden Wirkung der H-Terminierung.

Ein weiterer Niedertemperaturprozess ohne Verlust der H-Passivierung wurde von Chen *et al.* [85] diskutiert. Der Verlust der Wasserstoffpassivierung resultiert in einer Sauerstoffkontamination am Interface für einen mittleren Temperaturbereich von 650 °C bis 750 °C bei UHV-CVD mit Silan [86].

Ähnlich bistabile epitaktische Wachstumsbedingungen wurden von Jung *et al.* [87] durch Normarski-Spektroskopie von gewachsenen und defektgeätzten Proben für den Temperaturbereich von 600 °C bis 775 °C festgestellt, was ebenfalls auf die Reoxidation durch Verlust der H-Terminierung zurückzuführen ist.

Eine einfache Umrechnung der Gleichgewichtsphasengrenze für Vakuumbedingungen auf höhere Druckbereiche (Atmosphärendruck) bei Argon oder Wasserstoff als relevante Gasatmosphären während des Oxidationsgleichgewichts ist in Wirklichkeit zu konservativ abgeschätzt. Agnello und Sedgwick [88] begründen das geringere Oxidationsverhalten u. a. mit der verminderten Diffusion durch die flussbedingte Grenzschicht an der Waferoberfläche und somit einer Verarmung von Sauerstoff in der Nähe der Si-Oberfläche. Für eine H_2 -Atmosphäre erhöht sich nach Gleichung 2.7 die Gleichgewichts-Wasserstoffbedeckung, weshalb die Oxidation abhängig vom Sauerstoffpartialdruck im Minutenbereich verzögert wird [69, 89–91]. Dadurch läßt sich auch die erfolgreiche Abscheidung von Si und SiGe bei niedrigen Wachstumstemperaturen von 550 °C bis 800 °C bei atmosphärischem Druck erklären [92]. Sedgwick und Grützmacher [90] haben ebenfalls die Reduktion einer Rest-Sauerstoffbedeckung in der Größenordnung einer Monolage durch Wasserstoff nachgewiesen, während bei der Verwendung von Stickstoff gleicher Reinheit in derselben Zeit der Sauerstoff nicht reduziert wurde. Neben der Verschiebung des Oxidationsgleichgewichts durch H-Terminierung kann dies auch durch eine katalytische Wirkung von Oberflächenwasserstoff und somit einer verstärkten Sauerstoffreduktion erklärt werden [17, 93].

¹¹ Ultra High Vacuum-CVD

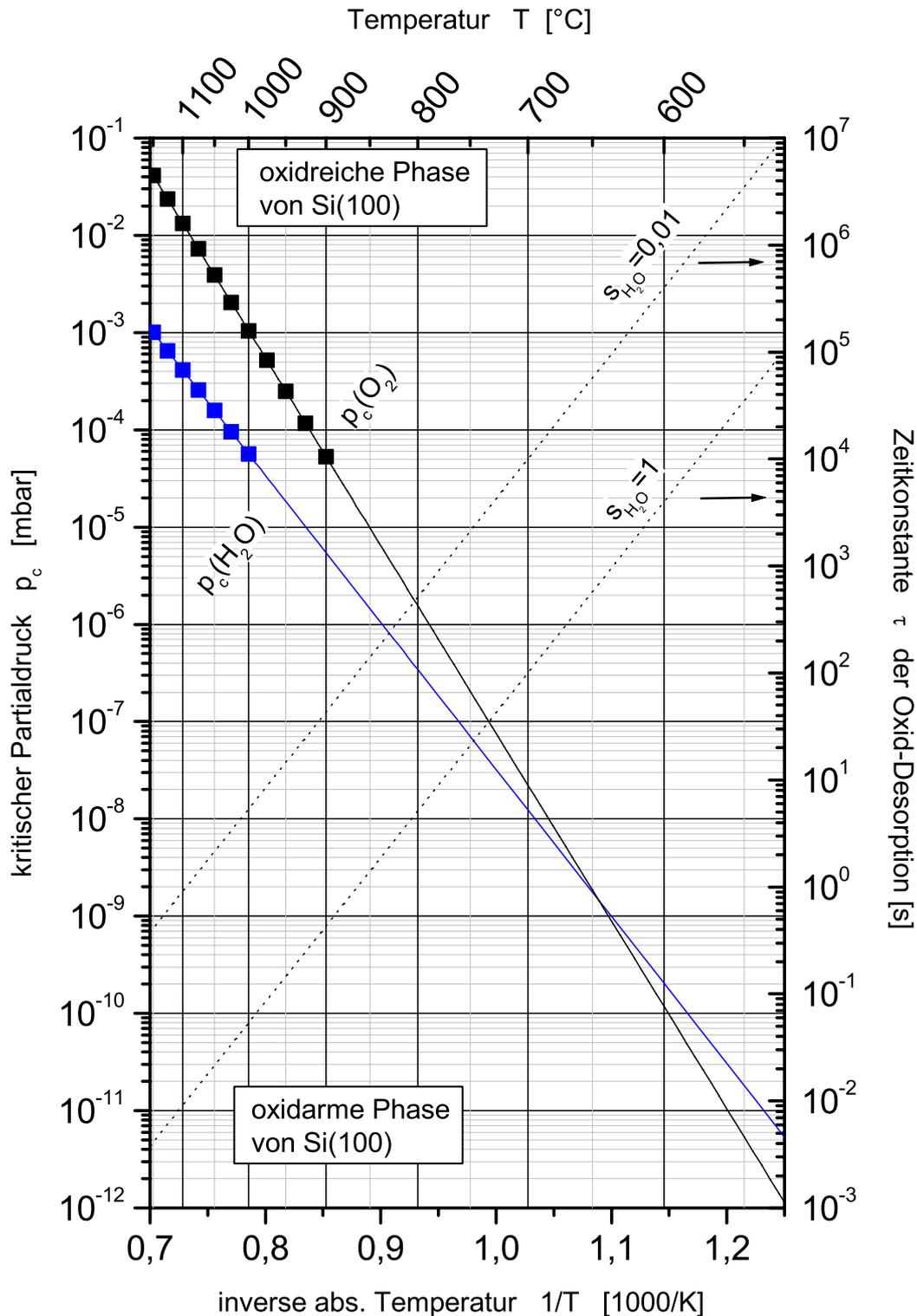


Abbildung 2.8: Phasendiagramm für oxidfreies und oxidbedecktes Silizium Si(100): Bedingungen für das Erreichen und Beibehalten einer oxidfreien Siliziumoberfläche - in diesem Falle von Si(100). Die entsprechenden Gleichgewichtsgeraden (bei der die Si-Oberfläche jeweils zur Hälfte oxidfrei bzw. oxidbedeckt ist) im $p_c \cdot \frac{1}{T}$ -Diagramm trennen die Bereiche von einer überwiegend oxidfreien bzw. oxidbedeckten Si-Oberfläche. Die Geraden entstammen einer Extrapolation von (schematisch im Diagramm eingezeichneten) Datenpunkten im gekennzeichneten Druck- und Temperaturbereich von *Smith und Ghidini* [74, 75]. Die rechte Achse gibt abhängig vom angenommenen Haftkoeffizienten $s_{\text{H}_2\text{O}}$ eine Abschätzung für die Zeitkonstante τ für die thermische Desorption einer Sauerstoffbelegung auf Si(100) für den Fall von verschwindendem Wasserdampfpartialdruck bzw. $p(\text{H}_2\text{O}) \ll p_c(\text{H}_2\text{O})$.

2.1.2 Übersicht von Reinigungsverfahren

Reinigungsverfahren in der Halbleitertechnologie sind nach *Hattori* [94] das Geheimnis der VLSI-Herstellung von heutigen Halbleiterbauelementen und sind Thema des gleichnamigen Buches. Ziel ist es, eine Si-Oberfläche zu präparieren, die atomar glatt und frei von Oxid und anderen Oberflächenkontaminationen ist [95].

Unterscheidungsmerkmale von Reinigungsmethoden

Aus Sicht der Prozessführung unterscheidet man technisch in-situ- und ex-situ-Reinigungsverfahren. Als ex-situ-Reinigungsverfahren versteht man Verfahren, bei denen die Siliziumsubstrate außerhalb der Epitaxieanlage gereinigt werden, um nach anschließendem Transport und Einbau in die Abscheideanlage zur Schichtabscheidung zur Verfügung zu stehen. Wird die Reinigung vor der Epitaxie in der Epitaxiekammer oder der entsprechenden Prozesskammer des Mehrkammersystems durchgeführt spricht man von in-situ-Reinigung. Im allgemeinen Fall werden dabei fast immer ex-situ- und in-situ-Reinigungsverfahren kombiniert. Abbildung 2.9 macht die prinzipiellen Unterscheidungsmerkmale von Reinigungen in der Halbleitertechnologie deutlich.

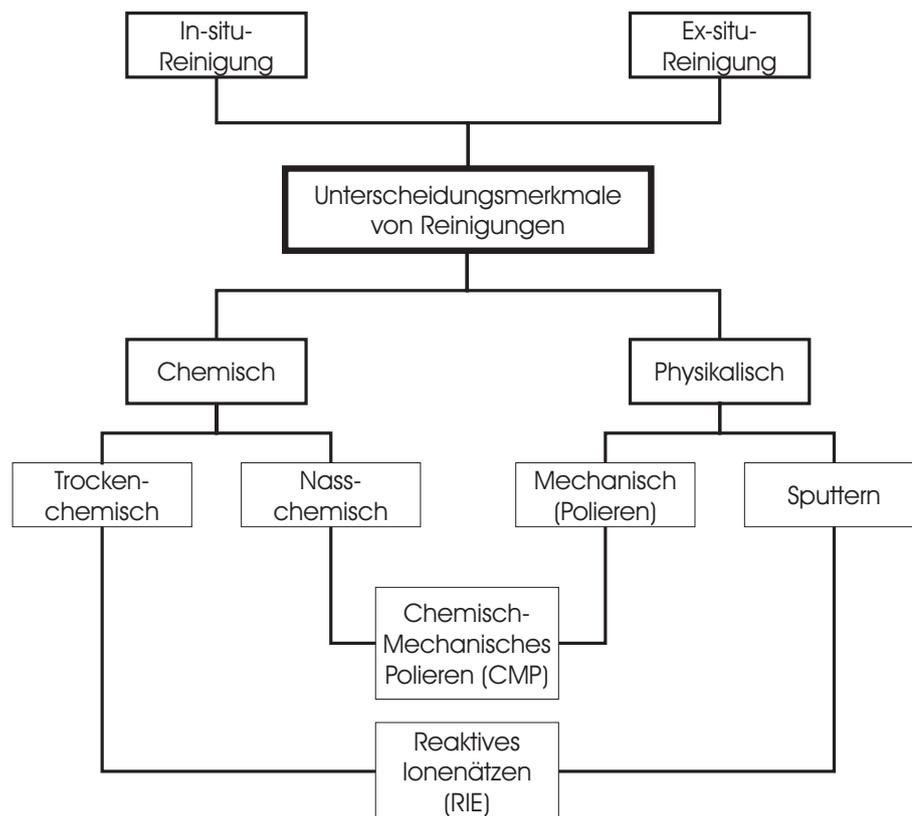


Abbildung 2.9: Unterscheidungsmerkmale von Reinigungen und Mischformen.

Ein weiteres wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist die Wirkungsweise der Reinigung, wobei man generell physikalische und chemische Reinigungsverfahren unterscheidet. Physikalische Verfahren beruhen auf dem physikalischen Abtrag von Material durch Energieübertrag von Ionen auf das Substratmaterial, d. h. insbesondere von Kontaminations- oder Passivierungsschichten, durch z. B. einen Sputterprozess.

Im Gegensatz dazu werden bei chemischen Reinigungsverfahren die zu entfernenden Schichten oder Kontaminationen chemisch abgelöst, wobei flüchtige bzw. in der Lösung leicht lösliche Verbindungen entstehen. Je nach Umgebungsbedingungen handelt es sich um nass- bzw. trockenchemische Prozesse. Während trockenchemische Prozesse im Vakuum oder in einer Gasatmosphäre stattfinden und somit zumeist in Vakuumanlagen durchgeführt werden, sind rein nasschemische Prozesse an Chemikalienbäder außerhalb von Vakuumanlagen, d. h. zumeist an Reinraumumgebung, gebunden.

Die trockenchemischen Reaktionen werden dabei durch die reaktive Gasatmosphäre oder durch thermisch aktivierte Oberflächenreaktionen in Gang gesetzt. Die typischen Ätzspezies bei trockenchemischen Prozessen sind reaktive Moleküle und Radikale, die bevorzugt unter Plasmapbedingungen entstehen. In Fällen, wo ein Materialabtrag sowohl durch Sputterwirkung als auch durch chemische Oberflächenreaktionen stattfindet spricht man von reaktivem Ionenätzen (RIE¹²) [8]. Der Vollständigkeit halber sei noch die Mischform des chemisch-mechanischen Polierens (CMP¹³) erwähnt, bei dem durch chemische Zusätze zum Poliermittel die Selektivität zwischen unterschiedlichen Materialien erhöht werden kann. Diese Methode wird allerdings nicht für Reinigungszwecke, sondern nur zum Planarisieren eingesetzt [8, 94].

Im Folgenden sollen die für diese Arbeit wichtigsten Reinigungsverfahren in Grundzügen (physikalisch/chemische Wirkungsweise) besprochen werden.

Die Anwendung und insbesondere die Kombination der Verfahren für die Gasphasen- und Molekularstrahlepitaxie in einem Ultrahochvakuum-Mehrkammerensystem für zukünftige Siliziumbauelemente wird beginnend mit dem Kapitel 4 diskutiert.

Standard-RCA-Reinigung

Das ursprünglich seit dem Jahre 1961 von *Kern et al.* [96] bei der (mittlerweile nicht mehr existenten) Fa. *RCA*¹⁴ für die Reinigung von Kathodenstrahlröhren (CRT¹⁵_s) eingesetzte Reinigungsverfahren wird heute in leicht modifizierter Weise als Standard-RCA-Reinigung in der Halbleiterindustrie verwendet [94, 97].

Der Standard-RCA-Clean besteht aus zwei Teil-Reinigungsschritten (SC¹⁶_s) in einer zunächst basischen (SC-1) und dann in einer sauren (SC-2) Lösung von Wasserstoffperoxid (H₂O₂), die jeweils durch Spülen in deionisiertem Wasser (DI¹⁷-Wasser) abgeschlossen werden.

Mit dieser Reinigung können sowohl Partikel als auch Kontaminationen (metallische, organische Verunreinigungen) und natürliche Oxidschichten auf der Waferoberfläche entfernt werden.

Die SC-1-Lösung ist eine Mischung aus oft gleichen Anteilen Ammoniumhydroxid (NH₄OH) und Wasserstoffperoxid (H₂O₂) in einem Überschuss an DI-Wasser. Die SC-1-Mischung wird manchmal auch als „APM¹⁸“, „RCA-1“ oder „Huang-A“ bezeichnet [8, 94, 98].

Die OH⁻-Ionen der Base lösen dünne Oxidschichten auf der Si-Oberfläche auf, wodurch freigelegtes Silizium wiederum durch Wasser aber v. a. durch Wasserstoffperoxid zu einem

¹² **Reactive Ion Etching**

¹³ **Chemical Mechanical Polishing**

¹⁴ **Radio Corporation of America**

¹⁵ **Cathode Ray Tubes**

¹⁶ **Standard Clean**

¹⁷ **De-Ionized**

¹⁸ **Ammonia Peroxide Mixture**

dünnen chemischen Oxid aufoxidiert wird. Die Gesamtreaktion führt zu einer effektiven Ätzrate von Silizium (einige $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$), was letztlich zur Unterätzung der auf der Si- bzw. SiO₂-Oberfläche anhaftenden Partikel führt und diese dadurch ablöst [8, 94, 99]. H₂O₂ dient ebenfalls dazu, organische Kontaminationen aufzuoxidiert. Die Effizienz der Partikelentfernung hängt somit von der Si-Ätztiefe, das heißt letztlich von den Prozessparametern Zeit und NH₄OH-Konzentration ab. Auch die dadurch in Lösung gehenden metallischen Verunreinigungen (Schwermetalle wie z. B. Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mo, Ni) der Waferoberfläche werden durch Ammonium-Komplexbildung von der Oberfläche isoliert und (teilweise) entfernt.

Der Si-Abtrag führt natürlich zu einer gewissen Aufrauhung der Si-Oberfläche im Vergleich zu einer epitaktisch gewachsenen Si-Oberfläche, was in den AFM¹⁹-Bildern der Abbildungen 2.10 a) und b) erkennbar ist [94]. Die Rauhmigkeit wird dabei in RMS²⁰ angegeben. Deshalb geht der Trend zu sehr verdünnten SC-1- bzw. SC-2-Mischungen [100].

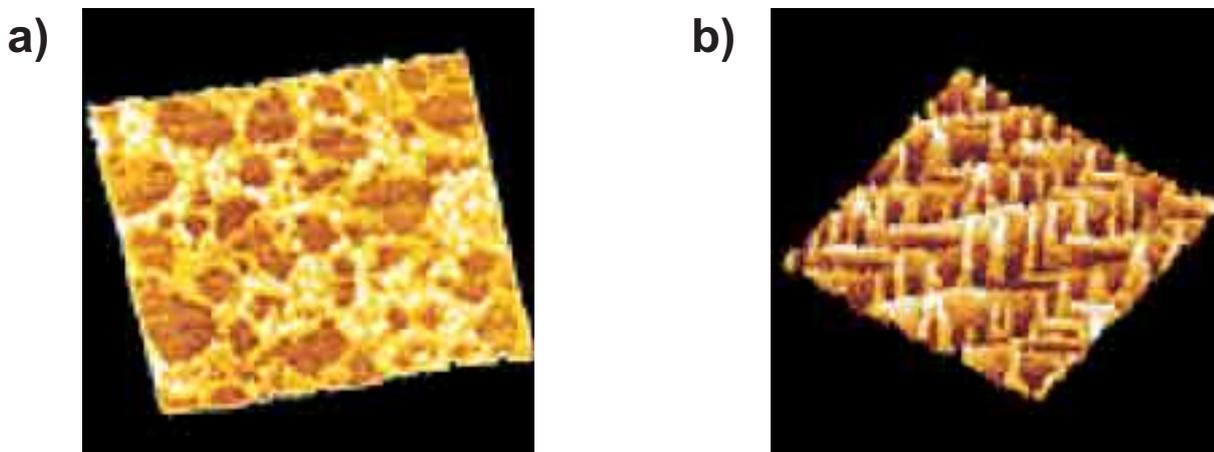


Abbildung 2.10: Vergleich einer a) RCA-gereinigten Si-Oberfläche mit einer b) epitaktisch gewachsenen Si-Schicht (hier auf einem Si-Substrat mit Schrägschliff von 0,7°) in Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen eines $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Scans [101] mit einem AFM. Die RCA-Reinigung erhöht dabei die Oberflächenrauhmigkeit eines unbehandelten Si-Substrats bzw. einer Epi-Si-Schicht von typischerweise ca. 1 Å RMS auf ca. 7 Å RMS.

Die SC-2-Lösung besteht aus (oft gleichen Anteilen) Salzsäure (HCl) und Wasserstoffperoxid (H₂O₂) wiederum in einem Überschuss an DI-Wasser. Die SC-2-Mischung wird manchmal auch als „HPM²¹“, „RCA-2“ oder „Huang-B“ bezeichnet [8, 94, 98].

Mit dem 2. Schritt wird das Ablösen von verbliebenen Metallhydroxid-Komplexen, die nach der Behandlung in der alkalischen SC-1-Lösung mit anschließender Spülung haften bleiben, und von anderen Metallionen (Au, Cr, Cu, Fe, Alkalimetallionen wie Na⁺) auf der hydrophoben chemischen Oxidschicht nach der SC-1-Reinigung durch Herabsetzen des pH-Wertes ins saure Milieu verbessert. Da weder Silizium noch Siliziumoxid von der SC-2-Lösung geätzt werden, verbleibt durch die oxidierende Wirkung von Wasserstoffperoxid am Ende der Reinigungsfolge ein definiertes Passivierungsoxid als Schutz. Die genauen Zusammensetzungen der Lösungen SC-1 und SC-2 und die Prozesstemperaturen und -zeiten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, finden sich in der Tabelle E.1 im Anhang E.1.

¹⁹ Atomic Force Microscopy

²⁰ Root Mean Square

²¹ Hydrochloric Peroxide Mixture

Die Dicke eines RCA-Oxids nach der RCA-Reinigung beträgt anfangs ca. 1,0 nm und wächst bei Lagerung in (Reinraum-)Luft sehr langsam weiter (siehe Abbildung 2.11). Nach 6 Wochen wurde mit dem Spektrelellipsometer (Fa. *Sopra*) eine SiO₂-Dicke von ca. 1,6 nm gemessen.

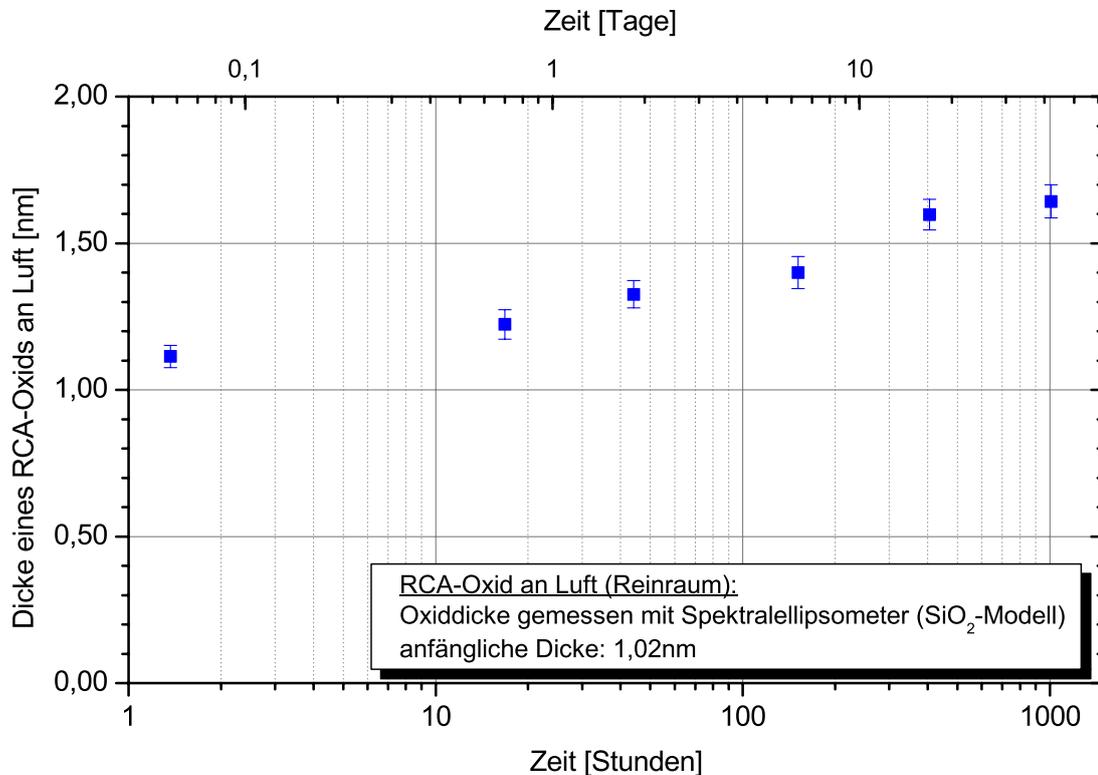
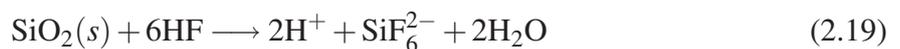


Abbildung 2.11: Oxidwachstum eines RCA-Oxids der anfänglichen Dicke von 1,02 nm bei Lagerung an Luft.

HF-Ätzen

Beim HF-Ätzen verwendet man Flußsäure (HF) in wässriger Lösung zum Ätzen von Siliziumdioxid (SiO₂). Die meisten SiO₂-Ätzlösungen, die in der Halbleitertechnologie eingesetzt werden, basieren auf der ätzenden Wirkung von HF nach der Reaktion 2.19 [8, 102, 103].



Kommerziell erhältliche Flußsäure liegt meist in der Konzentration HF(49 %) vor, wird aber aufgrund der starken Ätzwirkung und dem Ablösen („Lift-off“) von Fotolack nicht verwendet. Für das Ätzen dickerer Oxidschichten (≥ 50 nm) wird typischerweise eine Verdünnung von 1:10 = HF:H₂O gewählt (siehe auch Tabelle E.4). HF entfernt ebenso wie die saure Lösung SC-2 metallische Ionen. Allerdings lässt sich Kupfer (Cu) aufgrund der sehr schwachen Ionisationstendenz kaum von der Si-Oberfläche durch elektrostatische Repulsion entfernen [94].

Eine noch größere Verdünnung ist ausreichend bzw. wird gewählt, wenn ausschließlich natürliches oder chemisches Oxid in der Größenordnung einiger nm, z. B. nach einer RCA-Reinigung,

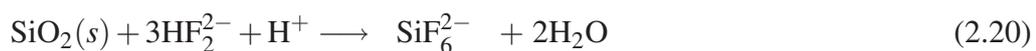
entfernt werden muss. Dies ist häufig dann der Fall, wenn das Si-Substrat anschließend für die Epitaxie zur Verfügung stehen soll und keine in-situ-HT-Reinigung mehr erlaubt ist. Außerdem sorgt das Eintauchen in HF („HF-Dip“) für eine H-Terminierung der Si-Oberfläche. Endet die Reinigungsprozedur damit, dann spricht man auch von einer „HF-last“-Prozedur. Spülen in DI-Wasser kann (v. a. abhängig vom darin gelösten Sauerstoff) wieder zu einer Oxidation der H-terminierten Si-Oberfläche führen [104, 105].

Zusammengefasst gilt es beim „HF-Dip“ Folgendes zu berücksichtigen:

- Je geringer der HF-Anteil, desto glatter wird die Oberfläche - allerdings wird Gegenteiliges von *Palermo und Jones* [102] beobachtet.
- Ätzen unter Lichtausschluss verbessert die Ätzselektivität zu Silizium.
- Der HF-Dip hinterlässt Kohlenstoffverunreinigungen auf der Si-Oberfläche.
- Typischerweise sollte ein Zeitfenster von ca. 1h eingehalten werden, um Verlust der H-Passivierung und natürliche Oxidbildung in Luft zu minimieren [105, 106].

Die H-Passivierung kommt zustande, weil die im Vergleich zur „Si – H“-Bindung energetisch stärkere „Si – F“-Bindung sehr stark polarisiert ist und daher nukleophilem Angriff von HF selbst ausgesetzt ist. Eine temporäre F-Terminierung eines Si-Adatoms sorgt für ein Ablösen desselben und es verbleibt dann SiH [102]. Die (makroskopische) HF-Ätzrate von einkristallinem c-Si ist vernachlässigbar und ist in Übersichtstabellen von nasschemischen Ätzraten, wie z. B. in *Williams et al.* [103, 107] oft nicht explizit angegeben. In manchen Fällen wird zwischen dem SC-1- und der SC-2-Reinigung ein „HF-Dip“ gemacht, um metallische Ionen zu entfernen. Allerdings hat dies den Nachteil, dass die oxidfreie hydrophobe Oberfläche organische Verunreinigungen aufsammeln kann, die im abschließenden SC-2-Schritt nicht mehr effizient entfernt werden können. Bei Verdünnungen von 0,3 % bis einigen Prozent [8] spricht man allgemein auch von „DHF²²“.

Gepufferte Flusssäure (BHF²³) erhält man durch Zugabe von Ammoniumflourid (NH₄). Das reduziert das Anätzen von Photolack und verhindert die Verarmung der Flourionen (NH₄ → NH₄⁺ + F⁻), was zu einer Stabilisierung des Ätzprozesses beiträgt [8, 103, 108, 109]. Beeinflusst durch den pH-Wert (bestimmt durch das Gleichgewicht der Dissoziations-Reaktion HF → H⁺ + F⁻) [110] ändert sich die dominante SiO₂-Ätzspezies von HF (in Reaktionsgleichung 2.19 zu HF₂²⁻ (siehe Reaktionsgleichung 2.20) [103, 108]. H₂-Gasblasenbildung kann zu ungewünschten Oberflächenmorphologien [111] führen, was durch den Einsatz von Ultraschall oder durch Ätzen mit der aktiven Si-Oberfläche nach oben minimiert werden kann.



In den entsprechenden Tabellen E.4, E.5 und E.6 im Anhang E.4 finden sich die detaillierten Prozessangaben und Ätzraten der besprochenen Siliziumdioxid-Ätzprozesse.

²² Diluted HF

²³ Bufferd HF

Opferoxidation und maximale RCA-Reinigung (maxRCA)

Einerseits verringert sich durch die Aufbewahrung von Si-Substraten in Kunststoffbehältern die Kohlenstoffkontaminationen aus der Reinraumluft [112], andererseits kann durch längere Lagerung von Si-Wafern in Kunststoff-Boxen durch Ausgasen von Weichmachern eine nennenswerte Akkumulation von Kohlenstoffkontamination auf der Si-Oberfläche stattfinden [113]. Die niedrigste C-Kontamination wird daher in Glas-Behältnissen erreicht [114].

Fehlauer [113] hat zur reproduzierbaren Kohlenstoffentfernung eine sog. Opferoxidation mit anschließendem HF-Ätzen der Standard-RCA-Reinigung vorangestellt und als sog. „maximale RCA-Reinigung“ (maxRCA-Reinigung) etabliert. Damit können inhomogene bzw. homogene Kohlenstoffbedeckungen auf der Si-Oberfläche komplett zu flüchtigem CO₂ oxidiert werden. außerdem werden verbleibende Kontaminationen, wenn sie nicht zu flüchtigen Produkten oxidiert werden, ins dicke Opferoxid eingeschlossen und können dann leicht mit dem HF-Ätzen abgelöst werden. Die durch die Oxidation bei einer typischen Oxidationstemperatur von ca. 1050 °C je nach Oxidationsdauer von (15 - 30) min entsprechend (70 - 280) nm dicke Oxidschicht sorgt zudem für einen weiteren Schutz der Si-Oberfläche vor weiterer Akkumulation von Kohlenstoff und anderen Kontaminationen.

Abschließend sei noch erwähnt, dass mit der Opferoxidation allerdings die Dotierstoffkonzentration des Si-Substrats an- oder abgereichert wird. Aufgrund des Segregationskoeffizienten $K = \frac{C_{Si}}{C_{SiO_2}}$, der als Verhältnis der Löslichkeiten [$\frac{1}{cm^3}$] von Si zu SiO₂ definiert ist, kommt es bei Bor (B) zu einer Abreicherung (engl.: pile down) und bei Phosphor (P), Arsen (As) oder Antimon (Sb) zu einer Anreicherung (engl.: pile up), wie in den Abbildungen 2.12 (a) und (b) verdeutlicht ist.

Die Trockenoxidation bei 1050 °C wurde gewählt, um einen möglichst geringen pile-down-Effekt bei Bor-dotierten Si-Substraten zu erhalten [115].

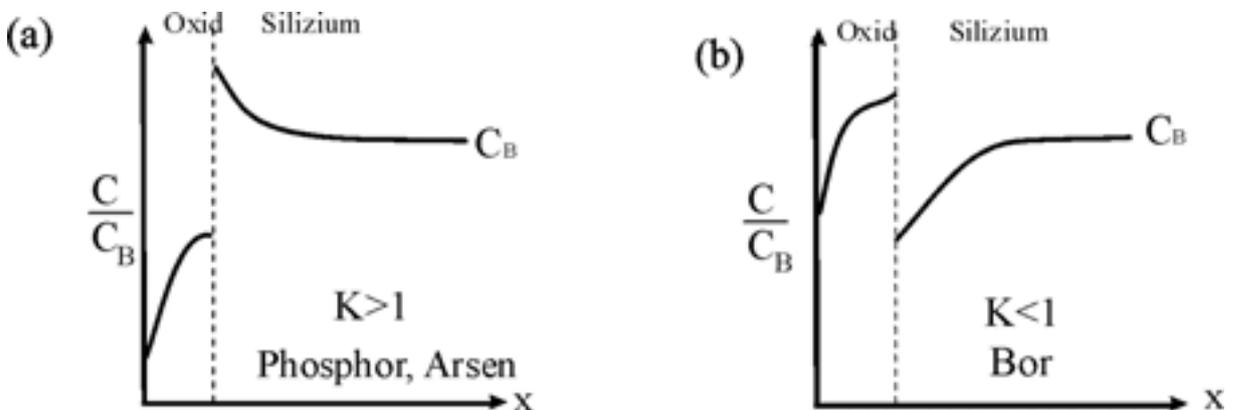


Abbildung 2.12: Segregationsverhalten bei thermischer (Opfer-)Oxidation [8].

UV-/Plasma-unterstütztes Sauerstoff- bzw. Ozon-Tempen

Ähnlich wie bei der Opferoxidation kann durch Sauerstoff-Tempen bei erheblich niedrigeren Temperaturen bis max. 100 °C bei gleichzeitiger UV-Behandlung des Si-Substrats Oberflächenkohlenstoff entfernt werden. Das erzeugte Schutzoxid ist ebenfalls sehr viel dünner (≤ 50 nm). Kasi und Liehr [116] haben diese Methode als verbesserte Reinigung vor der Gateoxidation im Vergleich zur Standard-RCA-Reinigung mit und ohne anschließendem HF-Dip untersucht.

Durch die kohlenstoffreduzierende Wirkung von Sauerstoffradikalen aus einem Remote-Plasma können Si/SiO₂-Grenzflächen mit sehr niedrigen Grenzflächenzustandsdichten auch für LT-Oxide (plasma-untersützte CVD-Abscheidung von Oxid) hergestellt werden [117].

Tabe [118] konnte auch für die ex-situ-Vorreinigung von nasschemisch (SC-1, NH₄/H₂O₂, DHF, DI-Spülung) gereinigten Si-Substraten, die mittels UV²⁴-Bestrahlung bei einer Wellenlänge $\lambda = 185$ nm und 254 nm von Hg-Lampen) in einer Ozonatmosphäre (O₃ behandelt wurden, die Kohlenstoffkontamination von Si-Substraten vor der Si-Epitaxie verringern. Dadurch gelang es ihm, die Temperatur bei der Vorbehandlung von 1200 °C auf 1000 °C zu senken und Si-MBE-Schichten mit geringen Defektdichten bis $\approx 1 \cdot 10^3$ cm⁻² herzustellen [118].

Die Effektivität der Kohlenstoffentfernung unter Sauerstoffatmosphäre wird durch die Verwendung von höherenergetischer VUV²⁵-Strahlung (Wellenlänge $\lambda = (115 - 180)$ nm) aufgrund des erhöhten Adsorptionskoeffizienten bei der Sauerstoff-Dissoziation verbessert [119].

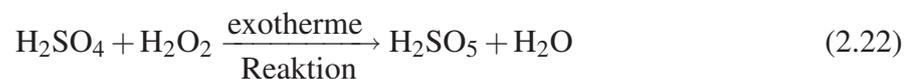
Eine ausführliche Untersuchung zur in-situ-Kohlenstoffbeseitigung durch eine UV/Ozon-Reinigung und deren Prozessparametern wurde von Lippert [120] angestellt. Die Effizienz der Entfernung von Oberflächenkohlenstoff nimmt mit Erhöhung des O₂- bzw. O₃-Partialdrucks und der Bestrahlungszeit zu.

Caro'sche-Reinigung

Optimierte Reinigungen, der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Standard-RCA-Reinigung, sind oftmals um den sog. „Caro-Säure“-Schritt erweitert [94, 121]. Damit können starke organische Rückstände und Metalle auf dem Wafer entfernt werden. Die „Caro-Säure“ (H₂SO₅) entsteht nach der Reaktionsgleichung 2.22 in der angesetzten Mischung (SPM²⁶) aus überwiegend Schwefelsäure (H₂SO₄) und Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und ist für die Aufoxidation der organischen Verbindungen (Photolackreste, akkumulierte Polymere aus Reinraumluft, etc.) verantwortlich. Der Zusatz des stark oxidierend wirkenden Wasserstoffperoxid verursacht eine exotherme Reaktion, weshalb sich die Lösung stark erwärmt.

Die Regenerierung der SPM-Lösung durch Zugabe von H₂O₂ ist nicht empfohlen, da sich Wasserstoffperoxid nach Gleichung 2.22 fortwährend zersetzt und somit die Lösung verdünnt. Häufig wird die angesetzte SPM-Lösung daher nach ein- bis zweimaligem Gebrauch innerhalb von 30 min wieder neu angesetzt [109].

Die Bildung von H₂SO₅ kann auch mit Ozon (O₃) anstatt Wasserstoffperoxid (H₂O₂) erfolgen und ist kostengünstiger [8]. Diese Modifikation wird auch als „Piranha“-Reinigung bezeichnet.



Die detaillierten Prozessbedingungen für die Caro-Säure-Reinigungen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, finden sich in der Tabelle E.2 im Anhang E.2.

Wasserstoff-Plasmareinigung

Wasserstoff kann in einem Plasma leicht angeregt, dissoziiert oder ionisiert werden. Als Arbeitsgas zur Aufrechterhaltung des Plasmas werden dabei Edelgase, meist Argon oder Helium,

²⁴ UltraViolet

²⁵ Vacuum UV

²⁶ Sulfuric Peroxide Mixture

verwendet.

Je nach Art der Plasmaerzeugung unterscheidet man induktiv gekoppelte Hochfrequenz (d. h. hf²⁷-Remote-Plasmaquellen) [56, 122–128] oder ECR²⁸-Remote-Plasmaquellen [123, 129–132].

Die Anregung von Wasserstoff kann ebenso mit einem Mikrowellengenerator²⁹ erfolgen und ist aufgrund der hohen Effizienz und Plasmadichte, sowie der einfachen Wartung eine vielversprechende Alternative zu den herkömmlichen Remote-Plasmaquellen.

In Strass [67] sind die obigen Anregungsarten des Wasserstoffplasmas und die damit erzielten Reinigungsergebnisse anhand der dort zitierten Quellen exemplarisch gegenübergestellt.

Ausführlich wird in der genannten Arbeit die Erzeugung von niederenergetischen Wasserstoffradikalen diskutiert, die durch die Gasentladung von Argon- und Wasserstoffionen in einem konstanten elektrischen Feld mittels einer Gleichstrom-Plasmaquelle (DC³⁰-Plasmaquelle) erzeugt werden.

Die DC-Plasmaquelle wurde von der Fa. *Unaxis*³¹ entwickelt [133–136] und durch gemeinsame Untersuchungen am Institut an einem einfachen Prototypen [137–144], sowie auch durch andere Kooperationspartner [145], eingesetzt und weiterentwickelt. Mittlerweile wird die weiterentwickelte DC-Quelle auch in der Halbleiterindustrie in einem kommerziellen Plasmareinigungssystem (in einem Single Wafer Cluster Tool) eingesetzt [146–148]. Speziell für den Einsatz in einem UHV-Clustertool sind begleitend weitere Untersuchungen im Vorfeld dieser Arbeit vorgenommen worden [43, 67, 149–152].

Für die Zerlegung, d. h. Dissoziation der H₂-Moleküle im Plasma wird eine Dissoziationsenergie von $E_{diss}(\text{H}_2) = 4,5 \text{ eV}$ (siehe Tabelle 4.5) benötigt. Die Dissoziationsreaktion kann als Gleichgewichtsreaktion 2.23 behandelt werden.



Die erzeugten Wasserstoff-Radikale (H*), also H-Atome mit einem ungebundenen Elektron, können unter Energiezufuhr (siehe Ausführungen im Kapitel 4.3) feste Materialien, wie Silizium (Si), Siliziumdioxid (SiO₂) oder Siliziumnitrid Si₃N₄) gemäß den chemischen Nettoreaktionen 2.24, 2.25 bzw. 2.26 ätzen.

Auch Kohlenstoff (C) kann mit H-Radikalen gemäß der schematischen chemischen Reaktion 2.27 geätzt werden [137], obwohl in den meisten Fällen der Kohlenstoff C nur als adsorbierte Molekülspezies mit einem nicht weiter spezifizierten Molekülrest R als Verunreinigung auf einem (oxid-)passivierten Si-Substrat vorliegt. Kohlenstoffverbindungen sind hier schematisch als C-R(a) in Form von Kohlenwasserstoffen oder langkettigen oder aromatischen organischen Molekülen erfasst.

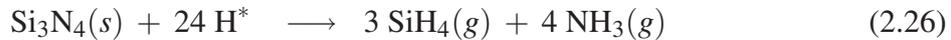
²⁷ high frequency

²⁸ Electron Cyclotron Resonance

²⁹ Die Fa. *Rapid Reactive Radicals Technology GmbH (R³T)* ist marktführender Hersteller von Mikrowellengeneratoren zur Radikalerzeugung in einem Mikrowellenplasma.

³⁰ Direct Current

³¹ früher: Fa. *Balzars AG*, Liechtenstein



Das Reaktionsschema für das Ätzen von Silizium (im Unterschied zum Ätzen von Oxid - genauer untersucht im Kapitel 4.3) mit H-Radikalen ist in Abbildung 2.13 nach *Strass* [67, 139] und basierend auf *Wang* [153] dargestellt. Die Bildung des Ätz-Prekursors SiH_3 (siehe Gleichung 2.3) ist dabei der reaktionslimitierende Schritt [55, 60] für die (vollständige) Reaktionskette (1)→(2)→(4)→(5). Die Rückreaktion (5) entspricht dabei der Silanadsorption über freie Bindungen (siehe Gleichung 2.66).

Eine Verarmung von Trihydrid auf der Si-Ätzoberfläche durch die Rückwärtsreaktion (4) oder die $\beta_3\text{-H}_2$ -Desorptionsreaktionen (6) und (7) führt zu einer Abnahme der Si-Ätzrate. Nach *Strass* [67] nimmt die Si-Ätzrate mit der Temperatur exponentiell mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = -0,07 \text{ eV}$ für Temperaturen $T \leq 300 \text{ °C}$ ab.

Thermische Desorption unter Inertgasatmosphäre: Übergang von aktiver zu passiver Oxidation

Die Wirkung von Sauerstoff auf Si-Oberflächen hängt bekanntermaßen von der Temperatur, Zeit und dem O_2 -Partialdruck ab und das im Abschnitt „Oberflächenkontamination“ (auf Seite 19 ff.) bereits diskutierte Phasendiagramm 2.8 unterscheidet eine „oxidarme“ bzw. eine „oxidreiche“ Si-Phase.

Im Bereich niedriger Temperatur und hohem O_2 -Partialdruck dominiert sog. „passive Oxidation“, während im Bereich hoher Temperatur und niedrigem O_2 -Partialdruck sog. „aktive Oxidation“ vorherrscht. „Passive Oxidation“ bewirkt nach Gleichung 2.28 Oxidwachstum (d. h. eine Passivierung) auf der Si-Oberfläche und „aktive Oxidation“ bewirkt nach Gleichung 2.29 ein Ätzen der Si-Oberfläche [154]. Der Übergang von aktiver zu passiver Oxidation wurde von *Walkup und Raider* [155] untersucht. Nach Abbildung 2.15 steigt mit zunehmendem O_2 -Fluss

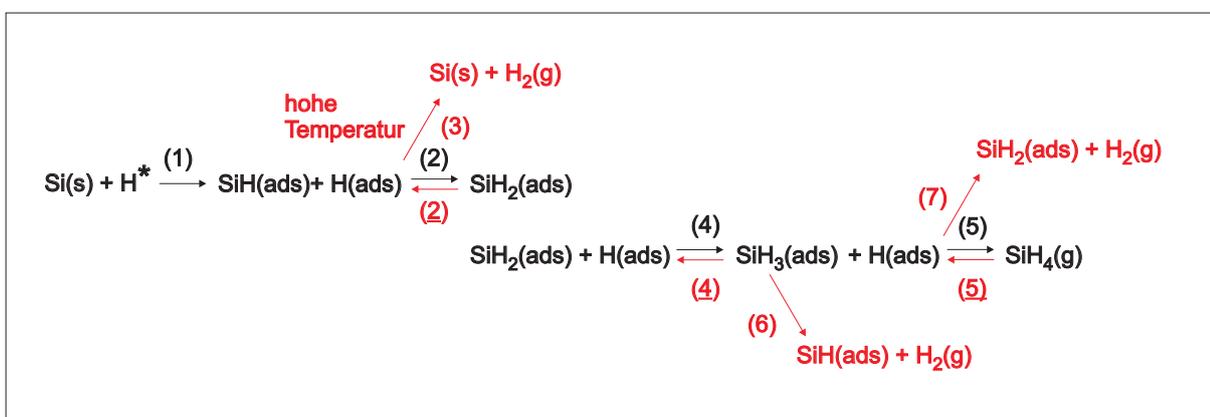


Abbildung 2.13: Reaktionsschema für das Si-Ätzen mit H-Radikalen nach *Strass* [67, 139].

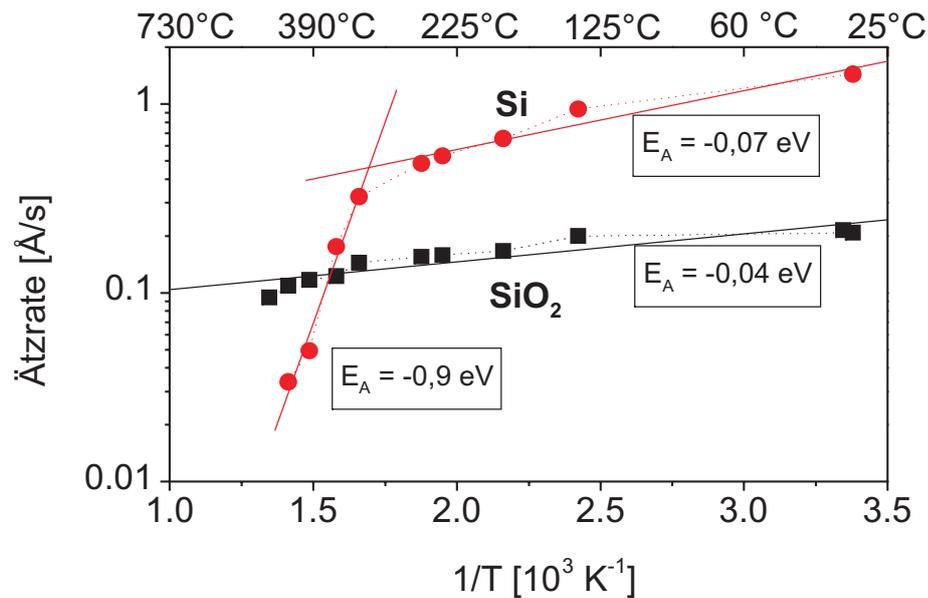


Abbildung 2.14: Ätzraten von Si und SiO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur nach Strass [67, 139] bei einem Flussverhältnis Ar:H₂=10:1 und Totaldruck von $p_{total}=1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar.

und konstanter Temperatur die SiO-Konzentration zunächst linear an und fällt dann rasch unter die Nachweisgrenze.

Der kritische O₂-Fluss (bzw. Partialdruck) bestimmt den Übergangspunkt und zeigt ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $(3,65 \pm 0,09)$ eV. Mit der Aufoxidation der Si-Oberfläche kommt allerdings auch die Gleichgewichtsreaktion 2.30 an der Grenzfläche in Gang, die nachweislich eine identische Aktivierungsenergie aufweist [155, 156]. Der Übergang von aktiver zu passiver Oxidation findet daher beim Erreichen des Gleichgewichtsdampfdruckes von SiO gemäß der „Disproportionierungsreaktion“ 2.30 statt [155, 156].



Findet die Festkörperreaktion 2.30 von links nach rechts statt spricht man von „thermischer Desorption“ von Oxid. Raider *et al.* [157] konnten nachweisen, dass durch Zugabe von SiO in die Gasatmosphäre die Vorwärtsreaktion unterdrückt und die Zersetzung von Oxid verhindert werden kann.

Die gezielte Temperung von (natürlichem) Oxid in einer Inertgasatmosphäre mit einem O₂-Partialdruck unterhalb des kritischen Partialdrucks kann zur Entfernung des Oxids benutzt werden [154, 158].

Die Disproportionierungsreaktion 2.30 spielt nicht nur bei der Reinigung von Si-Substraten vor der Epitaxie eine entscheidende Rolle, sondern auch beim nachträglichen Ausheilschritt

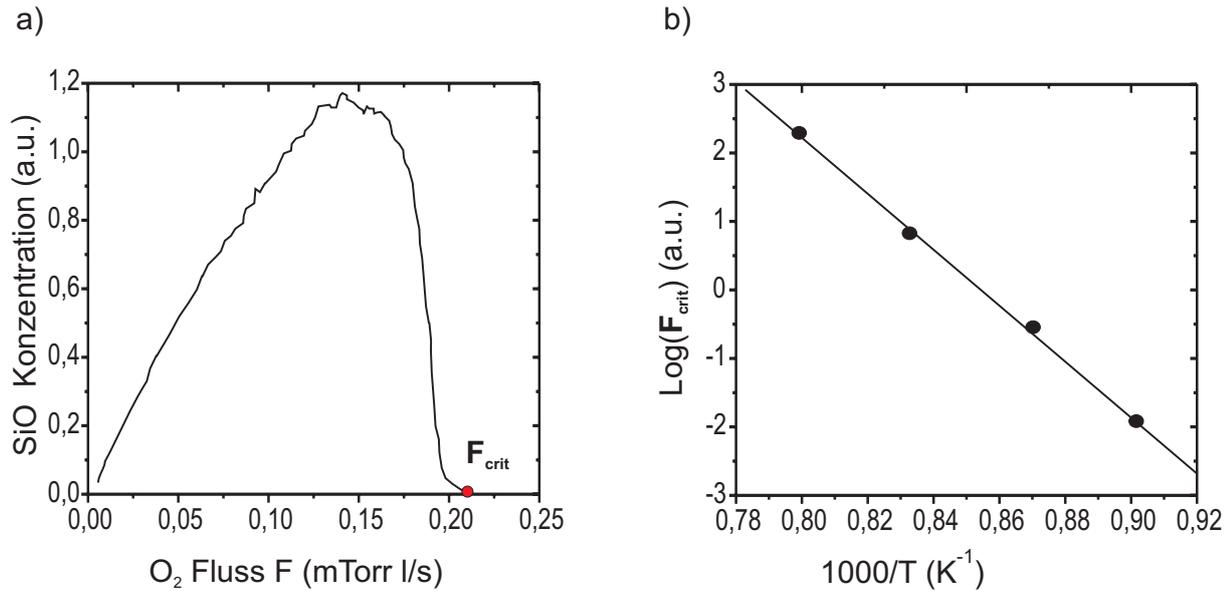


Abbildung 2.15: SiO-Bildung durch aktive Oxidation und thermische Desorption:

- a) Der Übergang von aktiver zu passiver Oxidation wird experimentell durch Abfall der gemessenen SiO-Konzentration unter die Nachweisgrenze bei einem bestimmten kritischen O₂-Fluss (bzw. Partialdruck) nachgewiesen.
- b) Der kritische O₂-Fluss (bzw. Partialdruck) zeigt Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $(3,65 \pm 0,09)$ eV [155].

(POA³²) nach der Gateoxidation.

Nach *Walkup und Raider* [155] kann bei genügend hohem Sauerstoffpartialdruck das an der Grenzfläche gebildete SiO nach Gleichung 2.31 wieder reoxidiert werden. *Hoffmann und Rubloff* [159–162] betrachteten Defekte an der Oxid/Si-Grenzschicht und machen diese für Oxiddurchbrüche in MOS-Strukturen verantwortlich, weshalb die SiO-Reoxidation nach Gleichung 2.31 bei der Defektkontrolle durch Ausheilen von SiO₂ während POA nach der Gateoxidation wichtig ist.

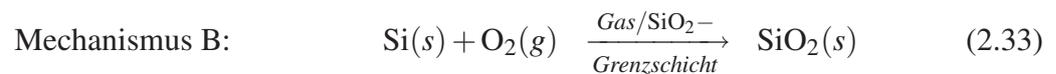
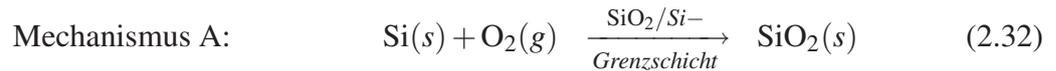
Die Zersetzung von Oxid nach Gleichung 2.30 bei POA in Prozessgasumgebung mit zu geringem Sauerstoffpartialdruck (z. B. Vakuum oder in Stickstoff, Helium oder Argon verdünnter Sauerstoff) erklärt abhängig von der Annealing-Temperatur das elektrische Durchbruchverhalten des Gateoxids in einem Phasendiagramm, das „degradierte“ und „nicht degradierte“ Oxide trennt. Das Phasendiagramm nach *Hoffmann und Rubloff* [159, 160, 162, 163] ist dem Phasendiagramm nach Abbildung 2.8 wie bei der aktiven bzw. passiven Oxidation einer Si-Oberfläche sehr ähnlich.

Insbesondere konkurriert die thermische Desorption von Oxid mit dem Oxidwachstum bei der Herstellung von dünnen Gateoxiden. Während im Diffusions-Reaktions-Modell von *Deal und Grove* [164] die Oxidation nur durch die Diffusion von Sauerstoff (O₂) durchs Oxid (SiO₂) bestimmt wird, erklärt das Modell nach Abbildung 2.16 die Oxidation in sehr verdünnter O₂-Ar-Atmosphäre mit einer alternativen (Mechanismus B) Oxidationsreaktion 2.33 an der Oxid/Gas-Grenzfläche.

Das Arrhenius-Diagramm 2.17 für jeweils konstante Oxidationsraten macht dabei die, durch die verschiedenen Aktivierungsenergien voneinander unterscheidbaren, dominierenden Oxida-

³² Post Oxidation Annealing

tionsmechanismen (A und B) deutlich. Dieses Verständnis erlaubt einerseits eine Optimierung (entlang der Isothermen A Richtung Übergang von Region I zu II der Abbildung 2.17) der Gateoxidqualität hinsichtlich der Grenzflächenzustandsdichte und dem direktem Tunnelstrom durchs Oxid, als auch die gezielte thermische Desorption (in Region III der Abbildung 2.17) von natürlichem oder chemischem Oxid in z. B. Argon vor der eigentlichen Gateoxidation [158, 165, 166]. Allerdings geht mit dem Ätzen von Silizium nach der Reaktionsgleichung 2.29 eine Aufrauung der Si-Oberfläche einher, weshalb für reine Annealing-Prozesse ein Prozessfenster mit einem O₂-Partialdruck im Bereich I oder II verwendet werden sollte [167].



Es sei bemerkt, dass die thermische Zersetzung bzw. Desorption durch Hochtemperaturschritte von bedeckten SiO₂-Zwischenschichten auch in neueren Materialsystemen, wie z. B. HfO₂/SiO₂/Si, welches als ein alternatives Dielektrikum für zukünftige CMOS-Technologien gilt, hinsichtlich einer durch Löcherbildung möglichen und ungewünschten Silizidbildung, zu berücksichtigen ist [169]. Es gibt allerdings auch Fälle bei denen die selektive Desorption von Interfaceoxid aufgrund der Stabilität (d. h. ohne vorher mit Silizium ein leitendes Silizid zu bilden) des darüberliegenden Metall-Silikates (M_xSi_yO_z) auch nachträglich gewünscht ist, was eine Erhöhung der effektiven Dielektrizitätskonstante des Gatestacks zur Folge hat [170].

Thermische Desorption im UHV

Die thermische Desorption von Oxid im UHV wird durch die chemische Reaktion 2.30 bewirkt, wobei das Reaktionsprodukt SiO gasförmig ist und einen sehr hohen Dampfdruck hat, weshalb es sich sehr leicht verflüchtigt und abgepumpt werden kann. Die sehr niedrigen Partialdrücke von Sauerstoff und Feuchte im UHV machen deshalb nach dem Arrhenius-Diagramm in Abbildung 2.8 für Vakuumbedingungen (bzw. als Analogon bei Inertgasbedingungen 2.16) die thermische Desorption von Oxid bei relativ moderaten Temperaturen möglich.

Einerseits hängt die notwendige Desorptionstemperatur bei einer wie bei *Mikata et al.* [171] untersuchten 20-minütigen thermischen Desorption von der Dicke des nasschemischen Oxids ab. Je dünner das Oxid, das durch unterschiedliche nasschemische Lösungen erzeugt wurde, desto niedriger kann die Desorptionstemperatur gewählt werden.

Thermische Desorption eines Oxids ($\leq 10 \text{ \AA}$) nach einem Shiraki-Clean liefert in vielen Fällen schon bei mehrminütiger thermischer Desorption bei Temperaturen von $\leq 900 \text{ °C}$ eine oxidfreie Si-Oberfläche. Nach *Shiraki et al.* [172, 173] reichen bereits 15 min bei einer Temperatur von 785 °C aus, um eine O-freie Si-Oberfläche zu präparieren, was Abbildung 2.18 b) verdeutlicht. Die Versetzungsdichte einer auf Si(100) gewachsenen Si-MBE-Schicht und vorheriger thermischer Desorption bei 785 °C des nasschemischen Oxids einer Shiraki-Reinigung nimmt mit steigender Desorptions-, d. h. Reinigungszeit exponentiell bis auf ca. 500 cm^{-2} in Abbildung 2.18 a) ab [173].

Für eine Desorptionstemperatur von 710 °C verlängert sich die Desorptionszeit auf 40 min, um das Oxid bis unter die AES³³-Nachweisgrenze zu entfernen, wie in Abbildung 2.18 d) ersichtlich ist. Abbildung 2.18 c) zeigt die lineare Abnahme der aus AES-Spektren berechneten

³³ Auger Electron Spectroscopy

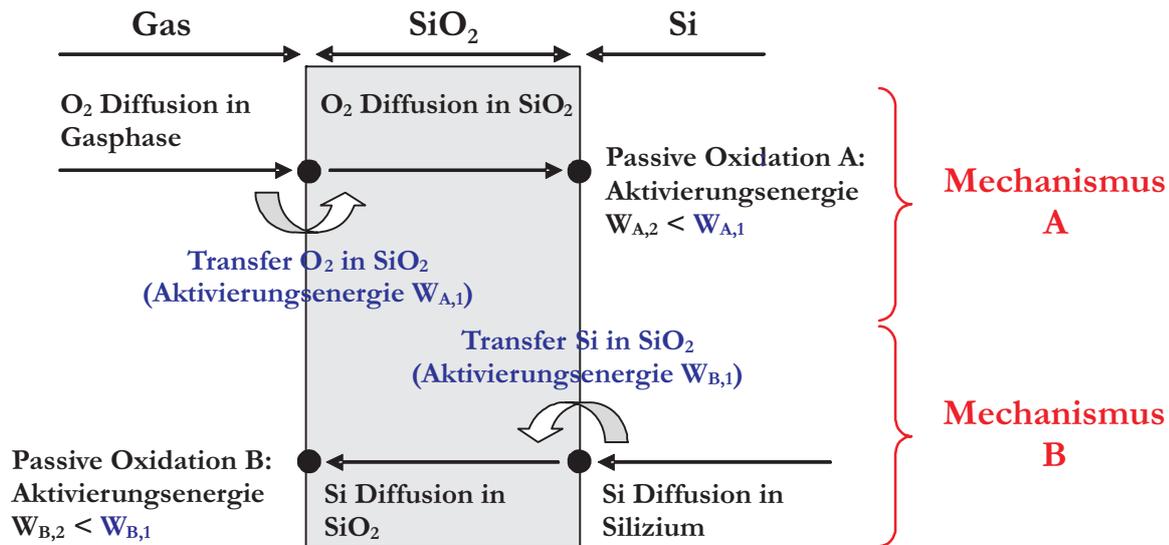


Abbildung 2.16: Oxidationsmodell für RTP-Oxide: Diffusions-Reaktions-Mechanismus A basiert auf der Diffusion von O₂ durchs Oxid und der passiven Oxidationsreaktion an der SiO₂/Si-Grenzschicht, während der Diffusions-Reaktions-Mechanismus B auf der Diffusion von Si durchs Oxid beruht [158, 165, 166].

Oxiddicke in Abhängigkeit von der Desorptionszeit. Die Linearität verdeutlicht, dass für derart dünne Oxide eine Si- oder SiO-Diffusion durch das Oxid nicht limitierend ist, sondern stattdessen die Grenzflächenreaktion nach Gleichung 2.30 reaktionsbegrenzend ist [172]. Es sei angemerkt, dass man ebenfalls ein lineares Verhalten beim Oxidwachstum von sehr dünnen Oxiden findet [8, 174].

Die vollständige thermische Desorption von ultradünnen Oxiden bei diesen niedrigen Temperaturen funktioniert nach *Thomas et al.* [122] allerdings nur, wenn eventuelle Kohlenstoffverunreinigungen vorher entfernt werden, da die Präsenz von Kohlenstoff auf der Oberfläche die Desorption von Suboxiden durch „Si = C = O“-Bindungen verhindert. Nachweisbare Kohlenstoffverunreinigungen in oder auf Silizium lösen sich erst bei einer Temperatur von über 1100 °C [122, 172, 176] bzw. über 1200 °C [173, 177] in Silizium und verschwinden von der Si-Oberfläche. Eine Segregation von Kohlenstoff aus dem Bulk-Silizium bei anschließender Temperaturabsenkung kann durch schnelles Abkühlen verhindert werden [178].

Die ersten Oberflächenuntersuchungen zur Zersetzung von Oxid mittels der Disproportionierungsreaktion 2.30 wurden von *Rubloff, Liehr und Hoffmann* [160, 175, 179] gemacht. Die Zersetzung von thermischen Oxiden für Oxiddicken von (50 - 500) Å [175] durch thermische Desorption im UHV geht mit Löcherbildung (engl.: void formation) einher. Nach den SEM³⁴-Bildern in Abbildung 2.19 wachsen die Löcher ausgehend von einer bestimmten punktuellen Löcherdichte radial weiter bis sie schließlich überlappen. Die thermische Desorption findet primär am Umfang der Löcher durch Verbrauch von Silizium statt, weshalb es dadurch zu Oberflächenaufrauung kommt [156, 180, 181]. Im Sonderfall von schräggeschliffenen Si(100)- bzw. Si(111)-Substraten wird eine Oberflächenaufrauung verhindert, da Silizium für die Disproportionierungsreaktion 2.30 von den Stufenecken kommt [180]. Nach *Raider et al.* [157]

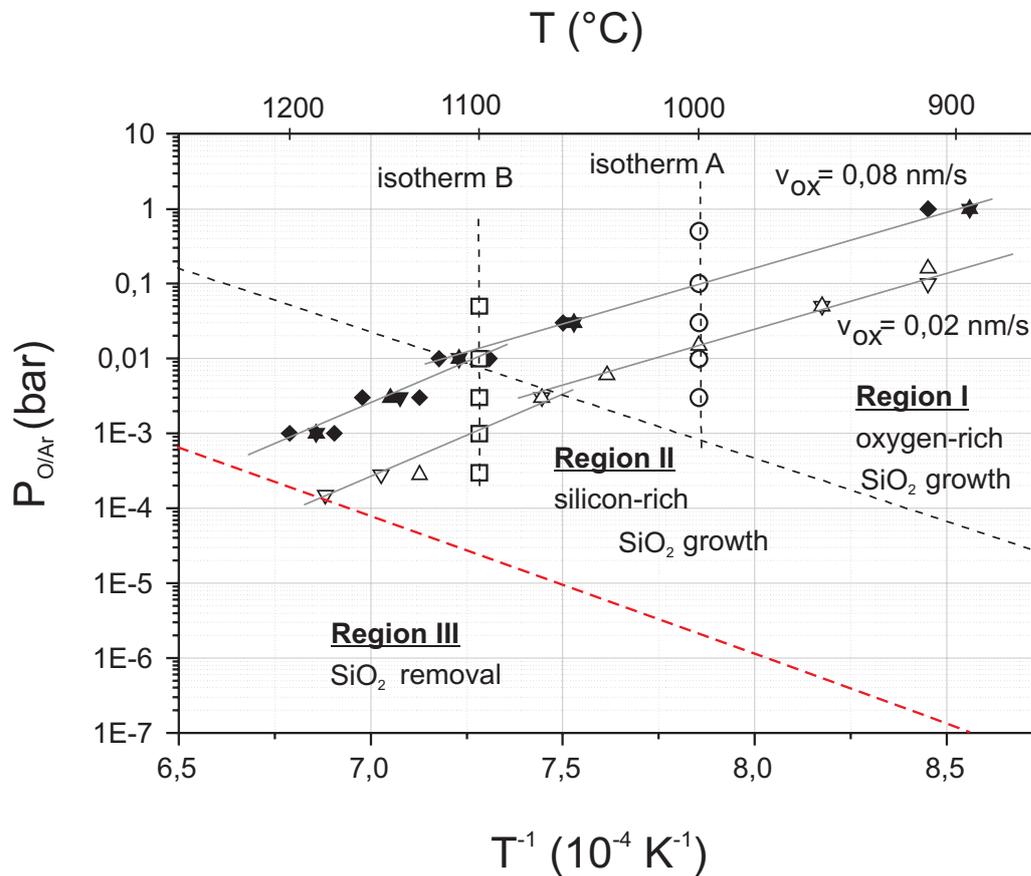


Abbildung 2.17: Arrhenius-Diagramm des Oxidationsmodells für RTP-Oxide: Das $p_{O/Ar} \cdot \frac{1}{T}$ -Diagramm zeigt (für konstante Oxidationsraten) unterschiedliche Aktivierungsenergien für die beiden dominierenden Diffusions-Reaktions-Mechanismen. Insbesondere ist das Diagramm in drei Region aufgeteilt:

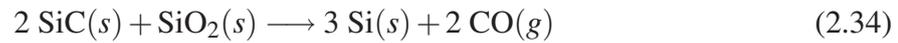
Region I: sauerstoff-reiches Oxidwachstum

Region II: silizium-reiches Oxidwachstum

Region III: thermische Desorption von Oxid

Die gestrichelte Phasengrenze zwischen Region II/III ist dabei der Phasengrenze nach *Smith und Ghidini* [74] entlehnt, während die gestrichelte Phasengrenze zwischen Region I/II ein stöchiometrisch optimales Prozessparameter definiert [158, 165, 166, 168].

wird die Löcherbildung von dickem Oxid durch Kohlenstoff in Form von SiC-Clustern durch die Grenzflächenreaktion 2.34 mit Oxid initiiert und kann an entstandenen Diffusionspfaden bzw. Mikroporen durch thermische Desorption einfacher fortgesetzt werden. Die Begünstigung der Oxiddesorption im Falle von C-Beteiligung wird unter der Annahme von Mikroporen mit der Größengleichheit der CO-Moleküle mit O₂-Molekülen, die ja bei der thermischen Oxidation in umgekehrter Richtung diffundieren, erklärt.



Diese inhomogene Dekomposition wird auch bei ultradünnen Oxiden ($\leq 6 \text{ \AA}$) auf Si(111) [44] und geringen O-Oberflächenbedeckungen von 10 bis 10^{-3} Monolagen (ML) auf Si(100) [182] beobachtet. Eine hervorragende Zusammenfassung der Thematik wurde von Engel [156] gemacht. Die Aktivierungsenergie E_A für die Zersetzung von Oxid wird dabei von Sun *et al.* [182] für den kompletten „Oxiddickenbereich“ von 10^{-3} ML bis 1000 \AA mit einem konstanten Wert $E_A = (3,91 \pm 0,43) \text{ eV}$ angegeben.

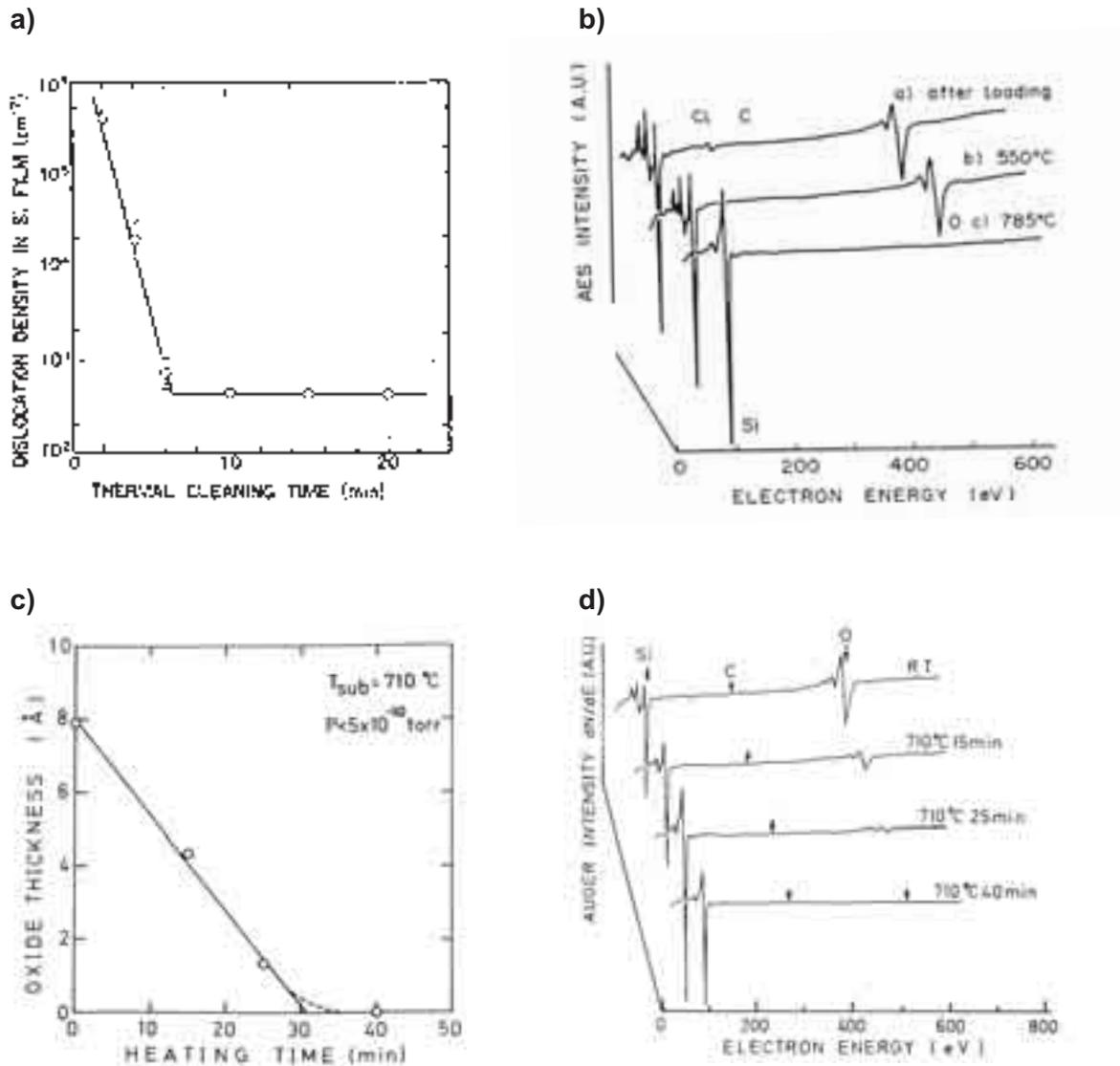


Abbildung 2.18: Shiraki-Reinigung und anschließende thermische Desorption in Abhängigkeit von der thermischen Desorptionszeit bei 785 °C [173]:

- Versetzungsdichte von Si-MBE-Schichten auf Si(100),
- Auger-Elektronen-Spektren von Cl, O und C-Verunreinigungen, bei 710 °C [172]:
- lineare Abnahme der Oxiddicke,
- Auger-Elektronen-Spektren von O und C-Verunreinigungen.

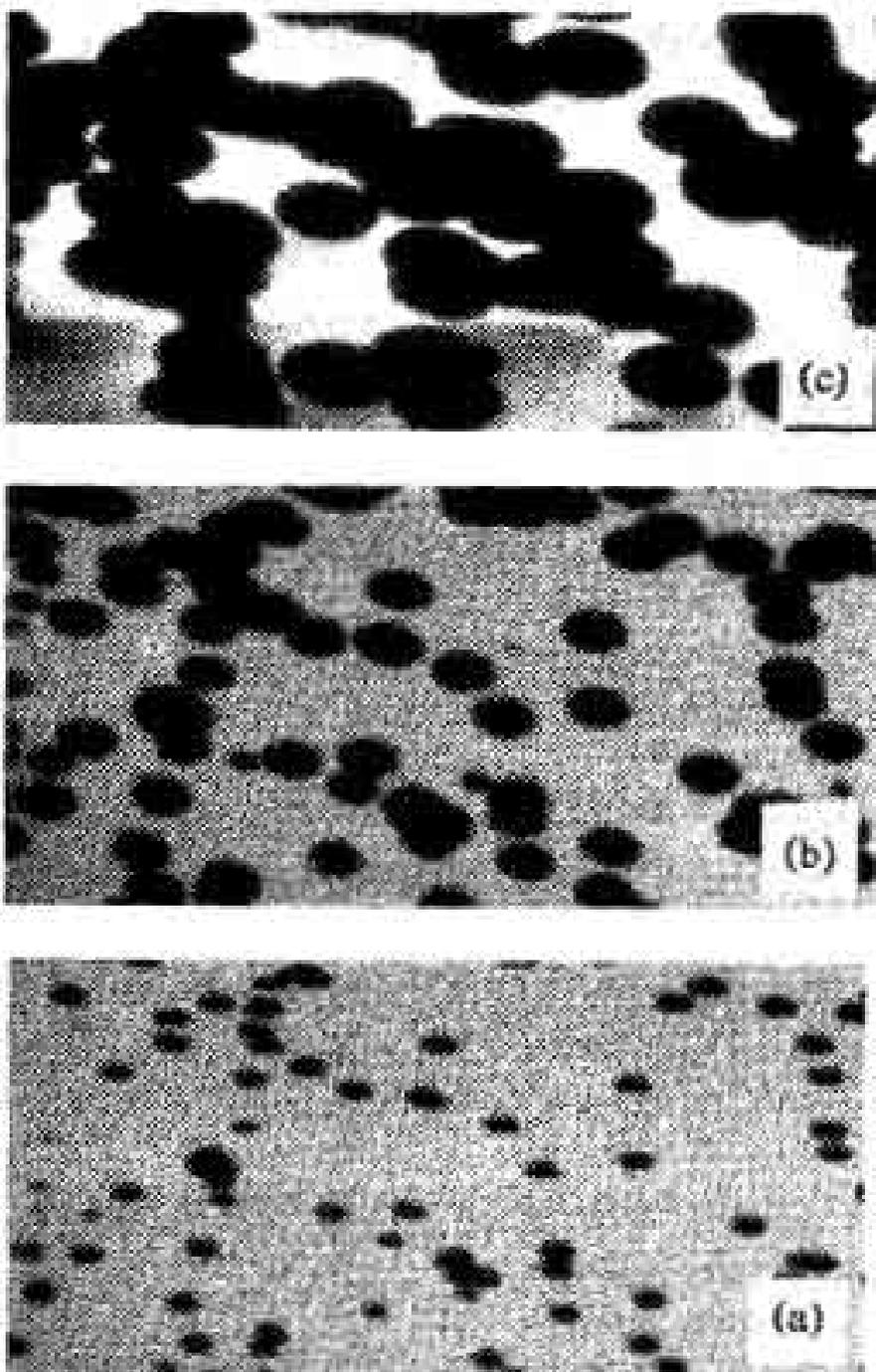


Abbildung 2.19: SEM-Bilder eines 200 Å dicken Oxids auf Si(100) während thermischer Desorption im UHV zeigen Löcherformation (engl.: void formation), wobei die dunklen Flecken freiliegende Siliziumoberflächen, d. h. Löcher im Oxid

a) nach 5 min tD@1050 °C

b) nach weiteren 3 min tD@1100 °C

c) nach weiteren 7 min tD@1100 °C

darstellen, jeweils gemessen innerhalb der gleichen Fläche [156, 175].

Si-/Ge-unterstützte thermische Desorption

Die Desorptionsreaktion von Oxid in flüchtige Gasspezies kann durch Anbieten eines geringen Flusses von Si- oder Ge-Atomen unterstützt werden. Dabei können die Atome entweder direkt als Atome mittels eines Molekularstrahls (bei MBE) oder als Hydridgasmoleküle mittels Gasinjektion (bei CVD) bereitgestellt werden.

Die Verwendung von Gas- oder Feststoffquellen haben sich wechselseitig bei der technologischen Weiterentwicklung von Wachstums- und Reinigungsprozessen beeinflusst.

SiO-Bildung: Der erste Nachweis der Oxidreduktion auf einem Silizium-Substrat (bei 830 °C) wurde mittels eines SiH₄-Molekularstrahls von *Joyce und Bradley* [183, 184] gefunden, womit das verzögerte epitaktische Wachstum bei der Präsenz einer Oxidschicht erklärt werden konnte. Die Verwendung von Silan bei der Si-GSMBE³⁵ wurde erstmals von *Hirayama et al.* [185] versucht, und die thermische Desorption von 10 min bei 840 °C im Vakuum konnte durch eine SiH₄-unterstützte thermische Desorption von 2 min bei 815 °C und einem Silan-Partialdruck von $p_{\text{SiH}_4} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar für die Herstellung kristalliner Schichten ersetzt werden.

Wright und Kroemer [186] haben mit der sog. „Galliation“ (**Ga₂O-Bildung**) mittels eines Atomstrahls aus Gallium-Atomen (Ga) bei einem Fluss von $0,1 \frac{\text{ML}}{\text{s}}$ ein (2 - 3) nm dickes chemisches Oxid bei einer Temperatur von 800 °C entfernt.

Auch ohne vorherige thermische Desorption des natürlichen Oxids konnten mit Si-MBE bei einer Wachstumsrate von $1,7 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ qualitativ hochwertige Schichten gewachsen werden [187]. *Tabe et al.* [188] haben das Ätzen von dicken (> 2,5 nm) und dünnen (≤ 2,5 nm) Oxiden in Abhängigkeit vom Fluss des Si-Molekularstrahls im Bereich von (10^{14} - 10^{16}) $\frac{\text{Si-Atome}}{\text{cm}^2\text{s}}$ und der „Wachstumstemperatur“ im Bereich $700 \text{ °C} \leq T \leq 1050 \text{ °C}$ eingehend untersucht. Im Zwei-Stufen-Modell von *Hardeman et al.* [189] werden dabei in einem ersten Schritt mit dem reaktiven Si-Strahl inhomogen Löcher bis auf die Si-Oberfläche in das Oxid geätzt und erst im zweiten Schritt werden die verbleibenden Oxidinseln an den Kanten durch eine Reaktion mit dem Silizium des Si-Substrat weiter reduziert. Das Oxid wird erst überhalb einer kritischen Temperatur, die mit zunehmendem Angebot von Silizium zunimmt, geätzt [188]. Für zu große Flüsse oder zu niedrige Temperaturen wird das Oxid polykristallin überwachsen.

Die Dichte, der aus den überwachsenen Oxidinseln resultierenden Ätzgruben nach Defektätzen (welche der Sauerstoff-Konzentration proportional ist), nimmt dabei mit steigender Si-Flussdichte bzw. mit abnehmender Desorptionstemperatur zu [190].

Bei einem Si-Fluss von $10^{14} \frac{\text{Si-Atome}}{\text{cm}^2\text{s}}$ ist 850 °C als Desorptionstemperatur zum Ätzen des Oxids ausreichend. Das Ätzen mit einem Si-Molekularstrahl wurde von *Hansen et al.* [191] bezgl. der Oberflächenmorphologie optimiert ($0,35 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ für ca. 25 s bei 860 °C), wobei zur Unterdrückung von Oberflächenaufrauung der Si-Fluss unmittelbar nach erfolgter Desorption des Oxids ausgeschaltet werden sollte. Auch *Wilk et al.* [192] haben für Si-MBE-Wachstumsraten von $(1,0 - 1,5) \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ bei Si-unterstützter thermischer Desorption bei 780 °C mit STM und AFM atomar glatte Si-Oberflächen mit einer RMS-Rauhigkeit von 0,5 Å und monoatomaren Stufenhöhen von 1,4 Å verifiziert.

Auch ein geringer Fluss (1 sccm) Disilan eignet sich zur Reduktion von Sauerstoff, der nach Spülen in DI-Wasser nach einem HF-Dip nachzuweisen ist, vor RT-CVD bei 800 °C [193]. Mit SiH₂Cl₂ als Standard-Prekursor für die selektive Epitaxie können in einer 3 %-Mischung

³⁵ Gas Source-MBE

im Trägergas Wasserstoff die Sauerstoffreste (nach einem HF-Dip inkl. Spülen) bei 750 °C weitgehend entfernt werden [31].

GeO-Bildung: Der oxidreduzierende Effekt von German (GeH₄) wurde erstmals von *Suzuki und Itoh* [194, 195] durch Zugabe von German beim Wachstum einer SiGe-Pufferschicht mit PE-CVD bei 750 °C zur Verbesserung der kristallinen und elektrischen Eigenschaften von Si-Schichten ausgenutzt. *Morar et al.* [196] haben mit Germanium aus einer Feststoffzelle die oxidreduzierende Eigenschaft von Ge (bei der LT-CVD mit German als Prekursor) bei der Präsenz von Feuchte in einem CVD-Reaktor bei einer noch niedrigeren Temperatur von 625 °C simuliert und mit Synchrotronstrahlung nachgewiesen. Bei *Lippert* [120] findet sich ebenfalls der Hinweis, dass ein geringer Ge-Fluss bei 620 °C zur Entfernung von Sauerstoff auf dem Silizium-Substrat vor der SiGe-MBE geeignet ist. Bei einem genügend kleinen Fluss Ge-Atomen (entspricht einer Wachstumsrate von $0,1 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$) kann sogar ab einer Temperatur von 400 °C Ge selektiv zu Oxid in einem Oxidfenster auf Silizium abgeschieden werden [197].

gas-unterstützte Oxidreduktion	als separate LT-Vorreinigung	nach einer HT-Reinigung	bei Beginn des LT-Wachstumsprozesses (Si/Ge/SiGe)
SiH ₂ Cl ₂ /H ₂	[31, 198]	[31, 199]	[31, 32]
SiH ₄	[185]		[185]
Si ₂ H ₆	[105, 193, 200–202]		[105, 201, 202]
Si ₃ H ₈ /H ₂	[203]		
GeH ₄		[76]	[194, 195, 204]
GeH ₄ /H ₂	[205–207]		
PH ₃	[105, 201, 202]		[105, 201, 202]

Tabelle 2.3: Literaturübersicht von Prozessen mit Hydriden zur gas-unterstützten Oxidreduktion, wobei der oxidreduzierende Effekt als separater Reinigungsprozess, als unterstützende Reinigung nach einer HT-Reinigung oder beim (verzögerten) Anfangsstadium des einkristallinen Wachstums ausgenutzt werden kann.

Der oxidreduzierende Effekt von Hydriden kann als separater Reinigungsprozess, als unterstützende Reinigung nach einer Hochtemperaturreinigung oder beim (verzögerten) Anfangsstadium des einkristallinen Wachstums ausgenutzt werden und wurde bereits vielfach festgestellt, ausgenutzt und auf die jeweiligen Bedingungen der CVD-Verfahren und -Reaktoren angepasst (siehe Tabelle 2.3). Dies eröffnet die Möglichkeit einer LT-Reinigung vor der LT-Epitaxie. Allerdings kann dies auch zur Vermeidung von Reoxidation bei Abkühlprozessen bei der Herstellung von SiGe-Schichten, die bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen gewachsen werden müssen, dienen.

Die vollständige Hydridegas-unterstützte thermische Desorption von Oxid ist das Ziel, wobei im allgemeinen die beiden konkurrierenden Prozesse der Oxidreduktion und der u. U. gleichzeitig einsetzenden Epitaxie mittels des Si/Ge-Prekursors zu berücksichtigen sind. Die Prekursor-gasflüsse bzw. das Mischungsverhältnis von Prekursor zum Trägergas muss deshalb soweit wie möglich verringert werden. Während bei der SiGe-Epitaxie automatisch von der unterstützenden Oxidreduktion Gebrauch gemacht wird, ist die Durchführbarkeit der vielversprechendsten in-situ-Reinigung - die sog. German-Reinigung - für die LT-Si-Epitaxie nach *Wang et al.* [207] in Frage gestellt.

Thermische Desorption unter Wasserstoffatmosphäre: H₂-bake

Neben Inertgasatmosphäre (Stickstoff, Argon oder Helium) oder UHV-Bedingungen findet thermische Desorption oft auch unter Wasserstoffatmosphäre statt. Die thermische Desorption in H₂-Atmosphäre wird deshalb auch „H₂-bake“ genannt.

Dabei ist grundsätzlich zwischen der Reinigung von dicken und dünnen Oxiden zu unterscheiden. Für sehr dicke Oxide mit geringer Defektdichte ist daher die „Disproportionierungsreaktion“ 2.30 gegenüber der in der Literatur [17, 208–213] zitierten H₂-Ätzreaktion 2.35, die primär auf der thermischen „Dissoziation“ von molekularem Wasserstoff in atomarem Wasserstoff (H-Radikale) zurückzuführen ist, von untergeordneter Rolle.

In Abbildung 2.20 ist die Oxidätzrate in H₂ in einem Arrhenius-Diagramm in Abhängigkeit von der inversen Temperatur aufgetragen [17]. Für 1050 °C ergibt sich eine Oxidätzrate von ca. $1 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$, welche für das Entfernen von typischen nasschemischen Oxiden im Dickenbereich von (6 - 30) Å aufgrund der viel zu langen Ätzzeit im Bereich von mehreren 10 Minuten unpraktisch ist.



Deshalb wird technologisch meist der „H₂-bake“ (bei niedrigeren Temperaturen) mit einem vorhergehenden HF-Ätzschritt („HF-Dip“ mit Trocknung oder „HF-last“) kombiniert. Durch das nasschemische Ätzen wird das dicke Oxid auf makroskopischer Größenordnung entfernt, um anschließend bei sehr viel niedrigeren Temperaturen und Prozesszeiten durch den LT- „H₂-bake“ auch auf mikroskopischer Ebene die restliche Sauerstoff-Monolagenbedeckung auf der Si-Oberfläche entfernen zu können. Abbildung 2.21 zeigt einen Vergleich von LT- und HT- „H₂-bake“-Prozessparametern (Zeit und Temperatur). Wang *et al.* [214, 215] bestätigen das vollständige Entfernen von Sauerstoff mit einem H₂-bake durch Tempern von 25 s@950 °C oder 120 s@850 °C. Das Produkt aus Zeit und Diffusionskonstante für Bor, das dem Quadrat der Diffusionslänge entspricht, lässt sich dabei um bis zu drei Größenordnungen reduzieren [17]. Abhängig vom erlaubten thermischen Budget bei der Vorreinigung vor der Epitaxie haben sich daher ein- oder zweistufige H₂-bakes in kommerziellen Epitaxie-Mehrkamersystemen etabliert [30]. Reinigungstemperaturen unter 800 °C können erreicht werden für 2-minütige H₂-bakes [30, 216].

Oberflächenaufrauung in Form von sog. „Haze“ wird im Temperaturbereich von ca. (900 - 1000) °C beobachtet und durch die sehr viel höhere Ätzrate von Si im Vergleich zu SiO₂ mit abnehmender Temperatur (siehe Abbildung 2.22) begründet [211]. Nach Oda *et al.* [209] und Habuka *et al.* [212, 217] nimmt die Oberflächenrauigkeit mit zunehmendem H₂-Partialdruck ab, da der Abtransport der H₂-Ätzprodukte [217] von der Siliziumoberfläche erschwert wird.

Atomar glatte Si(100)-Oberflächen werden insbesondere bei Offcut-Substraten durch die thermisch aktivierte Si-Diffusion begünstigt [210, 214, 215]. Selbst das Ausheilen von aufgerauhten Trench-Strukturen durch einen H₂-bake wird technologisch angewandt [218], wobei hier primär die Si-Diffusion durch die gleichzeitige Reduktion von Oxid nach Gleichung 2.35 oder 2.30 entscheidend ist.

Liegen im Falle von vorstrukturierten oxidierten Si-Substraten sowohl Bereiche mit **dickem** und **dünnem** Oxid gleichzeitig vor, dann kann es nach Liu *et al.* [93] allerdings zu einem lateralen Unterätzen entlang der SiO₂/Si-Grenzfläche kommen. Dies wird in einem Vergleichsexperiment mit einem „N₂-bake“ nur beim „H₂-bake“ beobachtet. Die sehr geringe H₂-Ätzrate beim Ätzen von ganzflächigem Oxid kann dies allerdings nicht erklären. Im Modell von Liu

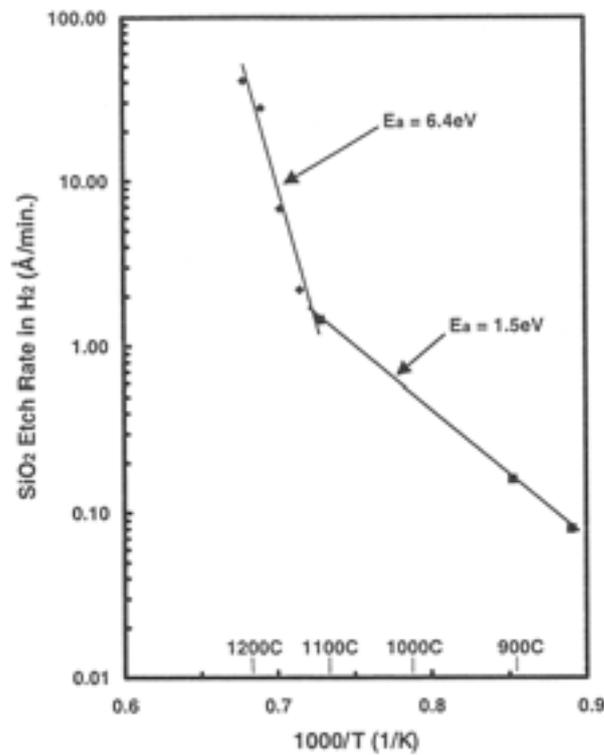


Abbildung 2.20: Reduktion von dickem Oxid in H_2 -Atmosphäre: Oxidätzrate in Abhängigkeit von der Temperatur [17].

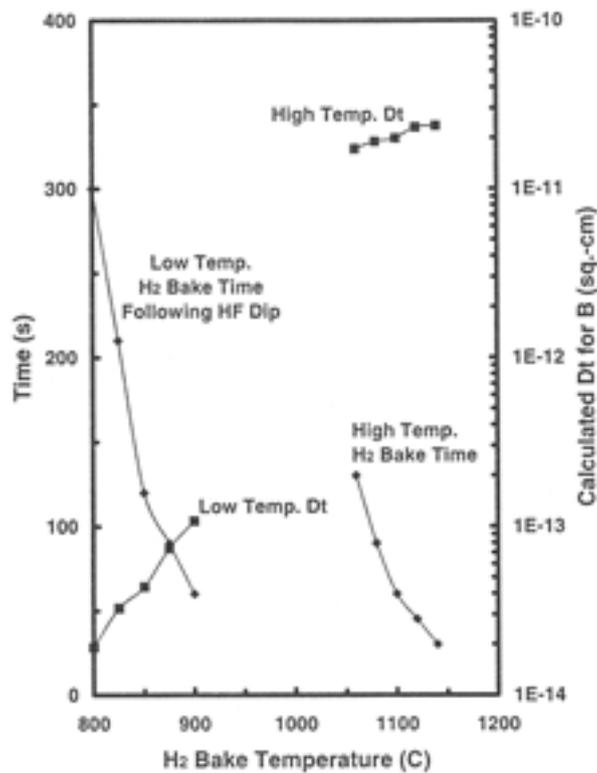


Abbildung 2.21: Reduktion von dünnem Oxid in H_2 -Atmosphäre (H_2 -bake): Vergleich von (H_2 -bake)-Prozessparametern (Zeit und Temperatur), sowie dem Produkt aus Zeit und Diffusionskonstante für Bor (\propto Quadrat der Diffusionslänge) für **High Temperature** H_2 -bake **ohne** vorhergehendem HF-Dip und **Temperature** H_2 -bake **mit** vorhergehendem HF-Dip [17].

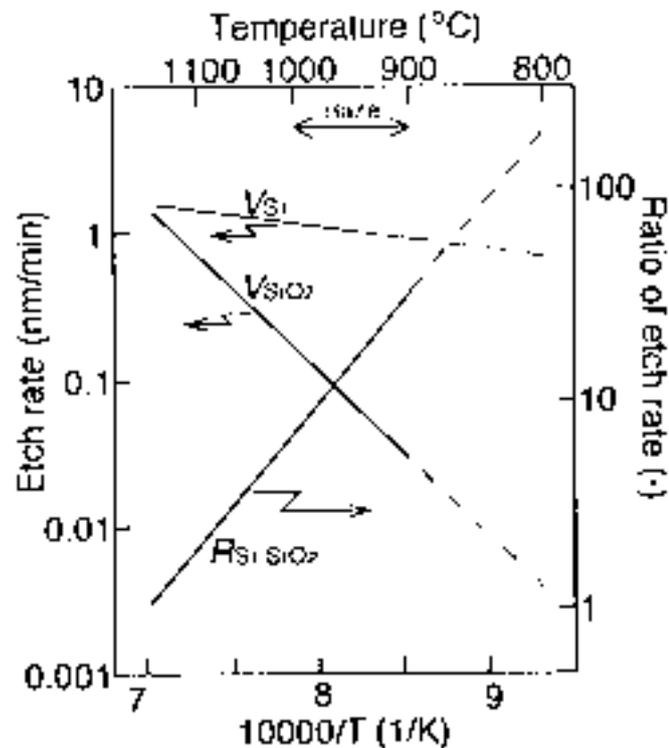


Abbildung 2.22: Vergleich von Si- und SiO₂-Ätzzraten in H₂-Atmosphäre: Die zunehmende Ätzselektivität zwischen Si- und SiO₂ mit abnehmender Temperatur im Temperaturbereich (900 - 1000) °C ist verantwortlich für Oberflächenaufrauung („Haze“) [211].

et a. [93] dienen deshalb offene Si-Gebiete als Oberflächendissoziationszentren für den molekularen Wasserstoff, der dann an die SiO₂/Si-Stufenkante diffundiert, um dort mit dem Oxid nach Gleichung 2.36 zu H₂O abzureagieren. Die vergleichsweise geringe vertikale Unterätzrate resultiert dann aus der passiven Oxidation mit H₂O analog zur Gleichung 2.28, die in Kombination mit der thermischem Desorption nach Gleichung 2.30 für einen vertikalen Si-Abtrag sorgt [93, 219].



Sputter-Techniken

Mit Hilfe von hochenergetischen Ionen kann durch den physikalischen Abtrag von Oberflächenverunreinigungen oder von Oxid die Siliziumoberfläche gereinigt werden, wobei die Sputtereffizienz durch Temperaturerhöhung verbessert wird [94, 220, 221], allerdings verbunden mit dem Nachteil einer Oberflächenaufrauung. Die Sputter-Wirkung wird durch die kinetische Energie der Ionen erzielt.

Atomar glatte Si-Oberflächen können durch niederenergetisches Sputtern bei Raumtemperatur [222] und anschließendem Tempern bei ca. 700 °C hergestellt werden. Ein neuer Ansatz besteht in der Verwendung von ultralangsamem Ar-Ionen, die mehrfach ionisiert sind, also im Vergleich zu ihrer kinetischen eine sehr viel größere potentielle Energie bzgl. Elektroneneinfang haben [223]. Damit lassen sich „Si – O“-Bindungen aufbrechen und das natürliche Oxid ätzen.

2.2 Epitaxie

Das Wort Epitaxie leitet sich aus den beiden griechischen Wörtern $\epsilon\pi\iota$ für „auf“ und $\tau\acute{\alpha}\xi\iota\varsigma$ für „Ordnung“ ab [224–226] und bedeutet übersetzt das „Ordnen von Atomen auf einem Substrat“. Falls das Substrat selbst kristallin ist, kann die epitaktische Schicht kristallin weiterwachsen. Im allgemeinen Sprachgebrauch meint man deshalb mit Epitaxie v. a. das Aufwachsen einkristalliner Schichten auf einem einkristallinen Substrat. Bei der sog. Homoepitaxie sind Substrat- und Schichtmaterial identisch, während bei der sog. Heteroepitaxie Substrat- und Schichtmaterial unterschiedlich sind. Ein Beispiel dafür ist die Abscheidung der Legierung SiGe auf einem Si-Substrat.

2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Epitaxie

Epitaxie und Nukleationsverhalten von Adatomen

Mikroskopisch läßt sich Epitaxie durch verschiedene Fundamentalprozesse (siehe Abbildung 2.23) verstehen. Im einfachsten Fall treffen einzelne Atome eines Molekularstrahls auf das Substrat und die Atome adsorbieren (Abb. 2.23 (a)) auf einer Terrasse der mikroskopisch betrachteten Substratoberfläche.

Falls die Energie (kinetisch oder thermisch) ausreicht können die Atome auf der Terrasse diffundieren (Abb. 2.23 (b)), um anschließend bei einem Aufeinandertreffen Cluster oder Inseln zu bilden (Abb. 2.23 (c)).

Das Nukleationsverhalten bei CVD unterscheidet sich an dieser Stelle vom Nukleationsverhalten bei MBE, da die Präsenz der H-Oberflächenpassivierung die effektive Si-Adatomdiffusion beeinflusst [227].

Die weitere Nukleation hängt entscheidend von der Übersättigung an nachgelieferten Atomen auf die Oberfläche des Substrats ab. Ein zunächst entstandener Nukleus kann entweder zu einer stabilen 2-dimensionalen Insel durch Anlagerung von weiteren Atomen (Abb. 2.23 (d)) weiterwachsen oder durch Abspaltung von bereits angelagerten Atomen (Abb. 2.23 (e)) wieder teilweise zerfallen.

Der Nukleus, für den die Wachstums- und Zerfallswahrscheinlichkeiten gleich sind wird als „kritischer Nukleus“ bezeichnet und resultiert aus dem dynamischen Gleichgewicht zwischen Wachstum und Zerfall (siehe Abbildung 2.24). Körner oder Nuklide, die größer als der kritische Nukleus sind entsprechen stabilen 2d-Inseln und werden „überkritische“ Nuklide genannt. Nuklide, die kleiner als der kritische Nukleus sind bezeichnet man als „unterkritische Nuklide“. Diese Inseln können selbst wieder Atome auf ihrer Fläche anlagern (Abb. 2.23 (f)).

Falls die Substrattemperatur hoch genug oder die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess sehr klein ist, dann können die auftreffenden Atome direkt bis zu den Terrassenkanten diffundieren und sich dort anlagern (Abb. 2.23 (g)). Als Abschätzung dient bei Si-Homoepitaxie die halbe Schmelztemperatur $T_m = \text{ca. } 1412^\circ\text{C}$ von Silizium [228–230].

Bei noch höheren Temperaturen wird die Desorption (Abb. 2.23 (h)) von zunächst adsorbierten Atomen wahrscheinlicher, was mit einem kleineren Haftkoeffizienten (engl.: sticking coefficient) - siehe Definition 2.37 - beschrieben werden kann. Im Gegensatz dazu ist für typische Wachstumstemperaturen $T_S = (500 - 800)^\circ\text{C}$ das Abdampfen von Si vernachlässigbar und der Haftkoeffizient von Silizium auf Silizium wird als $s_{Si} \equiv 1$ angenommen [231]. Der Haftkoeffizient s ist definiert als der Quotient der Anzahl adsorbierter bzw. anhaftender Atome (oder Moleküle) an der Substratoberfläche N_{ads} zur Anzahl der insgesamt auf die Oberfläche treffen-

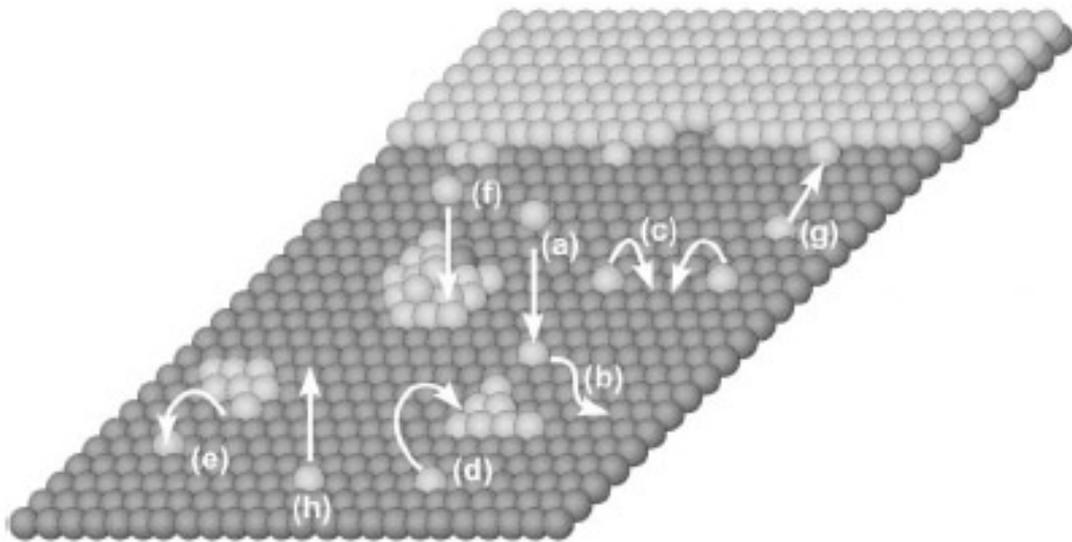


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung [225] der verschiedenen fundamentalen Prozesse beim epitaktischen Wachstum:

- (a) Adsorption an der Terrasse
- (b) Diffusion auf der Terrasse
- (c) Inselnukleation (2d)
- (d) Anlagerung eines Atoms an eine Insel (2d)
- (e) Abspaltung eines Atoms von einer Insel (2d)
- (f) Adsorption auf einer Insel (2d bzw. 3d)
- (g) Anlagerung an einer Terrassenkante
- (h) Desorption von der Terrasse

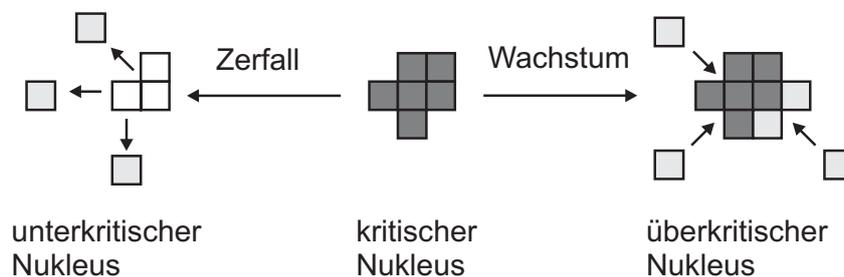


Abbildung 2.24: Der Nukleus, für den die Wachstums- und Zerfallswahrscheinlichkeiten gleich sind wird als „kritischer Nukleus“ bezeichnet. Das Nukleationsverhalten von Adatomen wird durch das Konzept des kritischen Nukleus beschrieben. Die kritische Korngröße hängt von der Übersättigung an angebotenen Einbauatomen ab.

den Atome (oder Moleküle) N_{tot} [232]. Auftreffende Atome werden aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt chemisorbiert, während Gasmoleküle zunächst physisorbiert werden, um schließlich durch oberflächenchemische Reaktionen vollständig gebunden zu werden (siehe Abschnitt 2.2.3).

$$s = \frac{N_{ads}}{N_{tot}} \quad (2.37)$$

Das thermodynamische Modell für die Nukleation (isothermer und isobarer Übergang von der Gasphase in die Festphase) wird durch die Minimierung der freien Enthalpie (Gibbs-Potential G) [233] bestimmt. Für ein Gasphase/Festkörper-System mit der Gleichgewichts- bzw. Wachstumstemperatur T lassen sich nach *Holleman* [234] wichtige Nukleationsparameter des Systems gemäss der Gleichungen 2.39 bis 2.42 angeben, wobei für sphärische Nuklide näherungsweise Gleichung 2.38 gilt.

$$\Delta G = -\left(k_B T \cdot \ln \frac{p_{ss}}{p_s} \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{V_s}\right) + \gamma_s \cdot 4 \pi r^2 \quad (2.38)$$

Die kritische Korngröße r_{krit} berechnet sich nach Gleichung 2.39 aus der Oberflächenenergie (pro Einheitsfläche) γ_s , der Volumendichte V_s des Filmmaterials, dem übersättigten Dampfdruck p_{ss} des (gasförmigen) Prekursors, sowie dem Sättigungsdampfdruck im (Gasphase/Festkörper-) Gleichgewicht p_s mit der Nukleationsbedingung $\frac{\partial(\Delta G_{krit})}{\partial r} = 0$.

$$r_{krit} = \frac{2\gamma_s}{V_s \cdot k_B T \cdot \ln \frac{p_{ss}}{p_s}} \quad (2.39)$$

Die sog. „Nukleationsbarriere“ $\Delta G_{krit} = \Delta G(r_{krit})$ ist gegeben durch:

$$\Delta G_{krit} = \frac{4}{3} \pi r_{krit}^2 \cdot \gamma_s = \frac{\frac{16}{3} \pi \gamma_s^3}{(V_s \cdot k_B T \cdot \ln \frac{p_{ss}}{p_s})^2} \quad (2.40)$$

Die Flächendichte der „kritischen Nuklide“ n_{krit} zu Beginn der Nukleation ($n_1 \gg n_{krit}$) ist durch Gleichung 2.41 gegeben, wobei n_0 die Flächendichte der Nukleationsplätze (Dichte freier Bindungen an der Oberfläche) und n_1 die Flächendichte der mobilen Adatome bezeichnet. Der Exponent i entspricht der Anzahl an Atomen des kritischen Nukleus.

$$\frac{n_{krit}}{n_0} = \left(\frac{n_1}{n_0}\right)^i \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{krit}}{k_B T}\right) \quad (2.41)$$

Die Nukleationsrate von stabilen („überkritischen“) Nukliden r_s ist dem Produkt der Flächendichte der „kritischen Nuklide“ n_{krit} und dem Verhältnis von Adatomen zu freien Bindungsplätzen proportional. Die Proportionalitätskonstante ist durch eine Reaktionsrate k_s , die mit der Oberflächenmobilität zusammenhängt, gegeben:

$$\frac{r_s}{n_0} = k_s \cdot \frac{n_1}{n_0} \cdot \frac{n_{krit}}{n_0} = k_s \cdot \left(\frac{n_1}{n_0}\right)^{i+1} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{krit}}{k_B T}\right) \quad (2.42)$$

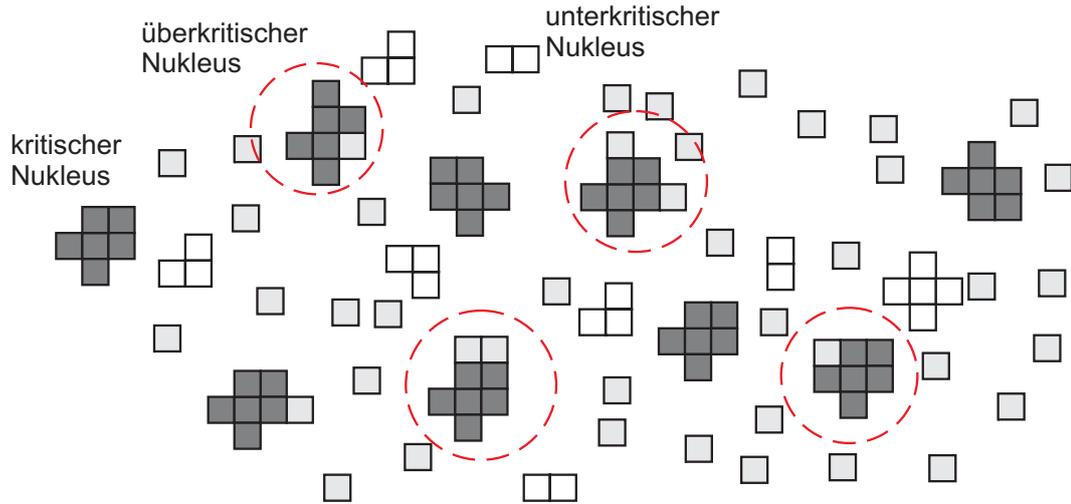


Abbildung 2.25: Nukleationsmodell: Durch Anlagerung (Wachstum) von weiteren Adatomen (grau) an kritische Nuklide (dunkelgrau) entstehen stabile (überkritische) Nuklide (durch Kreis markiert). Die Nukleationsrate von stabilen („überkritischen“) Nukliden ist proportional zur Dichte der kritischen Körner und der Adatomdichte an Prekursormolekülen. Die Nuklide von unterkritischer Größe (weiss) tragen nicht zur Bildung von stabilen Nukliden bei.

Nach *Walton* [235] läßt sich allerdings der thermodynamische Ansatz für eine vom Gleichgewicht ($\frac{p_{ss}}{p_s} \approx 1$) abweichende Übersättigung ($\frac{p_{ss}}{p_s}$) nicht mehr aufrechterhalten, sobald nach Gleichung 2.39 der kritische Nukleus Dimensionen von atomarer Größenordnung erreicht. Die Nukleationsbarriere ΔG_{krit} (nach Gleichung 2.40) und der kritische Radius r_{krit} nimmt dabei mit zunehmender Übersättigung ab. Ein kritischer Nukleus mit dem berechneten Radius $r_{krit} = 4,6 \text{ nm}$ für $\gamma_{Si} = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, $V_{Si} = \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$, $T = 900 \text{ K}$ und $\frac{p_{ss}}{p_s} = 2$ entspricht dann etwa 17 Si-Atomen im Durchmesser. Ebenso werden für Nuklide mit weniger als (6 - 9) Atomen [234] die Volumeneigenschaften nicht mehr erfüllt sein, weshalb man die Nukleation mit der atomaren Nukleationstheorie von *Walton* [235] beschreiben muss.

Das Erreichen der Sättigungsadatombdichte n_1 vor der eigentlichen Nukleation wird durch Gleichung 2.43 beschrieben, wobei τ die jeweilige Zeitkonstante für einen bestimmten Reaktionspfad (siehe Abbildung 2.23) der Adatome bezeichnet und j der eintreffende Molekularstrahlfluss ist. τ_d ist die mittlere Verweilzeit der Adatome vor einer möglichen Desorption von der Oberfläche. τ_r charakterisiert die mittlere Reaktionsdauer bis zum Abtransport durch chemische (Ätz-)Reaktionen, τ_{nuc} ist die mittlere Zeit für den durch Diffusion bestimmten Einbau in stabile Nuklide und τ_s ergibt sich schließlich als effektive Zeitkonstante für das Erreichen der Sättigungsadatombdichte. Der schnellste Prozess bestimmt dabei zu jedem Zeitpunkt die effektive Zeitkonstante τ_s (siehe auch [236, 237]).

$$0 = \frac{dn_1}{dt} = j - \left(\frac{n_1}{\tau_d} + \frac{n_1}{\tau_r} + \frac{n_1}{\tau_{nuc}} \right) \equiv j - \frac{n_1}{\tau_s} \quad (2.43)$$

Die der Gleichung 2.41 entsprechende Gleichung 2.44 für die atomistische Nukleationstheorie betrachtet den Unterschied an potentieller Energie E_i (Bindungsenergie < 0) bei Nukleation von i Atomen zu einem Cluster von i Atomen der Flächendichte n_i . C_i ist ein statistischer Wichtungsfaktor.

$$\frac{n_i}{n_0} = C_i \left(\frac{n_1}{n_0} \right)^i \cdot \exp \left(\frac{E_i}{k_B T} \right) \quad (2.44)$$

Somit ergibt sich nach *Venables* [238] mit der Theorie von *Walton* [235] folgender Zusammenhang für die Sättigungsdichte stabiler Nuklide n_s bei unvollständiger Kondensation (d. h. es gibt Reaktionen, die das Erreichen der maximal möglichen Flächendichte n_0 von Adatomen unterbinden) gemäß Gleichung 2.45, welche eine Obergrenze für den Nachweis einer signifikanten Anzahl an stabilen Clustern liefert [234, 237].

$$\frac{n_s}{n_0} = \left(\frac{n_1}{n_0} \right)^{\frac{i+1}{2}} \cdot \exp \left(\frac{E_i + E_m - E_d}{2k_B T} \right) \quad (2.45)$$

E_m bzw. E_d bezeichnen dabei die entsprechenden Aktivierungsenergien für die Diffusion von mobilen Clustern bzw. mobilen Adatomen.

Wachstumsmodi bei Epitaxie

Abhängig von der Wachstumstemperatur bzw. der Beschaffenheit des Substrats („off-cut“ und somit das Vorhandensein von entsprechenden Terrassen und Kanten) bestimmt die Diffusion der Adatome das Nukleationsverhalten.

Falls die Diffusionslänge der Adatome klein gegenüber der Terrassenlänge ist können die Stufenkanten vernachlässigt werden und die Schicht wächst Lage für Lage (engl.: layer-by-layer growth) durch 2-dimensionale Inselbildung auf. Dieser Wachstumsmodus wird auch *Frank-van der Merwe* (FvM) genannt. Existierende Stufenkanten werden wichtig, falls im Gegensatz dazu die Terrassenlänge klein gegenüber der Diffusionslänge ist. Man spricht dann von sog. Stufenwachstum (engl.: *Step-Flow growth* (SF)).

In Abbildung 2.26 ist eine Übersicht der relevanten Wachstumsmodi gegeben [239]. Perfekte, d. h. glatte, Oberflächen mit monoatomaren Stufenkanten werden deshalb nur für die beiden bereits besprochenen Wachstumsmodi erwartet.

Beim *Stranski-Krastanov* (SK)-Wachstum bricht das Lagenwachstum nach einigen Atomlagen zusammen. Bei der SiGe-Epitaxie wird dies durch Gitterverspannungen, abhängig vom Ge-Gehalt, induziert, was zu Oberflächenrauhigkeit bzw. Stressrelaxation durch Ausbildung von Versetzungen führen kann.

Für den Fall, dass die angebotenen Atome die Substratoberfläche aufgrund der internen Bindungskräfte überhaupt nicht benetzen spricht man von *Volmer-Weber* (VW)-Wachstum. Dies trifft z. B. für die Abscheidung von reinem Germanium auf Si(100) zu, da die ganzflächige Ausbildung einer Grenzschicht aufgrund zu hoher Stressenergie nicht erfolgen kann.

Prinzipiell findet kristallines Wachstum immer unter Nichtgleichgewichtsbedingungen statt, da ein Schichtzuwachs nur durch eine Übersättigung an Wachstumsatomen oder -molekülen stattfinden kann.

Die klassischen Wachstumsmodi (Gleichgewichtswachstumsmodi) nach Abbildung 2.26 können durch Betrachtungen mittels der sog. freien Energie verstanden werden, da sie nahe dem idealisierten Gleichgewicht ablaufen [240]. Der allgemeine Ansatz für das Verständnis von Schichtwachstum ist durch (mikroskopische) kinetische Wachstumsmodelle (siehe Abbildungen 2.24 und 2.23) gegeben.

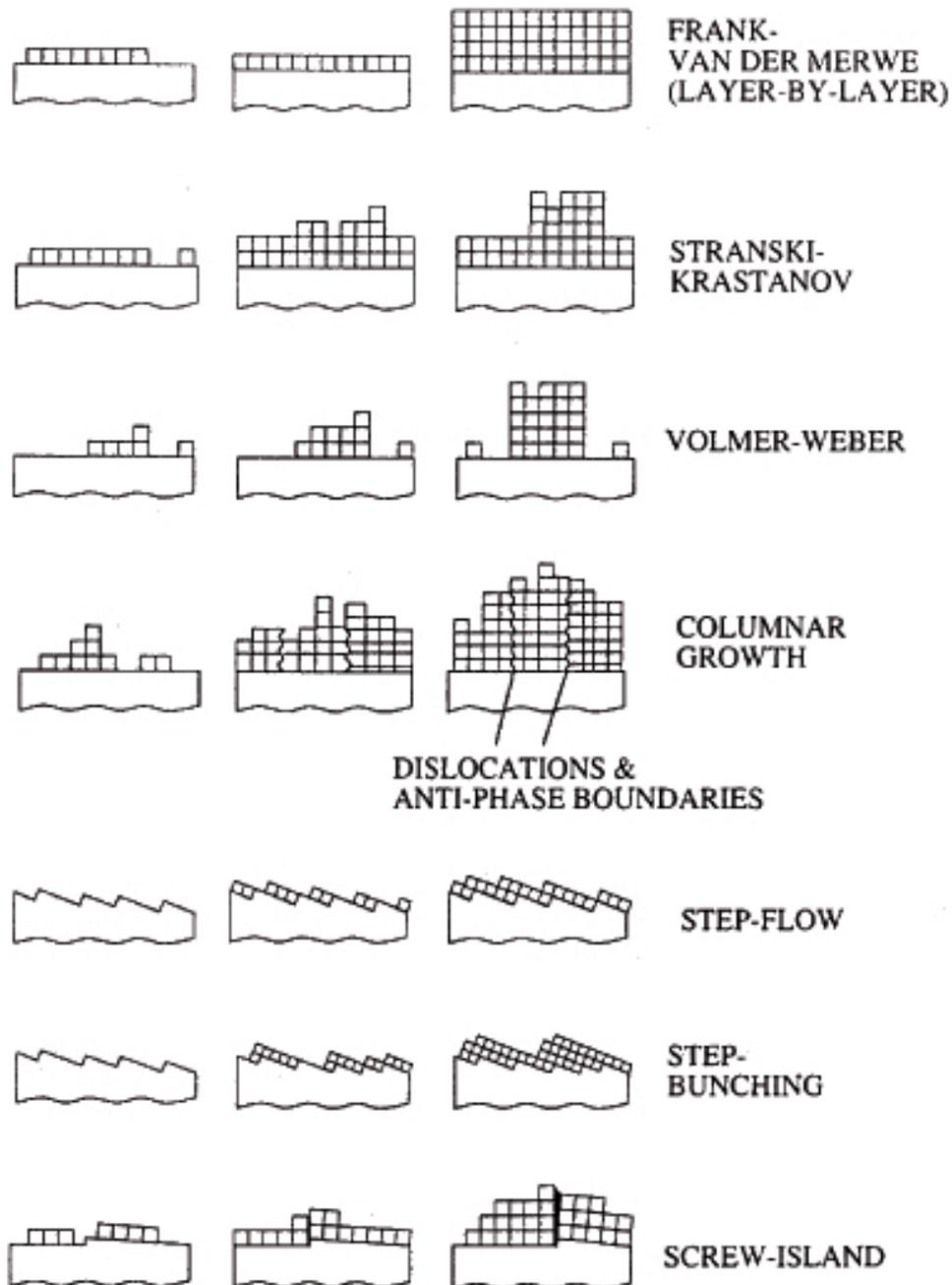


Abbildung 2.26: Typische Klassifizierung der Wachstumsmodi bei Epitaxie [239], wobei die ersten drei (*Frank-van der Merwe* (FvM), *Stranski-Krastanov* (SK) und *Volmer-Weber* (VW)) die klassischen Wachstumsmodi beschreiben. Die vier weiteren Wachstumsmodi (*Step-Flow* (SF), *Step-Bunching* (SB), *Screw-Island* (SI)) sind Spezialfälle die v. a. durch einen signifikanten „off-cut“ induziert werden. *Columnar Growth* (CG), d. h. Säulenwachstum, ist dagegen eine Folge der Modi VW, SK und SI.

Übersicht von Epitaxieverfahren

Ein grundsätzliches Unterscheidungsmerkmal von Epitaxieverfahren ist die Art der Materialquelle [8, 226, 241]. Entsprechend den Aggregatzuständen der Quellenmaterialien spricht man entweder von Feststoffquellenepitaxie (SS-MBE³⁶), Flüssigphasenepitaxie (LPE³⁷) oder von Gasphasenepitaxie (VPE³⁸).

Bei der Verwendung von Gasen als Materialquellen spielt dabei die Art des Gasflusses eine wesentliche Rolle, weshalb man entweder von CVD oder von Gasquellenmolekularstrahlepitaxie (GS-MBE) spricht. Eine äquivalente Bezeichnung zu GS-MBE ist CBE³⁹ und verdeutlicht den molekularen Materialtransport hin zum Substrat, wobei der Wachstumsmechanismus im Gegensatz zur diffusionskontrollierten SS-MBE wie allgemein bei den CVD-Methoden durch chemische Reaktionen dominiert wird [241].

Bei CVD-Prozessen bestimmt der viskose Gasfluss das thermodynamische Gleichgewicht und die damit verbundene Gasdiffusion. Bei MBE-Methoden herrscht dagegen molekularer Fluss vor, weshalb Substrat und Molekularstrahl fern vom thermodynamischen Gleichgewicht sind und der Wachstumsprozess durch Oberflächenkinetik (v. a. Diffusion) beherrscht wird. Während bei MBE atomare oder molekulare Strahlen durch Verdampfen fester Elementquellen bei hohen Temperaturen entstehen, hat man bei der GS-MBE das Quellenmaterial bei Raumtemperatur und Vakuumbedingungen als Gas vorliegen.

Abhängig vom Prozessdruck unterscheidet man verschiedene CVD-Verfahren, die auch in deren Bezeichnungen wie AP-CVD⁴⁰, RP-CVD⁴¹, LP-CVD⁴² und VLP-CVD⁴³ Ausdruck finden. Im Gegensatz dazu ist mit UHV-CVD, kein CVD-Prozess bei UHV-Bedingungen (Druck $\leq 10^{-7}$ mbar) [72] gemeint, sondern bezieht sich auf die ultrahochreinen Bedingungen bei UHV, die für die Niedertemperaturepitaxie notwendig sind.

Ein weiteres Merkmal bei der Namensgebung ist die Art, wie das Schichtwachstum bei homogenem Schichtwachstum initiiert bzw. bei Abscheidung graduierter Schichten oder Multischichtsystemen moduliert wird. Die einfachste Methode ist grundsätzlich die Zu- und Wegschaltung der Materialquellen, wie sie bei den meisten CVD- und MBE-Methoden angewandt wird. Da bei CVD-Prozessen die chemischen Reaktionen thermisch aktiviert sind, kann man durch schnelle Temperaturänderungen chemische Reaktionen auf dem Substrat kontrollieren und Reaktionspfade zu- und wegschalten. Dies wurde als Methode nach *Gronet et al.* [242–244] als LRP-CVD⁴⁴ eingeführt. Damit war es möglich, dünne und hochdotierte Schichten mittels eines CVD-Prozesses zu wachsen [243]. Außerdem konnten qualitativ hochwertige Si/SiGe-Schichtsysteme für Anwendungen beim Hetero-Bipolar-Transistor (HBT) durch schnelle Anpassung der notwendigen Wachstumstemperatur und Minimierung des thermischen Budgets gewachsen werden [244]. Industriell hat sich trotzdem die Wachstumskontrolle mittels Zu- und Wegschalten des Gasflusses bei gleichzeitiger Integration der sog. RT⁴⁵-Prozesse durchgesetzt. Diese Kombination findet in industriellen RT-CVD-Epitaxieanlagen häufige Anwendung. Ei-

³⁶ Solid Source MBE

³⁷ Liquid Phase Epitaxy

³⁸ Vapor Phase Epitaxy

³⁹ Chemical Beam Epitaxy

⁴⁰ Atmospheric Pressure-CVD

⁴¹ Reduced Pressure-CVD

⁴² Low Pressure-CVD

⁴³ Very Low Pressure-CVD

⁴⁴ Limited Reaction Processing-CVD

⁴⁵ Rapid Thermal

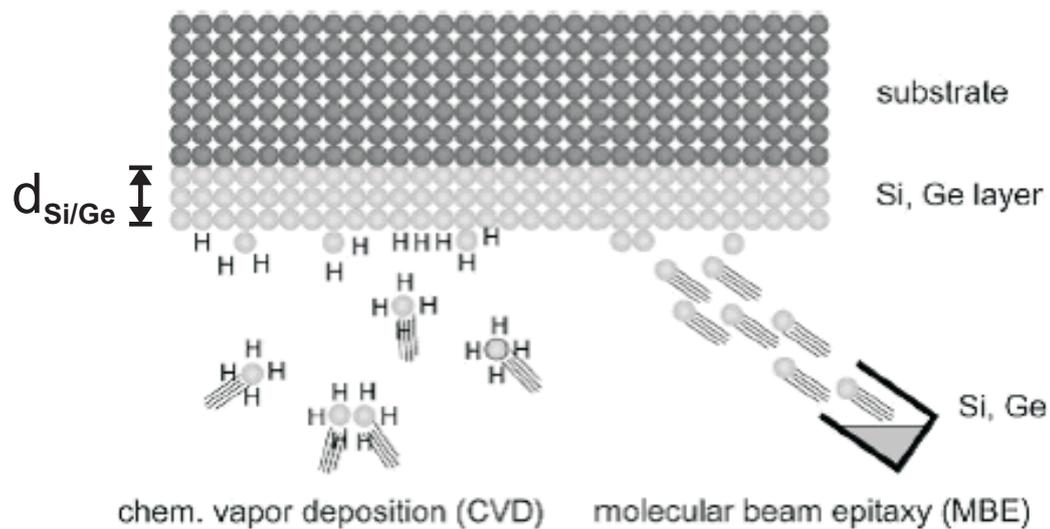


Abbildung 2.27: Grundprinzip der Epitaxieverfahren CVD und MBE [225]

ne Erniedrigung des thermischen Budgets kann neben RT-Prozessen v. a. durch LT-Prozesse selbst erreicht werden. Mittels Plasma kann die Gaskinetik bei der LT-Epitaxie unterstützt werden. Das Zünden eines Plasmas bei der sog. PE-CVD⁴⁶ bewirkt daher auch eine Initiierung des Wachstumsvorganges.

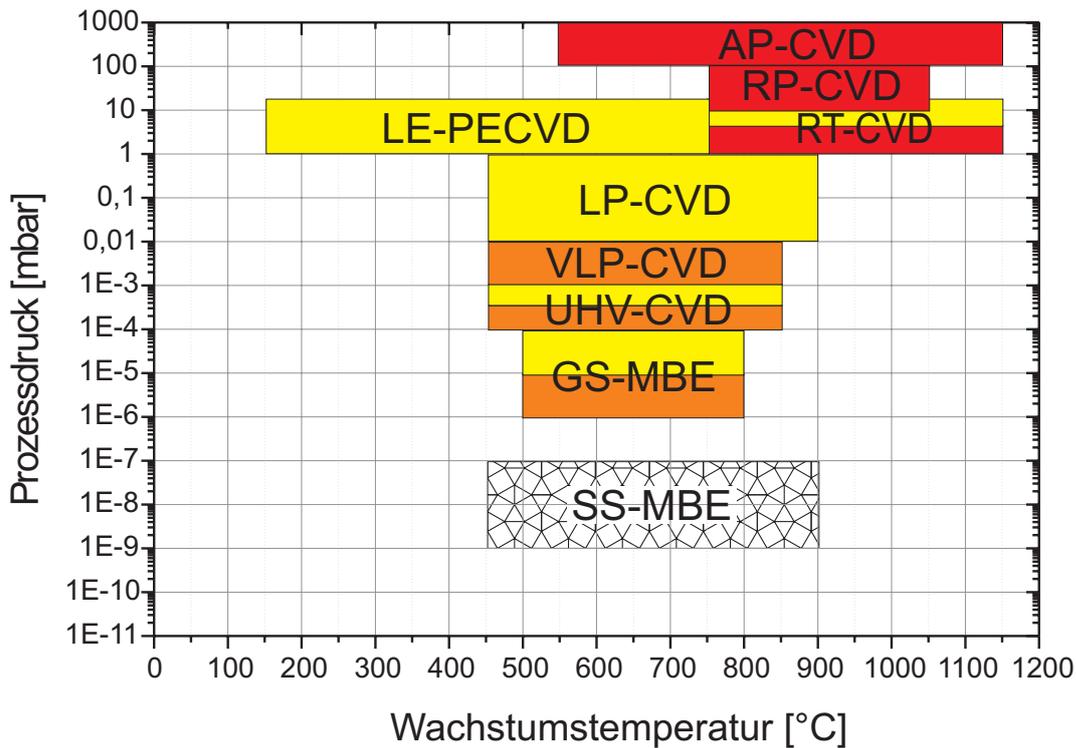
In Abbildung 2.28 sind in Anlehnung an die Referenz [245] die wichtigsten Si-Epitaxieprozesse entsprechend den typischen Prozessfenstern für Temperatur und Druck, sowie den verwendeten Materialquellen (Si-Einkristall oder Si-haltige Prekursoren) graphisch dargestellt. Die Tabelle 2.4 vervollständigt den Überblick der gängigen Nomenklatur für die Si- bzw. SiGe-Epitaxieverfahren.

Für die in der Abbildung 2.28 aufgeführten Epitaxieprozesse sind im Laufe der Zeit entsprechende Epitaxiereaktoren entwickelt worden. Die Entwicklung von LT-CVD-Methoden wurde erst durch eine Reduktion der Prozessdrücke (von AP-CVD bis hin zur UHV-CVD) [246] und den damit notwendigen Fortschritten in der Anlagentechnik ermöglicht. Dutartre [16] gibt einen ausführlichen Überblick über industriell wichtige „state-of-the-art“-Epitaxieanlagen und -prozesse. Hartmann [247] gibt ebenfalls eine kurze Gegenüberstellung (Vergleich von Aktivierungsenergien und Ge-Gehalt bei Verwendung verschiedener Si/Ge-Prozessgase) aller bereits zuvor erwähnten Wachstumsmethoden speziell für die SiGe-Epitaxie.

Vor allem im Bezug auf die Silizium-Germanium-Epitaxie gewinnen die LT-Epitaxieprozesse an Bedeutung. In einem Vergleich der prominenten SiGe-Abscheidemethoden SS-MBE, UHV-CVD, LP-CVD und PE-CVD (bzw. LE-PECVD⁴⁷) zeigt sich, dass jedes Verfahren seine Vor- und Nachteile hat [80, 259]. Während MBE aufgrund der Entkopplung von Wachstumsrate und Temperatur in der Entwicklung von neuen Bauelementen sehr gut für die Herstellung von Delta-Dotierschichten und SiGe-Schichten mit einem hohen Ge-Gehalt geeignet ist, ist die industrielle Relevanz aufgrund des niedrigen Durchsatzes bei Massenproduktion sehr gering. Bei gleichem industriellem Durchsatz hat UHV-CVD gegenüber LP-CVD Vorteile, da sowohl schärfere Dotierprofile als auch ein niedrigeres thermisches Budget erreicht werden kann. Allerdings können

⁴⁶ Plasma Enhanced-CVD

⁴⁷ Low Energy-PE-CVD



Si-Kristall
 SiH_2Cl_2
 Si_2H_6
 SiH_4

Abbildung 2.28: Graphische Übersicht von Epitaxieprozessen für die Si-Epitaxie mit typischen Prozessfenstern für die Wachstumstemperaturen und Prozessdrücke, sowie den typischen Materialquellen (Gas-, Flüssig oder Feststoffquellen).

Vakuumbedingungen	Schichtmodulation	Abkürzung Druckbereich	Druckbereich [mbar]	Epitaxieverfahren	Review-Artikel
UHV	SS		$10^{-9} - 10^{-7}$	MBE	[228, 231]
UHV	GS		$10^{-6} - 10^{-4}$	MBE	[79]
UHV	GS		$10^{-4} - 10^{-3}$	CVD	[53, 248, 249]
HV	GS	VLP	$10^{-3} - 10^{-2}$	CVD	[250–252]
HV	GS	LP	0,01 - 1	CVD	[253]
HV	RT/LRP	LP	1 - 10	CVD	[254, 255]
UHV	PE	LP	1 - 10	CVD	[256, 257]
HV	GS	RP	10 - 100	CVD	[247, 258]
HV	GS	AP	100 - 1000	CVD	[92]

Tabelle 2.4: Nomenklatur und Unterscheidungsmerkmale von Epitaxieprozessen, entsprechend den Vakuumbedingungen, der Art der Schichtmodulation, dem Druckbereich und primärem Epitaxieverfahren (CVD, MBE). Die fettgedruckten Abkürzungen in einer Zeile ergeben von links nach rechts gelesen die gängigen Bezeichnungen für diese Epitaxieprozesse.

bei einem „batch“-UHV-CVD-System keine steilen Temperaturrampen gefahren werden, da das System thermisch sehr träge ist. Während die letztgenannten Abscheidemethoden für die Abscheidung von dünnen Schichten im Bereich von (10 - 100) nm prädestiniert sind, ist LEPECVD aufgrund der bis zu 100-fachen Wachstumsrate v. a. für die Abscheidung dicker Schichten, wie z. B. von virtuellen Substraten (Pufferschichten) von Vorteil [146, 147, 256, 257, 260–269].

Mittlere freie Weglänge

Epitaxieprozesse werden bei einem ganz bestimmten Epitaxiedruck durchgeführt. Der Partialdruck des abzuscheidenden Materials bzw. der Prozessdruck kann dabei von (10^{-9} - 10^{+3}) mbar reichen. Während man bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE) sehr geringe Partialdrücke ausnutzt, verwendet man bei Gasphasenepitaxie (CVD) Prozessdrücke bis in den Atmosphärendruckbereich.

Zum Verständnis des Flussverhaltens in der Epitaxiekammer ist daher die sog. mittlere freie Weglänge λ eine wichtige Größe.

$$\lambda = \frac{1}{n \cdot \sigma \cdot \sqrt{2}} = \frac{k_B \cdot T}{p \cdot \pi d^2 \cdot \sqrt{2}} \quad (2.46)$$

n ist die Teilchendichte, T die Temperatur und p der Druck des (idealen) Gases. Der Stoßquerschnitt σ der stoßenden Gasmoleküle mit den jeweiligen Radien r_1 bzw. r_2 ist durch den Ausdruck $\pi(r_1 + r_2)^2 = \pi d^2$ gegeben, was insbesondere für gleichartige Teilchen mit dem (effektiven) Durchmesser d gilt. Der Faktor $\sqrt{2}$ ergibt sich für Stöße von gleich schnellen Teilchen [233].

Für die mittlere freie Weglänge des Gasgemisches Luft ergibt sich die dimensionslose Gleichung 2.47 als praktische Formel, die zur Abschätzung der Größenordnung bis auf einen Faktor 3 mehr oder weniger auch für relevante Prozessgase Anwendung findet [270, 271]. In *Jitschin* [72] finden sich Angaben zu Molekülradien von Gasen bzw. dem Produkt $\lambda \cdot p$.

$$\lambda [cm] = 7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{p [mbar]} \quad (2.47)$$

Je nach Größe der mittleren freien Weglänge unterscheidet man zwischen Molekularströmung und viskoser Strömung. Als Molekularströmung bezeichnet man eine Gasströmung, bei der die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen größer als die größte lichte Weite des Leitungsquerschnitts bzw. der Kammerdimension ist. Bei genügend kleinem Druck liegt somit immer Molekularströmung vor. Dies ist insbesondere bei SS-MBE und GS-MBE der Fall. Die gegenseitige Wechselwirkung der Gasteilchen kann deshalb vernachlässigt werden [72].

Für höhere Drücke bzw. falls die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle sehr klein gegenüber der größten lichten Weite des Leitungsquerschnitts bzw. der Reaktordimension ist, verhält sich das Gas als kontinuierliches Medium und die sich einstellende Strömung nennt man viskose Strömung [72]. Dies ist vor allem bei CVD bei höheren Drücken, insbesondere also für LP-CVD und RT-CVD-Prozessen der Fall und hat Einfluss auf das Abscheideverhalten. Insbesondere werden dabei die Begriffe der sog. Grenzschicht und der Gasphasenreaktionen relevant, die im Abschnitt 2.2.3 behandelt werden.

2.2.2 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie ist ein Epitaxieverfahren, bei dem mittels eines Molekularstrahls, der auf das Substrat gerichtet ist, Material auf dem Substrat abgeschieden wird. Beim epitaktischen Wachstum wird die Gitterstruktur des Substrats fortgesetzt.

Wachstumsrate und Stöchiometrie

Die Wachstumsrate $W_{Si/Ge}$ einer Silizium- bzw. Germaniumschicht bei MBE ist dabei durch den Fluss $j_{Si/Ge}$ des Silizium- bzw. Germanium-Molekularstrahls gegeben, wobei sich die Atomdichten $n_{Si} = 4,997 \cdot 10^{22} \frac{1}{cm^3}$ von Si bzw. $n_{Ge} = 4,417 \cdot 10^{22} \frac{1}{cm^3}$ aus den Gitterkonstanten nach den Gleichungen A.5 und A.6 im Anhang ergeben.

$$W_{Si/Ge} = \frac{d_{Si/Ge}}{t} = \frac{V_{Si/Ge}}{A \cdot t} = \frac{j_{Si/Ge}}{n_{Si/Ge}} \quad (2.48)$$

$$\text{mit } V_{Si/Ge} = \frac{(s_{Si/Ge} \cdot N_{Si/Ge})}{n_{Si/Ge}}$$

$$N_{Si/Ge} = j_{Si/Ge} \cdot A \cdot t$$

$$s_{Si/Ge} \equiv 1$$

$$\Rightarrow j_{Si/Ge} = n_{Si/Ge} \cdot W_{Si/Ge} \quad (2.49)$$

Eine typische Wachstumsrate von $W_{Si} = 0,1 \frac{nm}{s}$ resultiert somit aus einem Siliziumfluss von $j_{Si} = 5,0 \cdot 10^{14} \frac{1}{cm^2 \cdot s}$.

Für die Abscheidung einer $Si_{1-x}Ge_x$ -Legierung ergibt sich der Germaniumanteil x nach Gleichung 2.50 aus den experimentell bestimmten Wachstumsraten $W_{Si/Ge}$ und den Atomdichten $n_{Si/Ge}$ für Silizium bzw. Germanium.

$$x = \frac{N_{Ge}}{N_{Si} + N_{Ge}} = \frac{j_{Ge}}{j_{Si} + j_{Ge}} = \frac{W_{Ge}}{W_{Ge} + \frac{n_{Si}}{n_{Ge}} \cdot W_{Si}} \quad (2.50)$$

$$\leq \frac{W_{Ge}}{W_{Ge} + W_{Si}} \quad (2.51)$$

Das Verhältnis von Si-Gehalt $(1-x)$ zu Ge-Gehalt x ist bei MBE durch die einfache Beziehung 2.52 gegeben. Im Gegensatz zur CVD-Abscheidung (siehe Gleichungen 2.79 und 2.78) hängt dieses Verhältnis nur vom Verhältnis der Flüsse j_{Si} und j_{Ge} bzw. dem durch Kalibrierung bestimmten Wachstumsratenverhältnis W_{Si} und W_{Ge} ab.

$$\frac{x}{1-x} = \frac{j_{Ge}}{j_{Si}} = \frac{n_{Si}}{n_{Ge}} \cdot \frac{W_{Si}}{W_{Ge}} \quad (2.52)$$

Bedingungen für einkristallines MBE-Wachstum

Die wesentlichen Bedingungen für einkristallines MBE-Wachstum sind:

- kontaminationsfreie Oberfläche zur Fortsetzung der Gitterstruktur
- ausreichende Diffusion der adsorbierten Atome auf der Si-Oberfläche

Kontaminationsfreie Oberfläche: Eine kontaminationsfreie Oberfläche wird durch eine entsprechende Vorreinigung (siehe Kapitel 2.1) erreicht.

Ausreichende Diffusion: Das Zusammenbrechen von einkristallinem Wachstum äußert sich durch Übergang zu amorphem Schichtwachstum [231].

Nach *Eaglesham et al.* [272] findet dieser Übergang beim Erreichen einer bestimmten kritischen Schichtdicke h_{epi} statt. Abbildung 2.29 zeigt das Arrhenius-Verhalten der kritischen Schichtdicke in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Die Aktivierungsenergie E_a hängt dabei vom angebotenen Si-Fluss j_{Si} bzw. der Wachstumsrate ab [228, 272, 273]. Entscheidend für das Wachstum einer bestimmten einkristallinen Schicht ist daher eine genügend hohe Temperatur bei angebotenem (hohen) Molekularstrahlfluss bzw. ein entsprechend geringer Molekularstrahlfluss bzw. Wachstumsrate bei (niedriger) Wachstumstemperatur.

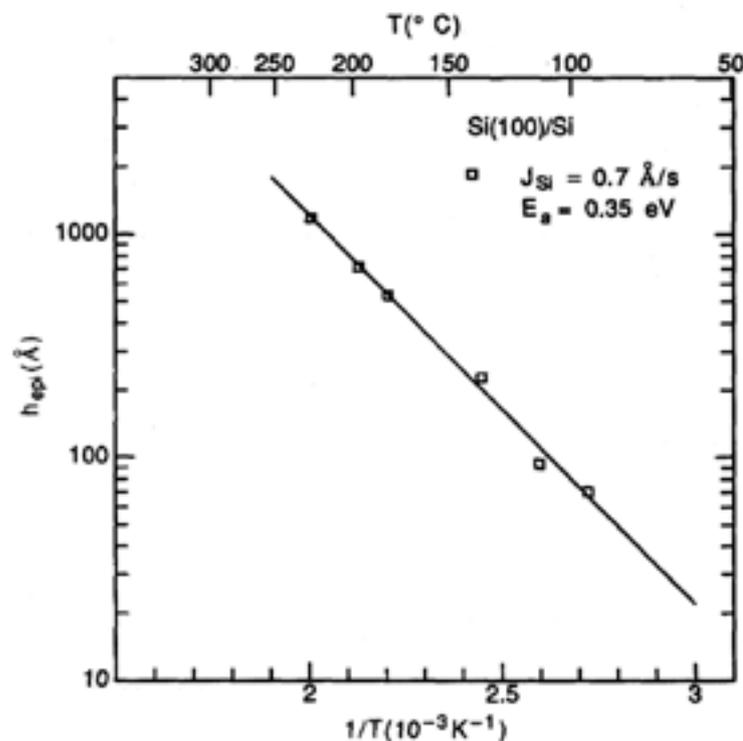


Abbildung 2.29: Kritische Schichtdicke in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur zeigt ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 0,35$ eV bei einer Wachstumsrate von $j_{Si} = 0,7 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ [273].

Die Diffusionslänge von Si bei Si-MBE wird allerdings durch gleichzeitige Anwesenheit von Adsorbaten, wie z. B. Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen, verringert [274] und die Wachstumstemperatur muss im Gegensatz zu H-freien rekonstruierten Si(100)- 2×1 -Oberflächen angehoben werden [275]. Allerdings wird durch den reaktiven Si-Molekularstrahl die Desorption von Wasserstoff begünstigt [275]. Im Gegensatz dazu wird bei Silan-CVD die Aktivierungsenergie für Si-Diffusion bei einer passivierenden H-Belegung von ca. 4 % fast verdoppelt [276].

Für den Übergang zu amorphem Schichtwachstum bei niedrigen Temperaturen und der gleichzeitigen Präsenz eines bestimmten H_2 -Partialdrucks ist nicht eine bestimmte kritische

H-Segregationskonzentration an der Wachstumsfront, sondern die durch die verringerte Diffusion zunehmende Oberflächenrauigkeit entscheidend [277].

Um trotz H-Passivierung bei ultraniedriger Temperatur von 210 °C und hoher Wachstumsrate von $0,65 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ sehr dicke Epischichten ($\approx 300 \text{ nm}$) abzuschneiden, machen sich *Chen et al.* [85] die hohe kinetische Energie (einige 10 eV) von gesputterten Si-Ionen im Vergleich zur thermischen Energie (einige $\frac{1}{10}$ eV) von thermisch verdampften Si-Atomen bei MBE zunutze, um hohe Oberflächenbeweglichkeit der auftreffenden Si-Ionen zu gewährleisten.

Differentielle Epitaxie: Schattenmaskenwachstum

Mit Hilfe einer Schattenmaske lassen sich lokal einkristalline Si-Mesen abscheiden. Das Verfahren wird derals „differentielle Epitaxie“ bezeichnet. Mit diesem Wachstumsverfahren lassen sich durch MBE einkristalline Strukturen (siehe Abbildung 2.30) aufwachsen, die durch den Schattenbereich der sog. „Schattenmaske“ lokal getrennt werden, während ansonsten ganzflächig auf der durchlöcherten Schattenmaske polykristallines Material abgeschieden wird.

Hammerl et al. [278–280] hat das „Schattenmaskenwachstum“ in Abhängigkeit von den Wachstumsparametern Temperatur und Wachstumsrate eingehend untersucht. Die Facettenbildung hängt insbesondere von der Wachstumstemperatur und der Wachstumsrate ab [281–283].

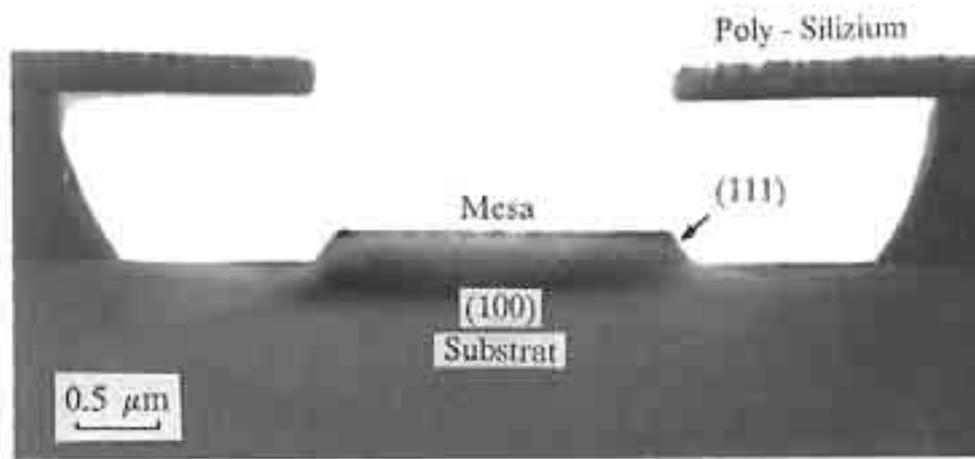


Abbildung 2.30: TEM-Bild einer 200 nm hohen Mesastruktur, die mittels Schattenmaskenwachstum bei 600 °C gewachsen wurde [279]. Auf der Schattenmaske aus Siliziumnitrid bildet sich Polysilizium, während die Mesastruktur einkristallin auf dem Si(100)-Substrat mit perfekten (111)-Facetten aufwächst.

Dabei wird nach *Gossner et al.* [284, 285] die Mesaform aufgrund des selbstorganisierenden Wachstums primär durch die Substratorientierung und nicht durch die Orientierung der Maskenöffnung und Maskenform bestimmt. Das selbstorganisierende Wachstum der Mesenform lässt sich durch das energetisch bedingte Facettenwachstum und der kinetisch (durch Diffusion) bedingten vertikalen Definition der Mesa erklären [286].

Damit lassen sich im Nanometerbereich elektrische Bauelemente [279, 284, 287] als auch Spitzen für die Rastersondenmikroskopie [283, 288] herstellen.

2.2.3 Gasphasenepitaxie

Bei der Gasphasenepitaxie reagieren chemisch reaktive Moleküle bzw. Molekülbruchstücke auf und mit der Substratoberfläche und bilden somit die gewünschte CVD-Schicht. Die reaktiven Gasspezies liegen entweder direkt als Edukte bzw. Prekursoren vor oder sind Zwischenprodukte aus sog. Gasphasen- oder Oberflächenreaktionen.

In Abbildung 2.31 ist das Prinzip der Abscheidung mittels Gasphasenepitaxie bzw. CVD schematisch dargestellt. Die fundamentalen Prozesse beim epitaktischen Wachstum, wie schon in Abbildung 2.23 beschrieben, sind um die Aspekte des Materialtransports bzw. den Molekülwechselwirkungen in der Gasphase (Gaskinetik und Thermodynamik der homogenen bzw. heterogenen Gasphasenreaktionen) und den heterogenen Oberflächenreaktionen (Thermodynamik der Oberflächenchemie) erweitert [270, 271, 289].

Während beim konzeptionell einfachen Fall der Molekularströmung Wechselwirkungen mit anderen Molekülen vernachlässigbar sind, ergibt sich viskose Strömung aus den Wechselwirkungen mit Streuflächen und anderen Streumolekülen. Das Strömungsverhalten legt den Mechanismus des Materialtransportes an die Substratoberfläche fest.

Strömungsverhalten bei CVD-Prozessen

Bei Gasphasenepitaxie bzw. CVD unterscheidet man gemäß Tabelle 2.4 die Abscheidungsverfahren v. a. nach dem Epitaxiedruck. Der Epitaxie- bzw. Totaldruck und die Kammergeometrie bestimmen das Strömungsverhalten in der Kammer. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Molekularströmung und viskoser Strömung. Dazwischen gibt es noch einen Übergangsbereich, der als sog. Knudsen-Strömung bezeichnet wird [72]. Das Kriterium für das Vorliegen einer bestimmten Strömungsart ist die mittlere freie Weglänge verglichen mit der charakteristischen Länge l_{char} des durchströmten Querschnitts, welches in der Praxis mit der dimensionslosen Knudsenzahl Kn beschrieben wird [72]. In der Tabelle 2.5 sind die verschiedenen Strömungsarten anhand der jeweils typischen Werte [72, 290] für die Knudsen-Zahl und die Anwendung auf CVD-Verfahren bzw. Prozessdrücke [290] dargestellt.

$$Kn = \frac{\lambda}{l_{char}} \quad (2.53)$$

(a) Molekularströmung und Knudsen-Strömung

Liegt reine Molekularströmung vor, wie es sicher bei MBE ($1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar} \leq p \leq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) und GS-MBE ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \leq p \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$) der Fall ist, dann ist die mittlere freie Weglänge λ nach der einfachen Abschätzung gemäß Gleichung 2.47 jeweils sehr viel größer

Knudsenzahl	Strömungsart	CVD-Verfahren
$Kn \geq 1$	molekulare Strömung	GS-MBE
$0,01 < Kn < 1$	Knudsen-Strömung	UHV-CVD, VLP-CVD
$Kn \leq 0,01$	viskose Strömung	LP-CVD, RP-CVD, AP-CVD

Tabelle 2.5: Strömungsarten bei verschiedenen CVD-Prozessen, wobei für die charakteristische Länge $l_{char} = 70 \text{ cm}$, die Prozessdruckbereiche nach Tabelle 2.4 und die einfache Abschätzung für die freie Weglänge nach Gleichung 2.47 angenommen wurde.

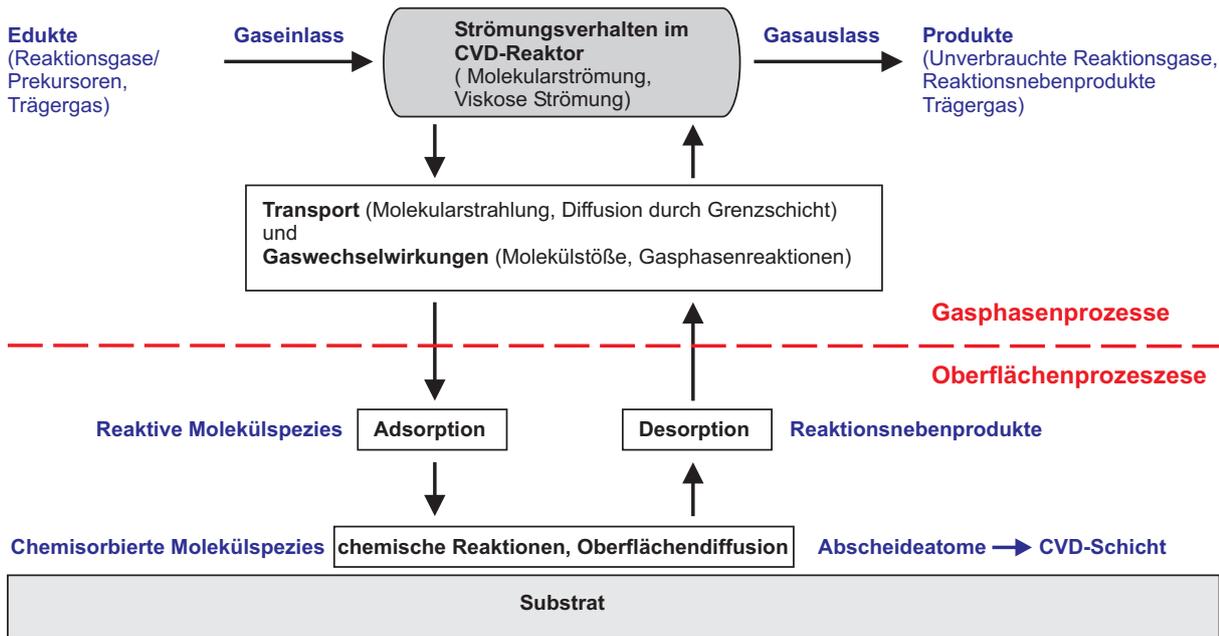


Abbildung 2.31: Schematische Darstellung und Prinzip der CVD-Abscheidung, wobei primär zwischen Gasphasen- und Oberflächenprozessen unterschieden wird.

bzw. vergleichbar mit typischen Kammerdimensionen, die im Bereich von mehreren Dezimetern liegen. Stöße und Wechselwirkungen zwischen den Molekülen können deshalb vollständig vernachlässigt werden und spielen keine Rolle.

Für UHV-CVD ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \leq p \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) liegt die mittlere freie Weglänge im Bereich von mehreren Zentimetern bis Dezimetern, weshalb Stöße zwischen Molekülen nicht sehr häufig vorkommen und somit sog. Gasphasenreaktionen sehr unwahrscheinlich sind [248]. Wie in Tabelle 2.5 definiert, liegt Knudsenströmung vor. Praktisch können auch für die CVD-Prozesse **UHV-CVD** und **VLP-CVD** molekulare Strömungsverhältnisse angesetzt werden [53]. Der Transport der reaktiven Gasspezies an die Substratoberfläche (siehe Abbildung 2.31) kann somit anhand der Flächenstossrate nach Gleichung 2.7 beschrieben werden.

(b) viskose Strömung

Die Ursache für eine viskose Strömung in einem offenen System ist ein vorhandener Druckunterschied. Zusätzlich kann bei sehr niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten ein vorhandener Temperaturunterschied z. B. zwischen dem heißen Substrat und der kalten Reaktorwand (bei sog. Kaltwandreaktoren) freie Konvektion auftreten. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten dominiert allerdings die sog. erzwungene Konvektion, die rein in Richtung des Druckgradienten [270, 271] gerichtet ist.

Viskose Strömung wird durch die Stoßwechselwirkungen unter den Gasteilchen beschrieben und macht sich makroskopisch als interne Reibung bzw. Viskosität bemerkbar. Das Gas verhält sich wie ein kontinuierliches Medium.

Der große Stoßquerschnitt von Wänden führt zusätzlich dazu, dass sich bewegende Gasmassen entlang von Wänden gebremst werden und einen Gradienten der Strömungsgeschwindigkeit nahe der Wand und dem frei strömenden Hauptstrom erzeugen. Die Reibungskraft pro Wandlänge ist nach dem sog. Newton'schen Ansatz proportional zum Geschwindigkeitsgradienten mit der sog. dynamischen Viskosität η als Proportionalitätsfaktor. Man spricht dann

von sog. laminarer Strömung.

Für sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten v kommt es deshalb an Wänden zu sehr großen Geschwindigkeitsgradienten, weshalb sich Wirbel ausbilden und sog. turbolente Strömung vorherrscht [233]. Die sog. Reynolds-Zahl Re nach Gleichung 2.54 gibt Aufschluss darüber, ob turbolente oder laminare Strömung vorherrscht, wobei ρ die (druckabhängige) Massendichte des Gases bezeichnet.

$$Re = l_{char} \cdot v \cdot \frac{\rho}{\eta} \quad (2.54)$$

Zwischen der Region erzwungener Konvektion und der statischen Substratoberfläche bildet sich durch Reibung eine Grenzschicht (engl. boundary layer) der Dicke $\delta(x)$ entlang der umströmten Oberfläche aus. Die Grenzschichtdicke nimmt mit zunehmender Strecke x in Flussrichtung (der umströmten Grenzschicht) zu. Nach Gleichung 2.55 wird folgende Abschätzungen verwendet, wobei mit einem Korrekturfaktor K_{BL} den idealisierten Bedingungen Rechnung getragen wird [270].

$$\delta(x) = K_{BL} \sqrt{\frac{\eta x}{\rho v}} = K_{BL} \sqrt{\frac{x}{Re}} \quad (2.55)$$

Für die CVD-Abscheidung ist der Transport der reaktiven Gasspezies (Reaktanten) zur Substratoberfläche, wie in Abbildung 2.31 ersichtlich ist, Voraussetzung für eine chemische Reaktion. Die Diffusion der Reaktanten durch diese Grenzschicht ist also für den Fall viskoser Strömungsverhältnisse von entscheidender Bedeutung.

Der Konzentrationsgradient zwischen dem Hauptgasstrom mit der Konzentration (proportional zur Teilchendichte) C_b (der Subskript „b“ steht für „bulk“; engl.: Volumen) an reaktiven Molekülspezies und der Oberflächenkonzentration C_s (der Subskript „s“ steht für „surface“; engl.: Oberfläche) derselben, der durch die sehr dünn angenommene Diffusions- bzw. Grenzschicht δ herrscht, ist nach dem 1. Fick'schen Gesetz die treibende Kraft für einen ausgleichenden Diffusionsfluss der Dichte j_{diff} . Die Teilchendichten sind durch die entsprechenden Partialdrücke p_b bzw. p_s über die Beziehung 2.57 gegeben.

$$j_{diff} = D \cdot \frac{C_b - C_s}{\delta} = \frac{D}{\delta} \cdot (C_b - C_s) \quad (2.56)$$

$$\text{mit } C_b = \frac{p_b}{k_B T}; C_s = \frac{p_s}{k_B T} \quad (2.57)$$

Die Diffusionskonstante D der Reaktanten hängt vom Druck p , der Gastemperatur T und von den beteiligten Molekülspezies des i. a. vorliegenden Gasgemisches ab [233, 236, 270, 289]. Es gilt noch zu bemerken, dass der Diffusionskoeffizient im Gegensatz zur Diffusion in Festkörpern nur eine schwache Temperaturabhängigkeit zeigt.

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \frac{p_0}{p} \quad (2.58)$$

In der Darstellung von 2.58 bewegt sich D_0 i. a. im Bereich (0,1- 1,2) $\frac{cm^2}{s}$ und α hat typischerweise einen Wert zwischen 1,75 und 2 [270]. $p_0 = 1013$ mbar und $T_0 = 273$ K entsprechen den Druck- bzw. Temperaturwerten bei Normalbedingungen.

Gasphasenreaktionen

Neben dem notwendigen Massentransport der Reaktanten an die Substratoberfläche kann es bei viskosen Strömungsverhältnissen auch noch zu Gasphasenreaktionen der Edukte kommen. Durch homogene Reaktionen (Dissoziation und Komplexbildung) der Reaktionsgasmoleküle und weiteren Reaktionen von Molekülfragmenten und gebildeten Komplexen untereinander können eine Vielzahl von reaktiven Molekülspezies entstehen. Die Wahrscheinlichkeit von Gasphasenreaktionen steigt mit Druck und Temperatur der Gase. Thermodynamisch werden die homogenen Gasphasenreaktionen durch temperatur- und druckabhängige Reaktionsratenkoeffizienten k beschrieben, die durch die freie Bildungsenergie (freie Enthalpie G) bestimmt werden. Das Verständnis der CVD-Abscheidung wird durch die Existenz von Gasphasenreaktionen schwieriger, weshalb i. a. versucht wird, Gasphasenreaktionen reaktiver Prekursoren zu unterdrücken. Durch die Verwendung von Trägergasen, wie Wasserstoff, Stickstoff oder Edelgasen können Gasphasenreaktionen verstärkt werden.

Da diese Thematik fortan nicht weiter behandelt wird, sei insbesondere für die Gasphasenreaktionen von Silanen [289, 291] bzw. von Chlorosilanen [291] auf die Literatur und den jeweils darin enthaltenen Referenzen verwiesen.

Die Zersetzung oder sog. Pyrolyse von Silan bei LP-CVD gemäß der Reaktionsgleichung 2.59 spielt dabei die dominante Rolle.



Wichtig an dieser Stelle ist i. a. nur die Bildung bzw. Existenz einer reaktiven Molekülspezies der Konzentration C_s in der Nähe der Oberfläche, die nach erfolgtem Transport an der Oberfläche adsorbieren und dann chemisch reagieren kann.

Chemische Oberflächenreaktion und Arrhenius-Diagramm bei LP-CVD

Die reaktiven Molekülspezies können nun an der Oberfläche adsorbieren. Das Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht bestimmt die Gleichgewichtskonzentration (Volumendichte) C_{eq} an der Oberfläche. Erst bei der Überschreitung dieser Konzentration kommt es aufgrund der Konzentrationsüberstättigung ($C_s - C_{eq}$) zu einer effektiven Moleküladsorption im Bereich einer molekülabhängigen charakteristischen Adsorptionslänge l_{ad} .

Die chemische Oberflächenreaktion mit dem numerisch größten temperaturabhängigen Reaktionsratenkoeffizienten k_s wird im entsprechenden Temperaturbereich die CVD-Abscheidung exponentiell (siehe Gleichung 2.60) dominieren.

$$k_s = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.60)$$

T bezeichnet die Substrattemperatur in K , E_A die Aktivierungsenergie (typischerweise in eV pro reaktiver Molekülspezies) und k_B die Boltzmann-Konstante. k_0 ist ein vorexponentieller Faktor mit der Einheit s^{-1} .

Man erhält die Gleichung 2.61 für die flächige CVD-Abscheidung, beschrieben durch die Flussdichte (Einheit: $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) j_{chem} von chemisorbierten Molekülen, wobei in der Literatur [236, 270] k_d als sog. Massentransferkoeffizient bezeichnet wird.

$$j_{chem} = k_s \cdot l_{ad} \cdot (C_s - C_{eq}) = k_d \cdot (C_s - C_{eq}) \quad (2.61)$$

Im stationären Fall gilt $j_{chem} = j_{diff}$ und man kann mit den Gleichungen 2.56 und 2.61 die Oberflächenkonzentration berechnen, wobei Sh die sog. Sherwood-Zahl⁴⁸ bezeichnet, die von *van den Brekel* [239] eingeführt wurde.

$$C_s = \frac{C_b + Sh \cdot C_{eq}}{1 + Sh} \quad (2.62)$$

$$\text{mit } Sh = \frac{k_d}{D/\delta} = \frac{k_d \delta}{D} \quad (2.63)$$

Anhand der Sherwood-Zahl können nun die verschiedenen Bereiche in Abbildung 2.32 erklärt werden [236, 270, 292, 293].

Bereich A: $Sh \ll 1$, d. h. k_d limitiert Prozess $\Rightarrow C_s \approx C_b \Rightarrow j_{chem} = k_d \cdot (C_b - C_{eq})$

Für $Sh \ll 1$ dominiert also die schnelle Diffusion und die Konzentration an der Oberfläche ergibt sich nach Gleichung 2.62 zu $C_s \approx C_b$. Die Wachstumsrate W bzw. j_{chem} wird durch die vergleichsweise langsame chemische Reaktion kontrolliert⁴⁹, weshalb der Bereich A als sog. oberflächenreaktions-begrenzter Bereich (Kenngröße k_d) bezeichnet wird.

Trägt man die Wachstumsrate W gegen die inverse Temperatur $\frac{1}{T}$ im sog. Arrhenius-Diagramm in Abbildung 2.32 auf, so findet man für den reaktionsbegrenzten Bereich die typische exponentielle Abhängigkeit nach Gleichung 2.64.

$$W = W_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.64)$$

Somit ergibt sich für den exponentiellen Abfall der Wachstumsrate mit der inversen Temperatur in der Arrhenius-Darstellung die konstante Steigung m , woraus sich aus experimentellen Daten nach Gleichung A.2 im Anhang A die Aktivierungsenergie E_A bestimmen läßt.

Bereich C: $Sh \gg 1$, d. h. $\frac{D}{\delta}$ limitiert Prozess $\Rightarrow C_s \approx C_{eq} \Rightarrow j_{diff} = \frac{D}{\delta} \cdot (C_b - C_{eq})$

Für $Sh \gg 1$ dominiert aufgrund der Arrhenius-Gleichung 2.64 die schnelle chemische Oberflächenreaktion und der Ausdruck 2.62 für die Oberflächenkonzentration liefert $C_s \approx C_{eq}$. Die Wachstumsrate W bzw. j_{diff} wird durch die vergleichsweise langsame Diffusion kontrolliert, weshalb der Bereich C als sog. diffusions-begrenzter Bereich⁵⁰ (Kenngröße $\frac{D}{\delta}$) bezeichnet wird.

Bereich B: $Sh \simeq 1$, d. h. $k_d \simeq \frac{D}{\delta} \Rightarrow C_{eq} < C_s < C_b$

Für den Übergangsbereich B, der sich über einen nicht vernachlässigbaren Temperaturbereich von $\geq 100^\circ\text{C}$ erstreckt [270], ist $Sh \simeq 1$ und es müssen beide Reaktionsmechanismen berücksichtigt werden und die Oberflächenkonzentration der reaktiven Spezies liegt zwischen der minimal erreichbaren Gleichgewichtskonzentration C_{eq} an der Oberfläche und der maximal erreichbaren Konzentration C_b im Hauptgasstrom.

⁴⁸ Dieser dimensionslose Quotient ist identisch mit der sog. Nusselt-Zahl Nu .

⁴⁹ Grundsätzlich begrenzt bei einer Prozesskette der zeitlich langsamste Prozess den Gesamtprozess.

⁵⁰ Verallgemeinert spricht man auch von massentransport-begrenztem Bereich.

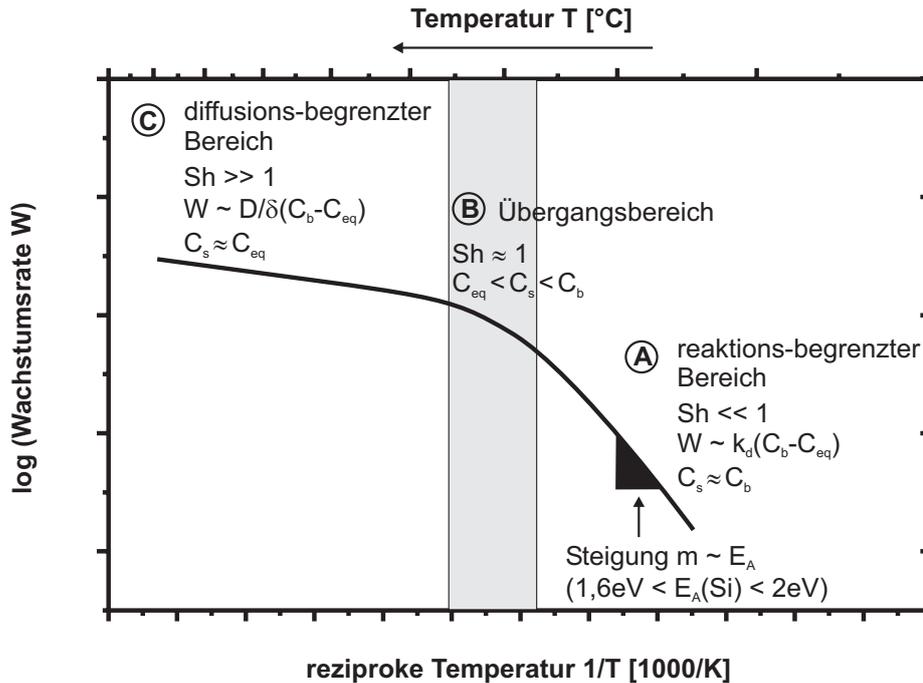


Abbildung 2.32: Arrhenius-Diagramm und Unterscheidung von diffusions-begrenztem Bereich C und dem oberflächenreaktionen-begrenzten Bereich A; dazwischen liegt der Übergangsbereich B. Im Bereich A hängt die Wachstumsrate exponentiell von der reziproken Temperatur ab, wobei man aus der Steigung m die Aktivierungsenergie E_A der Oberflächenreaktion bestimmen kann.

Zusammenfassend gilt für alle Bereiche, insbesondere also für den diffusions-begrenzten Bereich C, als auch für den reaktions-begrenzten Bereich A, dass der Fluss und somit auch die Wachstumsrate durch die „treibende Kraft“ des Konzentrationsunterschiedes $C_b - C_{eq}$ gegeben ist [236, 292]. Die jeweiligen Kenngrößen (Proportionalitätsfaktoren) entsprechen den „Leitwerten“ der Reaktionsflüsse j_{diff} bzw. j_{chem} .

Aufgrund der exponentiellen Temperaturabhängigkeit im reaktions-begrenzten Bereich liegen die idealen Bedingungen für einen stabilen Prozess trotz Temperaturschwankungen im diffusions-begrenzten Bereich. Bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas ist die Wachstumsrate gemäß Gleichung 2.58 bei reduziertem Druck höher als bei atmosphärischem Druck. Trotz eines konstanten Silan-Partialdrucks ist bei Verwendung der unterschiedlichen Trägergase Wasserstoff bzw. Stickstoff die Wachstumsrate unterschiedlich. Zusammen mit der wichtigen Pyrolysegleichung 2.59 kann man für LP-CVD-Prozesse den Einfluss von Wasserstoff verstehen. Nach dem Massenwirkungsgesetz (MWG) verschiebt sich die Zerlegung von Silan bei hohem Wasserstoff-Partialdruck nach links und es wird weniger Silan zersetzt, weshalb auch weniger SiH_2 produziert wird. Damit erniedrigt sich die Wachstumsrate bei gleicher Temperatur, was sich mit einer Verschiebung der Reaktionsbereiche (A, B, C) bemerkbar macht.

Bedingungen für Niedertemperaturepitaxie (LT-Epitaxie)

Die fundamentale Bedingung für die Abscheidung von hochwertigen einkristallinen Si/SiGe-Schichten mittels LT-Epitaxie ist eine optimale LT-Reinigung. Vor und während der Epitaxie darf ein bestimmter $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Partialdruck nicht überschritten werden. Die beiden Voraussetzungen hängen von folgenden Aspekten ab:

(a) LT-Reinigung vor der Epitaxie

- H-Terminierung
- Prozessbedingte Kontamination durch Prozessführung (Abkühlvorgänge)

(b) Geringer H_2O/O_2 -Partialdruck vor und während der Epitaxie

- Leckrate des Epireaktors (Restgaspartialdruck)
- Be- und Entladevorgänge (Load-Lock-Prinzip / Spülprozeduren)
- Kontamination durch Abgasbereich (Rückdiffusion)
- Reinheit der Pekursoren (Gasreinigung)
- Reinheit der Trägergase (Gasreinigung)

Meyerson [81, 82] hat mit der von ihm entwickelten UHV-CVD erstmals gute kristalline Schichten für Wachstumstemperaturen $750\text{ °C} \leq T_S \leq 850\text{ °C}$ hergestellt. Eine weitere Erniedrigung der Substrattemperatur bis auf ca. 550 °C konnte realisiert werden [249]. Das gesamte thermische Budget inklusive der vorangehenden Reinigungsschritte sollte dabei so klein wie möglich sein. Die Bedingung für das Wachstum epitaktischer Schichten bei niedrigen Temperaturen ist die vorherige Oberflächenpassivierung durch eine Wasserstoffterminierung oder schlechtestensfalls das Vorhandensein einer sehr dünnen Oxidpassivierung bzw. Sauerstoffkontamination.

Prinzipiell lassen sich daher zwei Ansätze unterscheiden. Während nach *Meyerson* [81, 82] nach einer adäquaten H-Terminierung bei Raumtemperatur das Substrat direkt auf die Wachstumstemperatur hochgeheizt wird, wird nach *Greve* [248] die spätere Wachstumstemperatur zur Entfernung von restlichem Oberflächensauerstoff in einem zusätzlichen thermischen Desorptionsschritt überschritten. In beiden Fällen sind optimale Vakuumbedingungen, d. h. UHV-Bedingungen, unverzichtbar. Insbesondere gilt dies im zweiten Fall, wenn vor der Stabilisierung der Wachstumstemperatur das Substrat erst abkühlen muss.

Die H-Terminierung kann durch Ätzen in verdünnter Flußsäure und anschließendem Trocknen mit Stickstoff erreicht werden. Wichtig dabei ist, dass nach dem HF-Ätzen des natürlichen Oxids kein Spülen in deionisiertem Wasser erfolgt, um eine Reoxidation in Wasser zu vermeiden.

Da der Wasserstoff aber während des Hochheizens auf die Wachstumstemperatur oder die noch höhere Sauerstoff-Desorptionstemperatur (abhängig vom Wasserstoffpartialdruck) desorbiert, kann durch frühzeitiges Zuschalten von Silan bzw. German während der Hochheizphase eine Reoxidation durch vorhandenen Sauerstoff und Wasser im Restgas minimiert werden [294].

Die reaktive Adsorption von Silan an den durch H-Desorption erzeugten freien Oberflächenbindungen konkurriert dabei mit der Reoxidation. Zusätzlich kann German bei niedrigen Temperaturen vorhandene Sauerstoffkontaminationen der Si-Oberfläche reduzieren (siehe Tabelle 2.3).

Die durch den Verlust der Wasserstoffpassivierung durch DI-Wasser-Spülung nach HF-Ätzen oder Oxidation durch Lagerung an Luft entstandene Sauerstoffkontamination der Si-Oberfläche muss daher durch nachträgliche thermische Desorption bei moderat höheren Temperaturen entfernt werden. Nach *Greve et al.* [294] ist eine thermische Desorption von 20 min bei 800 °C nach HF-Ätzen (in einer 5 %-Lösung), DI-Spülen und N_2 -Trocknen ausreichend.

Die kritische Temperatur für Niedertemperaturepitaxie hängt also primär vom Feuchtepartialdruck ab und wirkt sich auf die Kristallqualität (Defekte) und die Oberflächenmorphologie

(periodische Oberflächentextur) aus. Unterhalb der kritischen Wachstumstemperatur weisen die Epischichten eine raue Oberfläche auf. Die Dichte von Löchern (engl.: hillocks) aufgrund lokaler Oxidation während des Wachstums nimmt mit zunehmend niedriger Temperatur unterhalb der feuchteabhängigen kritischen Wachstumstemperatur erheblich zu [295]. Die Verwendung von Trägergas bei LP-CVD und AP-CVD bedingt, dass die Trägergase ebenfalls von Feuchte und Sauerstoffverbindungen gereinigt werden müssen. Ohne Vorreinigung des Trägergases (Wasserstoff) im Falle von AP-CVD wachsen die Si-Schichten anstatt einkristallin nur polykristallin auf [296]. Allerdings sind die nach *Smith und Ghidini* [74, 75] und von *Friedrich und Neudeck* [295] extrapolierten Vakuumbedingungen hinsichtlich der maximal erlaubten $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Partialdrücke durch die oberflächenpassivierende Eigenschaft von Wasserstoff zu konservativ abgeschätzt [296–298].

Bei ausgeprägter Oberflächenrauigkeit, die durch die ätzende Wirkung von Feuchte auf Silizium herrührt, spricht man auch vom sog. „Orangenhaut-Effekt“ [299]. Step-Flow-Wachstum aufgrund von Substratmissorientierung kann manchmal auch zu ausgeprägten Undulationstexturen auf der Siliziumoberfläche führen, was unabhängig von Oberflächenkontaminationen ist [300].

Wachstumskinetik bei GS-MBE, UHV-CVD und VLP-CVD

Die gebräuchlichsten Prekursor gases für Si-UHV-CVD sind, wie auch in Abbildung 2.28 ersichtlich ist, Silan (SiH_4) und Disilan (Si_2H_6). Disilan findet aber eher in Kaltwand- und Einzelprozessanlagen (engl.: SWP⁵¹ equipment) Anwendung, da es aufgrund der höheren Reaktivität von Disilan beim Abscheidungsprozess zu Inhomogenitäten (resultierend aus Temperatur- und Flussverhalten) kommen kann.

Schon *Meyerson et al.* [81] haben nachgewiesen, dass sich die Wachstumsraten und die Reaktionskinetik mit Silan nicht mehr durch die Pyrolysereaktion nach Gleichung 2.59 erklären lässt. Für eine Substrattemperatur von $T_S = 800$ °C in dem dort verwendeten Heißwandreaktor konnte für SiH_4/H_2 -Totaldrücke $p_{\text{tot}} \leq 10^{-4}$ mbar eine um 2 Größenordnungen verringerte Reaktionsrate für die Silanpyrolyse berechnet werden.

Bei UHV-CVD sind aufgrund der vernachlässigbaren Gasphasenreaktionen und der fehlenden Ausbildung einer hydrodynamischen Grenzschicht Oberflächenprozesse für die Gasphasenabscheidung im gesamten Temperaturbereich entscheidend. Der Massentransport ist durch die druckabhängige Molekularströmung nach Gleichung 2.7 gegeben.

Das Adsorptionsverhalten und die Dissoziationsprozesse für beide Siliziumquellengase sind sehr unterschiedlich, obwohl gleiche Molekülbruchstücke, wie z. B. SiH_2 (Silylen-Gruppe) oder SiH_3 (Silyl-Gruppe) während der Physisorptions- und Chemisorptionsprozesse entstehen. Prinzipiell sind zwei Schritte für die Abscheidung von Silizium aus der Gasphase notwendig. Am Anfang steht die Adsorption der Prekursormoleküle an freie Oberflächenbindungsplätze (engl.: dangling bonds). Mit der Verarmung an freien Bindungen geht eine schrittweise Chemisorption der Siliziumatome einher. Entscheidend ist daher, dass am Ende der Reaktionskette wieder eine Regenerierung von freien Bindungen erfolgt, was durch die H_2 -Desorption (siehe Reaktionsgleichungen 2.70 und 2.71 als finalen Dissoziationsmechanismus der Silan-Reaktionskette realisiert ist. Durch diese in-situ-Reaktivierung von Bindungen kommt es zu einem zyklischen Aufwachsen und die Oberflächenkinetik kommt nicht wie bei der sog. MLE⁵² [301, 302] bzw.

⁵¹ Single Wafer Process

⁵² Molecular Layer Epitaxy

ALE⁵³ nach Abscheidung im sub-ML oder ML-Bereich selbstlimitierend zum Stillstand. Bei ALE wird der entscheidende Desorptionsschritt erst durch nachträgliche thermische Desorption der selbstlimitierenden Wasserstoff- oder Chlor-Terminierung [303] durchgeführt.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass man ALE auch dadurch erreichen kann, dass man nicht die Temperatur bzw. allgemein die Energiezufuhr (z. B. Laser- oder UV-Licht, Plasma) moduliert, sondern den Gasfluss selbst. Man spricht dann von SGE⁵⁴ [304]. Grundsätzlich ist es also egal, ob eine teilweise H-Bedeckung erst durch anfängliche Chemisorptionsprozesse oder durch (teilweise) H-Passivierung nach einer Oberflächenpräparation des Siliziumsubstrats entstanden ist. Ein ähnliches Verfahren findet man auch bei Abscheidung von amorphen oder kristallinen Dielektrika als sog. ALD⁵⁵ nach Adsorption einer Monolage an Prekursormolekülen und anschließender thermisch aktivierter Chemisorptionsreaktion.

Die ersten grundlegenden Untersuchungen von *Gates* und *Greenlief* [305] zur Reaktionskinetik von Silan basierten auf der gleichen Idee, nämlich Adsorption und Chemisorption mit der damit verbundenen Wasserstoffdesorption zeitlich zu trennen. TPD-Messungen können Aufschluss über den temperaturabhängigen „eingefrorenen“ Chemisorptionszustand und der H-Bedeckung geben [306, 307]. Mithilfe von SSIMS⁵⁶ (vergleiche mit SIMS⁵⁷ in Kapitel 2.37) und

DR-TOF-Messungen [308] konnten *Gates et al.* die detaillierte Sequenz dissoziativer Oberflächenreaktionen von Silan SiH₄ auf Si(100)-2×1 nachweisen und mit TPSIMS⁵⁸ die Reaktionsraten bestimmen [309]. In dem umfassenden Reviewartikel von *Rauscher* [53] sind die Reaktionsgleichungen 2.66 bis 2.71 mit den entsprechenden stöchiometrischen Raten-gleichung für die jeweilige Oberflächenbedeckung Θ [ML] bezogen auf die maximale Anzahl von Oberflächenbindungen N_{Si} von Silizium unter der Randbedingung 2.65 explizit angegeben. Dieses Modell gilt für Temperaturen $T \geq 400$ °C mit „dangling bonds“ - als primäre Adsorptionszentren und unterscheidet sich von LT-Modellen, bei denen Kristallunordnungen (Defekte) im Si-Gitter bei fast 100 %-iger H-Bedeckung als Silan-Adsorptionszentren wirksam sind [310].

Die Oberflächenreaktionen werden dabei durch die entsprechenden Reaktionskoeffizienten $k_i = A_i \cdot e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$ ($i = 1 - 4$) beschrieben. Die Reaktion 2.66 hängt von der Oberflächenflussdichte j_{SiH_4} [$\frac{\text{Silan-Moleküle}}{\text{cm}^2 \text{s}}$] von Silan (siehe Gleichung für die Flächenstossrate 2.8) ab.

Der chemische Adsorptionskoeffizient k_1 ist nach Gleichung 2.76 proportional zum Haftkoeffizienten (engl.: initial sticking probability) s_0 . Bei chemischen Reaktionen ist er das Produkt aus der Haftwahrscheinlichkeit α in den zunächst physisorbierten Zustand und der Wahrscheinlichkeit der Chemisorption ($\frac{k_c}{k_d+k_c}$), wobei k_d die Desorptionsrate und k_c die Chemisorptionsrate bezeichnet [53, 232]. Der Haftkoeffizient $s_0 = s_0(E_{kin}, T_S)$ hängt neben den extrinsischen Parametern Oberflächentemperatur T_S und Energie E_{kin} der einfallenden Adsorbaten intrinsisch von der (ursprünglichen) Oberflächenbeschaffenheit einer sauberen Si-Oberfläche mit idealerweise fehlender Wasserstoffbedeckung (und entsprechender Oberflächenrekonstruktion) ab [53].

$$\Theta_{SiH_3(a)} + \Theta_{SiH_2(a)} + \Theta_{SiH(a)} + \Theta_{H(a)} + \Theta_{db} = \Theta_{Si(s)} \equiv 1 = \frac{N_{Si}}{N_{Si}} \quad (2.65)$$

⁵³ Atomic Layer Epitaxy

⁵⁴ Shot Gas Epitaxy

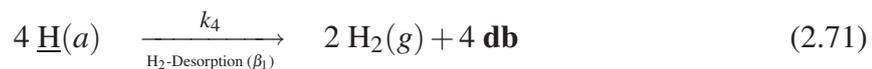
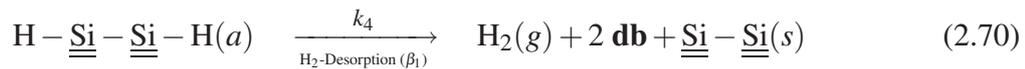
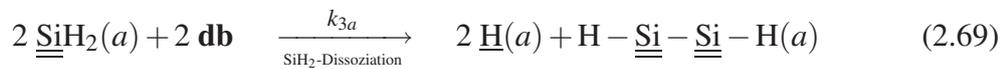
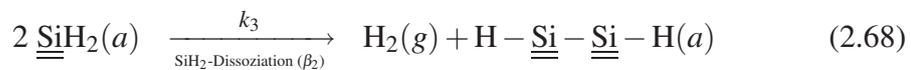
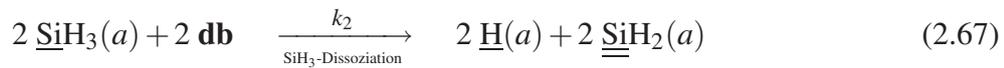
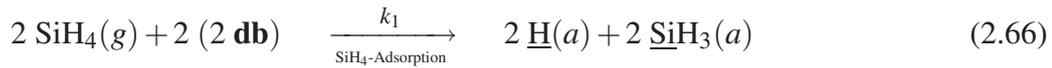
⁵⁵ Atomic Layer Deposition

⁵⁶ Static SIMS

⁵⁷ Secondary Ion Mass Spectroscopy

⁵⁸ Temperature Programmed SIMS

Nomenklatur:	db	„dangling bond“
	(2 db)	2 db s eines Dimers
	(a)	adsorbiertes (d. h. chemisorbiertes) Molekül bzw. Molekülbruchstück
	(s)	ortsfestes Atom nach kompletter Dissoziation
	<u>Si</u>	abgesättigtes Si-Orbital



Ausgehend von einer rekonstruierten Si(100)- 2×1 -Oberfläche bilden sich durch die SiH₄-Adsorptionsreaktion 2.66 eines Silan-Moleküls an den beiden vorhandenen freien Adatom-Bindungen (2 **db**) eines Oberflächendimers Mono- bzw. Trihydride [311].

In einem nächsten Dissoziationsschritt (SiH₃-Dissoziation), bei dem jeweils ein weiteres db pro SiH₃-Gruppe beteiligt ist, ordnet sich die Silylen-Gruppe SiH₂ sterisch als Brücke zwischen zwei benachbarten Dimeren an, wobei das abgespaltene H-Atom an das **db** bindet. Die energetisch bevorzugte Bindungskonfiguration [53, 311] kann allerdings erst durch ein Aufbrechen der sog. π -Bindung eines vollständig rekonstruierten Dimers [53] eingenommen werden, was die Beteiligung einer zweiten SiH₃-Gruppe erfordert.

Die weitere Dissoziation der SiH₂-Gruppen (Reaktionsgleichungen 2.68 und 2.69) hängt von der **db**-Konzentration ab [276]. Für sehr geringe ($\leq 0,02$ ML) SiH₂-Bedeckungen ist zwangsläufig die umgebende **db**-Dichte erhöht und die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Reaktion 2.69 nimmt zu. Ein Wasserstoffatom der SiH₂-Gruppe spaltet sich unter Beteiligung eines **db** ab und bindet als H(a), wobei ein Monohydrid-Bruchstück (SiH) entsteht, das entweder als Teil eines DOD bindet (diese Reaktion entspricht stöchiometrisch der „halben“ Reaktionsgleichung 2.69) [53, 306, 311] oder mit einem weiteren SiH-Bruchstück dimerisiert (komplette Reaktionsgleichung 2.69) [53, 276, 306, 311].

Für höhere SiH₂-Bedeckungen bilden paarweise gegenüberliegende SiH₂-Gruppen sog. Adatomdimere, die durch Abspaltung von Wasserstoff, sterische Umordnung (siehe detailliertes Schema in Rauscher [53]) und Bildung von molekularem Wasserstoff gemäß der Reaktion 2.68 entstehen.

Entscheidend ist, dass am Ende der Reaktionskette - und somit der erfolgten Schichtabscheidung durch Bildung epitaktischer Si-Dimere $\underline{\underline{\text{Si}}} - \underline{\underline{\text{Si}}}(s)$ - die benötigten „dangling bonds“ **db** in den Reaktionsgleichungen 2.66, 2.67 und 2.69 durch β_1 -H₂-Desorption (Reaktionsgleichungen 2.70 und 2.71) wieder regeneriert werden [308].

In *Rauscher* [53] wird das mikroskopische Modell für die vollständige SiH₄-Dissoziation auf einer Si(100)-2 × 1-Oberfläche durch die Reaktionsgleichungen 2.66 bis 2.71 unter der Randbedingung 2.65 gelöst. *Dabrowski* [47] stellt in einer ausführlichen Diskussion einige bekannte H-Desorptionsmechanismen gegenüber, bevorzugt aber ebenfalls das in Gleichung 2.70 beschriebene direkte Monohydrid-Desorptionsmodell.

Für den Temperaturbereich $T \geq 400$ °C können die schnellen Dissoziationsreaktionen (2.67 bzw. 2.68) von Tri- bzw. Dihydrid im Vergleich zur langsameren Silanadsorption zusammengefasst werden, weshalb die (effektive) Adsorptionsreaktion mit $k_a \equiv 2 k_1$ in einem ersten Schritt die Gesamtreaktion bestimmt.

Die H₂-Desorption 2.70 mit $k_d \equiv k_4$ ist der zweite entscheidende Schritt im sog. „zweistufigen 2 **db**-Modell“ [53] der Silandissoziation.

Damit ergibt sich für die Wachstumsrate R_g [$\frac{\text{Si-Atome}}{\text{cm}^2\text{s}}$] eine Abhängigkeit 2. Ordnung (Gleichung 2.72) von der Gleichgewichtsflächenbelegung Θ_{db} der freien Bindungen (**db**).

$$R_g = k_a j_{\text{SiH}_4} \Theta_{\text{db}}^2 = 2 k_1 j_{\text{SiH}_4} \Theta_{\text{db}}^2 \quad (2.72)$$

Für Temperaturen um 400 °C liegt fast vollständige Wasserstoffbedeckung ($\Theta_{\text{db}} \approx 0$) vor und die Abscheiderate R_g ist nach Gleichung 2.73 unabhängig vom Prekursorfluss j_{SiH_4} . In diesem Falle wird die Reaktion durch die H-Desorption bestimmt.

$$R_g = k_d N_{\text{Si}} = k_4 N_{\text{Si}} = A_4 N_{\text{Si}} \cdot e^{\frac{-E_4}{k_B T}} \quad (2.73)$$

Für höhere Temperaturen (≤ 580 °C) ist der Wasserstoff fast komplett desorbiert und es liegen fast ausschließlich „dangling bonds“ **db**s vor ($\Theta_{\text{db}} \approx 1$ ML). In diesem Falle wird die Reaktion durch die SiH₄-Adsorption bestimmt und ist insbesondere proportional zum Silanfluss j_{SiH_4} .

$$R_g = 2 k_1 j_{\text{SiH}_4} N_{\text{Si}} = 2 A_1 N_{\text{Si}} \cdot e^{\frac{-E_1}{k_B T}} \quad (2.74)$$

Das empirische Verhältnis 2.75 von Abscheiderate und Silanfluss wird auch als reaktiver Haftkoeffizient (RSC⁵⁹) bezeichnet. Für minimale Wasserstoffbedeckung stimmt der Haftkoeffizient s_0 mit dem RSC überein. Damit lässt sich der Haftkoeffizient auch makroskopisch bestimmen.

In der Literatur finden sich Werte von $s_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ (bei ca. 400 °C) [308] und von $s_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ (bei ca. 420 °C) [276]. Auch *Greve et al.* [79, 248, 294, 312] bestätigen Werte in diesem Bereich, die sie aus UHV-CVD mittels Silan gewonnen haben. Für die Aktivierungsenergie E_4 der H₂-Desorption findet man Werte im Bereich von (2 - 2,5) eV [45, 79].

$$\gamma = \text{RSC} = \frac{R_g}{j_{\text{SiH}_4}} \quad (2.75)$$

$$= 2 k_1 N_{\text{Si}} \equiv s_0 \quad (\text{für } \Theta_{\text{db}} \approx 1 \text{ ML}) \quad (2.76)$$

Für den Temperaturbereich $T > 580$ °C wird die Reaktionskinetik allerdings durch das sog. „einstufige 4 **db**-Modell“ [313] dominiert, was sich in einer Abhängigkeit 4. Ordnung (Gleichung 2.77) der Wachstumsrate R_g [$\frac{\text{Si-Atome}}{\text{cm}^2\text{s}}$] von der Gleichgewichtsflächenbelegung Θ_{db} der freien Bindungen niederschlägt.

⁵⁹ Reactive Sticking Coefficient

$$R_g = RSC \cdot j_{\text{SiH}_4} \Theta_{\text{db}}^4 \quad (2.77)$$

Abschließend sei noch erwähnt, dass es grundlegende Unterschiede von Silan und Disilan bei der Reaktionskinetik [53, 306] gibt:

- Disilan hat einen höheren Haftkoeffizienten ($s_{\text{Si}_2\text{H}_6}, RSC$) [53, 248], da die Bindungsenergie der Si-Si-Bindung von Disilan (1,80 eV) erheblich geringer ist als die der Si-H-Bindung von Silan (3,05 eV) [306]. Außerdem ist die Dimerisierung von Adatomen bei Disilan erleichtert, da aus einem Prekursormolekül zwei SiH_3 -Gruppen gebildet werden können.
- Die H_2 -Desorption bei Disilan ist aufgrund der einfacheren Ausbildung von DODs gegenüber Silan bevorzugt und ist eine Reaktion 1. Ordnung [306] im Unterschied zum Grad der Ordnung $n \geq 2$ bei Silan (siehe Gleichungen 2.72 und 2.77). Das Maximum bei H_2 -TPD ist dabei unabhängig von der H-Bedeckung und verschiebt sich dabei nicht zu höheren Temperaturen mit abnehmender H-Bedeckung wie bei Silan [306, 314].

SiGe-Epitaxie

Ein Vergleich der Herstellungsmethoden von SiGe-Legierungen mittels MBE- und CVD-Verfahren findet sich in der einschlägigen Literatur [315, 316].

Der Ge-Gehalt $x(\text{Ge})$ in der SiGe-Schicht hängt dabei von der molaren Germankonzentration $x(\text{GeH}_4)$ im Prozessgas nach Gleichung 2.78 ab. Die Effektivität des Germaniumeinbaus wird mit dem sog. Ge-Einbaukoeffizienten γ nach Gleichung 2.79 beschrieben.

$$x(\text{GeH}_4) = \frac{q(\text{GeH}_4)}{q(\text{GeH}_4) + q(\text{SiH}_4)} \quad (2.78)$$

$$x(\text{Ge}) = \gamma \cdot x(\text{GeH}_4) \quad (2.79)$$

Hartmann *et al.* [247] stellt die Wachstumskinetik inkl. der Aktivierungsenergie der Wachstumsrate und des Ge-Einbaukoeffizienten γ nach Gleichung 2.79 für die aufgeführten CVD-Verfahren (AP-CVD, RP-CVD, RT-CVD, LP-CVD, VLP-CVD, UHV-CVD, GS-MBE) und den Prekursorgasgemischen GeH_4/Si_4 bzw. $\text{GeH}_4/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ gegenüber.

Die kritische Schichtdicke von SiGe-Schichten hängt wie in Abbildung 2.33 ersichtlich ist vom Ge-Gehalt ab.

2.2.4 Selektive Epitaxie

Unter selektiver Epitaxie (SEG) versteht man die einkristalline Abscheidung auf einer freigelegten Siliziumfläche selektiv zum umgebenden Maskenmaterial. Das Maskenmaterial ist in den meisten Anwendungsfällen Siliziumoxid oder -nitrid. Die synonyme Bezeichnung SAE⁶⁰

⁶⁰ Selective Area Epitaxy

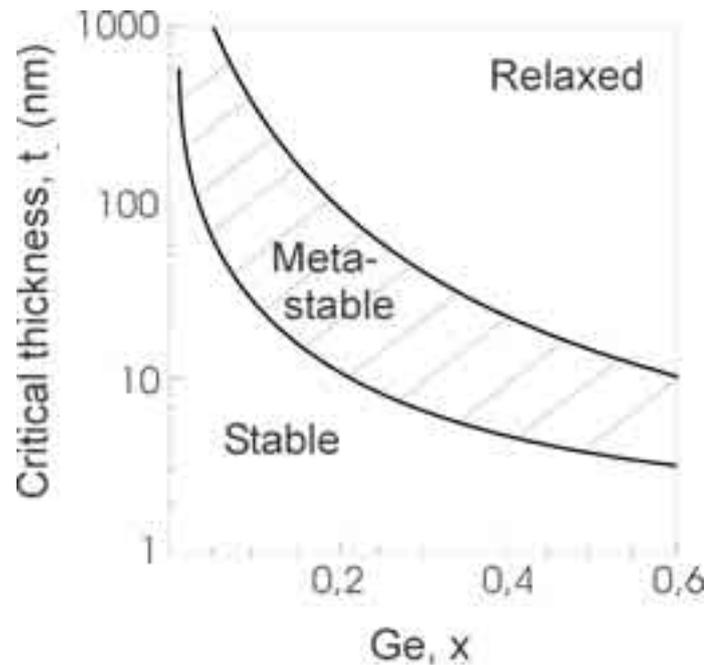


Abbildung 2.33: Kritische Schichtdicke von SiGe in Abhängigkeit vom Ge-Gehalt [228].

beschreibt den Charakter der selektiven Epitaxie noch bildlicher. Manchmal ist auch von „lokaler Epitaxie“ die Rede, was weniger den Begriff der Selektivität in den Vordergrund rückt als die Tatsache, dass lokal epitaktisches Wachstum stattfindet.

Betrachtet man allgemein nur das Merkmal der Selektivität dann spricht man, unabhängig ob ein- oder polykristalline Abscheidung vorherrscht, von sog. „selektivem Siliziumwachstum“ (SSG⁶¹ oder SSD⁶²). SEG ist daher ein Sonderfall von selektivem Siliziumwachstum. Sehr gute Übersichtsartikel zur selektiven Epitaxie (CVD) von Silizium stammen von *Goulding* [317] und *Holleman* [234].

Historie und Anwendungen von selektivem Si-Wachstum (SSG)

Nach *Boland et al.* [318] gibt es drei Hauptkategorien für selektives Wachstum von Silizium. In *Abbildung 2.34* sind die Abscheidemethoden, zusammen mit Anwendungen wie sie in der Literatur beschrieben sind, gegenübergestellt. Die Abscheidetechniken unterscheiden sich primär dadurch, dass entweder

- nur einkristallines Wachstum (SEG),
- nur polykristallines Wachstum (SPD⁶³) oder
- gleichzeitig ein- und polykristallines Wachstum (SPEG⁶⁴ oder SSPD⁶⁵)

stattfinden.

⁶¹ Selective Silicon Growth

⁶² Selective Silicon Deposition

⁶³ Selective Poly-crystalline Silicon Deposition

⁶⁴ Selective Poly-crystalline/Epitaxial Growth

⁶⁵ Simultaneous Single Poly-crystalline Deposition

Die erste Untersuchung zum Phänomen der selektiven Epitaxie wurde von *Joyce und Baldrey* [319] im Jahre 1962 veröffentlicht. Ein Überblick über Historisches zu SEG findet sich bei *Boland* [320].

Grundprinzip von selektiver Epitaxie (SEG)

Das Grundprinzip von Si-SEG beruht im Wesentlichen auf dem im Abschnitt „Epitaxie und Nukleationsverhalten von Adatomen“ (auf Seite 46 ff.) beschriebenen unterschiedlichen Nukleationsverhalten und reaktiven Haftkoeffizienten von Si-haltigen Prekursorgasen auf einer Si-Oberfläche im Vergleich zum Maskenmaterial (i. a. SiO_2 oder Si_3N_4) [245]. Als mögliche Si-Prekursoren finden die Silane (SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8) oder die Chlorosilane (SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2) Anwendung.

Die Abscheidung von Silizium auf einem Substrat mit strukturierten Si-Fenstern im Maskenmaterial wird sich i. a. zeitlich nur durch einen makroskopisch messbaren Schichtdickenunterschied Δd_{Si} (nach Gleichung 2.81) von c-Si der Dicke $d_{\text{c-Si}}$ auf dem Siliziumsubstrat und Poly-Si (bzw. a-Si) der Dicke $d_{\text{poly-Si}}$ (bzw. $d_{\text{a-Si}}$) auf dem amorphen Maskenmaterial deutlich machen.

Die Selektivität S des Si-Wachstums auf dem Silizium-Substrat zum amorphem Maskenmaterial ist als das Verhältnis der beiden Schichtdicken nach Gleichung 2.80 definiert. Findet (in einem bestimmten Zeitintervall) keine Abscheidung auf dem amorphen Maskenmaterial statt, dann liegt perfekte und somit unendliche Selektivität vor.

Setzt das Wachstum von Polysilizium erst nach einer bestimmten Zeit ein bzw. bricht die perfekte Selektivität erst nach dieser Zeit, der sog. „Inkubationszeit“, zusammen, dann wird in dieser Arbeit von „intrinsischer Selektivität“ bei der entsprechenden Kombination von Prekursor und Substratmaterial gesprochen. Kann die Selektivität nur durch zusätzliche Wirkungsmechanismen (Zugabe von Ätzgasen, stufenweises Rückätzen, etc.) bei einer Prekursor/Substrat-Kombination aufrechterhalten werden, dann soll von „extrinsischer Selektivität“ die Rede sein.

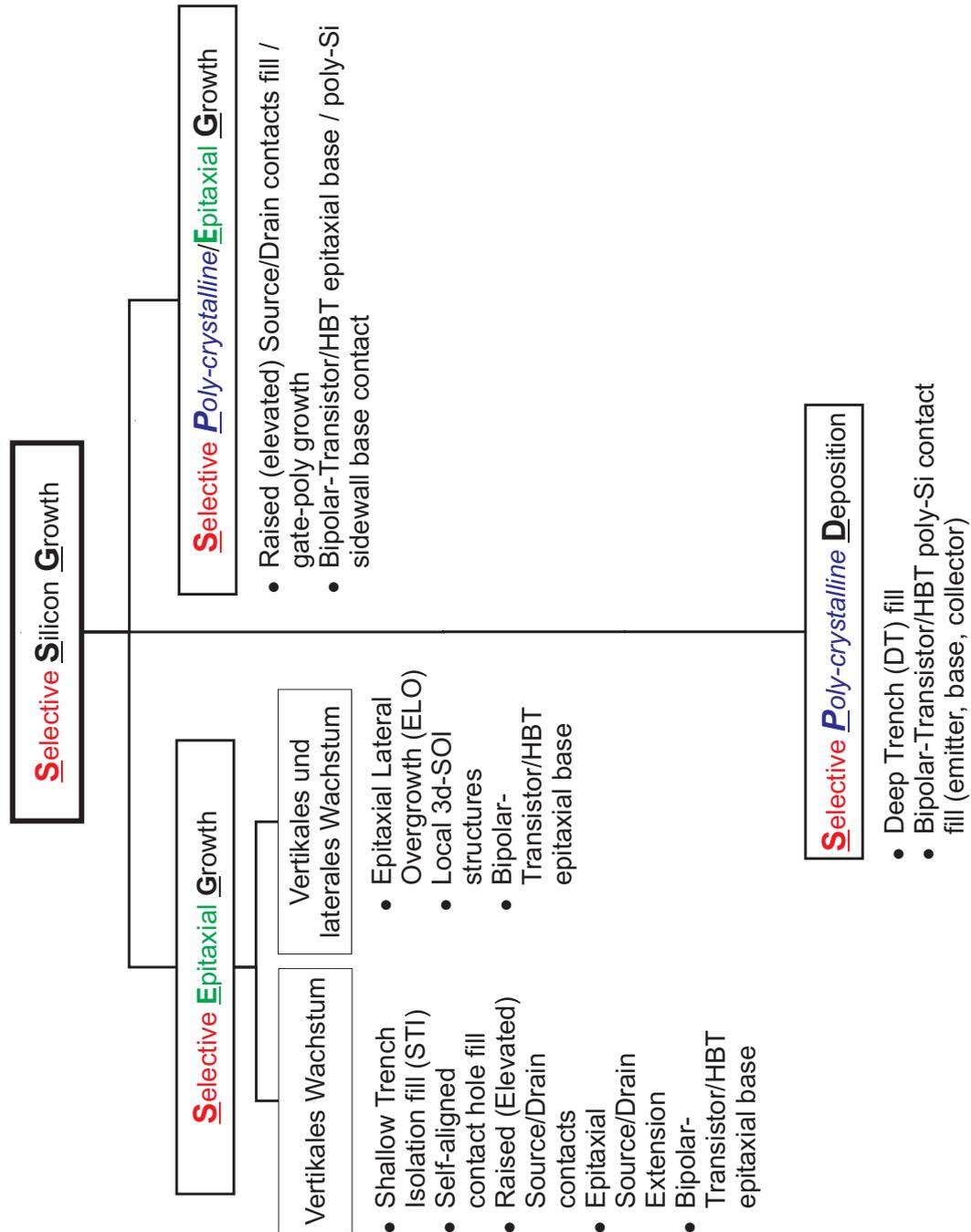


Abbildung 2.34: Unterscheidungsmerkmale von selektiven Siliziumabscheidetechniken und typische oder mögliche Anwendungen, wie sie in der Literatur beschrieben sind.

$$S = \frac{d_{c-Si}}{d_{poly-Si}} \quad (2.80)$$

$$\Delta d_{Si} = d_{c-Si} - d_{poly-Si} = d_{c-Si} \cdot \left(1 - \frac{1}{S}\right) \quad (2.81)$$

Im Falle einer endlichen Selektivität (für Wachstumszeiten ≥ 0) spricht man auch von sog. „differentieller Epitaxie“ [321] (siehe auch Seite 58 ff.) oder SSPD. Die Selektivität bewegt sich dann in der Größenordnung von eins.

Mikroskopisch gesehen kommt es nach Anhaften der Siliziumatome auf der Oberfläche des Maskenmaterials (als Folge der Diffusion zur Oberfläche, Adsorption, Diffusion auf der Oberfläche und schließlich chemischer Reaktion der reaktiven Prekursorpezies an Oberflächenatome) zur Diffusion und Nukleation von Si-Adatomen zu Clustern, die bei Erreichen des kritischen Nukleus (siehe Abbildung 2.25) zu makroskopischen Polykörnern heranwachsen können [237]. Die notwendige Adatomkonzentration wird erst nach einer bestimmten Verzögerungszeit t_d erreicht, was nach einer weiteren Zeitspanne t_c durch einen raschen Anstieg der Flächendichte an stabilen Nukleiden zum Erreichen der Sättigungsdichte führt. Die kummulative kritische Zeit ist dann die sog. „spontane“ oder „homogene“ Inkubationszeit (Nukleationszeit) $t_{i1} = t_d + t_c$ [317]. Wird die homogene Adatomnukleation allerdings zusätzlich durch heterogene Nukleationsprozesse (von Adatomen an Oberflächenverunreinigungen oder topographischen Defekten) an der Oberfläche beeinflusst, dann spricht man von der sog. „heterogenen“ Inkubationszeit (Nukleationszeit) t_{i2} [317]. Das Wachsen der Polykörner auf eine Größe, die messtechnisch zugänglich ist definiert dann die experimentell nachweisbare Inkubationszeit t_i (siehe auch Seite 75).

In den Arbeiten von *Claassen et al.* [237, 322] findet man einen Vergleich der experimentell bestimmten Sättigungsnukleationsdichten mit Werten aus bekannten Nukleationsmodellen von *Walton* [235] und *Venables* [238, 323]. Insbesondere wird darin die Nukleation bei LP-CVD von Silizium auf Siliziumdioxid (SiO_2) und Siliziumnitrid (Si_3N_4) für die beiden Prozessgassysteme „ $\text{SiH}_4\text{-HCl-H}_2$ “ für (600 - 1200) °C und „ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{-N}_2$ “ für (800 - 1100) °C ausgiebig untersucht. *Rem* [324–327] hat das Nukleationsverhalten von Poly-Si/SiGe bei LP-CVD für das Prozessgassystem „ $\text{SiH}_4\text{-GeH}_4$ “ (500 - 650) °C untersucht.

Die erfolgreiche Nukleation von Polykörnern auf dem Maskenmaterial macht also den Übergang von SEG zu NSEG⁶⁶ aus. *Holleman* [234] beschreibt in einem allgemeinen thermodynamischen Nukleationsmodell Bedingungen für selektives bzw. nichtselektives Wachstum. Selektives Wachstum von Si zu anderen Substratmaterialien (Dielektrika wie Siliziumdioxid oder Siliziumnitrid) kann deshalb im Prinzip durch Erfüllen von einzelnen oder mehreren notwendigen Kriterien erreicht werden:

- Abscheidung bei geringer Übersättigung der Gasphase:
 $p_{ss} \approx p_s$
- geringerer Haftkoeffizient des Prekursors auf dem Dielektrikum:
 $s(\text{Dielektrikum}) < s(\text{Si})$
- geringere Oberflächenmobilität der Adatome auf dem Dielektrikum:
 $E_d(\text{Dielektrikum}) < E_d(\text{Si})$

⁶⁶ Non-SEG

- Dielektrikum hat weniger freie Oberflächenbindungen:
 $n_0(\text{Dielektrikum}) < n_0(\text{Si})$
- Herabsetzen der freien Oberflächenbindungen des Dielektrikums durch Blockade mit Adsorbaten/Reaktionsprodukten:
 $n_0(\text{Dielektrikum}) < n_0(\text{Si})$
- Herabsetzen der Adatomkonzentration durch Ätzreaktionen:
 $n_0(\text{Dielektrikum}) < n_0(\text{Si})$
- Ausführen von intermediären Ätzschritten zur Entfernung stabiler Nuklide:
 $n_s(\text{Dielektrikum}) \equiv 0$

Im allgemeinen Fall adsorbieren neben den eigentlichen Prekursormolekülen auch Edukte und Produkte an den freien Oberflächenbindungen des Maskenmaterials (Dielektrikums). Bei der Abscheidung von Silizium im $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ -System steht die Adsorption von Silan SiH_4 mit der Adsorption von Chlor Cl oder Wasserstoff H auf Oxid in Konkurrenz [236, 237].

Eine prinzipielle Methode besteht darin, die ansonsten nichtselektive Oberfläche durch Oberflächenmodifikation inert gegenüber der Adsorption des Prekursorgases zu machen. Dieses vielversprechende Verfahren wird neuerdings auch für die Abscheidung von Dielektrika, z. B. HfO_2 mittels ALD eingesetzt [328].

Die Abscheidung von Silizium auf Oxid mittels MBE hängt nach *Tabe et al.* [188] von der Substrattemperatur und vom Siliziumfluss ab. Die adsorbierten Siliziumatome können entweder durch Nukleation von Siliziumatomen zu Polykörnern beitragen oder sie dienen als Ausgangsprodukt für die chemische Reaktion mit der Bildung von flüchtigem Siliziummonoxid (SiO). Das Gleichgewicht zwischen Oxidätzen und Siliziumabscheidung wird durch die Prozessparameter Temperatur und Siliziumfluss bestimmt, wobei die Übergangstemperatur mit zunehmendem Si-Fluss ebenfalls ansteigt.

Selektive Oberflächenmodifikation ist entscheidend, was nicht nur bei der selektiven Abscheidung von einkristallinen Si- bzw. SiGe-Schichten, sondern auch bei der selektiven Abscheidung von Dielektrika (z. B. HfO_2 mittels ALD) [328] der Fall ist. Auch ein intermediäres Wegätzen von Material auf dem Dielektrikum mit einem Wasserstoffplasma wurde erfolgreich zur selektiven Abscheidung von Silizium auf amorphem Silizium ausgenutzt [329].

Nach *Öztürk et al.* [330] wird selektives Wachstum von SiGe mittels RT-CVD für ein Prekursormischungsverhältnis $\text{GeH}_4/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ größer als 0,2 auch ohne zusätzliche Beimischung von HCl ermöglicht [331].

Methoden zur Bestimmung der Inkubationszeit

Rem [234, 325, 327] hat mögliche Methoden zur Messung der Inkubationszeit gegenübergestellt. Abhängig von der Bestimmungsmethode können sich sehr unterschiedliche Werte für die „augenscheinliche“ Inkubationszeit ergeben. Mit „augenscheinlich“ ist dabei die Tatsache gemeint, dass bei allen Methoden das Überschreiten eines bestimmten Schwellwertes (Dicke, Korngröße, Masse, prozentualer Flächenanteil etc.) - meistens bestimmt durch die Auflösungsgrenze des jeweiligen Messgerätes in Kombination mit einer (linearen) Extrapolation auf die Zeitachse - die Inkubationszeit subjektiv festlegt. Insbesondere ist damit klar, daß die Angabe einer Inkubationszeit **ohne** die gleichzeitige Benennung der Bestimmungsmethode wertlos ist [234, 325, 327].

Methoden zur Bestimmung der Inkubationszeit:

- Schichtdicken/Wachstumszeit-Extrapolation („Stufenhöhenmethode“)
- Massenzunahme/Wachstumszeit-Extrapolation („Wägemethode“)
- Massenspektroskopiemethode („Thermische Desorptionsspektroskopie“)
- Mikroskopiemethoden (Optische Mikroskopie, SEM, TEM⁶⁷, AFM)
- Oberflächenanalysemethoden (AES, XPS⁶⁸, TXRF⁶⁹, RBS⁷⁰)
- Optische Spektroskopie (Reflektometrie, Spektralellipsometrie)

Schichtdicken/Wachstumszeit-Extrapolation („Stufenhöhenmethode“): Die Methode basiert auf einer Dickenmessung, die entweder mit einem Profilometer (nachdem selektiv zum Maskenmaterial eine Stufe in die polykristalline Schicht geätzt wurde) oder mit einem optischen Schichtdickenmessgerät (Ellipsometer, Spektralellipsometer) durchgeführt werden kann. Die lineare Extrapolation des Schichtdicken/Wachstumszeit-Graphen auf die Zeitachse definiert dabei die experimentell bestimmbare Inkubationszeit t_{ink} . Dies beinhaltet die Annahme, dass die Wachstumsrate für geschlossene Schichten konstant ist. Allerdings lässt dies das anfängliche Nukleationsverhalten außer acht. Außerdem ist dies keine in-situ-Bestimmungsmethode. Die „Stufenhöhenmethode“ ist eine einfache und häufig eingesetzte Methode und eignet sich zur prinzipiellen Untersuchung von SEG in Abhängigkeit von bestimmten Prozessparametern.

Anforderungen an SEG

Die Anforderungen bzw. Herausforderungen bei SEG sind insbesondere:

- Kompatible Vorreinigung des vorstrukturierten Substrats
- ausreichende Selektivität
- Schichtdickenhomogenität („loading effect“)
- Kontrolle des Facettenwachstums
- defektfreie Epischicht
- kontrollierte Dotierung der Epischicht

Für die technologische Anwendbarkeit ist die sog. „maximale selektive Dicke“ d_{sel} von besonderer Bedeutung. Wie der Name schon sagt, ist damit die maximal zu erreichende Epidicke d_{epi} bei selektiver Epiabscheidung gemeint. Nach Gleichung 2.82 wird die maximale selektive

⁶⁷ Transmission Electron Microscopy

⁶⁸ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

⁶⁹ Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy

⁷⁰ Rutherford Backscattering Spectroscopy

Dicke d_{sel} bei der Inkubationszeit $t = t_{ink,poly}$) für die Poly-Nukleation erreicht, also dann wenn der Übergang zu NSEG stattfindet.

$$d_{sel} = d_{epi}(t = t_{ink,poly}) \quad (2.82)$$

2.3 Schichtcharakterisierung

Eine gute Vergleichsübersicht über Festkörperanalysemethoden bzgl. stöchiometrische Nachweisgrenze, Schichtschädigung, Tiefenprofilometrie und lateraler bzw. vertikaler geometrischer Auflösung findet sich bei *Bieringer* [332].

Analyseverfahren werden dabei je nach Methode der Anregung bzw. anschließendem Nachweis von Teilchen (Elektronen, Positronen, Ionen, Neutronen), Photonen oder einer entsprechenden Kraftwirkung klassifiziert [72, 332]. In Abbildung 2.35 sind verschiedene Festkörperanalysemethoden entsprechend ihrer physikalischen Wirkungsweise (Anregung \Rightarrow Wirkung) bildlich charakterisiert [333]. Einige der in Abbildung 2.35 aufgeführten Analysemethoden werden in diesem Kapitel etwas genauer erläutert (SIMS, RBS).

2.3.1 Schichtdickenbestimmung

Mechanische Profilometrie

Mit Hilfe eines mechanischen Profilometers (verwendete Dektakgeräte: *Sloan* Dektak II bzw. *Veeco* Dektak 6M) können Stufenkanten, die durch Abschattung beim Wachstum oder nachträglich durch selektive Strukturierung erzeugt wurden, gemessen werden.

MBE-Rand: Die Dicken von ein- oder polykristallinen MBE-Schichten von Si/SiGe auf Silizium können durch Vermessung des sog. MBE-Randes, der durch Auflage des Substrats auf dem Si-Adapter-Ring auf natürliche Weise durch Abschattung entsteht, ab einer Dicke von ca. 100 nm mit einer absoluten Messgenauigkeit von ca. (5 - 10) nm bestimmt werden, was einer relativen Genauigkeit von $\geq (5 - 10) \%$ entspricht.

Durch zusätzliche Tiefenprofilmessungen der Schicht bis tief ins Substrat hinein, wie z. B. mit SIMS kann durch Tiefenmessung des Sputterkraters mittels des Dektaks die Schichtdicke verifiziert werden. Da die Kratertiefe größer als die Schichtdicke ist, läßt sich der relative Fehler bei der Schichtdickenbestimmung u. U. verringern, falls eine konstante Sputterrate angenommen werden kann. Durch Messung des MBE-Randes kann also keine radiale Schichtdickenhomogenität nachgewiesen werden, was erst mit zusätzlichen SIMS-Messungen möglich ist.

CVD-Rand: Während bei MBE durch die Schichtabscheidung ein scharfer Rand nachzuweisen ist, ist der sog. CVD-Rand als Abgrenzung zwischen Auflagefläche des Substrats und der aktiven Beschichtungsfläche i. a. unscharf und nicht reproduzierbar. Durch Diffusion von Prozessgas durch die unvollkommene Auflage des Substrats (durch Partikel und Unebenheit von Substrat oder Auflagering) ist der Bereich für die CVD-Abscheidung geometrisch nicht genau definiert und schmiert aus. Abscheidung im geometrischen Schattenbereich kann also i. a. nicht ausgeschlossen werden. Außerdem kann es durch besagte Partikel oder Si-Staub durch Abrieb am Si-Adapterring zu verstärkter Nukleation von Poly-Si kommen und die abgeschiedene Schicht im eigentlich abgeschatteten Bereich ist dicker als auf der aktiven Beschichtungsfläche,

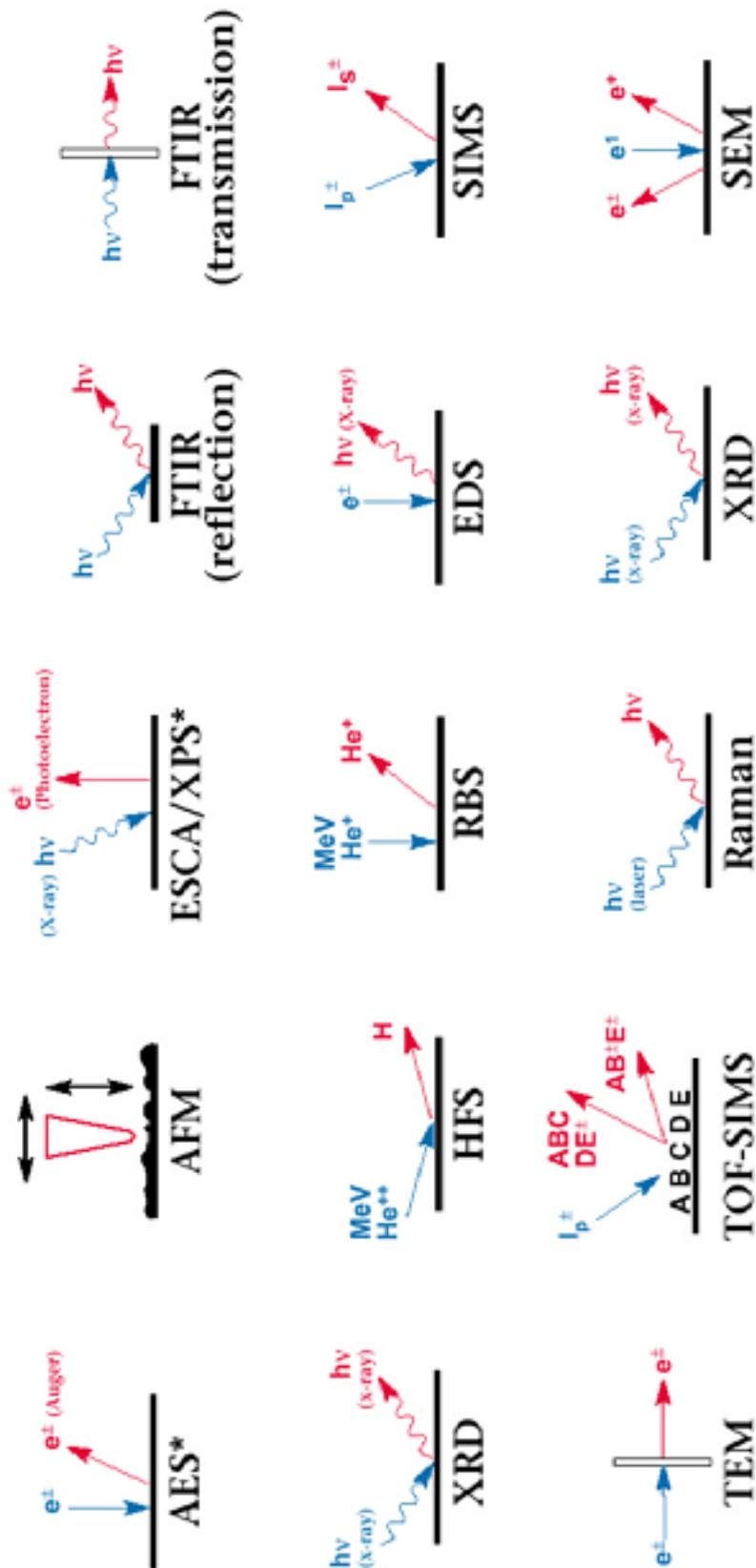


Abbildung 2.35: Schematische Übersicht von Festkörperanalysemethoden [333].

weshalb manchmal anstatt einer abfallenden eine steigende Stufenkante Richtung Waferrand gemessen wird. Praktisch kommt man deshalb für die Schichtdickenbestimmung von einkristallinen Si/SiGe-Schichten nicht um eine Tiefenprofilometrie mittels SIMS (siehe Kapitel 2.3.2) oder RBS (siehe Kapitel 2.3.3) herum.

Epischicht-Strukturierung mit Oxidmaske: Falls keine natürlichen Stufenkanten zur Vermessung der Epischichtdicke zugänglich sind kann man entweder nach der Abscheidung lokal einkristallines Material durch Sputtern mit SIMS wegnehmen und mit dem Tiefenprofil des SIMS-Spektrums korrelieren oder schon vorher ein Substrat mit einer geeigneten Maske aus einem selektiv zu Si/SiGe entfernbaren Material verwenden. Praktisch werden dazu Oxidinseln bzw. Si-Fenster im Oxid eines oxidierten Wafers strukturiert. Bei selektiver Epitaxie (SEG) mittels CVD läßt sich anschließend das Oxid mit BHF wieder selektiv zu Si/SiGe entfernen und es bleiben messbare Si/SiGe-Mesen stehen. Bei NSEG mittels CVD oder ganzflächiger Abscheidung bei MBE kann das auf dem Oxid abgeschiedene polykristalline Si/SiGe abhängig von der Oxid- und Poly-Dicke durch Lift-Off ebenfalls mit BHF entfernt werden. U.U. muss der chemische Lift-Off-Prozess mechanisch durch Polieren mit einem feuchten Tuch oder Ultraschall unterstützt werden.

Poly-Strukturierung durch Poly-Ätzen: Wie angesprochen kann die Schichtdicke von Poly-Si/SiGe mit Hilfe des MBE-Randes profilometrisch ohne Probleme bestimmt werden. Bei CVD-Poly-Schichten ist dies noch weniger möglich als bei einkristallinen CVD-Schichten, da das Poly-Wachstum durch Partikel und Nukleationskeime v. a. am CVD-Rand beeinflusst wird. Durch Strukturierung von Poly-Si/SiGe und anschließendem selektiven Ätzen bzgl. der darunterliegenden Oxid- oder Nitridschicht ist die Poly-Dicke zugänglich und kann mit dem Profilometer gemessen werden. Polysilizium kann nasschemisch in einer in Essigsäure gepufferten Flußsäure/Salpetersäure/Essigsäure-Mischung ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$) oder in einer in Ammoniumflourid gepufferten Salpetersäure/Wasser-Mischung ($\text{NH}_4\text{F}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) geätzt werden. Die Zusammensetzung der verwendeten Polysilizium-Ätzlösungen ist in der Tabelle E.7 im Anhang aufgelistet. Alternativ kann man auch basische Ätzlösungen, wie Kaliumhydroxid (KOH) in Wasser oder Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) in Wasser verwenden. Aufgrund der relativ geringen Oxidätzrate und gleichzeitig hoher Selektivität von (Poly-)Si zu Oxid von ca. 100 ist die sog. „trilogy“-Ätzlösung sehr gut geeignet. Die endliche Ätzselektivität bewirkt bei unbekannter, d. h. zu bestimmender Poly-Dicke, dass das Ätzen des Oxids nicht immer verhindert werden kann, weshalb es sich empfiehlt, einen großflächigen Bereich für die (Spektral-)Ellipsometer-Messung des verbleibenden Oxids vorzusehen.

Andernfalls kann das Oxid mit einem nachfolgenden BHF-Schritt bis auf das Si-Substrat weggeätzt werden und bei bekannter Oxiddicke nach Messung der strukturierten Poly/Oxid-Mesa auf die Poly-Dicke geschlossen werden.

Spektralellipsometrie (SE)

Mithilfe der Ellipsometrie lassen sich Schichtdicken und Brechungsindizes bestimmen. Dabei wird ausgenutzt, dass sich die Polarisationsebene von linear polarisiertem, monochromatischem Licht bei Reflexion an Grenzflächen ändert. Gemessen wird das Amplitudenverhältnis und der Phasenunterschied der Komponenten des reflektierten Lichtes parallel und senkrecht zur Einfallsebene. Wird eine Lichtquelle mit verschiedenen Wellenlängen in einem bestimmten Spektralbereich verwendet, dann spricht man von Spektralellipsometrie (SE). In Abbildung 2.36 ist der schematische Aufbau eines Spektralellipsometers dargestellt.

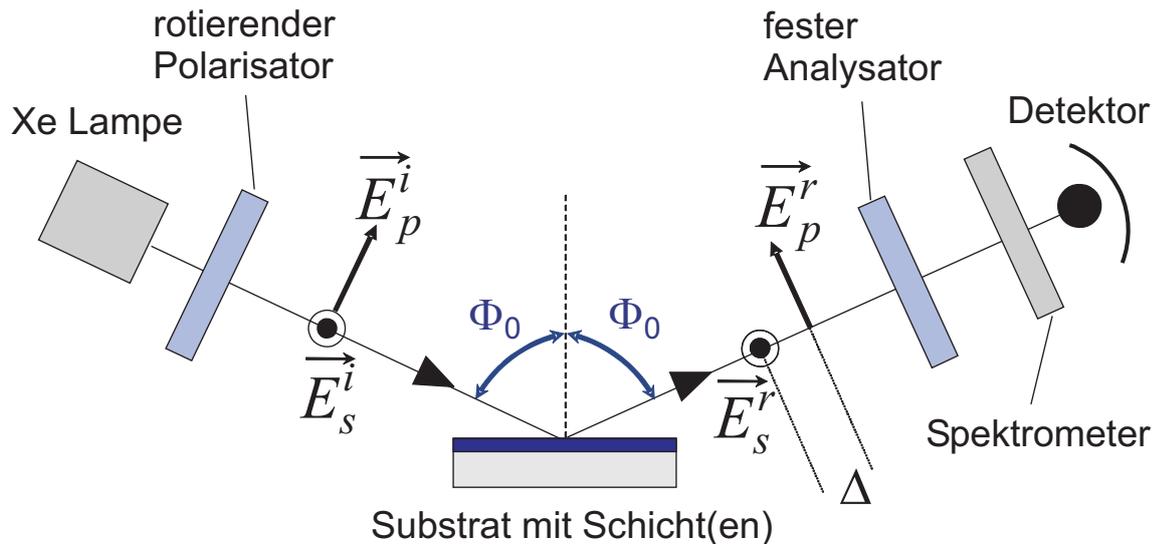


Abbildung 2.36: Prinzip eines Spektralellipsometers mit rotierendem Polarisator und festem Analysator [334].

Die Bestimmung des Phasenunterschiedes erfolgt durch einen Signalvergleich des rotierenden Polarisators mit dem Signal des festen Analysators. Die Intensität des Lichtes, das den Analysator passiert wird ebenfalls gemessen. Nach den Fresnel-Gleichungen [233] kann daraus die Schichtdicke und der Brechungsindex bestimmt werden. Durch die Verwendung eines Wellenlängenbereichs können auch Mehrschichtsysteme analysiert werden. Um Schichten voneinander unterscheiden zu können, sind Schichten mit sehr unterschiedlichen Brechungsindizes zur genauen Schichtdickenbestimmung von Vorteil.

Für ausführlichere Beschreibungen des Messverfahrens wird auf die Literatur verwiesen [334–336]. Praktische Ansätze zur Modellierung von Polysiliziumschichten finden sich bei Petrik [336].

2.3.2 Oberflächen- und Interface-Kontamination

Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Eine ausführliche Beschreibung von SIMS als Analyseverfahren findet sich in *Bieringer* [332]. Da SIMS in dieser Arbeit das wichtigste Analyseverfahren zur Bestimmung von Oberflächen- und Interface-Kontaminationen, als auch von Dotierstoffprofilen in epitaktischen Schichten ist, wird auf die Messmethode, die Bewertung von Konzentrationsangaben mit und ohne Referenzmessung, sowie verwendeten, realen und idealen Nachweisgrenzen eingegangen.

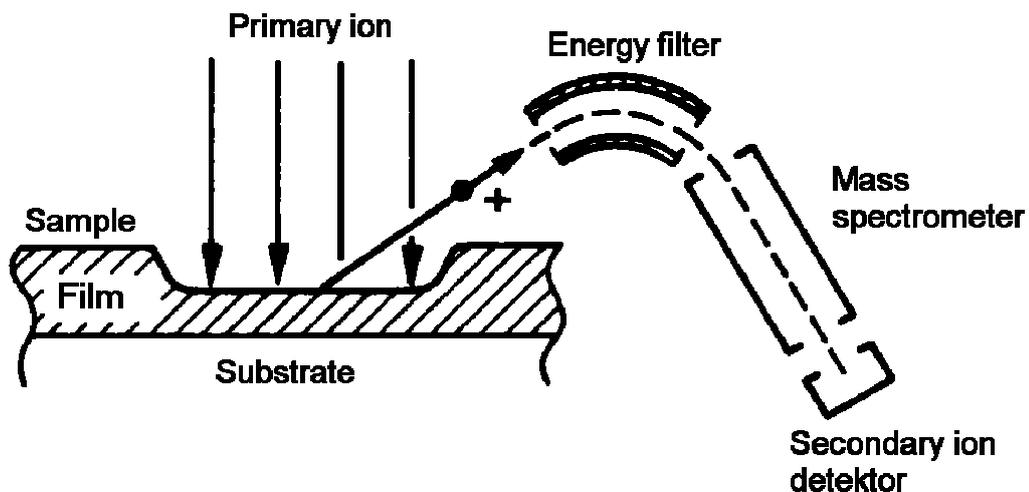


Abbildung 2.37: Prinzip der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) [332, 337].

Messmethode: Die Sekundärionenmassenspektrometrie dient zum Nachweis von Dotierstoffen und Verunreinigungen in Schichten und an Grenzflächen zwischen zwei Schichten. Wie in Abbildung 2.37 schematisch dargestellt ist trifft ein monoenergetischer Primärionenstrahl (Cs^+ oder O_2^+) mit einer Energie von typischerweise einigen keV unter einem nicht notwendigerweise senkrechten Winkel zur Probennormalen (vergleiche mit Abbildung 2.37) auf die Probe. Dadurch wird das Material amorphisiert und abhängig von der Strahlfokussierung in Form eines typischerweise $(600 - 1000) \mu\text{m}^2$ messenden SIMS-Kraters mit einer Sputterrate von ca. $(1 - 10) \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ abgetragen. Der entstandene SIMS-Krater kann später zur Kalibrierung des Tiefenprofils mit dem Profilometer (Dektak) vermessen werden. Ein Bruchteil des abgetragenen Materials, das ionisiert ist, kann als Sekundärionen mit einem Massenspektrometer (bestehend aus einem Massenseparator und einem Channeltron) nachgewiesen werden. Die Intensität bzw. Zählrate der Sekundärionen wird fortlaufend gemessen und die Sputtertiefe ist bei konstanter Sputterrate der Primärionenladung (Produkt von Primärionenstrom und der Sputterzeit) proportional.

Konzentrationen und Kalibrierungen: Aus dem Verhältnis der Intensität der einzelnen Sekundärionen zu der des Matrixions (hier i. a. Silizium aus dem Si-Kristallgitter) wird unter Zuhilfenahme von Korrekturfaktoren ein Konzentrationswert ($[\frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}]$) errechnet. Die Messung der

Probe liefert ohne zusätzliche Messung einer bekannten Referenzprobe nur Relativwerte der Konzentration in der Matrix in willkürlichen Einheiten (a. u.⁷¹), was bei den SIMS-Spektren in dieser Arbeit durch die Angabe „nicht kalibriert“ verdeutlicht wird. Obwohl die Sputterrate nur für gleiches Material und konstantem Primärionenstrom wirklich konstant ist, wird praktisch meist nur die Sputterzeit zur Kalibrierung des Tiefenprofils verwendet. Im Gegensatz zum sog. statischen SIMS (SSIMS), bei dem die Sputterrate ≤ 1 ML pro Stunde ist, wird beim sog. dynamischen SIMS das dynamische Gleichgewicht erst nach einer Anfangsphase erreicht, weshalb bei einem Tiefenprofil verlässliche Aussagen erst ab einer typischen Tiefe von ca. 20 nm möglich sind. Aufgrund von Oberflächenkontamination vor dem Einbau in die SIMS-Anlage nehmen Konzentrationsprofile von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Richtung Substrat zunächst ab, bevor sie sich nach einem möglichen Interface-Peak dem willkürlich gewählten Referenzwert im Substrat annähern.

Nachweisgrenzen: Während bei der Messung von Dotierstoffelementen im Rahmen der Arbeit Referenzproben zur Verfügung standen, wurden beim Nachweis von Interface-Kontaminationselementen (C, N, O) die Untergrundzählraten im Siliziumsubstrat, die durch die Nachweisgrenzen des entsprechenden Elements für die SIMS-Apparatur (Typ Ion Microprobe 6500 der Fa. Atomika) gegeben waren, als Referenzwert herangezogen und willkürlich auf die in Tabelle 2.6 angegebenen (Referenz-)Werte gesetzt.

Tatsächliche, durch Implantationsstandards verifizierte Nachweisgrenzen für Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) in einer Si-Matrix liegen im Bereich von einigen ppb [332, 338]. Grundsätzlich liegen die Nachweisgrenzen für leichtere Elemente höher als bei schweren Elementen.

Die in der Tabelle 2.7 angegebenen realen Nachweisgrenzen für C, N und O wurden von Gnaser [338] durch eine analytische Herangehensweise bestimmt, indem der Einfluss von adsorbierten Restgasbestandteilen auf der Sputteroberfläche minimiert wurde. Dies lässt sich mit einer Erhöhung der Si-Sputterintensität ($[\frac{\text{Si-Atome}}{s}]$), welche proportional der Sputterionenstromdichte ($[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}]$) ist, erreichen. Dadurch wird das Verhältnis der Flächenstoßrate von adsorbierten und anschließend gesputterten Elementen zur Intensität, der von der Probe stammenden Nachweiselemente verringert.

Element X	willkürlicher Referenzwert ⁷² [$\frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$]
C	$1 \cdot 10^{19}$
N	$1 \cdot 10^{19}$
O	$1 \cdot 10^{20}$

Tabelle 2.6: Verwendete (**willkürliche**) Referenzwerte für Relativmessungen der (X = C, N, O)-Kontaminationen, die größer als die realen Nachweisgrenzen sind.

Nachweisbarer Wasserstoff korreliert nach Gnaser [338] gemäss Gleichung 2.83 linear mit den nachweisbaren Elementen (X = C, N, O) Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, weshalb der Einfluss des Restgases weiterhin gegeben ist.

⁷¹ arbitrary unit

⁷² Willkürlicher Wert für die Element-Konzentration (in der Matrix) im Substrat als Referenzwert für die Konzentration von C, N oder O, der größer als die reale Nachweisgrenze ist.

Element X	reale Nachweisgrenzen [$\frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$]	ideale Nachweisgrenzen [$\frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$]
C	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{15}$
N	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{14}$
O	$5 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{15}$
H	$1,5 \cdot 10^{17}$	⁷³ $\leq 1 \cdot 10^{15}$

Tabelle 2.7: Reale Nachweisgrenzen der Elemente C, N, O und H bei einem maximalen Sputterionen-Stromdichte von $3,6 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, was eine Minimierung aber keine vollständige Elimination von Restgaseinflüssen bei der SIMS-Messung garantiert und extrapolierte ideale Nachweisgrenzen der Elemente C, N und O bei einer maximalen Sputterionen-Stromdichte von $3,6 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ und analytischer Elimination von Restgaseinflüssen bei der SIMS-Messung [338].

$$C_X^{\text{Restgas}} = k \cdot C_H^{\text{Restgas}} \quad (2.83)$$

Eine vollständige Elimination des Restgaseinflusses wird durch Extrapolation bis zu einem H-Gehalt $\leq 1 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$ in epitaktischen Schichten nach Gleichung 2.84 möglich. Dadurch lassen sich ideale Nachweisgrenzen, wie sie in Tabelle 2.7 angegeben sind, erreichen.

$$\begin{aligned} C_X^{\text{tot}} &= C_X^{\text{Probe}} + C_X^{\text{Restgas}} = \\ &= C_X^{\text{Probe}} + k \cdot C_H^{\text{Restgas}} \end{aligned} \quad (2.84)$$

2.3.3 Dotierung und Stöchiometrie

Rutherford-Backscattering-Spektroskopie (RBS)

Das Prinzip von Rutherford-Backscattering-Spektroskopie (RBS) dient zur Bestimmung von Schichtdicken und Stöchiometrie von Legierungen. Das Prinzip von RBS ist in Abbildung 2.38 schematisch dargestellt. RBS basiert auf der Rückstreuung von He-Ionen hoher Energie an einer Probe bestehend aus dem Schichtsystem M_1/M_2 /Substrat. Die He-Ionen wechselwirken mit den Atomkernen der Probe. Die rückgestreuten Ionen werden energieabhängig mit einem Detektor gezählt. Die Zählereignisse (yield) werden im RBS-Spektrum in Abhängigkeit der Energie aufgetragen. Das gemessene Spektrum muss im Anschluß mit einem simulierten Spektrum verglichen werden. Je besser das Schichtsystem bereits charakterisiert ist, desto schneller lässt sich Messung und Simulation zur Bestimmung der Schichtdicken t_1 und t_2 am Beispiel der Probe in Abbildung 2.38 auswerten. Angenommen die Masse m_1 der Atome von Schicht M_1 ist kleiner als die Masse m_2 der Atome von Schicht M_2 , dann werden die He-Ionen an den Atomen von Schicht M_2 mit einer höheren Energie zurückgestreut. Mit zunehmender Dicke der Schicht resultiert allerdings ein Energieverlust durch inelastische Streuung. Damit finden sich die schwersten Massen m_2 im RBS-Spektrum ganz rechts, also bei hohen Rückstreuenergien. Die Verbreiterung des aufgenommenen Signals ist korreliert mit der

⁷³ Es wird angenommen, dass der Wasserstoff primär aus dem Restgas stammt. Der angegebene Wert gibt den maximalen H-Gehalt an, wie er in epitaktischen Schichten angenommen wird.

entsprechenden Dicke t_2 . Massen, die kleiner sind finden sich links vom m_2 -Peak. Am linken Rand des Spektrums findet sich schließlich die Substrat-Schulter wieder, wenn man annimmt, dass die Substratatome die geringste Masse m_S besitzen. Durch eine Überlagerung der Zählergebnisse ergibt sich das vollständige RBS-Spektrum. Eine ausführliche Beschreibung von RBS zur Stöchiometriebestimmung von Schichtsystemen findet sich bei *Bieringer* [332].

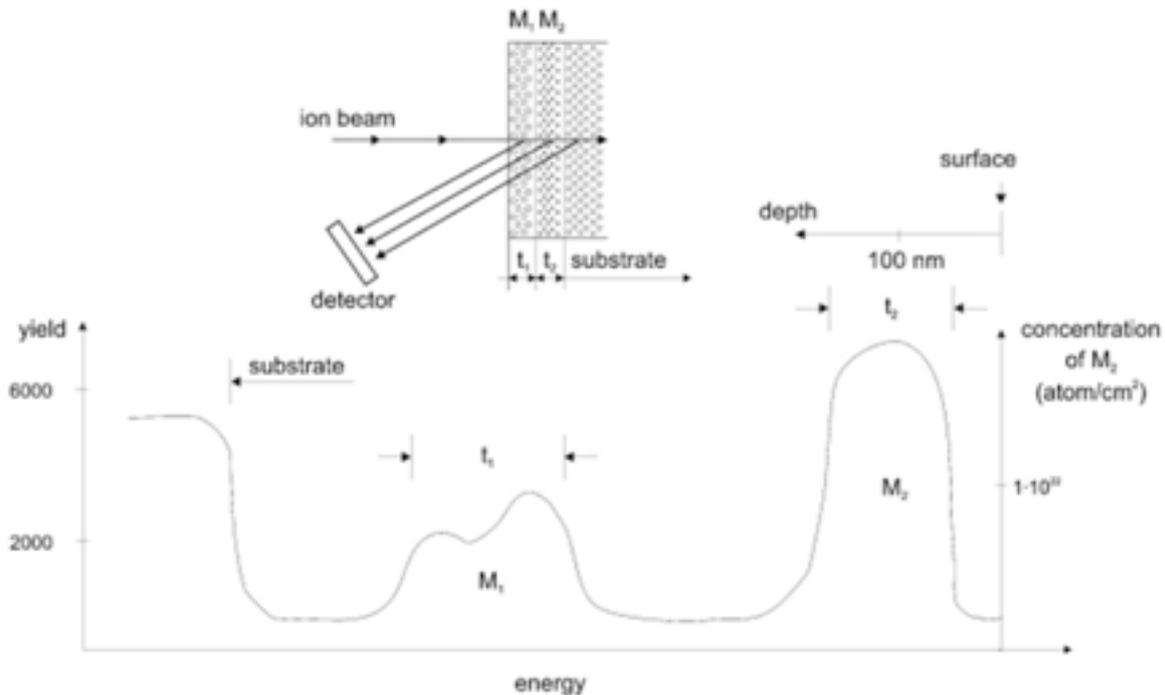


Abbildung 2.38: Prinzip von Rutherford-Backscattering-Spektroskopie und Auswertung von RBS-Spektren [336].

Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Zur Bestimmung von Dotierprofilen wird ebenfalls Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) eingesetzt. Die Kalibrierung von Dotierprofilen erfolgt durch anschließenden Vergleich mit einer Referenzprobe bei gleichen Messbedingungen. Nach *Bieringer* [332] liegt die Nachweisgrenze mit Sauerstoffionen O_2^+ als Sputterionen für den Dotierstoff Bor (B) bei ca. $1 \cdot 10^{16} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$. Für Antimon (Sb) ist die Nachweisgrenze um ca. den Faktor 10 höher.

Elektrochemischer Ätzprofiler (eCV-Profilier)

Für geringere Dotierungen oder zum Nachweis von Hintergrunddotierungen in intrinsischen Schichten werden stattdessen Kapazitäts/Spannungs-Messungen (C/V-Messungen) verwendet. Zur Messung von Tiefenprofilen von Epischichten wird ein sog. elektrochemischer Ätzprofiler (eCV⁷⁴-Profilier) eingesetzt, der bei Polung in Sperrichtung eine Raumladungszone erzeugt und in Vorwärtsrichtung das dotierte Silizium nasschemisch ätzt [339, 340]. Je niedriger die nachzuweisende Dotierung ist, umso dicker muss die Epischicht sein, damit die erzeugte Raumla-

⁷⁴ electrochemical Capacitance Voltage

dungszone noch innerhalb der zu untersuchenden Schicht liegt. Eine ausführliche Beschreibung der Messmethode findet sich bei *Schroder* [339] und *Rupp* [340].

2.3.4 Oberflächenmorphologie

Inspektion unter Schräglicht / Haze-Messung

Die erste und einfachste Methode, die Rauigkeit von gewachsenen Schichten zu untersuchen, wird mittels Inspektion unter Schräglicht durchgeführt. Rauhe Oberflächen streuen weißes Licht diffus und die winkelabhängige Rückstreuung macht Streuzentren wie bei einem Nebel erst sichtbar und man spricht dann im englischen Sprachgebrauch vom sog. „Haze“. Das rückgestreute Licht lässt rauhe Epischichten im Schräglicht oft in einem bläulichen Schimmer erscheinen. Dieses Verfahren ist rein qualitativ und bedarf keiner aufwändigen Apparatur.

Quantitativ kann Rauigkeit bzw. Haze mittels winkelaufgelöster Lichtstreuung (ARLS⁷⁵) bestimmt werden. Oberflächenrauigkeit lässt sich nach *Pidduck et al.* [300, 341] ebenfalls mit kohärenter Laserstrahlung unter einem festen Einfallswinkel (LLS⁷⁶) nachweisen. Diese Methode eignet sich damit für die in-situ-Untersuchung von Oberflächen während Reinigung und Wachstum und korreliert gut mit ex-situ-ARLS-Messungen.

2.3.5 Kristallqualität

Grundsätzlich gibt es zur Charakterisierung der Kristallqualität von Epischichten zwei Ansätze. Da epitaktische Schichten in elektrischen Bauelementen Anwendung finden, kann durch die Untersuchung der Funktionalität bzw. des Leckstromverhaltens die Kristallqualität direkt am Bauelement untersucht werden.

Alternativ gibt es viele physikalische Methoden zur Begutachtung der Gitter- bzw. Kristallqualität. Einige davon sind Defektätzen [113, 342–344], Channeling mit RBS [345] und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Eine kurze Beschreibung der TEM-Analysemethode findet sich in einem Buchkapitel von *Waser* [346].

Die Abbildung 2.39 zeigt in einer schematischen Querschnittsdarstellung eine Übersicht möglicher Kristalldefekte in einem Si-Gitter [8, 342, 343].

Elektrische Charakterisierung von *pin*-Dioden

Die elektrische Charakterisierung von intrinsischen Epischichten kann sehr gut mit vertikalen *pin*-Dioden vorgenommen werden [46, 67, 143, 144, 340, 347–351]. Dabei wird die zu charakterisierende Epischicht als zusätzliche Verarmungszone in eine *pn*-Diode eingebaut.

Abbildung 2.40 zeigt die Strom/Spannungs-Charakteristik einer defektarmen und einer defektreichen *pin*-Diode bei gleicher Mesafläche. Für die Strom/Spannungs-Charakteristik einer *pin*-Diode [352] bei festgelegter Fläche gilt nach Gleichung 2.85:

$$I_d = I_{sperr} \cdot \left(e^{\frac{e-U}{n \cdot k_B T}} - 1 \right) \quad (2.85)$$

Charakterisierungsmerkmale einer defektfreien Diode sind:

- im Durchlassbereich ein Idealitätsfaktor nahe $n=1$

⁷⁵ Angle Resolved Light Scattering

⁷⁶ Laser Light Scattering

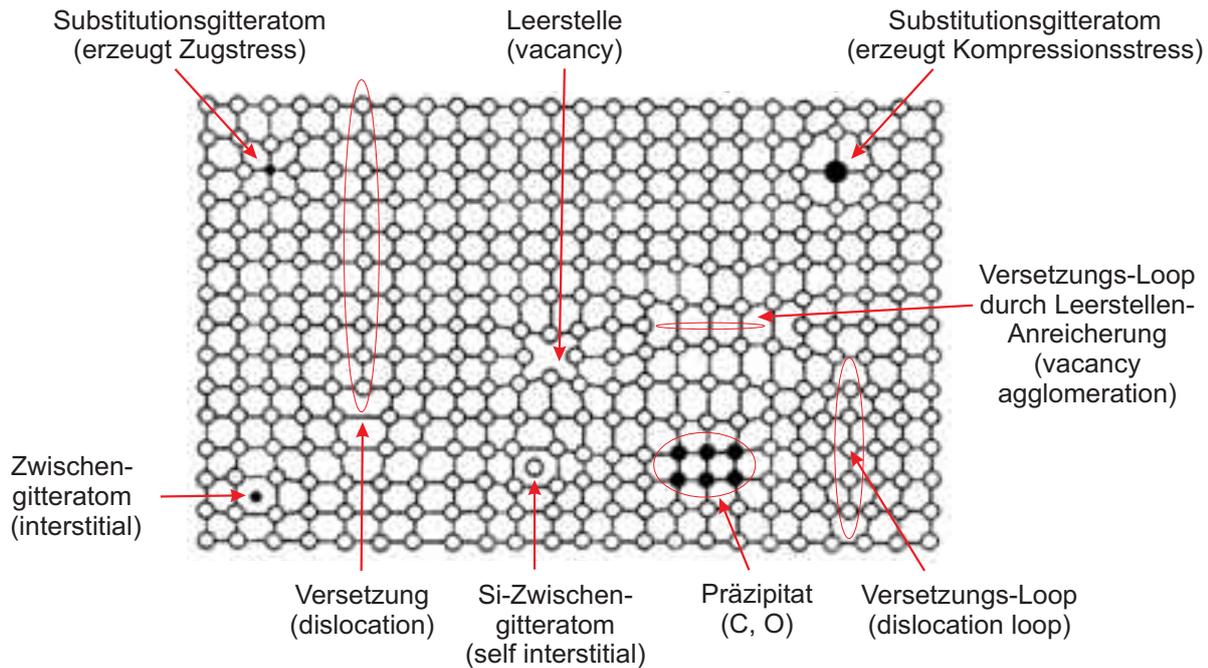


Abbildung 2.39: Schematische Übersicht von Kristalldefekten im kubischen Si-Gitter [8, 342, 343].

- im Sperrbereich ein niedriger Sperrstrom $I_d@V_d = \text{konstant}$ bzw. Sperrstromdichte $j_d@V_d = \text{konstant}$

Im Durchlassbereich wird die Diode durch den Idealitätsfaktor n nach Gleichung 2.86 charakterisiert:

$$n = \frac{e}{k_B \cdot T} \frac{1}{I(U)} \frac{dI}{dU} = \frac{e}{k_B \cdot T} \frac{d \log(I)}{dU} \quad (2.86)$$

Der Idealitätsfaktor gibt v. a. Aufschluss über Punktdefekte aufgrund von Generations- und Rekombinationsströmen [352].

In dieser Arbeit werden nur vertikale nip-Dioden charakterisiert, weshalb das p-Gebiet durch das Substrat und das n-Gebiet als Topkontakt ausgeführt ist. Der nip-Schichtstapel liegt als freie Mesa vor und wird durch eine geeignete Oberflächenpassivierung (idealerweise thermisches Oxid) passiviert. Bei Erdung des Substrats sperrt die nip-Diode für positive Diodenspannungen V_d . Als Kenngröße für das Sperrstromverhalten wird für die Referenzspannung $V_d = +1$ V der entsprechende Sperrstrom $I_d@V_d = +1$ V gemessen.

Ein Volumendefekt in der i-Schicht bildet einen zusätzlichen vertikalen Strompfad aus, weshalb der Spannungsabfall der zusätzlich eingebauten Verarmungszone wegfällt und der Sperrstrom bei gleicher angelegter Sperrspannung ansteigt.

Im Falle einer endlichen Defektdichte n_{Def} ergibt sich der defektbezogene Sperrstromanteil einer defektbehafteten (und deshalb entsprechend großen) Diode der Mesafläche A nach Gleichung 2.88, wobei $C_{Def} = C_{Def}(n_{Def})$ von der Art der Defekte und der gemittelten Defektdichte n_{Def} abhängt:

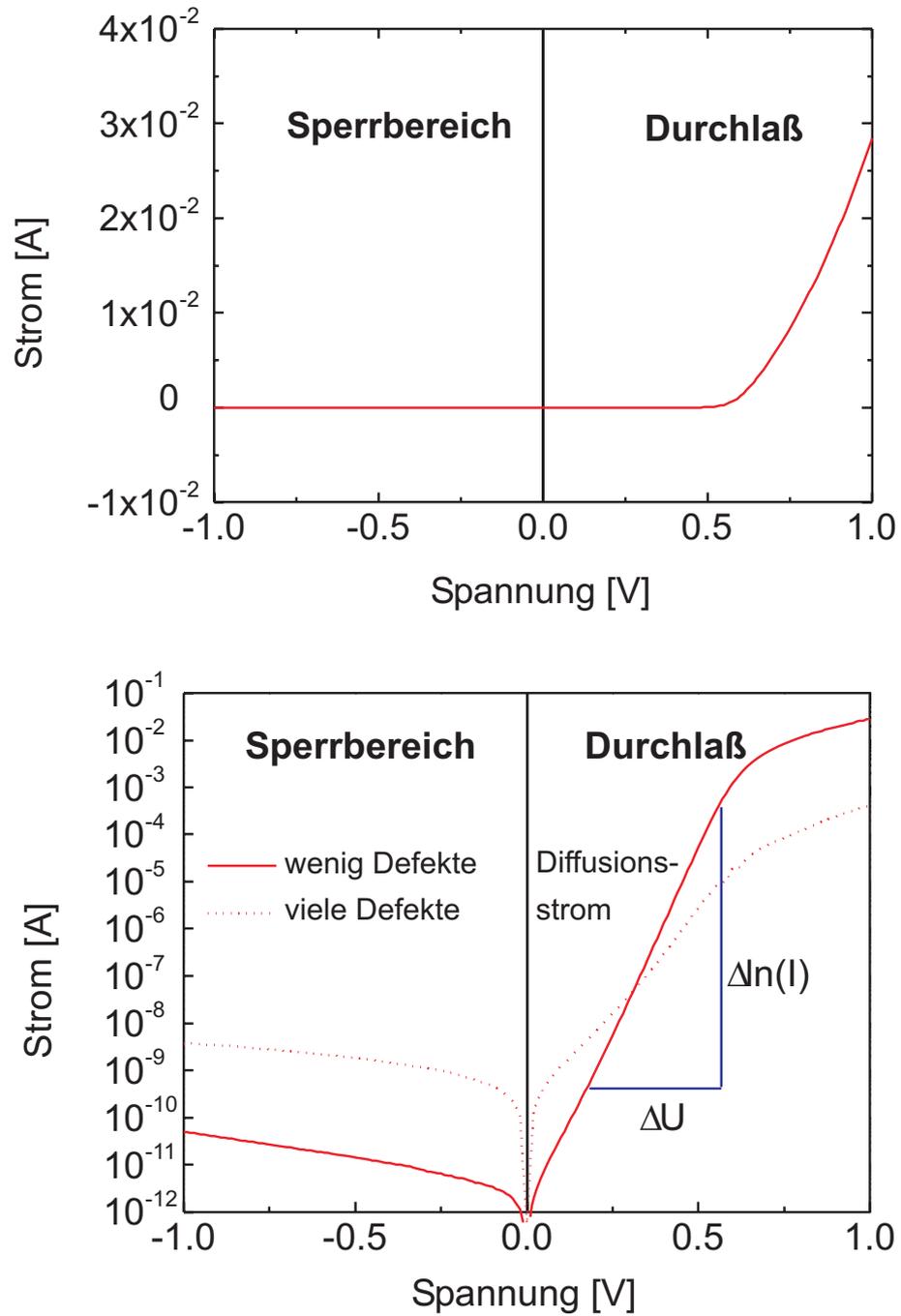


Abbildung 2.40: Strom/Spannungs-Charakteristik von pin-Dioden mit wenig (keinen) und vielen Defekten bei gleicher Mesafläche [67, 152].

$$I_{Pass} = C_{Pass} \cdot \sqrt{A} \quad (2.87)$$

$$I_{Vol} = C_{Def}(n_{Def}) \cdot A \quad (2.88)$$

$$I_{therm} = C_{therm} \cdot A \quad (2.89)$$

Da auch jede dielektrische Oberflächenpassivierung eine endliche Grenzflächenzustandsdichte aufweist, kommt es zu einem Oberflächenleckstrom, der proportional zur Passivierungsfläche und somit zum Umfang der Mesafläche ist.

Da im Testchipdesign nur quadratische oder kreisrunde nip-Dioden (siehe Anhang C.1) verwendet werden ergibt sich der Umfang einfach als Vielfaches der Quadratlänge bzw. dem Kreisradius, die quadratisch mit der Mesafläche zusammenhängen. Damit ist die Passivierungsfläche nach Gleichung 2.87 proportional zur Wurzel der Mesafläche, wobei der Proportionalitätsfaktor $C_{Pass} = C_{Pass}(D_{it})$ die Passivierungseigenschaft beschreibt. D_{it} ist die Grenzflächenzustandsdichte der Oxid/Silizium-Grenzfläche.

Der gesamte messbare Sperrstrom einer realen nip-Diode setzt sich aus dem ebenfalls flächenabhängigen thermischen Sperrstrom I_{therm} (Proportionalitätskonstante C_{therm}) der idealen Diode [352], dem Volumensperrstrom I_{Vol} nach Gleichung 2.88 und dem Oberflächensperrstrom I_{Pass} nach Gleichung 2.87 zusammen:

$$I_d = I_{therm} + I_{Pass} + I_{Vol} \quad (2.90)$$

$$= C_{therm} \cdot A + C_{Def}(n_{Def}) \cdot A + C_{Pass}(D_{it}) \cdot \sqrt{A} \quad (2.91)$$

Durch Variation der Diodenfläche A in einem großen Bereich, typischerweise von (3 - 4) Größenordnungen, lassen sich die flächenabhängigen Sperrstromanteile separieren.

Anstatt einer häufig verwendeten graphischen Auftragung in einem Sperrstrom/Diodenfläche-Diagramm [46, 67, 340, 349–351] wird in dieser Arbeit eine Auftragung in einem Sperrstromdichte/Diodenfläche-Diagramm wie in Abbildung 2.41 bevorzugt.

Nach Gleichung 2.93 ergeben sich bei doppeltlogarithmischer Auftragung der Sperrstromdichte j_d über die Diodenfläche A Geraden der Steigung $m=0$ und $-\frac{1}{2}$, die sich insbesondere für die Steigung $m=0$ leicht identifizieren lassen.

$$j_d = \frac{I_d}{A} = j_{therm} + j_{Pass} + j_{Vol} \quad (2.92)$$

$$= C_{therm} + C_{Pass}(D_{it}) \cdot A^{-\frac{1}{2}} + C_{Def}(n_{Def}) \quad (2.93)$$

Geraden der Steigung m , die im j_d - A -Diagramm identifiziert werden, ergeben eine Aussage über den Leckstrommechanismus:

- $m=-\frac{1}{2}$: Passivierungsleckstrom
- $m=0$: Volumenleckstrom durch Epidefekte
- $m=-1$: flächenunabhängiger Strom, z. B. durch Strombegrenzung

Wie bereits erwähnt gilt für die Volumenleckstromdichte - verursacht durch Defekte in der Epischicht - nach Gleichung 2.93 nur für Dioden mit großer Fläche A , da nur dort eine mittlere

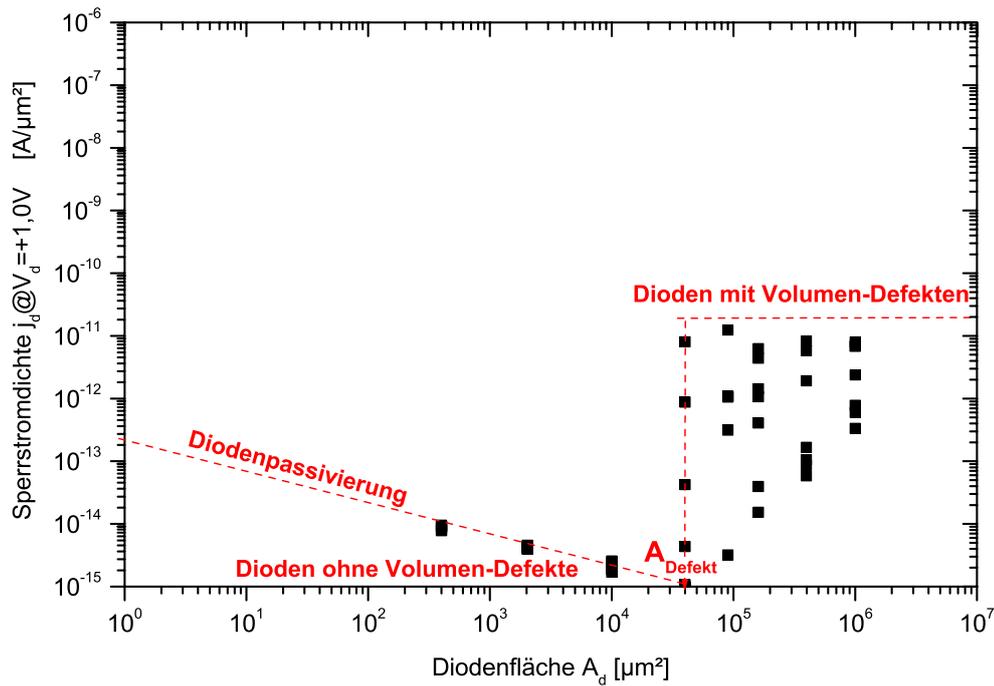


Abbildung 2.41: Sperrstromdichte/Diodenfläche-Diagramm zur Bestimmung der Epidefektdichte

Defektdichte wohldefiniert ist. Da aufgrund der Statistik auch kleinere Dioden einen erhöhten Leckstrom aufweisen können, wird zur Abschätzung einer mittleren Defektdichte (für eine bestimmte Klasse an Defekten, z. B. Versetzungen in der Epischicht) über die Menge der vermessenen nip-Dioden im j_d - A -Diagramm eine kritische Fläche $A_{Defekt} = A_{krit}$ bestimmt, bei der die Sperrstromdichte für einen Großteil der Dioden sprunghaft ansteigt. Damit ergibt sich die mittlere Defektdichte n_{Def} nach Gleichung 2.94 zu:

$$n_{Def} = \frac{1}{A_{Defekt}} \quad (2.94)$$

Der sprunghafte Anstieg kommt durch den Defektbeitrag $C_{Def}(n_{Def})$ in Gleichung 2.93 zustande, der auftritt, sobald die Diode der Fläche mindestens einen Defekt enthält.

Als statistische Größe kann zur Herausfilterung von sehr guten, als auch sehr schlechten Dioden z. B. der sog. Medianwert der j_d -Verteilung herangezogen werden. Defekte Dioden können auch durch Defekte verursacht werden, die nichts mit der Kristallqualität der Epischicht selbst zu tun haben, sondern mit anderen Prozessproblemen bei der Herstellung der nip-Diode.

Abschließend sei erwähnt, dass auch die Vorwärtscharakteristik zur Charakterisierung der Kristallqualität ausgewertet werden kann [43, 353].

Kapitel 3

Ultrahochvakuum-Mehrkammersystem

Das Ultrahochvakuum-Mehrkammersystem MUM 545 der Fa. *Balzers AG*¹ wird seit 1991 betrieben und besteht aus verschiedenen Prozessmodulen. Im Konzept ist es also ein modulares UHV-Mehrkammersystem, kurz: MUM².

Im Unterschied zu ebenfalls eingesetzten Einzelkammersystemen [354, 355] konnten daher verschiedene Prozesse ohne das Brechen der Vakuumumgebung flexibel kombiniert werden.

Seit der Inbetriebnahme der MUM-Anlage wurden die einzelnen UHV-Kammern kontinuierlich umgebaut und verbessert, um neuen Technologie- und Prozessanforderungen für die Herstellung von Si- bzw. SiGe-Halbleiterbauelementen bzw. der Untersuchung von neuartigen Grenzflächenmodifikationen gerecht zu werden.

In etlichen Dissertationen [43, 46, 67, 113, 340, 356, 357], Diplomarbeiten [149, 150, 358] bzw. Veröffentlichungen [142, 151] finden sich daher zum jeweiligen Zeitpunkt aktuelle (Teil-) Beschreibungen der MUM-Anlage, auf die hier ebenfalls der Ergänzung und Vollständigkeit halber verwiesen wird. Ein großer Bestandteil dieser Arbeit bestand darin, die ehemals als Wasserstoff-Plasmareinigungskammer bzw. Si-MBE-Kammer verwendete Prozesskammer P4 (siehe Abbildung 3.1) in eine Prozessanlage für Gasphasenepitaxie (mit den Prekursorgasen Silan und German) umzubauen. Desweiteren wurde der Wasserstoff-Plasmareinigungsprozess auf die neue Vakuumkammer P5 transferiert und optimiert. Hauptsächlich ist es hiermit gelungen, einen Reinigungsprozess in der P5 und einen Epitaxieprozess mittels UHV-CVD in der P4 im Zusammenspiel zu untersuchen.

3.1 Funktionsprinzip des UHV-Mehrkammersystems

In der Abbildung 3.1 ist eine schematische Übersicht des UHV-Mehrkammersystems mit allen Prozesskammern dargestellt. Prozessscheiben in den Kassettenstationen (K1, K2) können direkt bzw. indirekt über das Transportsystem (TS) in die Prozesskammern (P1, P2, P3, P4, P5) gefahren werden. Der Druck in den Kassettenstationen liegt typischerweise unter $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, während im Transportsystem ein um einige Größenordnungen geringerer Druck im Bereich $(1 - 5) \cdot 10^{-9}$ mbar vorherrscht.

Die Anlage ist für die Verwendung von Substratmaterial bis 5 Zoll ausgelegt, wobei kleinere Substrate (Wafer) oder Probenstücke durch Adapterringe aus Silizium ebenfalls transportiert werden können. Insbesondere stellt das Ultrahochvakuum die ideale Bedingung für einen

¹ mittlerweile: *Unaxis AG*, Liechtenstein

² Modular UHV Multi chamber system bzw. Modulares UHV-Mehrkammersystem

Transport zwischen zwei aufeinanderfolgenden Prozessen in unterschiedlichen Kammern dar. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Vorteil der modularen Nutzung der Kammermodule besteht in der getrennten Durchführbarkeit von Wartungen an den Einzelkammern. Eine kurze Übersicht der einzelnen Prozesskammerausstattungen findet sich im Anhang B. Die Prozesse, die in den jeweiligen Kammern gefahren werden können, sind dort ebenfalls aufgelistet.

Für das Verständnis der in den nachfolgenden Kapiteln (ab Kapitel 4) diskutierten Prozesse sind die beiden Prozesskammern P5 (Wasserstoff-Plasmareinigung) und P4 (Si-MBE, Si-UHV-CVD, SiGe-UHV-CVD) in den folgenden Abschnitten 3.2 und 3.3 ausführlicher beschrieben.

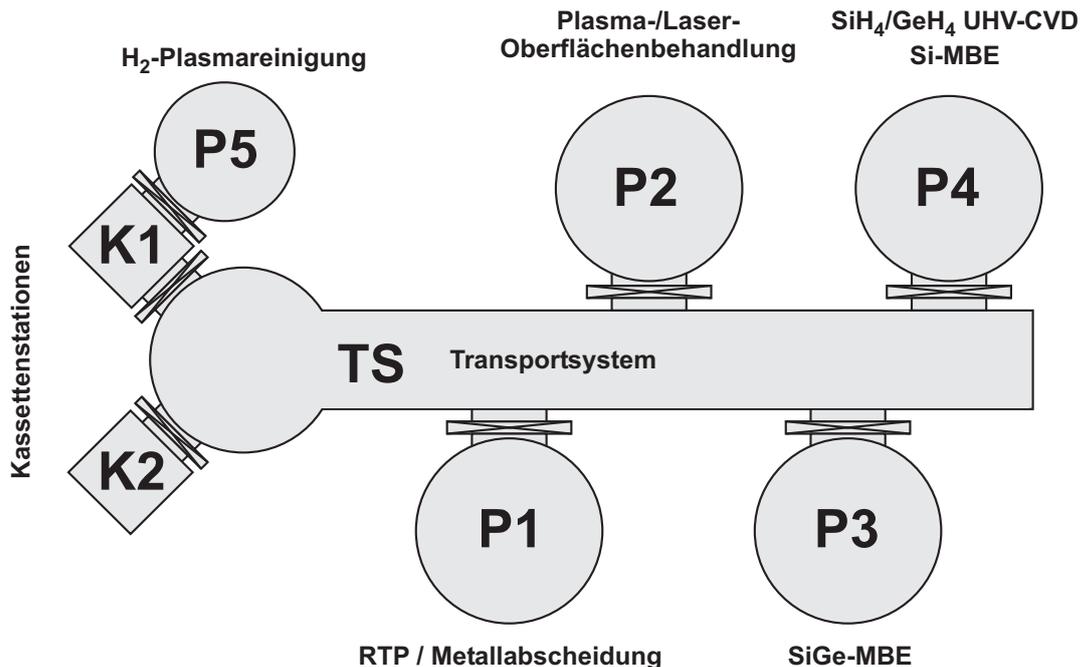


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des UHV-Mehrkammerensystems mit vier UHV-Prozesskammern (P1 - P4), die direkt an das Transportsystem gekoppelt sind. Die beiden Kassettenstationen dienen als Lade- und Entladestationen. K1 dient zusätzlich als Transferkammer zur UHV-Kammer P5.

3.2 UHV-Kammer für Wasserstoff-Plasmareinigung

3.2.1 Kammeraufbau und Prinzip der Plasmaquelle

Die Wasserstoff-Plasmareinigungskammer besteht aus der UHV-Edelstahlkammer an der axial unten die Plasmaquelle montiert ist. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau der Kammer. Das Substrat liegt mit der aktiven Seite nach unten auf vier Metallpins aus Molybdän auf.

Prinzip der Niederenergie-Gleichstromplasmaquelle

Gleichstromplasmaquelle: Die Plasmaquelle ist eine sog. Gleichstromplasmaquelle (DC-Plasmaquelle) und funktioniert im Wesentlichen wie eine gewöhnliche Gasentladungsröhre.

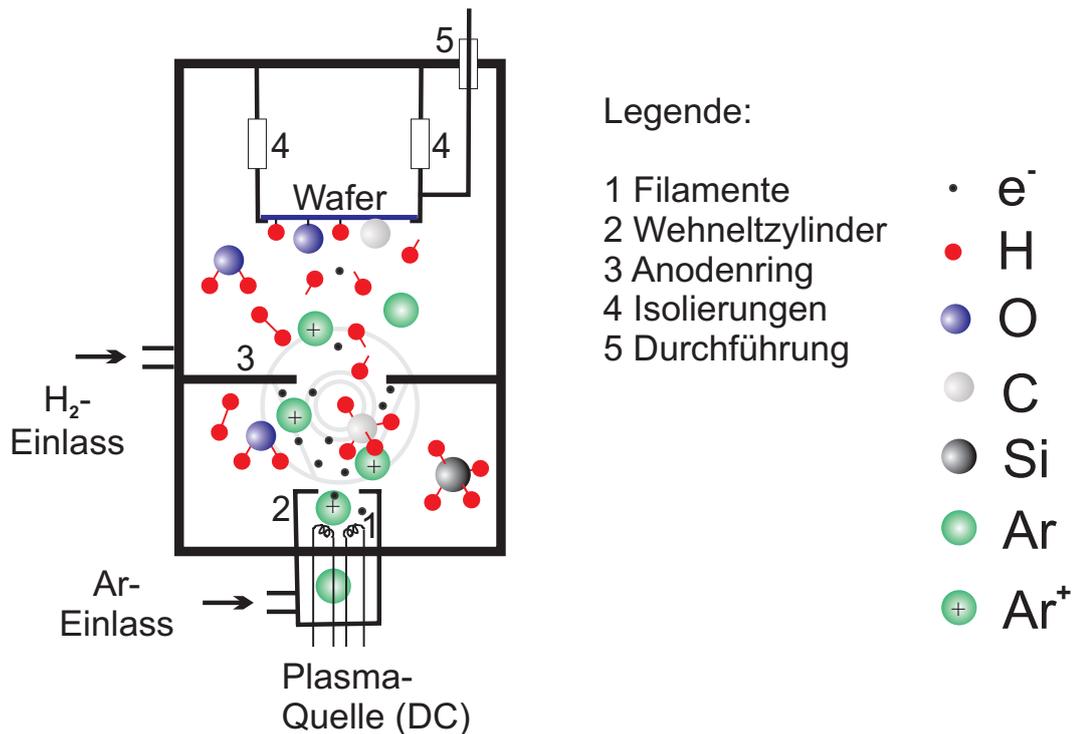


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Kammer für Wasserstoff-Plasmareinigung (P5) mit den wichtigsten Bestandteilen: DC-Plasmaquelle, der Gaseinlass von Arbeits- und Ätzgas und die Vakuumkammer. Die im Plasmaprozess vorkommenden Spezies (Elektronen, Gasmoleküle, Ionen) sind ebenfalls angedeutet.

Durch Glühemission an einer der beiden wahlweise zu betreibenden Filamente werden Elektronen emittiert, wobei das Filament als Kathode dient. Ein Filamentstrom I_{Fil} von ca. (130 - 140) A ist typisch. Das Filament liegt dabei auf negativem Potential von ca. (18 - 30) V. Auch der Wehneltzylinder liegt auf negativem Potential, weshalb die Elektronen fokussiert aus der Lochblende austreten.

Durch die Zugabe eines Arbeitsgases im Bereich des Filaments, das in diesem Falle Argon ist, wird die Bogenspannung U_{Bogen} zwischen Filament und Anode (geerdete Ringanode bzw. Kammerwand) vergleichsweise gering gehalten, um einen konstanten Bogenstrom I_{Bogen} von ca. (25 - 45) A durch Gasentladung aufrechtzuerhalten. Argon hat eine ausreichend hohe Ionisationswahrscheinlichkeit zur Erzeugung von positiven Argonionen bei einer niedrigen Ionisationsenergie (15,8 eV), welche die negative Elektronenwolke um das Filament neutralisieren.

Ein Schema der elektrischen Verschaltung der verwendeten Plasmaquelle von *Balzers* findet sich exemplarisch in [67, 149, 358].

Der Bogenwiderstand bzw. die Bogenspannung hängt vom Fluss des Arbeitsgases Argon ab [67, 148, 150]. Ebenfalls hängt die Bogenspannung vom geometrischen Abstand zwischen Plasmaquelle und Anode ab [136, 148].

Einbau eines zusätzlichen Anodenrings: Zur Senkung der Bogenspannung wurde ein zusätzlicher Anodenring zwischen dem Substrathalter und der Plasmaquelle eingebaut. Ein ähnlicher Ansatz wurde schon früher mit dem Einbau eines zusätzlichen Potentialgitters zwischen Plasmaquelle und der geerdeten Kammerwand (Anode) verfolgt, was sonst nur durch eine Erhöhung

des Argonflusses ausgeglichen werden könnte [150].

Bei plasmaunterstützten Aufdampfverfahren, z. B. zur Herstellung von LT-Oxiden (SiO_x) mittels PEE³ [67, 355], konnte damit der (Argon-)Gasballast reduziert werden, und damit das Verdampfen von Si bei Drücken bis ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar ermöglicht werden.

Die zusätzlich eingebaute Anode sorgt für eine Stabilisierung und Fokussierung des Plasmas [257]. Durch den Einbau des Anodenrings konnte die Bogen Spannung U_{Bogen} von ca. (30 - 39) V (bei den Plasmabedingungen Satz A in Tabelle 3.1) auf ca. 26 V reduziert werden, wie in Abbildung 4.20 ersichtlich ist. Für den Parametersatz B in Tabelle 3.1 konnte durch Verdoppelung des Argongasflusses die Bogen Spannung sogar weit unter 22 V reduziert werden. Werte zwischen (18 - 22) V sind typisch.

Allerdings wurde durch den verbesserten Elektronenabfluss über die Anode nun die (Oxid-)Ätzrate von im Mittel ca. $0,50 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ auf ca. $0,15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ reduziert. Durch eine Erhöhung des Argonflusses und eine leichte Anhebung des Bogenstroms I_{Bogen} konnte der Abfall in der Ätzrate teilweise kompensiert werden [67, 148].

Niederenergie-Plasmaquelle: Wichtig in der ganzen Betrachtung ist die Energie von Plasmaionen, die auf die Waferoberfläche auftreffen können. Die spezifische $I_{\text{Bogen}}/U_{\text{Bogen}}$ -Abhängigkeit (Bogenwiderstand), das Plasmapotential und das sich einstellende Potential am Wafersubstrat (Floating-Potential) bestimmen letztlich die Energie der substratnahen Ionen [142, 148]. Das sog. Plasmapotential ist gegenüber der Wand der Plasmakammer (Anode) stets leicht positiv [359].

Nach *Korner et al.* [136] und *Ramm* [146, 360] sind Floating-Potentiale U_{float} zwischen -8 V und -13 V typisch. Die Energie der Argonionen resultiert aus der Differenz von Plasmapotential und Floating-Potential, womit sich für die Energie der Argonionen eine Verteilung ± 3 V unterhalb von 15 V einstellt.

Da die Energie der Argonionen unterhalb typischer Sputterenergien [361], insbesondere 15 V liegt, spricht man hier von einem Niederenergieplasma.

Das Floating-Potential wird in Abbildung 3.2 am äußeren Ende der Durchführung (5) gemessen und beträgt typischerweise ca. 20 V.

Allerdings ist zu bedenken, dass die hier gemessene Spannung der Potentialdifferenz relativ zur Anode (Erdung) entspricht, wobei diese durch einen schlechten Substrat/Waferhalterkontakt (bei ebenfalls sehr kleiner Auflagefläche), als auch hochohmigem Substratmaterial vom wirklichen Floating-Potential abweichen kann. Das wirkliche Floating-Potential liegt also mindestens um den Spannungsabfall am Auflagekontakt niedriger.

Substratpotential-Modus: Je nachdem, welches Potential an das Substrat angelegt wird unterscheidet man:

- Substrat im Floating-Modus
- Substrat geerdet
- negatives Potential am Substrat

Für den Fall des Floating-Modus stellt sich ein wie oben beschriebenes negatives Potential ein und der Elektronenstrom ist gleich dem Ionenstrom bei akzeptabler Energie der Argonionen

³ Plasma Enhanced Evaporation

[136]. Für noch negativere Spannungen kann ioneninduziertes Ätzen bzw. Sputtern auftreten [136], was allgemein von der Energie der Argonionen und vom Sputtermaterial abhängt [361]. Für den geerdeten Fall treffen hauptsächlich Elektronen auf die Substratoberfläche, die ohne Stoss den Wehneltzylinder und das Plasma passieren.

Vakuumanlage und Gasversorgung

Vakuumanlage: Die Vakuumkammer ist aus Edelstahl und wird mit einer Turbomolekularpumpe (TMP⁴), die wie in der Abbildung 3.2 ersichtlich auf einer Höhe zwischen Anodenring und Wehneltzylinder montiert ist, abgepumpt. Als Vorpumpe wird eine einstufige Drehschieberpumpe verwendet. Der typische Restgasdruck der Kammer liegt bei unter $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, wobei dieser durch Ausheizen der Kammerwand bzw. Zünden eines Konditionierungsplasmas nach einer Wartung erreicht werden kann. Um Rückdiffusion von Öldämpfen des Drehschieberpumpenöls zu verhindern ist noch ein Aktivkohlefilter (sog. URB) zwischen TMP und Drehschieberpumpe geschaltet. Dabei ist zu beachten, dass sich der in den Aktivkohle-Pellets gespeicherte Sauerstoff mit der Zeit aufbraucht, weshalb eine Regeneration an Luft von Zeit zu Zeit durchzuführen ist.

Gasversorgung: Die Gasflüsse von Argon und Wasserstoff werden über Massendurchflussregler eingestellt. Der Prozessdruck wird mit einem Totaldruckmessgerät (Compact Full Range Gauge PKR 261 von Pfeifer Vacuum) für den Druckbereich ($5 \cdot 10^{-9} - 1000$) mbar gemessen, das eine Pirani-Messröhre und eine Kaltkathodenmessröhre integriert hat. Damit lassen sich die typischen Prozessgasdrücke im Bereich $(1 - 12) \cdot 10^{-3}$ mbar messen.

Da, wie beim Prinzip der Plasmaquelle beschrieben wurde, der Argonfluss den einstellbaren Prozessparameter Bogenstrom I_{Bogen} beeinflusst, wird durch einen Interlock sichergestellt, dass das Plasmaquellenfilament erst bei einem Mindestfluss an Argon eingeschaltet werden kann. Die Reinheit der verwendeten Gase ist in der Tabelle B.3 im Anhang beschrieben.

3.2.2 Plasmaätzprozess

Die Elektronen des Plasmas erzeugen nach Gleichung 2.23 Wasserstoffradikale, wobei nur eine Dissoziationsenergie von $E_{diss}(\text{H}_2) = 4,5$ eV benötigt wird.

Desweiteren wurde mit optischer Spektroskopie des Plasmas von *Hansch et al.* [142] gezeigt, dass die Energie der Elektronen im Plasma ebenfalls unter 15 eV (entspricht der Ionisierungsenergie von Argon) liegt, da alle optischen Übergänge nur neutralem Argon zugeordnet werden konnten. In einer anschließenden Untersuchung von *Ramm et al.* [141] konnte mit Hilfe eines Plasmamonitor⁵ ArH^+ und H_3^+ als Hauptbestandteil an Ionen nachgewiesen werden. Eine Auswertung der massenspektroskopischen Messergebnisse ergab nur eine sehr geringe Dissoziationsrate in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-3}$, was nach *Hansch et al.* [142] die Annahme unterstützt, dass dissoziierte Wasserstoffatome v. a. mithilfe dieser Trägerionen in ausreichender Konzentration an das Substrat gelangen.

⁴ Turbo Molecular Pump bzw. Turbomolekularpumpe

⁵ Quadrupol-Massenspektrometer mit elektrostatischer Ionenoptik und einem differentiell gepumpten Ionenanalysator

Der Standardprozess

Bei der Entwicklung des Wasserstoff-Plasmaätzprozesses wurden im Wesentlichen zwei Plasmaparametersätze benutzt (siehe Tabelle 3.1). Der Satz A wurde für die Plasmakammer ohne zusätzlichen Anodenring, und der Satz B für den Zeitraum ab Einbau des Anodenrings verwendet.

Material	Ätzrate $\frac{nm}{min}$	Plasmaparametersatz	Vergleichswert von <i>Strass</i> [67]
ohne Anodenring			
SiO ₂	0,49	Satz A	1,02
Si	3,77	Satz A	6,30
Si ₃ N ₄	k.A.	Satz A	0,72
mit Anodenring			
SiO ₂	0,15	Satz B	-
Si	≈1.6	Satz B	-
Si ₃ N ₄	k.A.	Satz B	-

Tabelle 3.1: Übersicht typischer Wasserstoff-Plasmaätzraten für die Materialien SiO₂, Si₃N₄ und Silizium bei folgenden Plasmabedingungen:

Satz A: kein Anodenring, $q(\text{H}_2) = 8$ sccm, $q(\text{Ar}) = 30$ sccm, $p(\text{H}_2) = 1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar, $p(\text{Ar}) = 4,2 \cdot 10^{-3}$ mbar, $I_{\text{Bogen}} = 30$ A, $I_{\text{Fil}} = 130$ A, $U_{\text{Bogen}} = (30 - 39)$ V

Satz B: mit Anodenring, $q(\text{H}_2) = 10$ sccm, $q(\text{Ar}) = 60$ sccm, $p(\text{H}_2) = 2,3 \cdot 10^{-3}$ mbar, $p(\text{Ar}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar, $I_{\text{Bogen}} = 45$ A, $I_{\text{Fil}} = 135$ A, $U_{\text{Bogen}} = (18 - 23)$ V. Die Ätzraten sind aus Testläufen mit Ätzzeiten von (50 ± 5) min bestimmt.

Die Oxidätzrate wird durch Messung der Oxiddicke auf einer oxidierten Kalibrierscheibe (3-Zoll bzw. 4-Zoll, je nachdem welche Substratgröße für spätere Prozesse verwendet werden sollte) vor und nach dem Plasmaprozess gemessen. Die Differenz der Oxiddicke geteilt durch die Ätzzeit ergibt die Ätzrate. Es sei hier allerdings auf das Kapitel 4.3 verwiesen, da i. a. die Ätzrate zeitlich nicht konstant ist.

Die Ätzrate von Silizium wird mittels eines vorstrukturierten Oxidsubstrats bestimmt. Vor dem Ätzprozess muss idealerweise das natürliche Oxid im Si-Fenster entfernt werden, da ansonsten der Si-Ätzprozess auf dem Oxid startet und die Auswertung verfälscht. Nach dem Plasmaprozess wird das Oxid mit HF entfernt und der Si-Abtrag mit dem Profilometer gemessen. Erwartet man allerdings nur eine sehr geringe Ätztiefe im Silizium, dann empfiehlt es sich das (200 - 300) nm dicke Oxid auf dem Substrat zu belassen und die damit höhere Ätzstufenkante vorher und nachher mit dem Profilometer zu messen und den Verlust des Oxidmaskenmaterials, der durch Vor- und Nachmessung des Oxids mit dem Ellipsometer bestimmt wird, zu addieren.

Temperaturverhalten durch Plasmaeinwirkung

Ramm et al. [133] untersuchten das Aufheizen der Kammerwand beim Plasmabetrieb mit dem Ziel, durch das Plasma selbst eine Kammerkonditionierung durchzuführen. Bei deren Versuchen stieg mit zunehmendem Bogenstrom bis 60 A die Kammerwandtemperatur bei 15 min Plasmabehandlung auf max. 130 °C an.

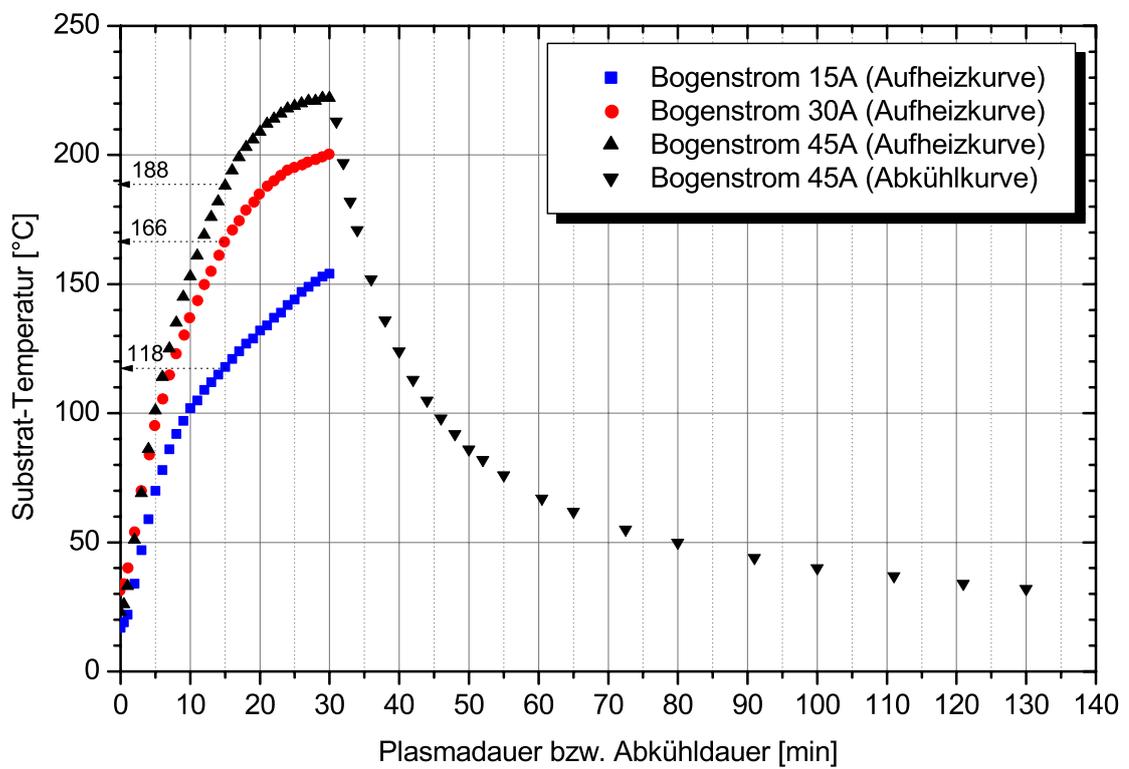


Abbildung 3.3: Aufheizverhalten des Substrats beim Plasmaprozess in Abhängigkeit des Bogenstroms und Abkühlverhalten nach dem Plasmaprozess.

Viel interessanter ist jedoch der Temperatureffekt auf das Substrat selbst, insbesondere da die Plasmareinigungskammer in der installierten Form der P5 selbst keine Substratheizung hat.

Abbildung 3.3 zeigt das zeitliche Aufheizverhalten des Substrats (gemessen mit einem sog. TC⁶-Wafer) in Abhängigkeit des Bogenstroms. Für die Standardprozesszeit von 15 min bei 30 A ergibt sich eine maximale Endtemperatur von 166 °C. Die wassergekühlte Kammerwand erwärmt sich selbst dabei auf ca. (100 - 120) °C.

Das Aufheizen der Kammerwand erfolgt durch den physikalischen Energieübertrag durch die Plasmabestandteile (Ar, Ar-Ionen, Elektronen). Die Erwärmung des Anodenringes kann äquivalent dazu durch den Bogenstrom zwischen der Elektronenquelle und dem Anodenring erklärt werden. Nach Beendigung eines Plasmaprozesses (> 5 min) beobachtet man ein Glühen des Anodenrings aus Molybdän (Mo).

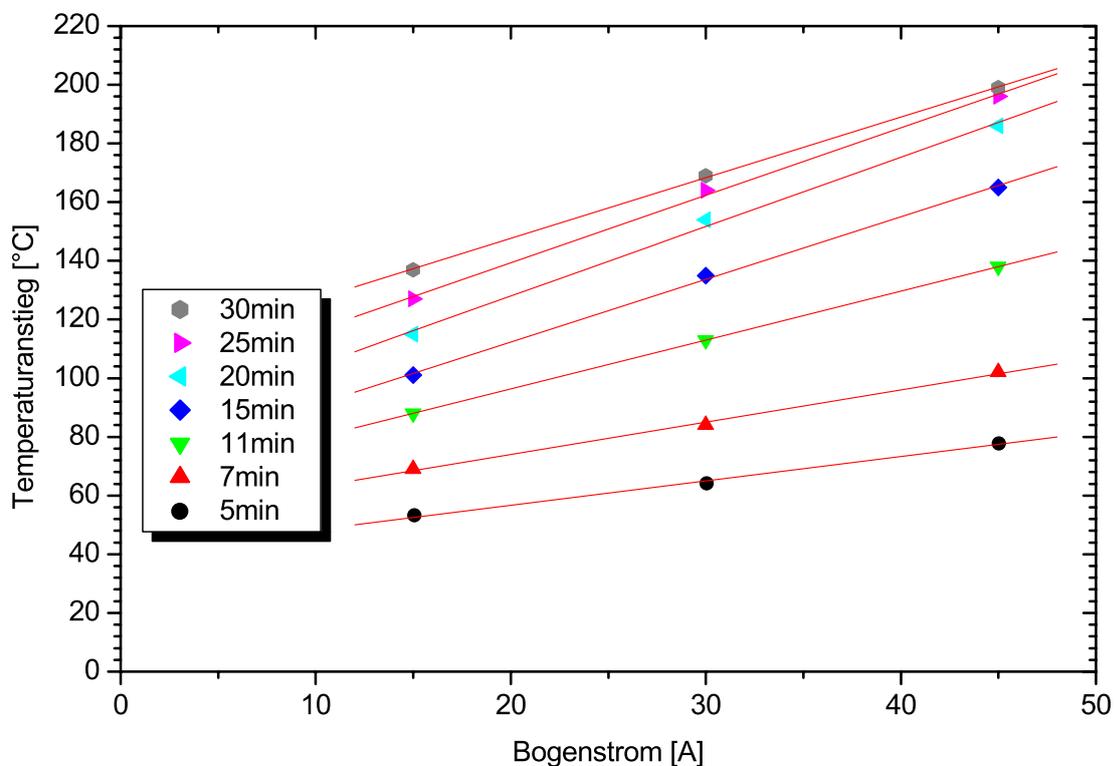


Abbildung 3.4: Der Temperaturanstieg des Substrats beim Plasmaprozess ist dem Bogenstrom proportional.

Das Substrat wird ebenfalls durch die Plasmaeinwirkung erwärmt. Die Übertragung von Wärme durch Wärmeleitung spielt bei dem herrschenden Prozessgasdruck keine Rolle, wie auch das Abkühlverhalten nach Ausschalten des Plasmas zeigt. Der Abkühlvorgang nach Plasmaeinwirkung ist unabhängig davon, ob die Plasmagase beim Abkühlen weiterfließen oder die Prozesskammer bereits evakuiert wird.

Berücksichtigt man die Anfangstemperatur vor Einschalten des Plasmas und trägt nur den Temperaturanstieg (zu bestimmten Zeitpunkten) des Substrats in Abhängigkeit des Bogen-

⁶ Thermo Couple

stroms auf, dann erkennt man in Abbildung 3.4 einen linearen Zusammenhang zwischen Temperaturanstieg und Bogenstrom.

Ein zusätzlicher Beitrag durch Wärmeabstrahlung des Anodenrings ist für eine Plasmadauer unter 5 min eher zweitrangig zu bewerten, da auch bereits nach wenigen Minuten ohne Glühen des Mo-Anodenrings ein (linearer) Anstieg der Substrattemperatur zu beobachten ist. Ein Beitrag des glühenden Anodenrings zur Erwärmung des Substrats muss auch aufgrund der großen Distanz von ca. 40 cm zum Substrat aus strahlungstheoretischen Gründen [233] als eher gering eingeschätzt werden.

Eine Klärung der Frage wurde nicht durchgeführt und ist im Rahmen des Prozesseinflusses auch irrelevant. Allerdings ist unabhängig vom Mechanismus der Substrataufheizung der Temperaturanstieg proportional zum Bogenstrom, wie auch schon bei früheren Untersuchungen von *Ramm et al.* [134] bei Verwendung einer Plasmaquelle ohne zusätzlichen Anodenring nachgewiesen wurde.

Zusammenfassung: Substrattemperaturen über 225 °C kommen bei Plasmaprozessen nicht vor. Der Prozess ist daher ein Niedertemperaturprozess und die Wasserstoff-Plasmareinigung eine Niedertemperaturreinigung (LT-Reinigung).

3.3 Epitaxieanlage für UHV-CVD und MBE

Die Epitaxieanlage (Kammer P4) besteht im Aufbau prinzipiell aus zwei verschiedenen Prozessmodulen. Ursprünglich wurde die UHV-Vakuumkammer ULS 400 von *Balzers* mit einem Elektronenstrahlverdampfer ausgerüstet.

In der Arbeit von *Strass* [67] wurde die Kammer als kombinierte Kammer für Wasserstoff-Plasmareinigung, Si-MBE, als auch zur gas- bzw. plasmaunterstützten LT-Oxidation verwendet. Die Anlage war damals mit einer Lampenheizung über ein Quarzfenster ausgerüstet. Die Anlage hatte also damals bereits eine Gasversorgung mit den Gasen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silan. Allerdings wurde die Option der CVD-Abscheidung damals nicht genutzt.

Die Aufgabe bestand darin, die Kammer P4 wieder zu einer reinen Epitaxieanlage umzubauen und als solche zu nutzen. Insbesondere wurden die Plasmaquelle und ihre Komponenten zurückgebaut. Der Retrofit eines CVD-Prozessmoduls mit flexiblen Ausbaumöglichkeiten stand also im Vordergrund der apparativen Gestaltung der neuen Epitaxieanlage, weshalb Gasversorgung und das Pumpensystem weitgehend umgestaltet und erneuert werden mussten.

Der Schwerpunkt lag dabei auf der UHV-kompatiblen Einbindung des CVD-Prozesses, was besondere Anforderungen an das Pumpen- und Abgassystem stellte. Die Problematik einer passenden Substratheizung musste ebenfalls gelöst werden. Die Nutzung der Hydride-Prekursoren Silan und German machten es außerdem notwendig, ein umfangreiches Sicherheits- und Überwachungssystem zu installieren, das vom TÜV⁷ Süddeutschland (München) abgenommen wurde. In den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 wird nun detaillierter auf die für den jeweiligen Prozessmodus wichtigen Teilkomponenten der Gesamtanlage P4 eingegangen.

Insbesondere wird für den MBE-Modus im Abschnitt 3.3.1 auf die Punkte

- Vakuum- und Pumpensystem

⁷ Technischer Überwachungsverein

- Druckmessung und Massenspektroskopie
- Substratheizung und Temperaturmessung
- Molekularstrahlquelle (Elektronenstrahlverdampfer und Rateregelung)

und für den CVD-Modus im Abschnitt 3.3.2 auf

- CVD-Adaption am Vakuum- und Pumpsystem
- Gasquellen und Gasversorgung
- Messung und Einstellung des CVD-Abscheidedruckes

speziell eingegangen.

Zunächst werden die MBE-Anlagekomponenten beschrieben, da sie den Ausgangspunkt für die erforderlichen Umbauten bildeten, und die Notwendigkeit der UHV-Kompatibilität zugrunde legten.

3.3.1 Aufbau der MBE-Anlage

Die Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau der MBE-Anlagenkomponenten der Epitaxiekammer P4.

Vakuum- und Pumpsystem

Die Grundausstattung der Anlage ist die UHV-Edelstahlkammer ULS 400 (für Wartungen in der Mitte teilbar) mit einem Volumen von ca. 2 m^3 . Sie wird über eine Turbomolekularpumpe (TPH 2200 von *Balzors*) mit einem Saugvermögen von ca. $2000 \frac{\text{l}}{\text{s}}$, welcher eine zweistufige Drehschieberpumpe (DUO 030A von *Balzors*) vorgeschaltet ist, evakuiert (siehe Abbildung 3.8). Nach der Drehschieberpumpe ist ein Ölfilter nachgeschaltet. Damit lässt sich ein typischer Vordruck von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und ein Kammerdruck von ca. $(2 - 5) \cdot 10^{-10}$ mbar für den Fall einer konditionierten Kammer erreichen.

Die Kammerwand wird ständig mit Wasser gekühlt. Im MBE-Betrieb wird noch zusätzlich die Kühlebene mit Flüssigstickstoff (LN_2 ⁸) gekühlt. Zum Gettern von Restgasatomen kann zusätzlich noch der Ti-Sublimator unterhalb der Kühlebene eingeschaltet werden.

Zur katalytischen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen aus dem Drehschieberpumpenöl wird zwischen der Turbomolekularpumpe und der Drehschieberpumpe (siehe Abbildung 3.8) eine Katalysatorfalle (URB 040 von *Balzors*) zwischengeschaltet. Im MBE- bzw. Normalbetrieb ist der Bypass der Katalysatorfalle stets geschlossen. Nur im Falle des CVD-Prozessmodus muss der URB umgangen werden, damit das reaktive Prozessabgas nicht mit der Aktivkohlefüllung des URB reagieren kann.

Zur Absicherung des Ultrahochvakuums bei Stromausfall der Turbopumpe ist vor der TMP ein UHV-Sicherheitsschieber eingebaut. Bei geschlossenem UHV-Schieber kann allerdings über einen weiteren Bypass im UHV-Bereich die Kammer gepumpt werden, was wiederum nur eine Option für den CVD-Prozessmodus ist.

⁸ Liquid N_2

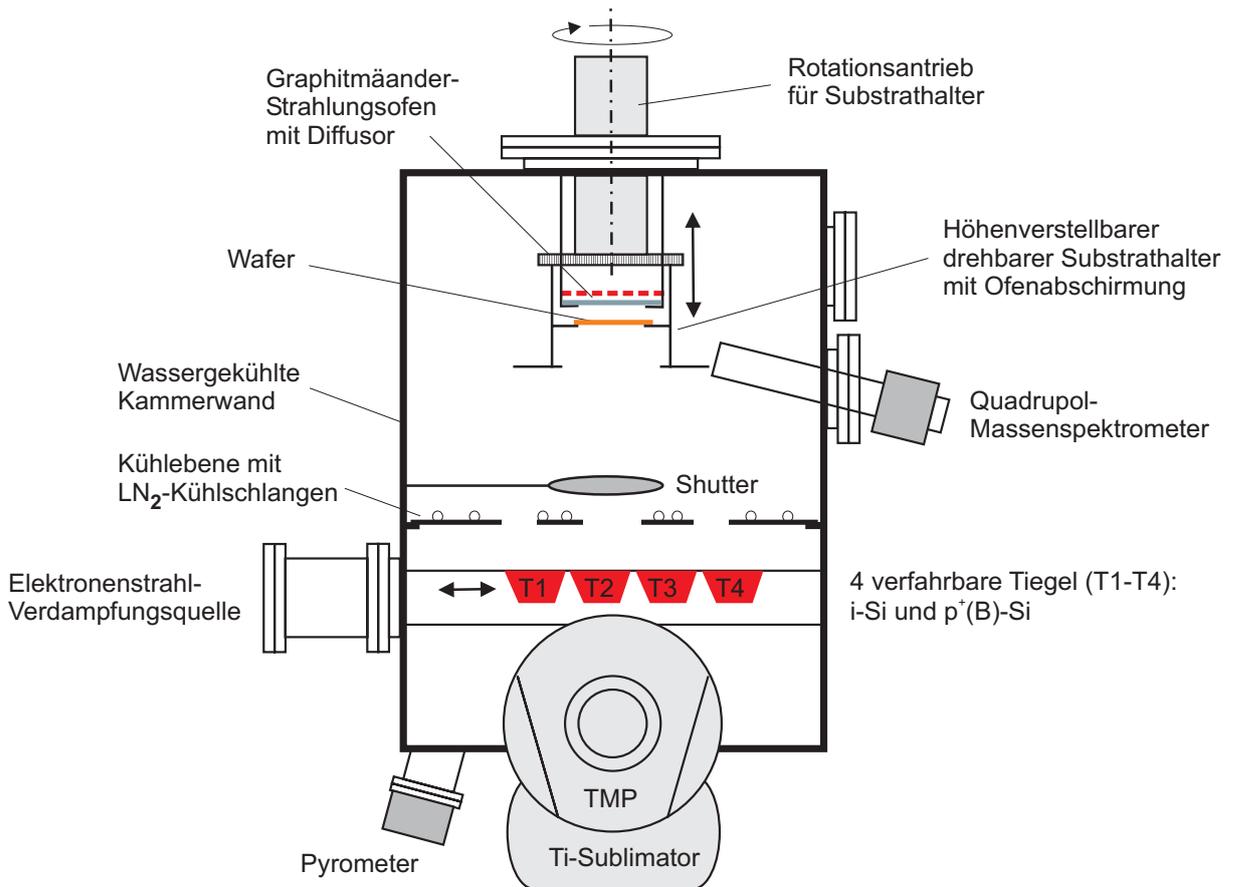


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der MBE-Anlage.

Druckmessung und Massenspektroskopie

Totaldruckmessung: Für die Druckmessung stehen im UHV- bzw. Hochvakuumbereich eine Heißkathodenmessröhre (IKR 020 von *Balzers*) für den Messbereich $1 \cdot 10^{-11}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ mbar und eine Kaltkathodenmessröhre (IMR 132 von *Balzers*) für den Druckbereich $5 \cdot 10^{-10}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ mbar zur Verfügung. Eine Übersicht der Druckbereiche und die Messprinzipien der genannten Messröhren findet sich in [67, 72].

Partialdruckmessung: Eine Partialdruckmessung kann mit dem Quadrupolmassenspektrometer (QMG⁹ 420 von *Balzers*) und dem Analysator (QMA 400 von *Balzers*) im Partialdruckbereich $1 \cdot 10^{-11}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar zur Bestimmung der Restgaszusammensetzung durchgeführt werden. Die Empfindlichkeit z. B. für den Nachweis von Stickstoff s_{N_2} beträgt dabei ungefähr $(5 - 7) \cdot 10^5 \frac{A}{mbar}$ mbar (bestimmt im Druckbereich $4 \cdot 10^{-7}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ mbar). Der Massenbereich deckt (1 - 200) u, d. h. atomare Masseneinheiten, ab. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich ebenfalls bei *Strass* [67].

Substratheizung und Temperaturmessung

Die ursprünglich außerhalb der Kammer installierte Lampenheizung [67] inkl. dem Quarzfenster wurde aus zwei Gründen nicht mehr verwendet. Der Hauptgrund war durch das nach

⁹ Quadrupol Mass Spectrometer bzw. Quadrupol-Massenspektrometer

oben eingeschränkte Temperaturbudget von max. 530 °C gegeben. Eine Verringerung des Abstandes von Lichtquelle und Substrat wurde zwar experimentell untersucht, aber durch die notwendige und aufwändige Konstruktion der Lade- und Entlademanipulatoren für den Substrattransport verworfen.

Andererseits wurden Probleme bei der Temperatureinstellung durch Abscheidung auf dem Quarzfenster vermutet (obwohl bereits eine sehr effektive Konstruktion zur Wasserkühlung bestand [67]), die sich allerdings durch die enorme Verkürzung des Lichtweges auf 80 mm und die damit verbundene Rückseitenabstrahlung des Substrats verschärft hätte.

Eine mögliche kummulative Beschichtung des Quarzglases hätte die Strahlung der Halogen-UV-Quelle kontinuierlich (teilweise) absorbiert und hätte somit zu unreproduzierbarer Temperatureinstellung zwischen den (seltenen) Temperaturkalibrierungen des Systems geführt. Das in kommerziellen Anlagen standardmässig durchzuführende Freiätzen des beschichteten Transmissionsfensters mit aggressiven Gasen kommt aufgrund der Edelstahlausführung der UHV-Kammer ebenfalls nicht in Betracht. Die rein mechanische oder nasschemische Reinigung des Fensters käme aufgrund der notwendigen Wartung mit Belüftung der Anlage konzeptionell ebenfalls nicht in Frage.

Kohlenstoff-Mäanderheizung: Als Substrateheizung wird im Grundaufbau ein stromdurchflossener Kohlenstoffmäander als Heizwiderstand verwendet. Diese Ofenkonstruktion hat sich schon seit Jahren für den Einsatz bei MBE in den UHV-Kammern P1 [113] und P3 [340] bewährt, weshalb ein Umbau des Kohlenstoff-Mäanderofens (der P1) die Lösung brachte.

Der Kohlenstoffmäander ist mit pyrolytischem Graphit beschichtet. Der Mäander selbst befindet sich hinter einer hochdotierten 5 Zoll-Siliziumscheibe, die als Diffusor und Strahlungsfläche wirkt. Die wärmeleitenden Teile sind entweder aus Metallen (Molybdän oder Tantal), die bei Hitze wenig ausgasen oder im Betrieb wassergekühlt (besonders Teile nahe des Mäanders) werden, gefertigt. Der Substratofen ist fest an der UHV-Kammer installiert und der drehbar gelagerte Substrathalter macht eine Rotation zur besseren Temperaturhomogenität über den Strahlungsbereich möglich. Der Substrathalter kann für die Waferübergabe beim Be- und Entladen in der Höhe verstellt werden.

Während bei MBE durch direkte (optische) Abschirmung im Strahlengang des (ausgedehnten) Si-Molekularstrahls die heißen und v. a. beweglichen Teile des Substrateizers einfach durch Bleche aus Molybdän geschützt werden können, ist dies bei CVD durch die gasförmige Si-Quelle nicht so einfach möglich.

Da weder an eine gasdichte Lösung zur voluminösen Gasabschirmung der beweglichen Teile des Substratofens zu denken war, wurde als praktikable Lösung eine seitliche optisch dichte Ummantelung der unteren, d. h. mäandernahen Hälfte der fixen Ofenkonstruktion umgesetzt (siehe Abbildung 3.5, bei der der Mäander als gestrichelte Linie schematisch dargestellt ist). Desweiteren wurden mehrere hintereinander montierte ringförmige Strahlungsbleche auf Höhe der Diffusorscheibe zur besseren Wärmeabführung seitlich angebracht.

Temperaturmessung: Die Heizleistung des stromdurchflossenen Kohlenstoffmäanders kann extern eingestellt werden. Praktischerweise wird der Heizstrom (bis max. 66 A) zur Regelung benutzt. Aufgrund der Stefan-Boltzmann-Abhängigkeit [233] der abgestrahlten Leistung eines Strahlers der Temperatur T ergibt sich nach *Fehlauer* [113] angenähert eine Quadratwurzelabhängigkeit der Temperatur vom Heizstrom (siehe Gleichung 3.1).

$$T \propto \sqrt{I_{\text{Heiz}}} \quad (3.1)$$

Die Erwärmung des Substrates erfolgt in erster Linie über die Strahlungsabsorption freier Ladungsträger, da sich der Emissionsbereich des Heizers (maximale Strahlungsintensität bei 700 °C ergibt ca. $\lambda_{\text{max}} = 3 \mu\text{m}$) und der Absorptionsbereich des Halbleitermaterials (oberhalb der Absorptionskante von Silizium $\lambda = 1,24 \mu\text{m}$ ist das Silizium durchsichtig) sich kaum überschneiden [362].

Da die intrinsische Ladungsträgerkonzentration von Silizium stark von der Temperatur abhängt [352] gelten für nieder- und hochdotierte Substrate unterhalb von 650 °C unterschiedliche Kalibrierungskurven [340, 362].

Die Temperatur wird dabei wie in Abbildung 3.5 angedeutet mit einem auf das Substrat gerichteten Pyrometer (Modline 6000 der Fa. IRCON) gemessen. Mit Berücksichtigung des zu transmittierenden Fensterglases (Transmission $\tau = 0,9$) ergibt sich somit ein effektiver Emissionsfaktor von $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{Si}} \cdot \tau = 0,68 \cdot 0,9 = 0,61$. Damit lassen sich Temperaturen ab 400 °C (Herstellerangabe) bis maximal 950 °C verlässlich messen.

Temperaturkalibrierung: Zur Verifikation der Pyrometertemperatur wurde in größeren zeitlichen Abständen jeweils nach Wartungen die Temperatur mit einem eigens angefertigten TC-Wafer (der Fa. SensArray), bei dem ein Thermoelement mittig in einem hochdotierten 3-Zoll-Wafer montiert ist, gemessen. Die TC-Drähte werden über einen speziellen Flansch mittels Vitondichtung nach außen geführt. Ein Vergleich mit der Pyrometermessung ergibt für den Temperaturbereich $> 400 \text{ °C}$, wie in der Abbildung D.3 im Anhang ersichtlich ist, typischerweise einen Unterschied von ca. -3 °C bis $+7 \text{ °C}$.

Die für den Substratheizer ermittelten Kalibrierkurven der Temperatur/Heizstrom-Abhängigkeit findet sich im Anhang D.1. Die Kalibrierkurve in Abbildung D.2 entspricht in etwa den Kalibrierkurven in anderen Arbeiten [113, 340, 362].

Für Heiz- und Abkühlschritte ist ebenfalls der zeitliche Aufheiz- und Abkühlverlauf wichtig (siehe auch [113]). Die Abkühlkurve in der Abbildung D.1 nach dem Ausschalten des Substratofens bei ca. 1000 °C zeigt das Abkühlverhalten eines TC-Wafers bis fast auf Raumtemperatur.

Konditionierung des Substratofens: Nach Wartungen ist der Mäanderheizer durch mehrmaliges Ausheizen oder durch einmaliges Ausheizen bei maximaler Heizleistung für die Dauer von 10 min bis 60 min zu konditionieren. Dadurch wird v. a. Wasserstoff, Feuchte, CO_2 , CO und N_2 desorbiert bzw. ausgetrieben.

Temperaturabhängige Desorptionsspektren während Hochheizen Auch nach dem Ausheizen des Mäanderofens lassen sich bei einer konditionierten UHV-Kammer mit einem Restgasdruck von ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar kohlenstoffhaltige Restgase bei hohen Ofentemperaturen nachweisen. In Abbildung 3.6 ist das Restgasverhalten des Mäanderofens für Temperaturen von 20 °C bis 1150 °C ohne LN_2 -Kühlung der Vakuumkammer dargestellt. Durch Einkühlen der Kühlebene lässt sich der Druck um den Faktor 2 - 3 erniedrigen. Für MBE ist damit die Nutzung der LN_2 -Kühlung obligatorisch, um sehr niedrige Restgaspartialdrücke zu erreichen. Insbesondere bewirkt nach Fehlauer [113] eine Erwärmung der (wassergekühlten) Kammerwände der Vakuumkammer eine temperaturabhängige thermische Desorption von Restgasen von den Kammerwänden. Der Anstieg von H_2O im Restgas bei Temperaturerhöhung macht allerdings eine Feuchtedesorption von den Kammerwänden für eine ausgeheizte Kammer nicht

sehr wahrscheinlich. Die dominanten Massen im Quadrupol-Massenspektrum sind $m = 2$ u, $m = 28$ u und $m = 44$ u.

Das ebenfalls exponentielle Ansteigen von Wasserstoff (H_2^+) und CO_2 (CO_2^+ , CO^+) für Ofentemperaturen über 700 °C deutet auf ein konstantes Ausgasen des Ofens hin, da dort die höchsten Temperaturen des Vakuumsystems herrschen. Insbesondere können für die höchste (abgeschätzte) Ofentemperatur von ca. 1150 °C sogar Wasserstoffionen (H^+) nachgewiesen werden. Neben CO_2 ist Methan CH_4 ein nachweisbares kohlenstoffhaltiges Restgas, da der Massenpeak bei $m=18$ sehr viel kleiner ist als die niedrigeren H_2O -Bruchstückionenmassen $m = 16$ u und $m = 17$ u mit geringerer Häufigkeit (siehe *Jitschin* [72]). Der Partialdruckanstieg ist also thermisch aktiviert und ist primär auf das Ausgasen der Ofenmaterialien und im Falle des Massenpeaks $m = 29$ u sogar auf eine Si-Desorption der Si-Diffusorscheibe zurückzuführen. Ähnliche Restgasspektren (bei LN_2 -Kühlung der Vakuumkammer) sind in *Strass* [67] für die Prozesskammer P3 bei der thermischen Desorption von Si-Substraten dokumentiert.

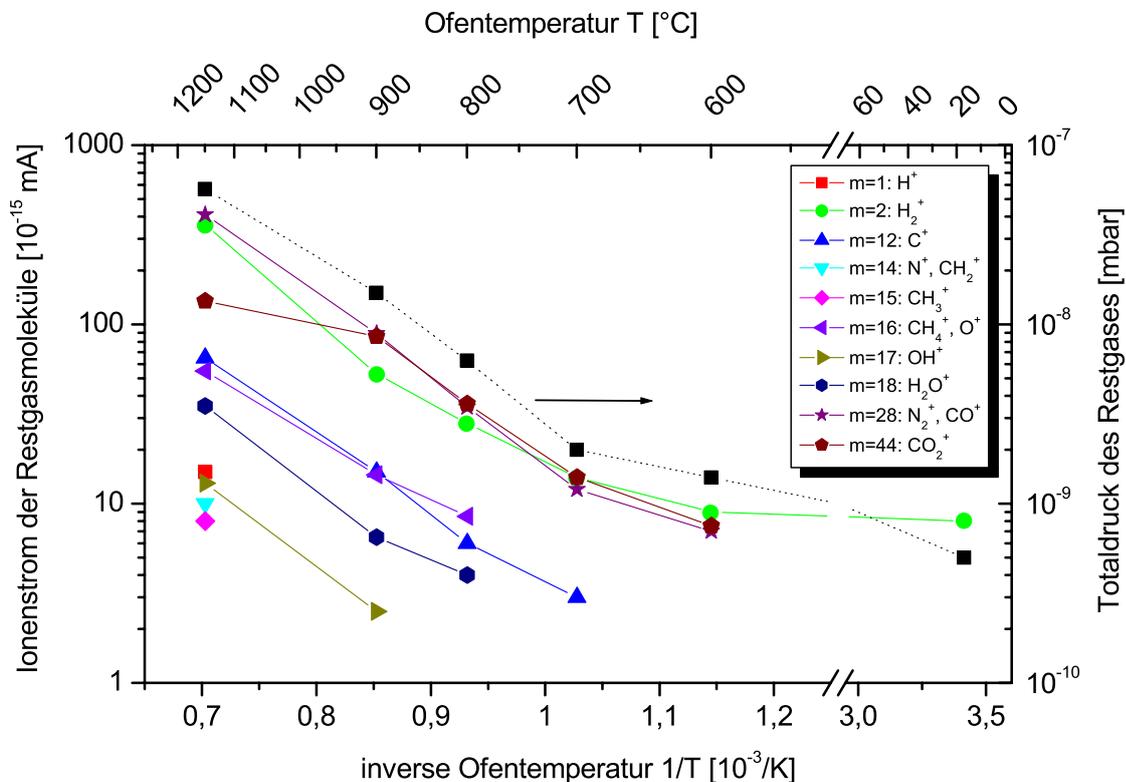


Abbildung 3.6: Restgaspartialdrücke und Totaldruck beim Betrieb des Mäanderofens ohne LN_2 -Kühlung der Vakuumkammer P4.

Molekularstrahlquelle

Elektronenstrahlverdampfer: Als Molekularstrahlquelle dient ein Elektronenstrahlverdampfer (ESV¹⁰) vom Typ ESQ 447U der Fa. *Balzers*. Wie in *Abbildung 3.7* ersichtlich ist wird festes Siliziumtiegelmaterial in einem wassergekühlten Kupfertiegel in Form eines Kupferblockes

¹⁰ Elektronenstrahlverdampfer

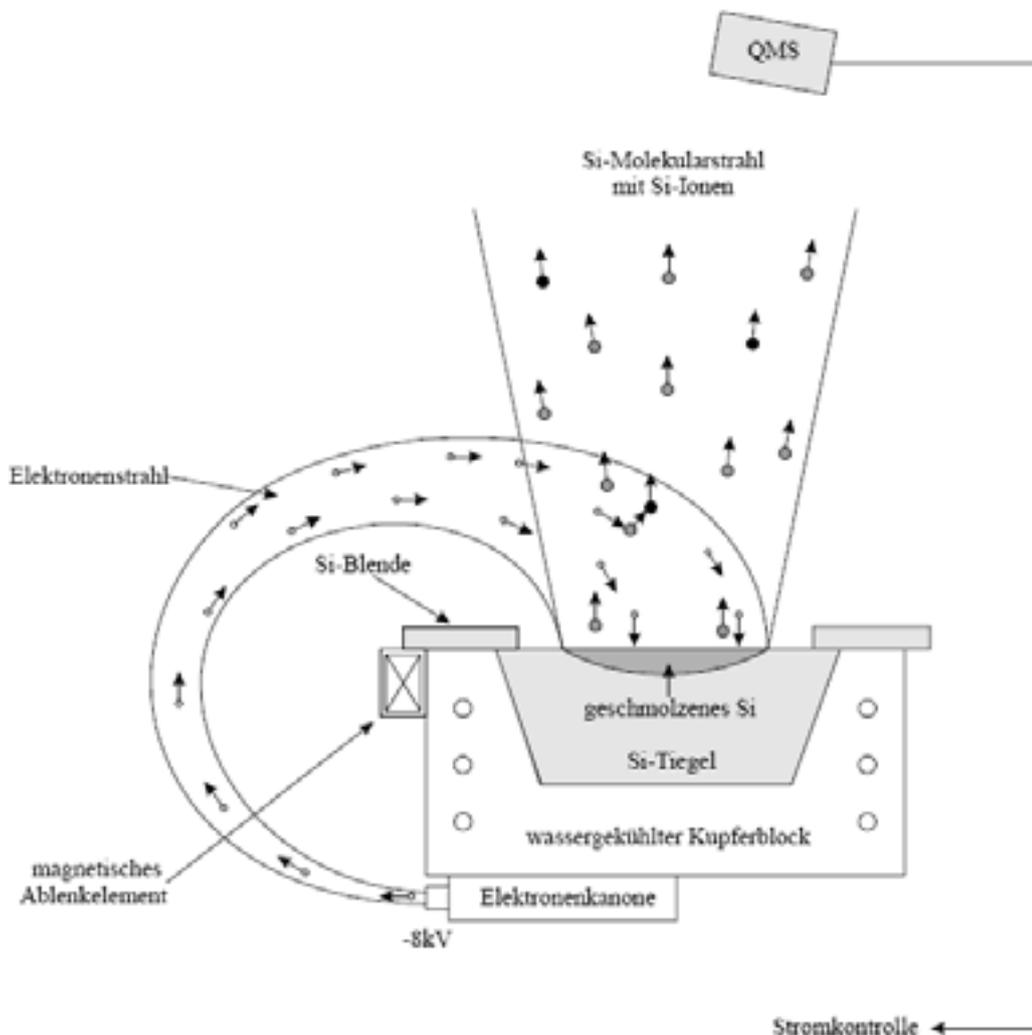


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers zur Erzeugung eines Siliziummolekularstrahls [362].

mittels eines nahezu senkrecht auf dem Targetmaterial auftreffenden Elektronenstrahls mittig aufgeschmolzen. Das geschmolzene Silizium des Si-Tiegelmaterials dampft ab und bildet einen aufgeweiteten Si-Strahl (auch „Si-Keule“ genannt), der nach oben zum Substrat gerichtet ist. Um eine gleichmäßige Ausnutzung des Silizium-Tiegelmaterials zu erreichen wird der Elektronenstrahl im Betrieb periodisch über den Tiegel ausgelenkt, was man als „Wobbeln“ bezeichnet. Um den Mittelpunkt des runden Schmelzflecks einzustellen besteht zudem die Möglichkeit, den Elektronenstrahl durch Ablenkspulen in zwei zueinander senkrecht stehenden Achsen (X- und Y-Achse) abzulenken. Da unterschiedlich heiße Teilbereiche in der Schmelze existieren entstehen in der Schmelze turbulente Strömungen, die zu Fluktuationen des abdampfenden Si-Flusses führen können [362]. Deshalb wird die Größe des Brennflecks (des Elektronenstrahls) mit einer Fokussiereinrichtung zusätzlich entsprechend eingestellt. Ausschlaggebend für die Höhe des Si-Flusses ist der sog. Emissionsstrom I_e , der dem Strom der (energiereichen) Elektronen aus der Elektronenquelle in das Si-Targetmaterial entspricht. Der Emissionsstrom liegt typischerweise im Bereich von (50 - 150) mA.

Die Elektronen werden von einem schneckenförmigen Wolframfilament emittiert und im elektrischen Feld einer Elektronenkanone unterhalb (bzw. seitlich) durch eine Hochspannung von ca. (8 - 10) kV beschleunigt. Diese Konstruktion ist gewählt, damit rückstreuende Elektronen das Wolframfilament nicht selbst sputtern. Die deshalb notwendige 270°-Umlenkung des Elektronenstrahls erfolgt durch das magnetische Feld eines seitlich angebrachten Magnetschuhs (magnetisches Ablenkelement).

Direkt oberhalb des ESVs ist eine LN₂-Kühlebene angebracht, um Gase ausgasender Materialien oder des Si-Targets an der kalten Oberfläche zu adsorbieren. Damit gewährleistet man im oberen Halbraum der Kühlebenenöffnung einen für die Epitaxie notwendigen niedrigen Restgasdruck in der Größenordnung $< 5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

QMG-Rateregelung: Die Regelung des Elektronenstrahlverdampfers erfolgt über ein Quadrupol-Massenspektrometer (siehe Abbildung 3.5 und 3.7). Mit diesem wird die Intensität des Siliziumisotops mit der Massenzahl $m = 29$ u (da das häufigste Isotop von Si die gleiche Massenzahl 28 wie N₂ und CO hat) im Si-Molekularstrahl direkt gemessen. Das Messsignal ist proportional zum Fluss bzw. der Wachstumsrate auf der Substratoberfläche und lässt sich somit als Regelgröße verwenden. Als Stellglied wird im Rateregeler (Typ UR 420 von *Balzers*) der Fokus benutzt, da er im Vergleich zum Emissionsstrom viel schneller nachzuregeln ist [67]. Die zeitliche Fluktuation der Siliziumrate bewegt sich in der Größenordnung von etwa 10%, was aber aufgrund der relativ niedrigen Wachstumsraten von kleiner $1 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ bei der verwendeten Tiegelgröße und den daher im Minutenbereich liegenden Prozesszeiten zeitlich herausgemittelt wird.

Tiegelbelegung: Der verwendete ESV (Typ ESQ 447) hat einen sog. 4-Lochtiegel, der in jedem Einzeltiegel im Kupferblock wahlweise ein separates Targetmaterial aufnehmen kann. Der 4-Lochtiegel ist verfahrbar und der gewünschte Tiegel kann durch eine Verfahreinrichtung (siehe Abbildung 3.5) in Aufschmelzposition gebracht werden. Die derzeitige Tiegelbelegung des ESVs mit Verdampfungsmaterial (Targetmaterial) ist der Tabelle 3.2 zu entnehmen.

Tiegel-Nr.	Material	Dotierstoffkonzentration	Dotierstoff	Hersteller
T1	i-Si	$< 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	-	Fa. <i>Holm</i>
T2	p ⁺ (B)-Si	$\approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Bor	Fa. <i>Holm</i>
T3	i-Si	$< 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	-	Fa. <i>Holm</i>
T4	p ⁺ (B)-Si	$\approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Bor	Fa. <i>Holm</i>

Tabelle 3.2: Tiegelbelegung des 4-Lochtiegel-ESVs mit Verdampfungsmaterial (Targetmaterial). Die Dotierung für die Bor-dotierten Tiegelmaterialien entspricht der Borkonzentration in der abgeschiedenen Schicht, während die Dotierstoffkonzentration für das instrinsische Si von der Herstellerangabe $> 1000 \text{ } \Omega\text{cm}$ zurückgerechnet ist. Durch Hintergrunddotierung kann sich dieser Wert natürlich von der tatsächlichen Dotierstoffkonzentration in der i-Schicht unterscheiden. Mittels Ätzprofilermessung an einer über $1 \text{ } \mu\text{m}$ i-Si-Schicht der Probe 04113/17 (#4/246) wurde eine obere Dotierungsgrenze von ca. $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ verifiziert.

Die MBE-Kalibrierungskurve, d. h. der lineare Zusammenhang zwischen Si-Wachstumsrate und dem QMG-Signal, findet sich in der Abbildung D.4 im Anhang D.2.

3.3.2 Aufbau der UHV-CVD-Anlage

Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau der UHV-CVD-Anlage. Das Vakuum- und Pumpsystem wurde dabei weitestgehend schon in einem vorhergehenden Abschnitt (auf Seite 100 ff.) beschrieben. Im Unterschied zum MBE-Prozessmodus muss allerdings beim CVD-Prozessmodus Silizium bzw. Germanium in Form der gefährlichen Prozessgase Silan bzw. German durch einen entsprechenden Gasinjektor in das Vakuumssystem gespeist und anschließend wieder entsorgt werden.

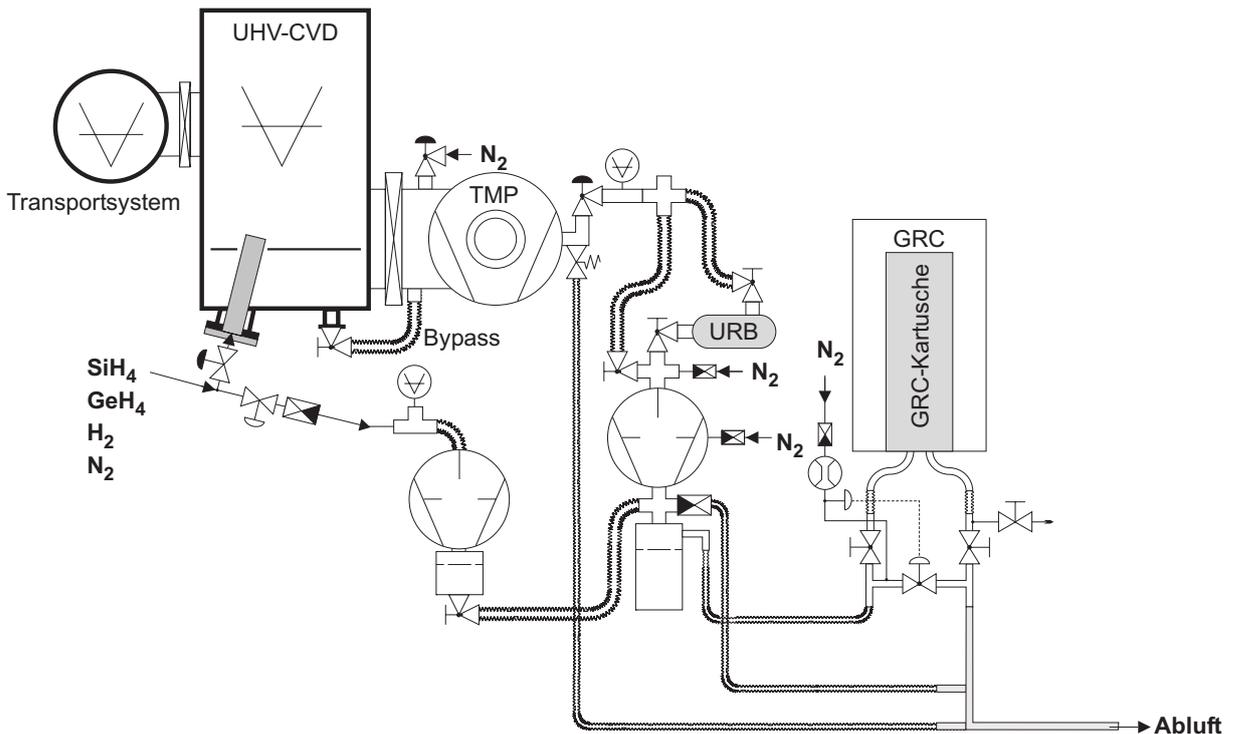


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der UHV-CVD-Anlage inkl. aller gasführenden Komponenten.

CVD-Adaption am Vakuum- und Pumpsystem

Erwähnenswert in diesem Zusammenhang sind Komponenten der CVD-Anlage zur Druckeinstellung, der Abgasentsorgung und der Sicherheitstechnik.

Im CVD-Betrieb muss zunächst die Katalysatorfalle in Abbildung 3.8 durch einen Bypass umgangen werden, damit der Aktivkohlefilter nicht durch die Prozessgase aufgebraucht wird. Durch das Einleiten der Prozessgase in die CVD-Anlage erniedrigt sich die Drehzahl der TMP etwas, wobei das Saugvermögen der Pumpe für Drücke $< 2 \cdot 10^{-3}$ mbar laut Herstellerangaben unverändert bleibt. Dies ist allerdings nur theoretisch der Fall, da sich auch der Vorvakuumdruck, der von der Drehschieberpumpe eingestellt wird, erhöht. Damit sinkt insgesamt das Kompressionsverhältnis für Gasmoleküle, was für Moleküle mit großen Massen laut Pumpenhersteller unproblematisch sein sollte. Rückdiffusion von leichten Molekülen wie Wasserstoff stellen jedoch kein Problem dar.

Der Restgaspartialdruck während der Abscheidung könnte nur über ein Drosselventil und einem differentiell gepumpten Massenspektrometer bestimmt werden [363]. Die Qualität der

Si/SiGe-Schichten ist ein indirektes Maß für die Restfeuchte und den Restsauerstoff im Reaktor während der CVD-Abscheidung. Für ungünstige Umstände (hoher Druck, geringer Vorvakuumdruck, hoher Feuchteanteil im Vorvakuumssystem) können aufgrund des endlichen Kompressionsverhältnisses von H_2O und O_2 beim Pumpen mit der Turbomolekularpumpe und der Verwendung einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe u. U. Sauerstoffspezies in die UHV-Kammer verschleppt werden. Der Nachweis kann mit dem Massenspektrometer nur bedingt erfolgen, da dieses nur für Drücke unterhalb von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar vernünftig messen kann. Der messtechnische Nachweis von Feuchte könnte dabei nur mit hohem Aufwand mittels speziellen Feuchtesensoren erfolgen und wäre mit Sicherheit von Vorteil [298].

Zur besseren Verträglichkeit der Prekursorgase mit dem Pumpenöl der Drehschieberpumpe, sowie aus sicherheitstechnischen Gründen wird diese mit N_2 -Gasballast betrieben. Das gepumpte Prozessgas wird schließlich über die thermische Pyrolyse in einer Heizkartusche einer sog. „Gasreaktionssäule“ (GRC¹¹-Kartusche der Fa. *Edwards GmbH*) kontrolliert zu Feststoffen und Wasserstoff abgebaut. Zur Verdünnung des Prozessabgases wird noch zusätzlich Stickstoff vor der Einspeisung in die Abgasentsorgung beigemischt.

Das vorgemischte Prozessgas der RUN-Leitung (siehe Abbildung 3.9), das nicht direkt über den Gasinjektor (siehe Abbildung 3.8) in die CVD-Anlage gelangt wird ebenfalls über eine Drehschieberpumpe gepumpt. Ein Ausfall einer der drei Pumpen sorgt für ein automatisches Stoppen der Gaszufuhr und eine Notfallspülung der VENT-Gasleitungen. Aus sicherheitstechnischen Gründen ist der ganze Pumpstand umhaust. Die Umhausung wird abgesaugt und durch Strömungs- und Gassensoren überwacht.

Gasquellen und Gasversorgung

Gasmischung und Gasreinigung: Von prozesstechnischer Sicht ist die Gasmischung besonders von Interesse. Abbildung 3.9 (siehe auch Foto in Tabelle B.2 im Anhang) zeigt schematisch das modular aufgebaute Gasmischsystem (Typ GM-5CVD der Fa. *Schmidt Technology GmbH*). Die Prekursorgase Silan und German können mithilfe entsprechender Massendurchflussregler (MFC¹²) im Rahmen der FS¹³-Bereiche vorgemischt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, mit dem kombinierten H_2/N_2 -MFC auch Wasserstoff bzw. Stickstoff als Träger- bzw. Verdünnungsgas beizumischen. Der H_2/N_2 -MFC ist für Wasserstoff kalibriert. Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über den Regelbereich der eingesetzten MFCs wieder, was die Wahl durchführbarer Prozessmatrizen erklärt.

Gas	Eichung	maximaler Fluss (FS) [sccm]	Regelbereich [sccm]
SiH_4	SiH_4	50	1 - 50
GeH_4	GeH_4	50	1 - 50
H_2	H_2	100	1 - 100
N_2		100	1 - 100

Tabelle 3.3: Übersicht der MFC-Regelbereiche bzw. FS-Angaben. Die relativen Umrechnungsfaktoren für die Gase H_2 und N_2 sind nahezu identisch eins [364].

¹¹ Gas Reaction Column

¹² Mass Flow Controller

¹³ Full Scale

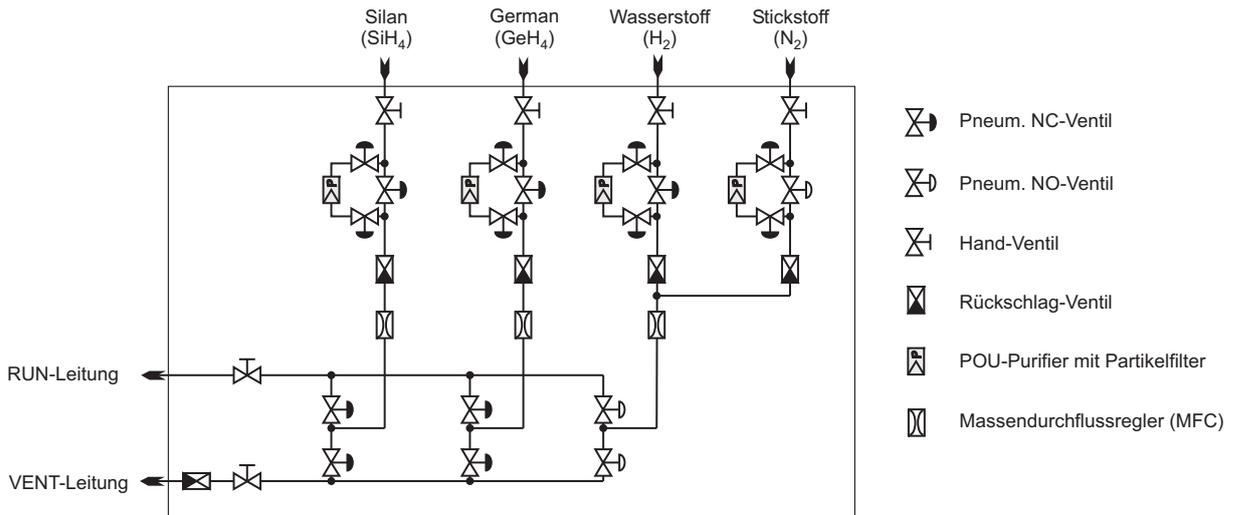


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Gasmischsystems für die UHV-CVD-Anlage.

Gasreinigung und Gasreinheit: Das Prozessgas wird durch sog. POU¹⁴-Purifier (Gasreiniger vom Typ Gaskleen Purifier Assembly der Fa. *PALL*) von der ursprünglichen Gasflaschenqualität (siehe Tabelle B.3) nach Herstellerangabe bis auf Restgasverunreinigungen (H_2O , O_2 , CO , CO_2) von < 1 ppb gereinigt, was abgeschätzt einer effektiven Gasqualität 9.0 entspricht. Um die Reinigungswirkung der Gasreiniger zu gewährleisten wird eine Konditionierung nach Nichtbenutzung der Prozessgase von mehr als 2 Wochen herstellereitig empfohlen. Dazu muss der Purifier für die Trägergase H_2 und N_2 mit dem 200-fachen und für die Hydridegase SiH_4 und GeH_4 mit dem 60-fachen des Resin-Volumens (25 ml) durchspült werden, was für den jeweils maximalen Fluss eine Konditionierungszeit von 50 min bzw. 30 min bedingt.

Im Ausnahmefall kann der Gasreiniger auch mit einem Bypass umgangen werden. Die gereinigten Gase können durch totvolumenarme RUN/VENT-Ventile entweder der Sammel-RUN- oder Sammel-VENT-Leitung zugeführt werden. Die VENT-Leitung wird i. a. für Spülvorgänge genutzt. Das gemischte Prozessgas wird schließlich über die weiterführende RUN-Leitung in Abbildung 3.9 über eine Länge von ca. 1,5 m an den Gasinjektor (siehe Abbildung 3.8) herangeführt. Das Drei-Wege-Ventil am Einlass der Gasinjektors erlaubt schnelles Zu- und Wegschalten der gemischten Prozessgase.

Da die RUN-Leitung gereinigtes Prozessgas führt, ist bei Inbetriebnahme und nach längeren Stillstandszeiten die RUN-Leitung durch Ausheizen zu konditionieren. Dadurch erreicht man eine Desorption von adsorbierter Feuchte an den Rohrwänden der elektropolierten Gasleitungen. Aus Kostengründen wird auf eine alternative Permanentspülung mit Stickstoff oder Wasserstoff verzichtet.

Gasinjektor: Der Gaseinlass erfolgt über einen Gasinjektor (Typ HTI 163H der Fa. *RIBER*), der im Wesentlichen aus einem einfachen Metallzylinder von ca. 30 cm Länge und 4 cm Durchmesser besteht. Am oberen Ende besitzt er eine Diffusorblende mit vielen Löchern zum Aufweiten des Gasstroms. Für den relevanten Prozessdruckbereich von ($1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$) mbar bei UHV-CVD und VLP-CVD liegt nach Tabelle 2.5 sog. Knudsenströmung vor. Gasphasenreaktionen sind daher außerhalb des Gasinjektors nicht sehr wahrscheinlich. Der Gasinjektor bietet

¹⁴ Point of Use

außerdem die (nicht genutzte) Option, Gase durch thermische Dissoziation zu zerlegen, wie das v. a. bei der Epitaxie von III-V-Legierungen notwendig ist.

Messung und Einstellung des CVD-Abscheidedruckes

UHV-CVD-Modus: Der Prozessdruck in der CVD-Anlage wird für den Partialdruckbereich von ca. $(5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3})$ mbar für die Prekursororgane Silan und German durch den Regelbereich des entsprechenden MFCs ausgeschöpft. Allerdings lassen sich gleiche Mischungsverhältnisse von Silan und German bei SiGe-CVD nicht ganz unabhängig vom Prozessdruck einstellen, da die CVD-Anlage nicht über ein Regelventil (z. B. Schmetterlingsventil) im sog. „Downstream“-Bereich verfügt. Für Wasserstoff lässt sich bei 100 sccm ein maximal einstellbarer Druck von ca. $1 \cdot 10^{-2}$ mbar erreichen.

VLP-CVD-Modus: Für Partialdrücke $> 5 \cdot 10^{-3}$ mbar wird die UHV-Schleuse vor der Turbopumpe geschlossen und die Anlage wird nur noch über einen Bypass mit einem geringeren Querschnitt (siehe Abbildung 3.9) gepumpt. Damit lassen sich Partialdrücke im Bereich $(5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2})$ mbar einstellen und man kommt in den Bereich LP-CVD. Für noch größere Drücke kann der Bypassquerschnitt über ein manuelles UHV-Ventil zusätzlich verkleinert werden.

Der Absolutdruck wird mit einem Baratron (High Accuracy Series Typ 690A der Fa. MKS) für den Druckbereich $(1 \cdot 10^{-5} - 1)$ mbar mit einer Auflösung von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar gemessen. Bei Belüftung der CVD-Anlage ist das hochpräzise Baratron und dessen Membran durch ein Absperrventil zu schützen. Zusätzlich kann der Druck mit einer Kaltkathodenmessröhre gemessen werden. Allerdings weicht die Messung aufgrund des unterschiedlichen Ionisierungsverhaltens der verwendeten Gase in der Kaltkathodenmessröhre um den Faktor 2 - 3 nach oben oder unten ab. Für quantitative Aussagen wird sie daher nicht benutzt. Außerdem hat sie den Nachteil, dass durch CVD-Prozesse der Ionisationsdraht und auch der Röhrenkörper mit der Zeit beschichtet wird und gereinigt werden muss.

Kapitel 4

UHV-kompatible Reinigungsverfahren

Nach einer nasschemischen Oberflächenpassivierung durch einen HF-Dip mit resultierender H-Terminierung oder einer RCA-Reinigung mit resultierender Oxidpassivierung wird das Siliziumsubstrat zur Schichtabscheidung in die Ladestation der Epitaxieanlage eingeschleust. Vor der Epitaxie muss das Substrat für hohe Anforderungen an die Kristallqualität (siehe Kapitel 2.3.5) einer in-situ-Reinigung unterzogen werden.

Eine UHV-kompatible Reinigung ist eine in-situ-Reinigung, die in dem in Kapitel 3 beschriebenen UHV-Mehrkammersystem durchgeführt werden kann, ohne das Vakuum für den nachfolgenden Epitaxieschritt brechen zu müssen. UHV-Kompatibilität bedeutet insbesondere auch, dass sowohl der Partialdruck von Verunreinigungen im Restgas, als auch von Prozessgasen sehr gering sein muss. Eine Einwirkung des Reinigungsverfahrens auf die UHV-Komponenten der UHV-Kammer selbst und eine Rückwirkung auf die Qualität der Substratreinigung soll so gering wie möglich sein.

4.1 Anforderungen an eine UHV-kompatible Reinigung

Die Anforderungen an eine UHV-kompatible Reinigung ergeben sich aus

- (a) dem **Zusammenwirken mit ex-situ-Substratvorbehandlungen**,
- (b) der **Wirkungsweise der in-situ-Reinigung**,
- (c) und der **Aufrechterhaltung einer geeigneten Oberflächenmodifikation** (Präparation einer perfekten Substratoberfläche) vor der Epitaxie

im UHV-Mehrkammersystem. Unter Berücksichtigung der obigen Punkte muss eine passende Prozesskombination gefunden, die auch technologischen Anforderungen für zukünftige CMOS-Technologien gerecht wird.

4.1.1 Oberflächenmodifikationen nach Einschleusen und vor der Epitaxie

Die Oberfläche eines Siliziumsubstrats ist nach dem Einschleusen i. a. mit einem nasschemischen Schutzoxid versehen (siehe Abbildung 4.1). Alternativ ist die Si-Oberfläche auch H-passiviert. Trotz Oxid- oder Wasserstoffterminierung ist durch die vorherige Exposition an Luft die Schutzoberfläche mit einem Feuchtefilm und v. a. organischen Verunreinigungen und Partikeln kontaminiert.

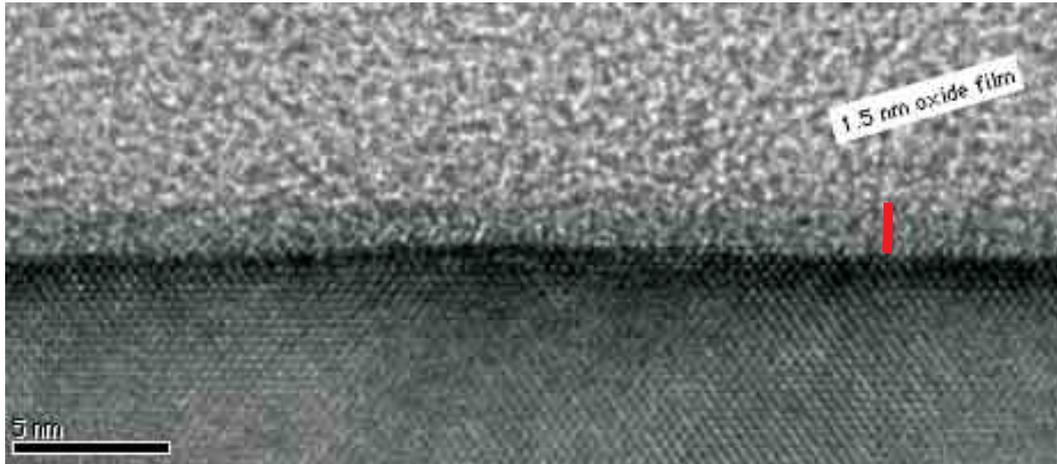


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahme eines chemisches Oxids nach nasschemischer Vorreinigung mit einem RCA-Clean, das typischerweise eine Dicke von ca. (1 - 2) nm aufweist (hier wurden 1,5 nm gemessen).

Bestehende organische Kontaminationen (C-Verunreinigungen) eines nasschemischen RCA-Oxids wurden durch SIMS nachgewiesen. Abbildung 4.2 zeigt das SIMS-Spektrum eines kontaminierten RCA-Oxids, das mit Silizium mittels MBE bei 400 °C überwachsen und anschließend für 15 min bei 700 °C rekristallisiert wurde. Durch eine thermische Desorption von 10 min bei 400 °C vor der Epitaxie konnte die C-Kontamination nicht entfernt werden. Eine Kontamination von Kohlenstoff durch den MBE-Prozess kann ausgeschlossen werden, da kein Abkühlvorgang vor der Epitaxie stattfand (vergleiche mit Abbildung 4.15).

Entscheidend bei chemischen Oberflächenverunreinigungen oder -modifikationen ist der Einfluss auf den nachfolgenden Epitaxieprozess. Die Entfernung des natürlichen Oxids auf dem Si-Substrat, z. B. durch thermische Desorption bei 900 °C ist zunächst Voraussetzung für einkristallines Wachstum. AES-Messungen (siehe Abbildung 4.3) zeigen, dass Kohlenstoff vor und auch noch nach thermischer Desorption bei 900 °C nachgewiesen werden kann. Kohlenstoff verbleibt nach der thermischen Behandlung noch teilweise auf der oxidfreien Si-Oberfläche.

Neben dem Aspekt des einfachen Elementnachweises von Verunreinigungen bleibt die Frage zu klären, in welcher Form und Verteilung Kontaminationen vorliegen. Insbesondere kommt es bei technologisch wichtigen Grenzflächen auch auf die Oberflächenmorphologie vor der Abscheidung an. Abbildung 4.4 zeigt die Oberflächenrauigkeit nach thermischer Desorption bei 900 °C für 5 min bzw. 15 min. Eine Glättung der Oberfläche und die Ausbildung von monoatomaren Terrassen durch längeres Tempern geht allerdings mit der Bildung von Kohlenstoff-Clustern mit einer Höhe von bis zu einigen Nanometern einher [177].

Die durch unvollständige in-situ-Reinigung vor dem Epitaxieprozess vorhandenen kondensierten Kohlenstoff-Cluster liegen meist als einkristalline SiC-Präzipitate vor und lassen sich an der Grenzfläche Substrat/Epitaxieschicht lokalisieren [279, 284, 340]. Die Abbildung 4.5 zeigt ein kristallines SiC-Präzipitat in einer HRTEM¹-Querschnittsaufnahme. Ausgehend von Kohlenstoff-Clustern bildet sich kristallines SiC auf Silizium allerdings erst ab ca. 800 °C, wie XPS-Untersuchungen an thermisch behandelten Fullerenen (C₆₀) auf Si(111) bzw. Si(100) gezeigt haben [49, 365].

Aus den vorhergehenden Analysen wird deutlich, welche Merkmale eine optimale UHV-

¹ High Resolution TEM

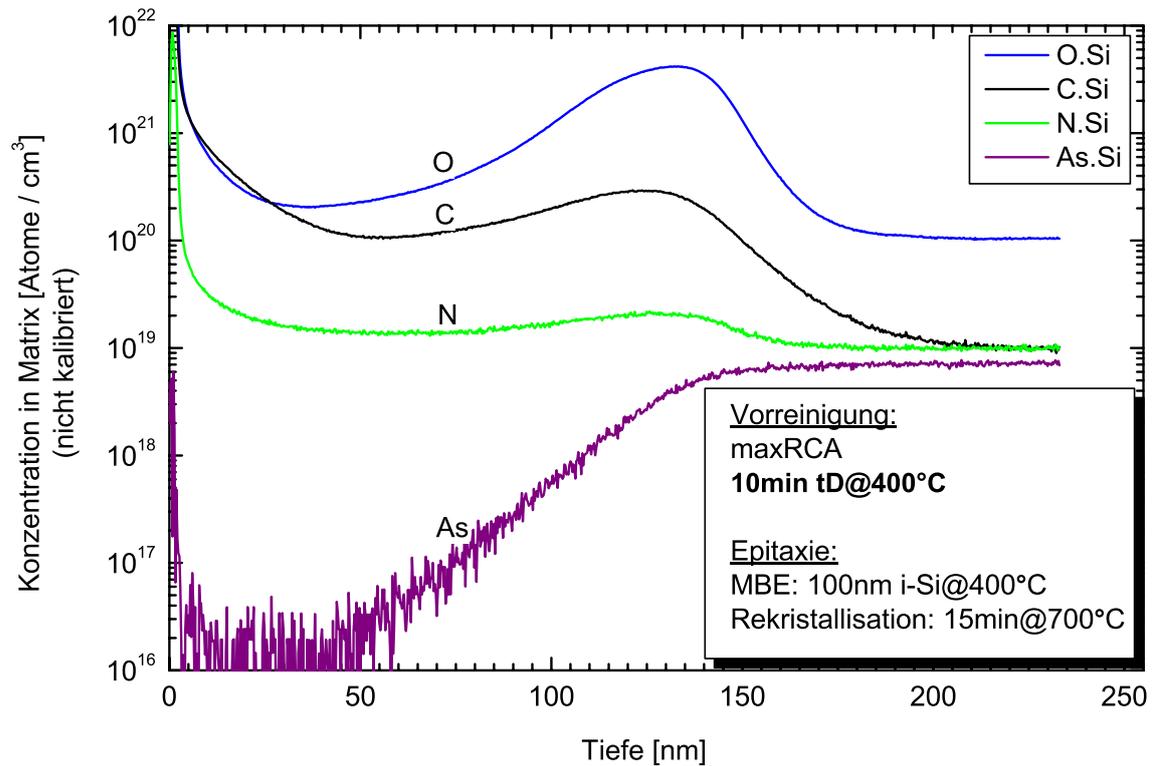


Abbildung 4.2: SIMS-Spektrum der Probe 04113/8 (#4/251) zeigt ein RCA-Oxid, das mit Silizium mittels MBE bei 400 °C überwachsen und anschließend für 15 min bei 700 °C rekristallisiert wurde. Die breite Verschmierung der (C,N,O)-Kontaminationen, sowie der As-Dotierung des Substrats ist charakteristisch für das (1 - 2) nm dicke Oxid und die daraus resultierende polykristalline Abscheidung von Silizium.

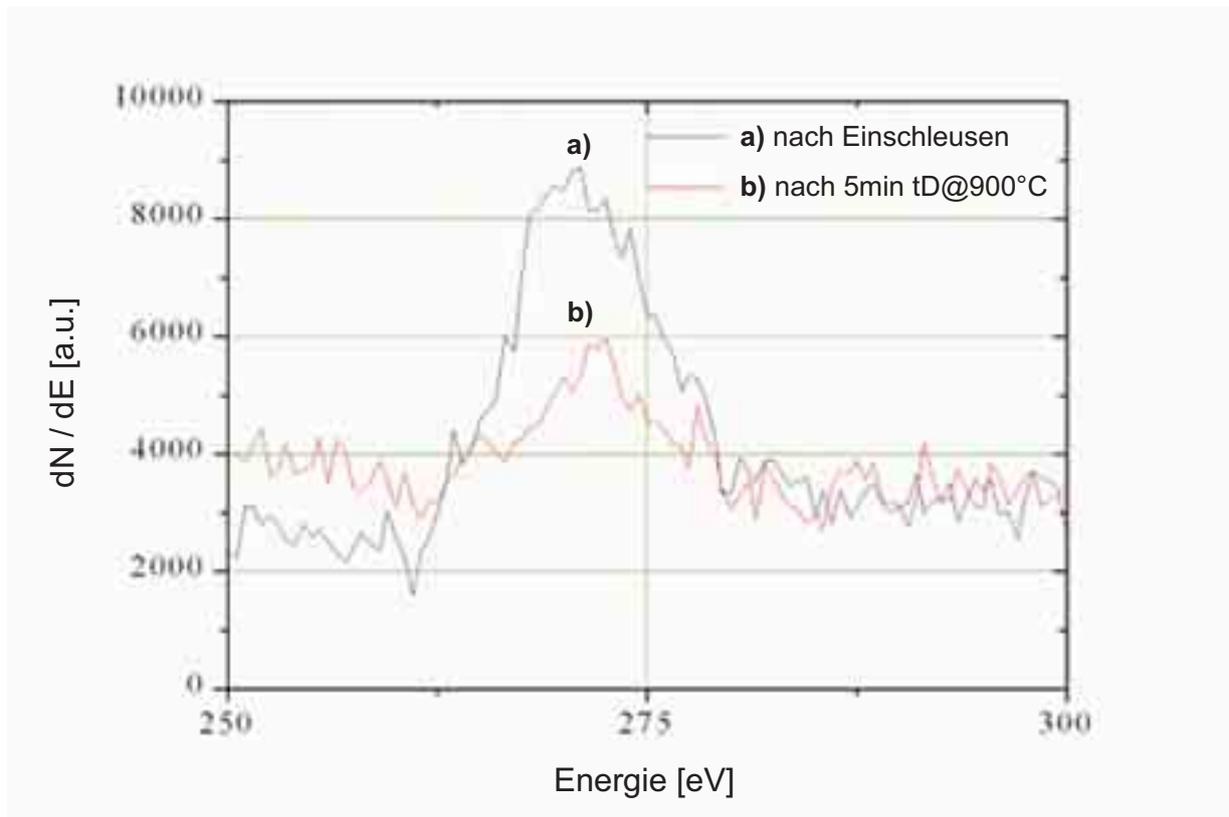


Abbildung 4.3: AES-Spektren von Kohlenstoff auf natürlichem Oxid a) vor und b) nach thermischer Desorption von 5 min tD@900 °C. Kohlenstoff wird durch thermische Desorption bei 900 °C nicht vollständig entfernt [177].

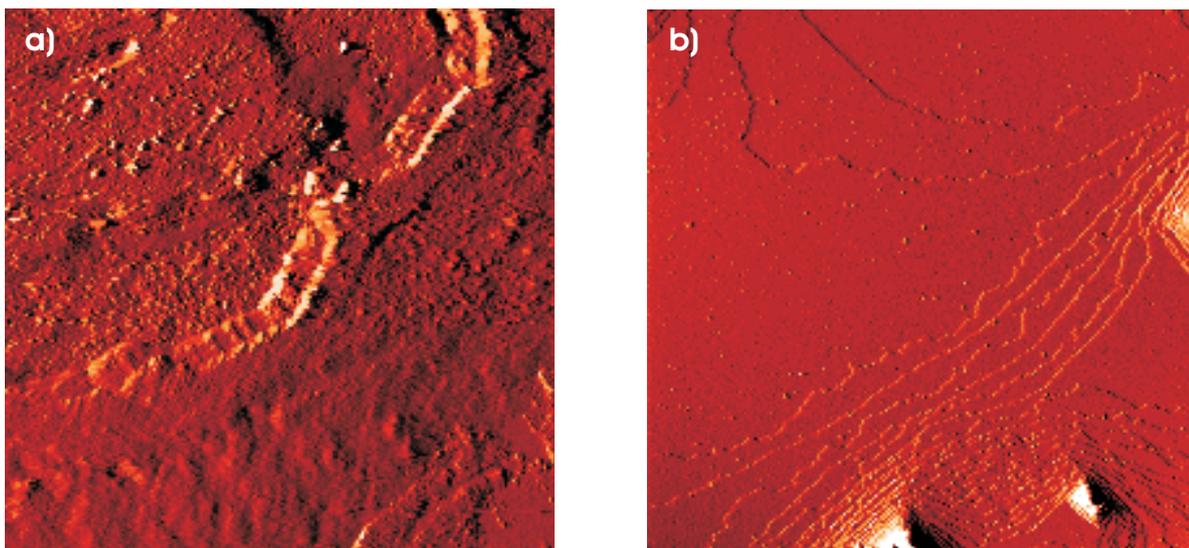


Abbildung 4.4: Oberflächenmorphologie nach thermischer Desorption: STM-Bilder ($373 \times 373 \text{ nm}^2$) eines (nasschemisch) unbehandelten Silizium-Substrats nach thermischer Desorption bei einer Temperatur von 900 °C für a) 5 min und b) 15 min [43, 177].

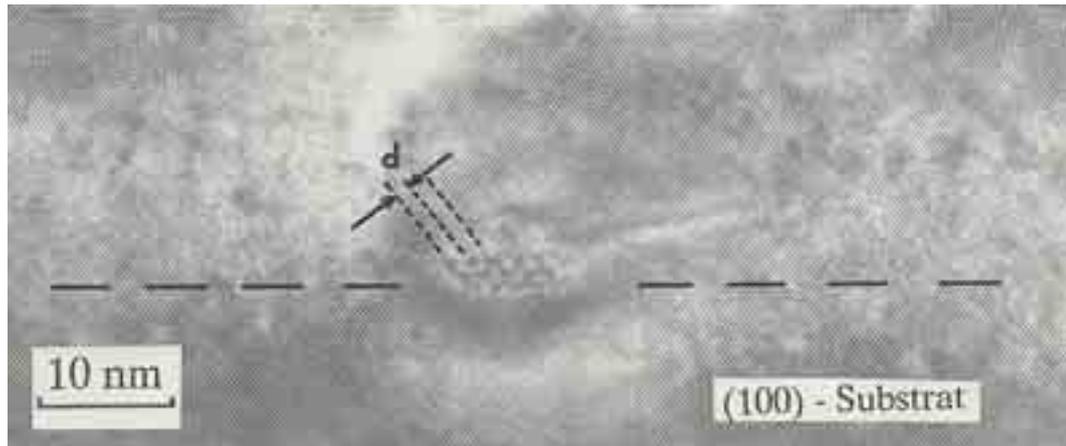


Abbildung 4.5: HRTEM-Querschnittsaufnahme eines kristallinen SiC-Präzipitats, das durch thermische Desorption von 5 min@900 °C gebildet und anschließend in einer MBE-Schicht auf einem Si(100)-Substrat eingeschlossen wurde [279].

kompatible Reinigung haben sollte. Diese werden im folgenden Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

4.1.2 Merkmale einer optimalen UHV-kompatiblen Reinigung

Die Merkmale einer optimalen UHV-kompatiblen Reinigung sind durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- (a) **keine Oberflächenkontamination:**
keine Verunreinigungen mit Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Schwermetallen
- (b) **perfekte Morphologie:**
möglichst (monoatomar) glatte - z. B. rekonstruierte - Siliziumoberflächen
- (c) **UHV-kompatible Prozessumgebung:**
keine Verwendung von metallkorrosiven - z. B. chlorierten - Ätzelementen

Die Abbildung 4.6 zeigt das STM-Bild einer perfekt präparierten Siliziumoberfläche eines Si(100)-Substrats, die in der Si(100)- 2×1 -Rekonstruktion vorliegt. Die alternierende Abfolge der Terrassen, die monoatomaren Terrassenstufen und einzelne fehlende Si-Atome in einer Terrassenebene sind klar erkennbar. Diese perfekte Oberflächenpräparation des Si(100)-Oberfläche erfolgte durch eine Temperung von 15 min bei 1200 °C.

Natürlich ist diese Probenpräparation in erster Linie für Oberflächenuntersuchungen und Erstreinigung anwendbar. Für die CMOS-Technologie ist diese allerdings nicht relevant. Allerdings liefert sie den Eckpunkt einer Reihe von möglichen Reinigungsansätzen, wie sie im nächsten Abschnitt 4.1.3 beschrieben werden.

4.1.3 Bausteine einer UHV-kompatiblen Reinigung

Wie im Kapitel 4.1.1 bereits mehrfach erwähnt ist die thermische Desorption ein gängiges Reinigungsverfahren im UHV, das seit langem in der Si-MBE eingesetzt wird. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, dass eine Temperaturbehandlung alleine u. U. nicht ausreicht, um eine nahezu perfekte Si-Oberfläche vor der Epitaxie zu präparieren.



Abbildung 4.6: STM-Bild einer perfekt präparierten Siliziumoberfläche eines Si(100)-Substrats, die in der Si(100)- 2×1 -Rekonstruktion vorliegt. Die Terrassen mit den monoatomaren Terrassenstufen sind deutlich erkennbar. Die farblich abweichenden Punkte in den Terrassenebenen weisen auf fehlende Si-Atome in der entsprechenden Ebene hin.

In der Tabelle 4.1 sind Bausteine einer UHV-kompatiblen Reinigung zusammengefasst. In den nachfolgenden Kapiteln wird die Wirkungsweise und Effektivität einzelner Reinigungsverfahren, sowie das Zusammenwirken und die Kombination von geeigneten Bausteinen zu einer UHV-kompatiblen Reinigung untersucht.

Das Ziel ist es jedoch, eine Niedertemperaturreinigung (LT-Reinigung) für Temperaturen unter 850 °C zu etablieren. Für höhere Temperaturen soll von einer Hochtemperaturreinigung (HT-Reinigung) gesprochen werden.

Nr.	Baustein / Reinigungsschritt	Ziel / Wirkung	Kap.
1	Opferoxidation	Aufoxidation von organischen Verunreinigungen	4.2
2	HF-Ätzen	Ätzen des Opferoxids	4.2
3	RCA-Reinigung	Entfernung von metallischen und organischen Verunreinigungen	4.2
4	Caro-Reinigung	Entfernung von organischen Verunreinigungen	-
5	HF-Dip	Oxid entfernen und Wasserstoff-Terminierung	-
6	thermische Desorption im UHV (T \geq 450 °C)	H-Passivierung entfernen	4.2
7	thermische Desorption im UHV (T \geq 850 °C)	Oxid entfernen	4.2
8	thermische Desorption im UHV (T \geq 1000 °C)	Oxid entfernen, Diffusion von SiC ins Substrat, Glättung der Oberfläche	4.2
9	thermische Desorption im UHV (T \geq 1200 °C)	Oxid entfernen, Diffusion von SiC ins Substrat, Glättung der Oberfläche, Oberflächenrekonstruktion	4.2
10	Tempern in H ₂ -Atmosphäre bei (T \geq 850 °C) (H ₂ -Bake)	Oxid und Kohlenstoff entfernen, Oberflächenrekonstruktion	4.2
11	Wasserstoff-Plasmareinigung	Oxid und Kohlenstoff entfernen, Wasserstoff-Terminierung	4.3
12	Wasserstoff-Plasma-Flash	Wasserstoff-Terminierung, Oberflächenrekonstruktion	4.3
13	Tempern in Sauerstoff (O ₂ -Bake)	Kohlenstoff entfernen	4.4.3
14	Ozon-Reinigung (O ₃ -Reinigung)	Kohlenstoff entfernen	-
15	Silan/German-unterstützte thermische Desorption	Oxid, Kohlenstoff entfernen	4.4.1
16	Si/Ge-Molekularstrahlunterstützte thermische Desorption	Oxid entfernen	4.4.1
17	Puffer-Wachstum	Vergraben von Verunreinigungen, Glättung der Oberfläche, Oberflächenrekonstruktion	-

Tabelle 4.1: Übersicht von Bausteinen UHV-kompatibler Reinigungsschritte und deren primäre Wirkung. Eine sinnvolle Kombination von Reinigungsschritten soll eine glatte Oberfläche, frei von Kohlenstoff und Sauerstoff erzeugen. Aufgrund technologischer Rahmenbedingungen sind i. a. Kompromisse zwischen den einzelnen Reinigungseffekten notwendig.

4.2 Thermische Desorption im UHV (HT-Reinigung)

Bei der thermischen Desorption von Oxid (SiO_2) im UHV reagiert das Si vom Si-Substrat mit dem Sauerstoff des Oxids zu flüchtigem Siliziummonoxid (SiO). Dieses Kapitel soll klären, ob die bei MBE standardmässig verwendete thermische Desorption auch bei CVD eingesetzt werden kann und O-freie Grenzflächen hergestellt werden können. außerdem stellt sich die Frage, ob neben Oxid auch andere relevante Elemente, z. B. Kohlenstoff, mitentfernt werden und unter welchen Bedingungen. Die Disproportionierungsreaktion hängt von der Temperatur, der Desorptionszeit und entscheidend von der Dicke des Oxids ab, was bereits bekannt ist. Durch nachfolgende Untersuchungen sollen diese Abhängigkeiten mittels eines Modells beschrieben werden, um durch Extrapolation Aussagen über den Erfolg von technologisch erforderlichen LTReinigungen mit möglichst niedrigen Prozesstemperaturen und akzeptablen Prozesszeiten machen zu können.

4.2.1 Nachweis der Sauerstoffdesorption

Der direkte Nachweis der Sauerstoffdesorption von der Si-Substratoberfläche kann mit einem QMS² im UHV geführt werden. Allerdings muss das QMS mit einem SEV³ ausgestattet sein, um die sehr niedrigen Ionenströme $\geq 1 \cdot 10^{-15}$ A und somit SiO-Partialdrücke im Bereich von ($3 \cdot 10^{-12}$ - $3 \cdot 10^{-11}$) mbar messen zu können [191].

Die thermische Desorption eines RCA-Oxids wurde stattdessen ex situ mit Hilfe von SIMS nachgewiesen. Dazu wurde das Si-Substrat einer maxRCA-Reinigung unterzogen und anschließend im UHV für 10 min bei 900 °C getempert. Dann wurde die Si-Oberfläche mit Silizium für die nachträgliche SIMS-Messung mit MBE bzw. CVD überwachsen. Die SIMS-Spektren zeigen die Interface-Kontaminationen der thermodesorbierten Si-Oberfläche und der Si-MBE-Deckschicht (Abbildung 4.7) bzw. der Si-CVD-Deckschicht (Abbildung 4.8). Die thermische Desorption von Oxid ist also unabhängig vom Epitaxieverfahren (MBE, CVD) für die Präparation einer oxidfreien Wachstumsoberfläche geeignet.

4.2.2 Kohlenstoff-Interface-Kontamination und Einfluss der Vorreinigung

Wie die STM-Bilder in Abbildung 4.4 und die Auger-Spektren in Abbildung 4.3 bereits gezeigt haben verbleibt Kohlenstoff, der schon vor der Thermodesorption auf dem Oxid als Verunreinigung vorliegt, nach thermischer Desorption des Oxids auf der Si-Oberfläche als signifikante Restverunreinigung zurück. Es ist deshalb sehr wichtig, den Kohlenstoff vor oder während der thermischen Desorption von der Oxidoberfläche zu entfernen, ohne vorher das Oxid vollständig entfernt zu haben [172, 177].

Im folgenden wird die Effektivität von Vorreinigungen (vor der thermischen Desorption) bezüglich der Kohlenstoffentfernung in einer UHV-kompatiblen Gesamtreinigung untersucht. Es werden Si-Substrate ohne nasschemische Reinigung, mit RCA-Reinigung und mit maxRCA-Reinigung verglichen. Der Aufwand für die Vorreinigung nimmt auch in dieser Reihenfolge zu. Der Aufwand lohnt sich allerdings, wenn man die Interface-Kontaminationen in den SIMS-Spektren der entsprechenden Proben miteinander vergleicht. Abbildung 4.9 zeigt das SIMS-

² Quadrupol-Massen-Spektrometer

³ Sekundär-Elektronen-Vervielfacher

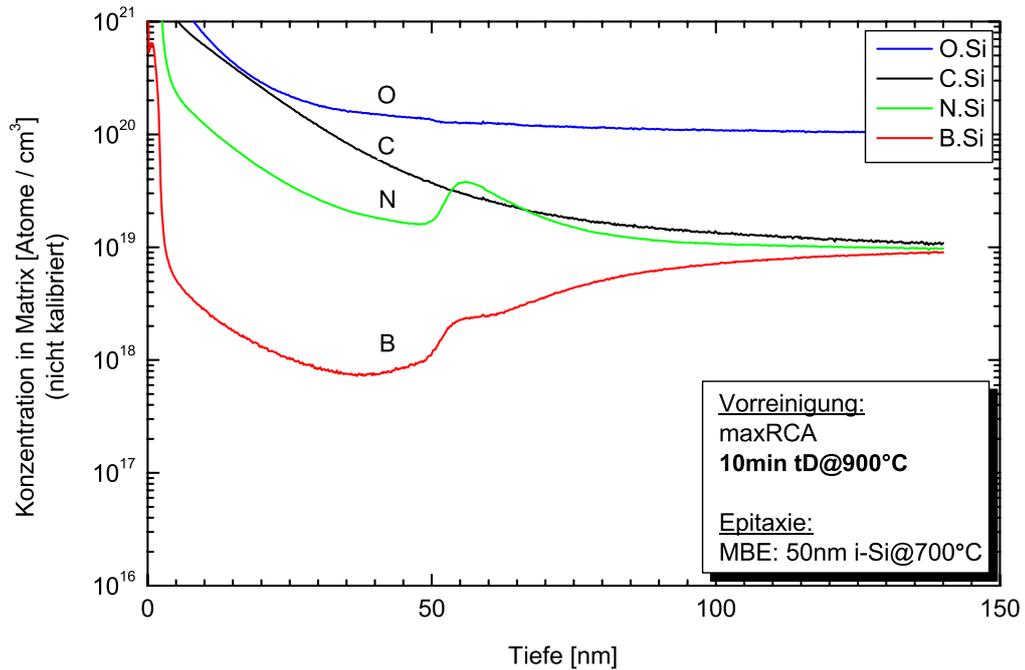


Abbildung 4.7: SIMS-Spektrum der Probe 04122/1 (#4/154): Interface-Kontamination bei MBE@700 °C nach maxRCA und thermischer Desorption von 10 min tD@900 °C. An der Grenzfläche zum Si-Substrat ist zudem eine Bor-Interface-Kontamination nachweisbar.

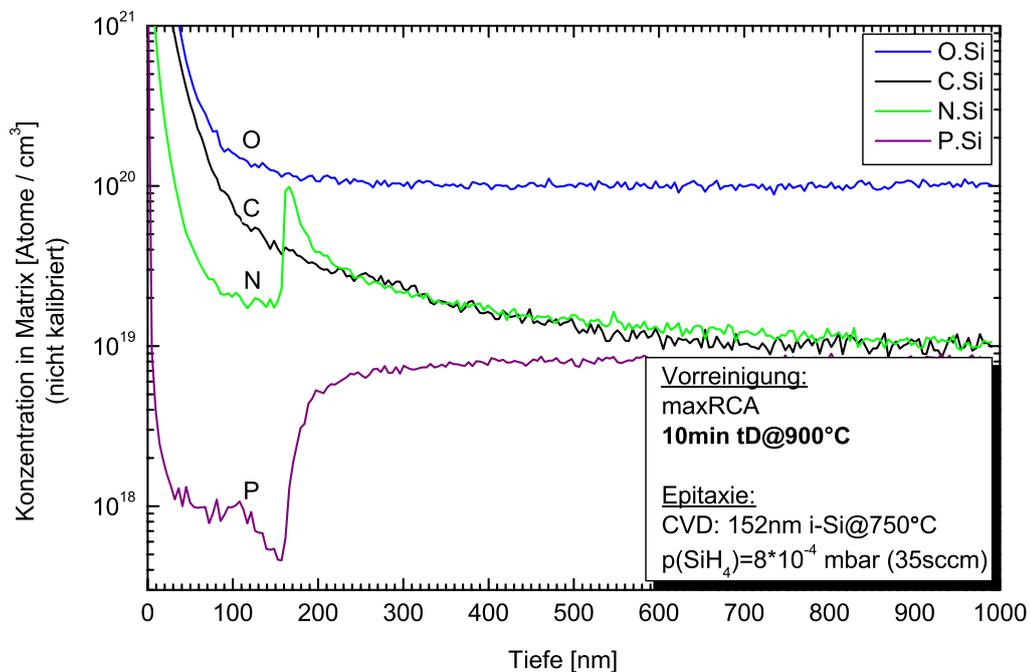


Abbildung 4.8: SIMS-Spektrum der Probe 06082/3 (#4/131): Interface-Kontamination bei CVD@750 °C nach maxRCA und thermischer Desorption von 10 min tD@900 °C.

Spektrum eines Si-Substrats, das (direkt von der Wafer-Schachtel) ohne zusätzliche nasschemische Reinigung ins UHV eingeschleust wurde.

Der nachweisbare Kohlenstoff im SIMS-Spektrum der Probe 07112/1 (#4/73) kann durch 15-minütige thermische Desorption nicht entfernt werden. Auch die zusätzliche nasschemische Reinigung des Si-Substrats mittels einer RCA-Reinigung zeigt keine Reduktion der Kohlenstoffverunreinigung, wie das SIMS-Spektrum der Probe 26010/1 (#4/15) in Abbildung 4.10 verdeutlicht.

Der Effekt unzureichender Kohlenstoffentfernung wurde bereits von *Fehlauer* [113] beobachtet und mit möglichem Ausgasen des Kunststoffmaterials der Wafer-Schachteln bei Langzeitlagerung erklärt (siehe auch Kapitel 2.1.2). Die Einführung der sog. Opferoxidation [350] vor der abschließenden RCA-Reinigung hat sich bewährt, da die Proben 06082/3 (#4/131) und 04122/1 (#4/154) mit der kombinierten maxRCA-Reinigung keine Kohlenstoffkontamination in den SIMS-Spektren der Abbildungen 4.7 und 4.8 aufweisen.

Zusammenfassung: Die thermische Desorption eines natürlichen oder nasschemischen Schutzoxids hinterlässt nur dann keine Kohlenstoffkontamination an der Si-Oberfläche, wenn das Oxid oder die Oxidoberfläche vor der eigentlichen Oxidreduktion kohlenstofffrei ist. Alle weiteren untersuchten Reinigungsverfahren wurden deshalb mit maxRCA-gereinigten Proben durchgeführt.

4.2.3 Bor-Interface-Kontamination

Bei der thermischen Desorption im UHV kommt es neben der Kontrolle der Verunreinigungen, wie Sauerstoff und Kohlenstoff, auch auf Elemente an, die als Dotierstoffe wirken. Die thermische Behandlung bewirkt zudem eine elektrische Aktivierung möglicher Dotierstoffe.

Abbildung 4.11 zeigt das SIMS-Spektrum eines Si-Substrats das nach thermischer Desorption des natürlichen Oxids mit Silizium mittels MBE überwachsen wurde. An der Grenzschicht zwischen Epischicht und Si-Substrat wurde eine Bordosis von ca. $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ experimentell nachgewiesen. Ein unbehandeltes Referenzsubstrat mit Sb-Substratdotierung zeigt lediglich eine reine Oberflächenkontamination mit Bor, die beim Vergleich subtrahiert wurde.

Der Effekt der Borakkumulation an der Epischicht/Substrat-Grenzschicht ist bereits ausführlich in der Literatur diskutiert worden, wie die zahlreichen Untersuchungsergebnisse anderer Gruppen gezeigt haben.

Casel et al. [366] haben ebenfalls eine Akkumulation von Borkontamination in dieser Größenordnung an RCA-gereinigten und dann für 5 min thermisch desorbierten Si-Substraten nachgewiesen und auf die nasschemische Präparation vor der thermischen Desorption zurückgeführt.

Kasper et al. [181] haben auch auf unbehandelten Si-Substraten, die nach der Lieferung durch den Hersteller mehrere Monate in üblichen Laborbedingungen gelagert wurden, Bor in Dosen von typischerweise $(6 \cdot 10^{10} - 6 \cdot 10^{11}) \text{ cm}^{-2}$ nach thermischer Desorption von 15 min bei 900 °C nachgewiesen.

Sowohl interne Borquellen im UHV (Borsilikatglas von Schaugläsern) als auch externe Quellen außerhalb dem UHV (in Luft oder Wasser gelöste Borspezies), wie $\text{B}(\text{OH})_3$ kommen in Frage.

Für nasschemische Probenpräparationen, die eine hydrophile Si-Oberfläche erzeugen, sind Bordosen bis $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ an der Si-Oberfläche normal, während bei hydrophoben Oberflächenpassivierungen (H-Terminierung nach HF-Dip oder KOH-Ätzen) die Borkontamination

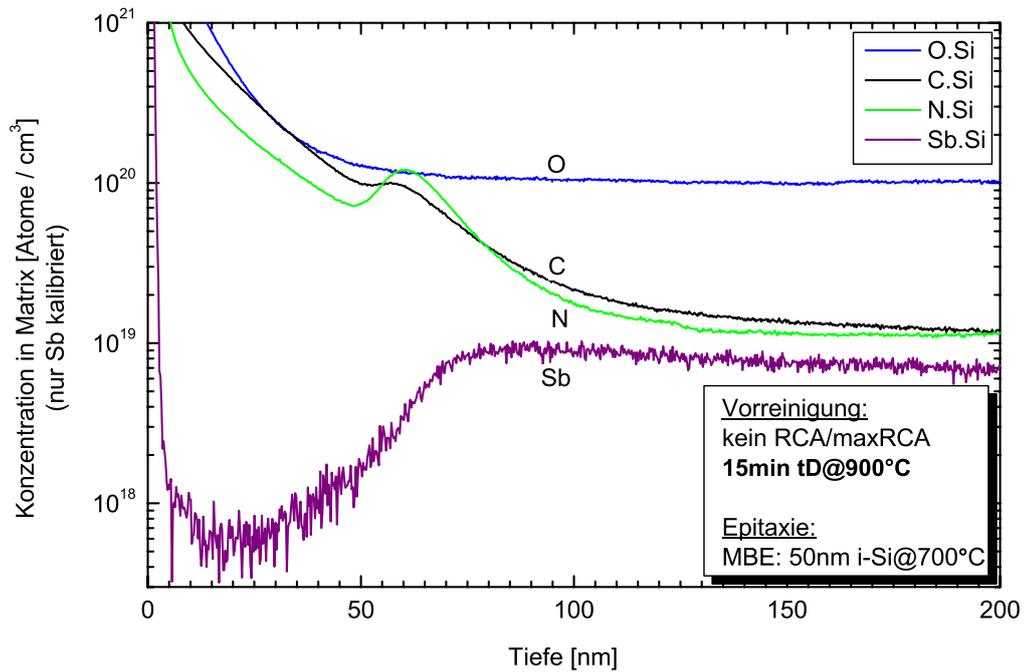


Abbildung 4.9: SIMS-Spektrum der Probe 07112/1 (#4/73): Interface-Kontamination bei MBE@700 °C nach thermischer Desorption von 10 min tD@900 °C ohne vorherige RCA/maxRCA-Reinigung.

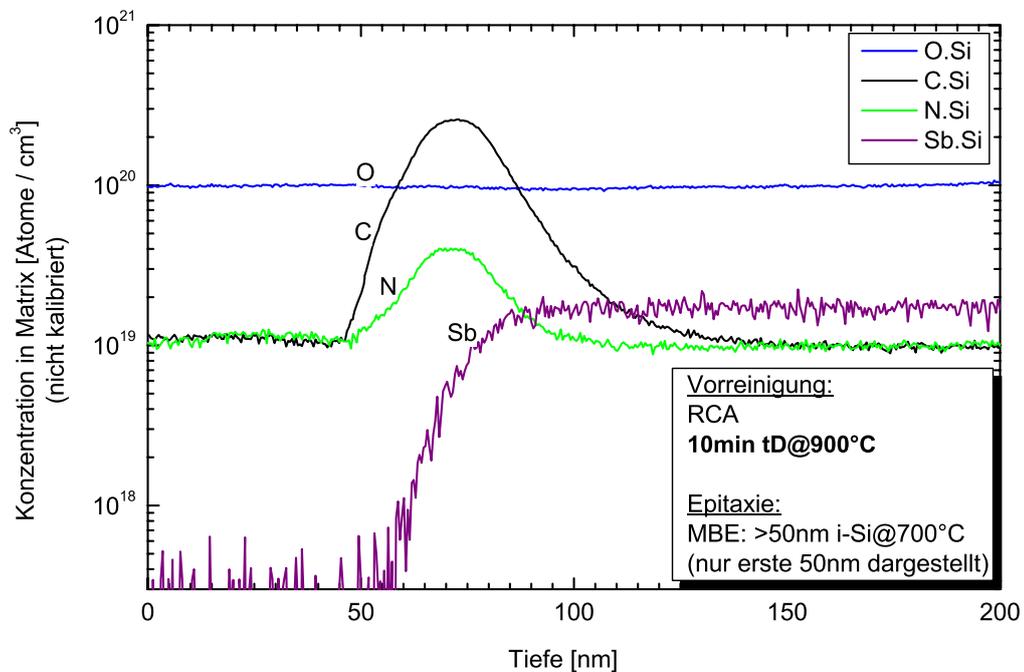


Abbildung 4.10: SIMS-Spektrum der Probe 26010/1 (#4/15): Interface-Kontamination bei MBE@700 °C nach RCA und thermischer Desorption von 10 min tD@900 °C. Es sind nur die ersten 50 nm der Deckschicht dargestellt.

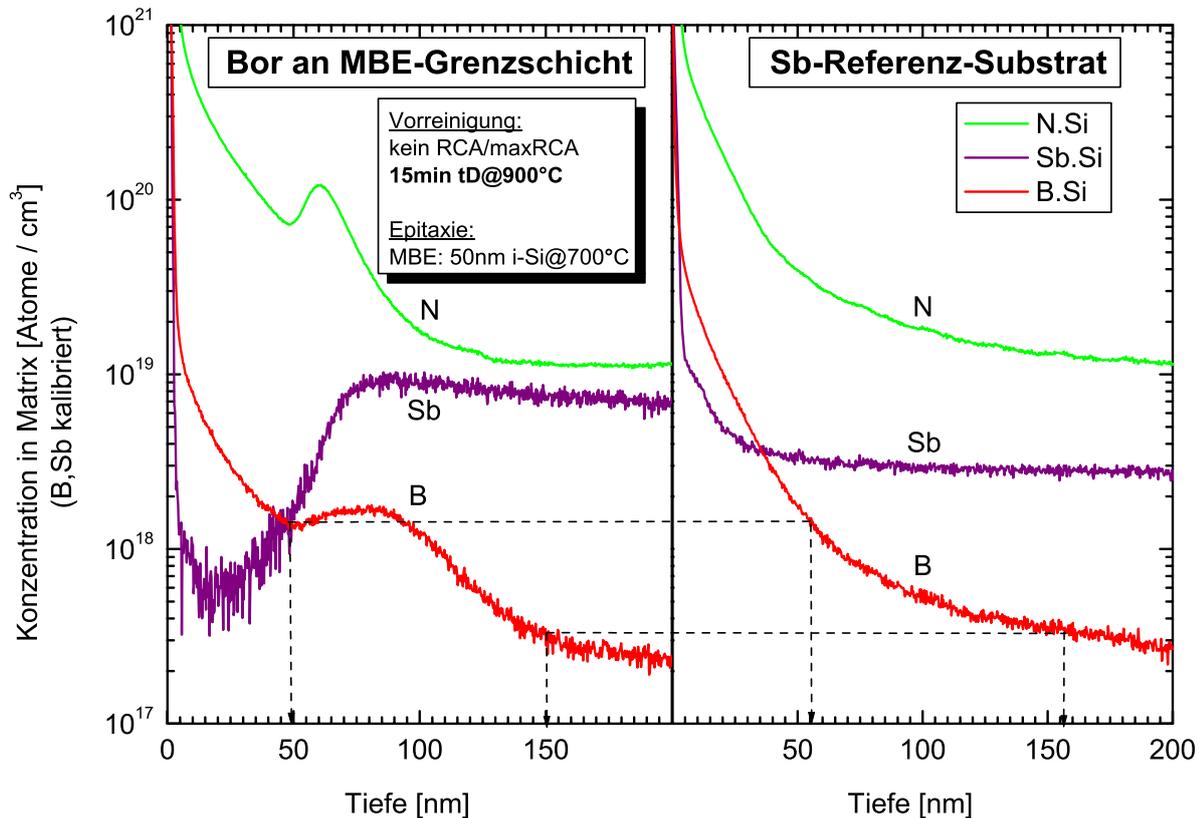


Abbildung 4.11: SIMS-Spektren der Probe 07112/1 (#4/73) und einem Sb-Referenzsubstrat: Das mit thermischer Desorption 10 min tD@900 °C (ohne vorherige RCA/maxRCA-Reinigung) gereinigte Substrat zeigt eine Akkumulation von Bor an der MBE-Grenzfläche (Bor-Interface-Peak). Zur Kalibrierung der Dotierstoffkonzentrationen von Bor (B) und Antimon (Sb) wurden jeweils Referenzsubstrate gemessen. Das abfallende Bor-Profil des Sb-Referenzsubstrats resultiert aus der Bor-Oberflächenkontamination (auf oder/und im natürlichen Oxid) vor der SIMS-Messung, die durch Knock-On ins Substrat getrieben wird. Dem Bor-Interface-Peak des thermisch behandelten Substrats ist also ein abfallendes Borprofil durch Knock-On überlagert. Eine Aufintegration der Borkonzentration in den mit Pfeilen gekennzeichneten Integrationsgrenzen ergibt unter Abzug der Bor-Dosis des Sb-Referenzsubstrats eine Bordosis von ca. $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Neben Bor findet man auch Stickstoff als charakteristisches Element nach thermischer Desorption an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche.

am Interface um ca. den Faktor 50 geringer ist als bei hydrophilen Oberflächenpassivierungen (chemisches Oxid nach RCA-Clean) [366].

Auch *Thompson et al.* [367] zeigen, dass eine nasschemische Entfernung des (nasschemisch erzeugten) Oxids nach einer abgekürzten Shiraki-Reinigung durch einen 4 %-HF-Dip eine Reduktion des Bor-Interface-Peaks um den Faktor 100 bewirkt.

Grunthaler et al. [368, 369] weisen ebenfalls nach, dass der Einbau von Bor bei der Substratreinigung mit der Präsenz eines chemischen Oxids zusammenhängt. Die Ursache liegt in der hohen Löslichkeit von Bor in Oxid.

Die erhöhte Löslichkeit von Bor in Oxid im Vergleich zu Silizium bewirkt auch während der Opferoxidation eine Abreicherung von Bor an der Oberfläche des Si-Substrats [8], was in Abbildung 4.7 am langsam abfallenden Bor-Profil (über eine Länge von 100 nm) des SIMS-Spektrums erkennbar ist. An der Grenzfläche zur MBE-Schicht ist überlagert die angesprochene Bor-Interface-Kontamination bei hydrophiler Substratreinigung (hier: RCA) vor der thermischen Desorption sichtbar.

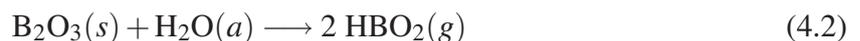
Die durch SIMS nachweisbare Borkontamination für hydrophile Oberflächenpassivierungen ist von der Desorptionstemperatur unabhängig, während die elektrische Aktivierung von Bor mit steigender Desorptionstemperatur, bis zur vollständigen Aktivierung bei 5 min@900 °C, zunimmt. Erst die Umwandlung von B₂O₃-Komplexen nach Gleichung 4.1 in Siliziumborid (B – Si bzw. B(a)) führt zu einer elektrisch aktiven Bordotierung an der Grenzfläche.



Auch *Casel et al.* [366] weisen mit der Messmethode SR⁴ mit zunehmender Desorptionstemperatur vor der Epitaxie eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration (Löcher) in der nachfolgenden Epischicht nach. Stattdessen wurde für den Fall einer sehr niedrigen Desorptionstemperatur von 750 °C sogar eine n-Dotierung festgestellt, was auf die Dominanz von n-Typ-Hintergrunddotierungen in MBE-Anlagen zurückzuführen ist.

Robbins et al. [370, 371] haben gezeigt, dass bei thermischer Desorption in Wasserstoffatmosphäre (1,32 mbar) der Bor-Interface-Peak bis auf eine knapp über der SIMS-Nachweisgrenze liegenden Bordosis von ca. $4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ eliminiert werden kann. Im Vergleich dazu ist eine Stickstoffatmosphäre bzw. eine Wasserstoffatmosphäre bei niedrigerem Druck relativ ineffektiv [370]. Eine Verzehnfachung des H₂- bzw. N₂-Prozessdrucks bewirkt unabhängig von der absoluten Effektivität eine Reduktion der nachweisbaren Bordosis um den Faktor 10.

Die reduzierende Wirkung geht also nicht primär von Wasserstoff oder Stickstoff aus, sondern beruht vermutlich auf der Hydrolysereaktion nach Gleichung 4.2 von B₂O₃ mit adsorbierten Wassermolekülen H₂O(a), die entweder der Restgasverunreinigung in N₂ bzw. H₂ oder/und als Reaktionsprodukte der thermischen Desorption von Oxid in H₂ nach Gleichung 2.21 entstammen [370].



Eigene Versuche haben ergeben, dass die Bor-Akkumulation am Interface durch vorheriges Wegätzen des maxRCA-Oxids mit einem H₂-Plasma samt u. U. gelöstem Bor im Oxid (siehe auch Abschnitt „Opferoxidation und maximale RCA-Reinigung (maxRCA)“ auf Seite 29) vollständig unterdrückt werden kann. Abbildung 4.12 zeigt im SIMS-Spektrum der entsprechenden Probe 24012/9 (#3/742), dass kein Bor-Peak nachweisbar ist. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass das Plasmaätzen nicht selektiv zum Si-Substrat erfolgt und somit der mini-

⁴ Spreading Resistance

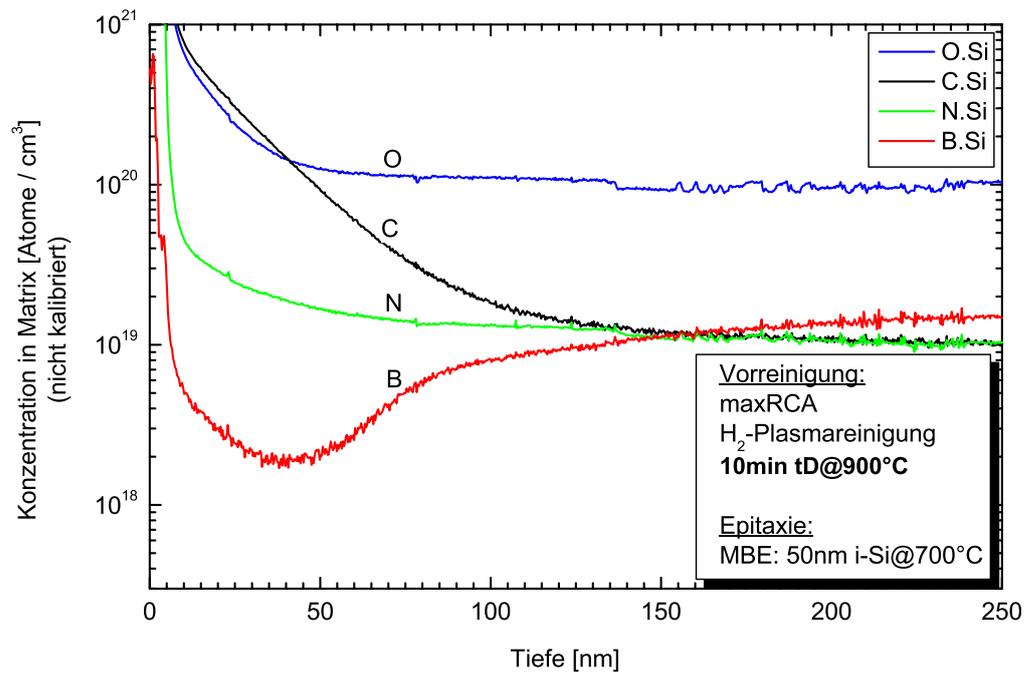


Abbildung 4.12: SIMS-Spektrum der Probe 24012/9 (#3/742) zeigt keine Interface-Kontamination bei MBE@700 °C nach maxRCA, H₂-Plasmareinigung und thermischer Desorption 10 min tD@900 °C. Nach dem Wegätzen des chemischen Oxids und einigen nm des Si-Substrats bewirkt eine anschließende thermische Desorption von 10 min bei 900 °C keine Anreicherung von Bor an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche. Auch Stickstoff wird am Interface aus gleichem Grund nicht nachgewiesen.

male Abtrag von einigen Nanometern Si des Si-Substrats ein Hinterlassen von Bor auf der H-terminierten Si-Oberfläche verhindert. Die anschließende Temperung im Experiment wurde nicht mehr wegen der Oxidentfernung durchgeführt, sondern diente dem Nachweis, dass die reaktive Si-Oberfläche nach einer thermischen Oxiddesorption nicht durch interne Quellen in der Epitaxiekammer kontaminiert wird. Die Notwendigkeit einer hydrophoben Wasserstoffpassivierung ist aus diesem Grunde ebenfalls nicht mehr notwendig.

Zusammenfassung: Ursache für den Bor-Interface-Peak ist eine ex-situ-Borkontamination des Si-Substrats. Bor, das bereits im Oxid gelöst ist oder als Adsorbat aus der Luft vorliegt, wird durch thermische Desorption des Oxids auf dem Si-Substrat hinterlassen. Zusätzliche Borquellen konnten in der Epitaxiekammer für UHV-Bedingungen ausgeschlossen werden.

4.2.4 Stickstoff-Interface-Kontamination

Die SIMS-Spektren der Abbildungen 4.2, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 und 4.11 zeigen Epischichten mit und ohne nasschemischer Vorbehandlung, die an der Grenzfläche zum Substrat jeweils einen Stickstoff-Interface-Peak aufweisen.

Der Nachweis von Stickstoff an der Grenzfläche von MBE- und CVD-Proben wurde im Zusammenhang mit der Arbeit von *Sulima* [43] als Standard eingeführt. Durch die Existenz von Stickstoff lässt sich auf einfache Weise die Lage der Epischicht/Substrat-Grenzfläche feststellen und korrespondiert mit den gemessenen Substratdotierungsprofilen.

Negative Auswirkungen von Stickstoff auf die Kristallqualität und damit verbundenen Bauelementeigenschaften wurden bis dato noch nicht untersucht.

Für die Herkunft des Stickstoffs kommen dabei zunächst folgende Quellen in Frage:

- (a) gebundener Stickstoff im RCA-Oxid bzw. natürlichem Oxid
- (b) physisorbierter Stickstoff auf Oxidoberfläche durch Transport an Luft
- (c) Stickstoff aus dem Substrat (CZ⁵-Verfahren zur Herstellung von Si-Substraten)
- (d) Stickstoff des Restgases in der Epitaxiekammer
- (e) Stickstoff aus dem Tiegelmateriale (bei MBE)
- (f) Stickstoff im Prozessgas (bei CVD)

Gebundener Stickstoff im RCA-Oxid bzw. natürlichem Oxid: Die Proben ohne C- und O-Kontaminationen zeigen in den SIMS-Spektren der Abbildungen 4.7 und 4.8 scharfe Stickstoffprofile, die nur durch den Knock-On-Effekt in der abfallenden Flanke zum Substrat hin verbreitert sind. Die (C,N,O)-Profile der SIMS-Spektren in der Abbildung 4.2 zeigen im Gegensatz dazu ein umgekehrtes Symmetrieverhalten. Stickstoff findet sich deshalb nicht ausschließlich am Interface, sondern in erster Näherung über die ganze Oxiddicke gleichverteilt im Oxid. Es liegt also nahe, dass Stickstoff bereits im Oxid gebunden vorliegt und durch anschließende thermische Desorption des Oxids nicht vollständig entfernt werden kann. Durch die Beteiligung von Ammoniumhydroxid (NH₄OH) beim 1. Schritt des RCA-Cleans ist ein Einbau von Stickstoff ins nasschemische Oxid sehr wahrscheinlich. Das SIMS-Spektrum der Probe 07112/1 (#4/73)

⁵ Czochralski

in den Abbildungen 4.9 bzw. 4.11 mit thermisch desorbiertem natürlichem Oxid zeigt nach dem Überwachsen mit Silizium einen N-Peak. Die natürliche Oxidation an Luft schließt den Einbau von geringen Mengen an Stickstoff nicht aus.

Physisorbierter Stickstoff auf Oxidoberfläche durch Transport an Luft: Stickstoffverunreinigungen auf dem Oxid könnten allerdings ebenfalls für den N-Peak der Probe 07112/1 (#4/73) ohne RCA-Reinigung verantwortlich sein.

Stickstoff aus dem Substrat (CZ-Material): Während für CZ-Siliziumsubstrate Angaben und Spezifikationen für die meisten typischen Bulk-Verunreinigungen (Dotierstoffe, Sauerstoff, Kohlenstoff und Metalle und v. a. Eisen) existieren [372], gibt es kaum Angaben über die Konzentration von Stickstoff in kommerziellen Si-Substraten. Allerdings gibt es Bestrebungen bei der Spurenelementanalyse von Si-Wafer-Oberflächen auch Stickstoff bis zu einer Nachweisgrenze von ca. $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ nachzuweisen, wobei dies mittels TXRF nur durch die Verwendung von monochromatischer Röntgenstrahlung einer Synchrotronquelle anstatt herkömmlicher Röntgenquellen (mit einer Nachweisgrenze von ca. $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) erreicht wurde [373, 374]. Ebenso stellt der chemische Nachweis von C, N oder O-Verbindungen durch die Kombination von TXRF mit NEXAFS⁶ an K-Absorptionskanten von C, N oder O eine Herausforderung dar [373].

Um das natürliche oder chemische Oxid als Stickstoffquelle auszuschließen wurde in einem Experiment (siehe auch Abschnitt 4.2.3 zur Bor-Interface-Kontamination) das chemische Oxid nach einer maxRCA-Reinigung mitsamt einigen Nanometern des Si-Substrats in einem H₂-Plasma weggeätzt. Die anschließende thermische Desorption bei 900 °C bewirkte keine Anreicherung von Stickstoff aus dem Si-Substrat an der Si-Grenzfläche. Das SIMS-Spektrum für Stickstoff in der Abbildung 4.12 zeigt im Rahmen der Nachweisgrenze der SIMS-Messung keine Stickstoffakkumulation an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche. Stickstoff wird also nicht durch Temperung bei der thermischen Desorption aus dem Si-Substrat an die Substratoberfläche getrieben, sondern muss definitiv aus anderen Quellen stammen.

Stickstoff des Restgases in der Epitaxiekammer: Aufgrund der typischen Restgaszusammensetzung (siehe Abbildung 3.6) einer konditionierten UHV-Epitaxiekammer ist das Restgas als potentielle Stickstoffquelle sehr unwahrscheinlich. Auch ein vermehrtes Ausgasen von Stickstoff aus dem Mäanderofen bei thermischer Desorption bei 900 °C führt, wie in Abbildung 4.12 ersichtlich ist, nicht zu einer nachweisbaren Stickstoffkontamination an der Si-Oberfläche. Auch eine Rekontamination der Si-Oberfläche mit Stickstoff durch Abkühlen (siehe auch Abschnitt 4.2.5) auf Wachstumstemperaturen von bis zu 450 °C findet nicht statt. Wie im SIMS-Spektrum der Abbildung 4.15 ersichtlich ist, wird Stickstoff zwar an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche, nicht aber zwischen Epischichten, die bei verschiedenen Temperaturen gewachsen und somit Wachstumsunterbrechungen durch Abkühlvorgänge und anschließender Temperung von 10 min bei niedrigen Temperaturen (550 °C, 500 °C und 450 °C) gesehen haben, nachgewiesen.

Stickstoff aus dem Tiegelmateriale (bei MBE): In allen vorhergehenden Untersuchungen wurden Proben nach thermischer Desorption mit MBE überwachsen. Um sicher zu stellen, dass

⁶ Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure

ausgasender Stickstoff aus dem Si-Tiegelmaterial nicht die Quelle der beobachteten Stickstoffkontamination am Interface ist, wurde bei verstärktem Ausgasen von Stickstoff dieser Effekt untersucht. Dies wurde durch bewusstes Nichteinschalten der LN₂-Kühlung, die normalerweise zur Restgasadsorption an der kalten Kühlebene in der Kammer dient, während der thermischen Desorption bzw. der anschließenden Schichtabscheidung mittels MBE erzwungen. Bei diesem Experiment wurde auf die aufwändigere Präparation durch Wegätzen von i. a. stickstoffhaltigem nasschemischem bzw. natürlichem Oxid durch ein Wasserstoffplasma verzichtet. Anschließend wurde eine um 5 min verlängerte Thermodesorption bei 900 °C, sowie weitere Thermodesorptionsperioden von 30 min, die der Messung der Restgasspektren bei den Temperaturen von 900 °C, 800 °C und 700 °C dienten, durchgeführt. Trotzdem wurden im SIMS-Spektrum der Probe 12091/1 (#4/53) in Abbildung 4.13 weder in der Epischicht, noch an der Grenzfläche zum Substrat Stickstoff-Peaks im Rahmen der Nachweisgrenze des SIMS nachgewiesen. Der mit dem Massenspektrometer nachgewiesene Stickstoff reagiert nicht mit der reaktiven Si-Oberfläche. Trotz erhöhtem Stickstoffpartialdruck kann also eine stickstoffarme Epischicht bzw. Epischicht/Substrat-Grenzfläche hergestellt werden. Allerdings tritt bei diesen Wachstumsbedingungen eine starke Segregation von Kohlenstoff auf, was auf den relativ hohen Partialdruck von Kohlendioxid $p_{\text{CO}_2} \approx 1 \cdot 10^{-7}$ mbar zurückzuführen ist (siehe auch Abschnitt über C-Segregation bei UHV-CVD auf Seite 175 ff.).

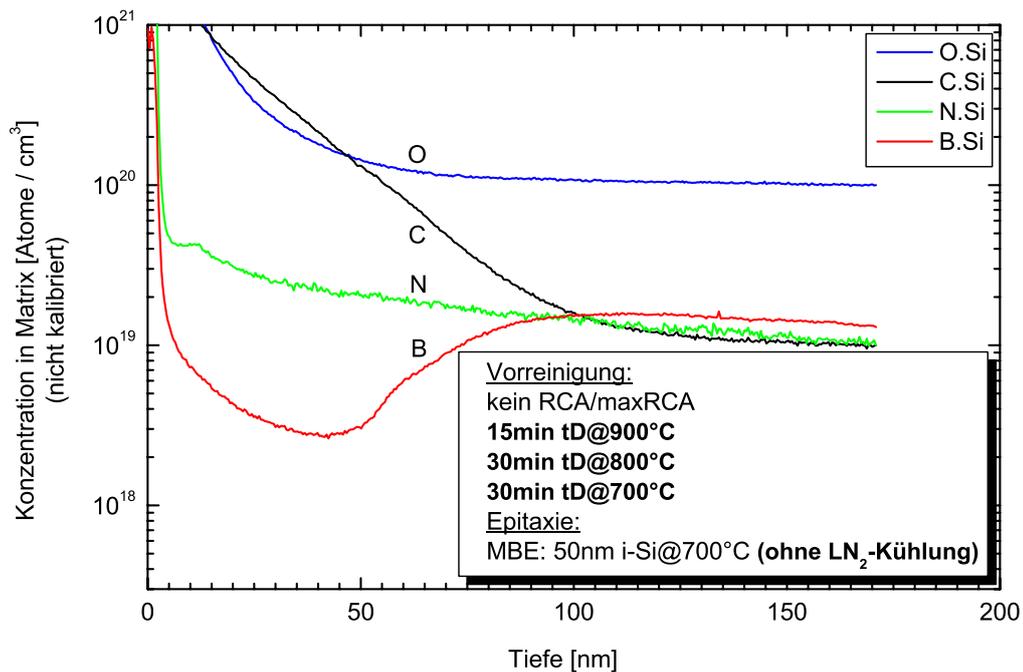


Abbildung 4.13: SIMS-Spektrum der Probe 12091/1 (#4/53) zeigt keine Interface-Kontamination bei MBE@700 °C **ohne LN₂-Kühlung** und entsprechend hohem Epitaxiedruck $p = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar nach schrittweiser thermischer Desorption 15 min tD@900 °C, 30 min tD@800 °C und 30 min tD@700 °C ohne vorherige RCA/maxRCA-Reinigung.

Stickstoff im Prozessgas (bei CVD): Das SIMS-Spektrum der Probe 11091/1 (#4/52) zeigt in der Abbildung 4.14 ebenfalls, dass im Prozessgas vorhandener Stickstoff bei der CVD-

Abscheidung und 700 °C nicht zur Reaktion mit der Si-Oberfläche führt. Bei einem Silanfluss von 5 sccm und einem Partialdruck von $p_{\text{SiH}_4} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar ergibt sich aufgrund der verwendeten Gasreinheit von 6.0 in diesem Experiment (siehe auch Tabelle B.3 im Anhang) ein Stickstoffpartialdruck $p_{\text{N}_2} \leq 3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Für UHV-CVD bzw. VLP-CVD ist also die Stickstoffverunreinigung beim Prozess vernachlässigbar klein, weshalb trotz der Präsenz von reaktivem Silan kein Stickstoff in nachweisbarer Konzentration in die Epischicht bzw. an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche eingebaut wird. Der Epitaxie ging auch in diesem Falle eine verlängerte thermische Desorption von 17 min bei 900 °C voraus, womit das vorherige Resultat unabhängig vom Epitaxieverfahren bestätigt werden konnte.

Zusammenfassung: Stickstoff-Interface-Kontamination stammt nicht von Quellen innerhalb der Epitaxieanlage bzw. dem Si-Substrat. Damit kommen ausschließlich externe Verunreinigungsquellen in Frage, insbesondere gebundener Stickstoff im RCA-Oxid bzw. im natürlichen Oxid, der bei der thermischen Desorption bei 900 °C nicht (vollständig) entfernt werden kann, im Gegensatz zum Sauerstoff.

4.2.5 Rekontamination nach thermischer Desorption im UHV

Thermische Desorption bei 900 °C als Vorreinigung für die Si-Epitaxie bei 700 °C - unabhängig ob MBE (siehe Abbildung 4.7) oder UHV-CVD (siehe Abbildung 4.14) - liefert für maxRCA-gereinigte Si-Substrate eine von Kohlenstoff und Sauerstoff gereinigte Si-Oberfläche.

Für die Epitaxie bei noch niedrigeren Temperaturen stellt sich die Frage, ob dies auch dann noch gewährleistet werden kann.

Die Abbildung 3.6 zeigt die typischen Restgaspartialdrücke der ausgeheizten und konditionierten UHV-Anlage wie sie in Abhängigkeit der Ofentemperatur gemessen wurden. Die gemessenen Restgaspartialdrücke wurden aufsteigend von Raumtemperatur bis zur maximalen Temperatur von über 1000 °C bestimmt. Die Partialdrücke sind vergleichsweise gering und sollten für die LT-Epitaxie kein Problem darstellen.

Allerdings muss das gereinigte Si-Substrat nach thermischer Desorption bei 900 °C auf die gewünschte Temperatur bei der LT-Epitaxie abgekühlt werden.

Nach vollständiger Oxidentfernung mittels 10 min thermischer Desorption bei 900 °C wurde die Probe 15093/8 (#4/227) zunächst mit einer Abkühlrate von $40 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ in 8,8 min auf 550 °C abgekühlt und dann 10 min bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurden 50 nm i-Si mit MBE bei dieser Temperatur abgeschieden. Das SIMS-Spektrum in Abbildung 4.15 zeigt an der Grenzfläche (a) zum Substrat einen deutlichen Sauerstoff-Peak, der durch eine Reoxidation der reaktiven Si-Oberfläche verursacht wird. Man erkennt außerdem Kohlenstoff, der entweder von der ursprünglichen Substratoberfläche stammt oder durch Adsorption von Kohlenwasserstoffen an der Grenzfläche zum Substrat eingebaut wurde. Eine weitere Absenkung der Temperatur um 50 °C auf 500 °C und nachfolgender 10-minütiger thermischer Desorption führt ebenfalls zu einer weiteren Reoxidation der zuvor gewachsenen Si-Schicht. Die erheblich kürzere Abkühldauer von 1,3 min bei gleichbleibender Desorptionsdauer bewirkt eine Verringerung der eingebauten Rekontaminationselemente Sauerstoff und Kohlenstoff an der Grenzfläche (b). Die Adsorption bei 450 °C, d. h. die Physisorption bzw. Chemisorption von Sauerstoff an der Grenzfläche (c) ist vergleichbar mit der Rekontamination an der Grenzfläche (b), weshalb die Sauerstoffkontamination, ebenso wie die Kohlenstoffrekontamination, primär von der Dauer der Wachstumsunterbrechung abhängt. Die Kohlenstoffverunreinigung an der

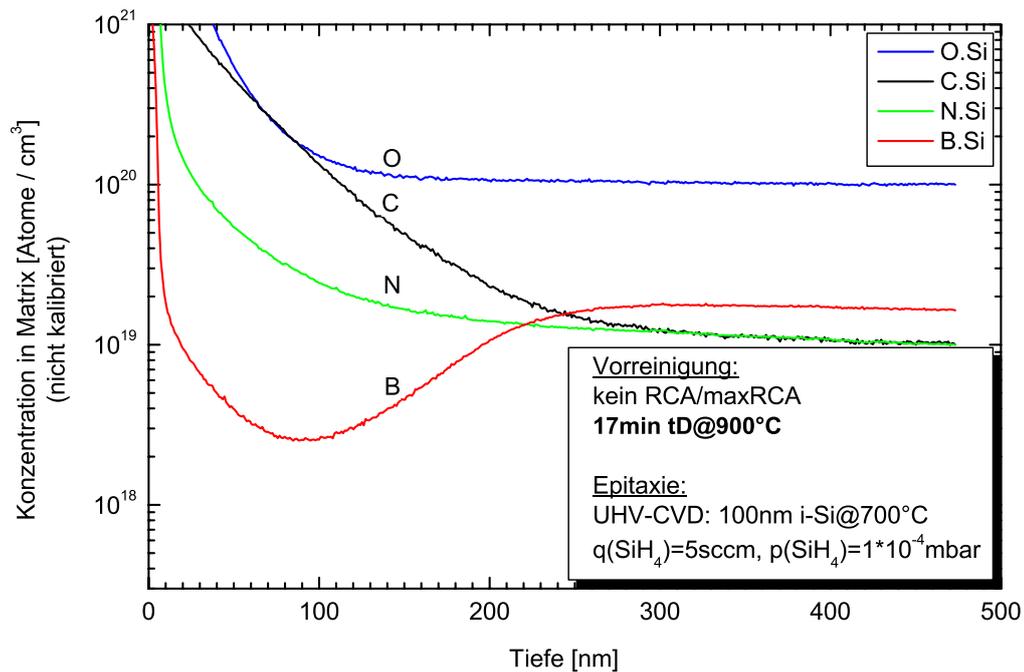


Abbildung 4.14: SIMS-Spektrum der Probe 11091/1 (#4/52) zeigt keine Interface-Kontamination bei CVD@700 °C (5 sccm SiH₄) nach 17 min thermischer Desorption bei 900 °C ohne vorherige RCA/maxRCA-Reinigung.

Grenzfläche (c) ist allerdings in der abfallenden Flanke des Kohlenstoffspektrums aufgrund der Oberflächenkontamination der SIMS-Probe nur noch andeutungsweise zu erkennen.

Die Flächendichte an Sauerstoff (entspricht der Fläche unterhalb des O-Peaks im SIMS-Spektrum) zwischen den gewachsenen MBE-Schichten nimmt dagegen mit Erniedrigung der Wachstumstemperatur von (a) bis (c) ab. Diese Abnahme ist für die jeweils gleich langen Abkühlphasen von 1,3 min und jeweils 10 min anschließender thermischer „Desorption“ nur durch eine Verringerung der Kontaminationsquellen innerhalb der Kammer während des Abkühlvorganges zu erklären. Im Experiment muss man daher eher von einer „Adsorption“ als von einer „Desorption“ sprechen. Bedenkt man, dass der Haftkoeffizient für C und O mit abnehmender Temperatur zunimmt, dann bestätigt dies die Abnahme der C- und O-Konzentration an den entsprechenden Si-Getteroberflächen (Grenzflächen) der Probe durch einen geringeren Partialdruck der Restgase H₂O, O₂, CO und CO₂.

Der Einbau von Restgasmolekülen als Grenzflächenkontamination bei einem nachfolgenden Epitaxieschritt hängt also von der Vorgeschichte der Kammer und dem Temperaturprofil bei der Prozessführung ab. *Sanganeria et al.* [375] schlagen deshalb zur Passivierung der sehr reaktiven Si-Oberfläche eine Beaufschlagung mit einem sehr niedrigen Partialdruck Disilan beim Abkühlen von 750 °C auf 700 °C für deren UHV-CVD-Prozess vor. Damit konnten die O- und C-Verunreinigungen im Vergleich zum Abkühlen im UHV erheblich reduziert werden. Eine geringere Reoxidation konnte weniger effektiv auch durch einen H₂-bake erreicht werden, was durch eine partielle H-Passivierung erklärt werden kann. Dies trifft auch für das Abkühlen in Hydridegasatmosphäre zu, wobei die bessere Passivierungseffizienz einerseits durch die vollständigere H-Bedeckung als auch durch einen noch näher in Kapitel 4.4.1 behandelten

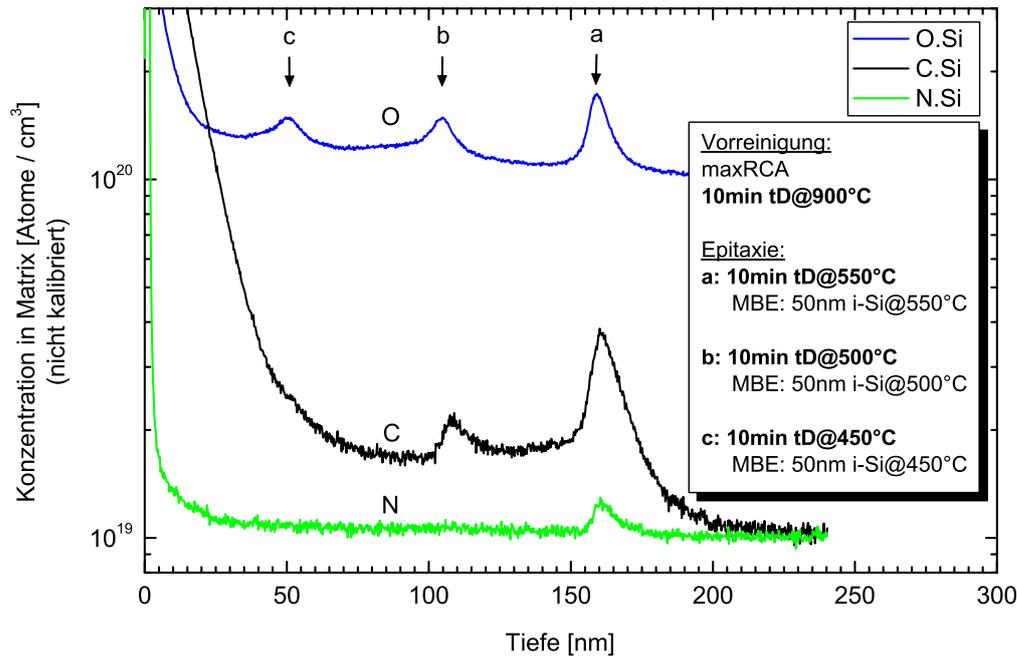


Abbildung 4.15: SIMS-Spektrum der Probe 15093/8 (#4/227) zeigt Rekontamination im UHV - nach vollständiger Oxidentfernung mittels 10 min tD@900 °C - durch schrittweises Abkühlen des Substrats auf 550 °C (Grenzfläche a), 500 °C (Grenzfläche b) und 450 °C (Grenzfläche c) mit jeweils anschließender thermischer Desorption und Abscheidung von 50 nm i-Si mit MBE bei dieser Temperatur. Die Abkühlrate betrug jeweils $40 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$.

Reinigungseffekt durch die Hydridegase selbst bedingt wird.

Zusammenfassung: Wachstumsunterbrechungen, insbesondere Abkühlvorgänge, vor einem Epitaxieschritt bei niedrigen Temperaturen bewirken eine unkontrollierte Rekontamination der Siliziumoberfläche (Reoxidation und C-Akkumulation).

4.2.6 Temperatur/Zeit-Prozessfenster im Diffusionsmodell

Die zeitliche Akkumulation von Sauerstoff wurde im vorherigen Kapitel 4.2.5 deutlich beschrieben. Ebenso stellt sich die Frage, für welche Prozessparameter die thermische Desorption generell O-freie Si-Oberflächen garantiert.

Das Gleichgewicht zwischen Chemisorption bzw. Adsorption von Sauerstoff und der Bildung von flüchtigem SiO wurde von *Racanelli und Greve* [76, 248, 376] modellmäßig beschrieben und ist auch Gegenstand im Grundlagenkapitel 2.1.1. Die Sauerstoffbedeckung von Silizium hängt demnach vom H₂O-Partialdruck, von der Desorptionszeit und -temperatur ab. Das Gleichgewichtsmodell geht aber von einer Sub-ML-Bedeckung aus, da es sich bei der Beschreibung ausschließlich um Oberflächenprozesse handelt. Für nasschemische Oxide, wie sie z. B. nach einer RCA-Reinigung vorliegen, kann dieses Oberflächenreaktionsmodell für die Gleichgewichtssauerstoffbedeckung nicht angewendet werden. Erst nach einer makroskopischen Oxidentfernung wird die Sauerstoffoberflächenbedeckung wieder durch die Oberflächen-

chemie bestimmt.

Liehr et al. [175] und *Engel* [156] machen nach Abbildung 2.19 eine Löcherbildung im Oxid (z. B. für 20 nm dickes thermisches Oxid) als Initiator für die Oxidreduktion aus. Die vollständige sukzessive Oxidentfernung bis zur oxidfreien Si-Oberfläche wird durch Wachsen, d. h. Vergrößerung der Löcher beschrieben. Nach *Raider et al.* [157] kann dieses Löcherwachstum durch Kohlenstoff initiiert werden. Hierbei sei bemerkt, dass die hier zur Untersuchung verwendeten maxRCA-Oxide, wie im Kapitel 4.2.2 beschrieben, keinen Kohlenstoff im Oxid oder an der Oxid/Substrat-Grenzfläche enthalten.

Kobayashi und Sugii [44] haben die thermische Zerlegung und Desorption von sehr dünnem thermischen Oxid, sowie Oxiden nach nasschemischer Reinigung mit HCl bzw. HNO₃ - also sog. HCl-Oxid bzw. HNO₃-Oxid - für eine Dicke von ca. 6 Å untersucht. Während für das thermische und das HNO₃-Oxid die Oberflächenmorphologie, gemessen mit AFM, ebenfalls eine ausgeprägte Löcherbildung zeigte, offenbarten HCl-Oxide eine homogenere Topographie bei der thermischen Desorption. Begleitende RHEED⁷-Untersuchungen haben gezeigt, dass während der Desorption von HCl-Oxid die Substratoberfläche durch ein diffuses 1×1-Halo-Erscheinungsbild charakterisiert wird, was auf eine geschlossene amorphe Oxidschicht hindeutet. Sie postulieren sogar ein schichtweises Abtragen des Oxids („layer-by-layer peeling“) für HCl-Oxid.

Starodub et al. [377] konnten mit einer sensitiven Methode, die auf der Kondensation von desorbierten Spezies auf einer Silberfolie beruht, gasförmiges SiO in geringer Konzentration auch während des Anfangsstadiums von passiver Oxidation, d. h. bei einer bereits ganzflächig existierenden ultradünnen Oxidschicht, nachweisen. Die Diffusion von Si bzw. SiO durch das Oxid ist dabei auch ohne Mikroporen oder Löchern möglich. Dies legt nahe, dass thermische Desorption im UHV prinzipiell auch ohne Löcherbildung im Oxid möglich sein sollte.

Fasst man den bisherigen Erkenntnisstand von oben zusammen, dann erscheint für die thermische Desorption von maxRCA-Oxiden ein Modell ohne Löcherbildung („voids“) und ohne Begünstigung durch Kohlenstoffverunreinigungen am Oxid/Substrat-Interface möglich und plausibel. Nachfolgend wird ein solches Modell erarbeitet.

Diffusionsmodell für thermische Desorption: Schließt man also wie oben erläutert Löcher im Oxid aus, dann ist eine für das System „Oxid/Silizium“ stressfreie Reduktion von Oxid nur durch ein Zwei-Stufen-Modell möglich, das nach *Eisele et al.* [158, 165] und *Ludsteck* [168] auch bei der Oxidation von dünnen Oxiden eine Rolle spielt (siehe auch Abschnitt „Thermische Desorption unter Inertgasatmosphäre: Übergang von aktiver zu passiver Oxidation“ auf Seite 32 ff).

Das Zwei-Stufen-Modell:

- (a) Siliziumatome diffundieren von der Si/SiO₂-Grenzfläche durch das dünne natürliche oder chemische Oxid zur Oxidoberfläche, um
- (b) dort mit Oxid (SiO₂) nach der Reaktionsgleichung 2.30: $\text{SiO}_2(s) + \text{Si}(s) \rightleftharpoons 2 \text{SiO}(g)$ zu flüchtigem SiO zu reagieren, das einen sehr viel höheren Dampfdruck als SiO₂ hat.

Nimmt man für den relevanten Temperaturbereich $T \leq 900$ °C eine Arrhenius-förmige Diffusionskonstante $D(T)$ nach Gleichung 4.3 für die Diffusion von Silizium in Oxid an

⁷ Reflexion High Energy Electron Diffraction

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{W_A}{k_B T}} \quad (4.3)$$

und verwendet die nach *Smith und Ghidini* [74] experimentell bestimmte Aktivierungsenergie von $W_A=3,83$ eV (siehe auch Tabelle 2.2) für die Phasengrenze zwischen oxidfreier und oxidierter Si-Oberfläche, dann lässt sich eine charakteristische Diffusionslänge L_{Si} nach Gleichung 4.4 berechnen. Die Diffusion von Si in Oxid wurde bereits von *Bennett und Gale* [378] bei Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit bei Silan-GS-MBE auf dünnen Oxiden für den Hochtemperaturbereich $T > 900$ °C vermutet. Es zeigte sich, dass für höhere Temperaturen die Inkubationszeit für die Si-Abscheidung auf dem dünnen Oxid abnimmt und durch ein Arrhenius-Verhalten beschrieben werden kann. Das Einsetzen der CVD-Abscheidung erfolgt demnach erst nach Entfernung des Oxids durch SiO-Bildung. Stattdessen schließen *Tabe et al.* [188] aus der Tatsache, dass dicke thermische Oxide $>2,5$ nm bei thermischer Desorption nicht entfernt werden, auf eine Unterdrückung der SiO-Diffusion durch das Oxid. Für das Diffusionsmodell alleine spielt es allerdings keine Rolle, ob letztlich zuerst Si diffundiert, um an der Oxidoberfläche zu SiO zu reagieren, oder ob zunächst die SiO-Reaktion an der Oxid/Substratsilizium-Grenzfläche stattfindet und anschließend das gebildete SiO durch das Oxid ins Vakuum diffundiert.

$$L_{Si} = 2 \cdot \sqrt{D(T) \cdot t} = 2 \cdot \sqrt{D_0 \cdot e^{-\frac{W_A}{k_B T}} \cdot t} \quad (4.4)$$

Eine Abschätzung für die zur vollständigen thermischen Desorption notwendige Desorptionszeit t_{tD} für ein Oxid der Dicke d_{Oxid} erhält man, wenn man als Diffusionslänge L_{Si} die Oxiddicke annähert. Die Desorptionszeit $t_{tD} = t_{tD}(d_{Oxid}, T)$ ergibt sich dann aus den beiden zusammengefassten Gleichungen 4.3 und 4.4 und lässt sich anhand Gleichung 4.5 berechnen.

$$t_{tD} = \frac{d_{Oxid}^2}{4 \cdot D_0} \cdot e^{\frac{W_A}{k_B T}} \quad (4.5)$$

Für das Modell soll eine Oxiddicke von $d_{Oxid}=(1,25 \pm 0,25)$ nm angenommen werden, was den Dickenwerten eines frischen bzw. einige Tage gelagerten RCA-Oxids entspricht (siehe Abbildung 2.11). Für die temperaturunabhängige Diffusionskonstante D_0 wurde beim Fit ein Wert angenommen, der für die Prozessbedingungen 5 min tD@ 900 °C eine oxidfreie Si-Oberfläche garantiert und mit dem Oxiddickenbereich $d_{Oxid}=(1,25 \pm 0,25)$ nm und der Aktivierungsenergie $W_A=3,83$ eV konsistent ist. Dabei wurde Gleichung 4.5 zunächst in die Relation $W_A = W_A(D_0; d_{Oxid})$ umgeformt und in Abhängigkeit des Formparameters d_{Oxid} graphisch ein vernünftiger Wertebereich für D_0 ermittelt.

Die Fehlerbalken für die Punkte der Fit-Funktion in Abbildung 4.16 wurden unter Berücksichtigung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung der Größen d_{Oxid} und D_0 ohne (Gleichung 4.6) und mit (Gleichung 4.7) zusätzlicher Variation der Aktivierungsenergie W_A berechnet.

$$\Delta t_{tD}(W_A = 0) = t_{tD} \cdot \sqrt{2 \left(\frac{\Delta d_{Oxid}}{d_{Oxid}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta D_0}{D_0} \right)^2} \quad (4.6)$$

$$\Delta t_{tD}(W_A \neq 0) = t_{tD} \cdot \sqrt{(\Delta t_{tD}(W_A = 0))^2 + \left(\frac{\Delta W_A}{k_B T} \right)^2} \quad (4.7)$$

Aus dem Arbeitsmodell wird deutlich, dass für Desorptionstemperaturen unter 850 °C bereits Desorptionszeiten von mindestens 20 min notwendig sind. Eine Absenkung auf 800 °C würde eine prognostizierte Desorptionszeit von über 2,5 Stunden notwendig machen.

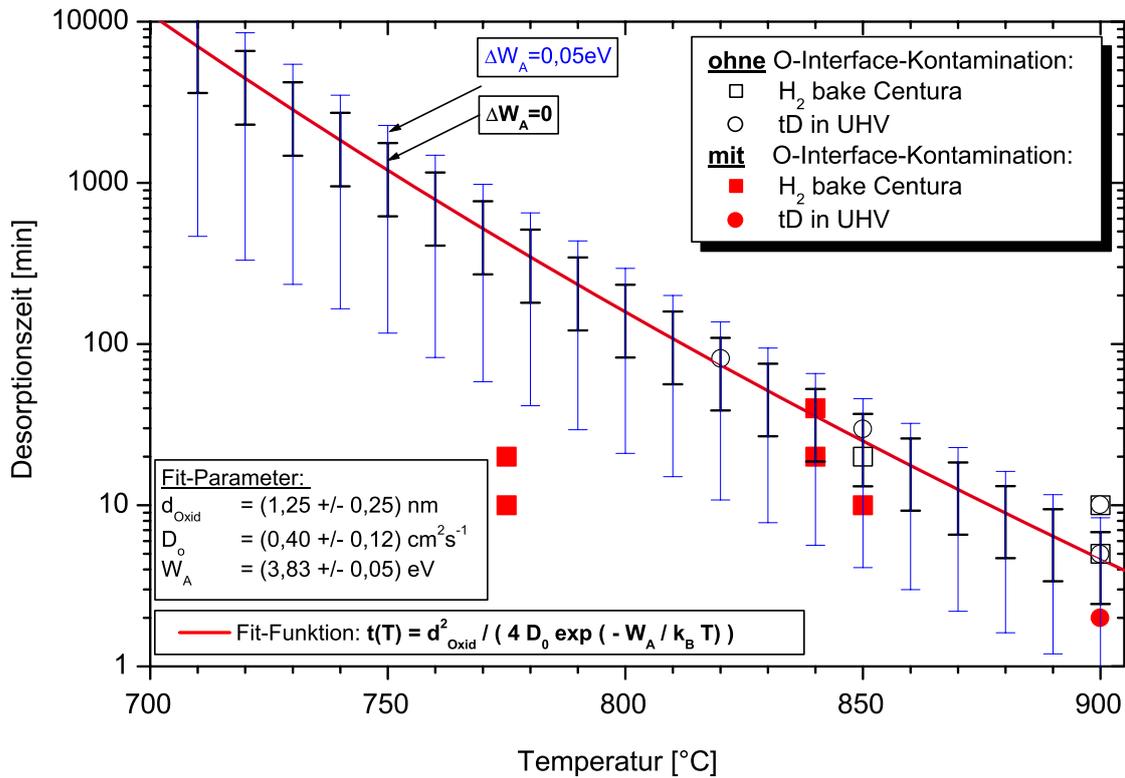


Abbildung 4.16: Desorptionszeit/Temperatur-Diffusionsmodell für thermische Desorption eines dünnen Oxids der Dicke $d_{\text{Oxid}} = (1,25 \pm 0,25) \text{ nm}$ in UHV-Umgebung (MUM P4) oder in H₂-Umgebung (Centura). Die angegebene Fit-Funktion stellt die Phasengrenze im Desorptionstemperatur/Zeit-Raum zwischen Si-Oberflächen mit und ohne O-Kontamination dar. Die Fehlerbalken wurden unter Berücksichtigung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung der Größen d_{Oxid} und D_0 ohne und mit zusätzlicher Variation der Aktivierungsenergie W_A berechnet.

Außerdem wird aus dem Modell ersichtlich, dass der sog. H₂-bake im Temperaturbereich $< 900 \text{ }^\circ\text{C}$ unter der Voraussetzung, dass Wasserstoff mit sehr hoher Reinheit verwendet wird, äquivalent zur thermischen Desorption im UHV ist. Eine Dissoziation von Wasserstoff bei diesen Temperaturen ist aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von der Temperatur nicht zu erwarten, weshalb Wasserstoff als Inertgas zu betrachten ist [379]. Für $850 \text{ }^\circ\text{C}$ wird in Abbildung 2.21 eine Oxidätzrate von $0,1 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$ angegeben, was bei einem RCA-Oxid eine Ätzzeit von 125 min bedeuten würde. Auch dies bestätigt, dass die nachgewiesene thermische Desorption eines RCA-Oxid bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ in 20 min unter H₂-Ätmosphäre nur durch den Effekt der thermischen Desorption begründet ist. Daher funktioniert der sog. H₂-bake bei niedrigen Temperaturen und kleinen Prozesszeiten wie in Abbildung 2.20 dargestellt auch nur für bereits makroskopisch reduzierte chemische Oxide, z. B. mit einem HF-Dip.

Zusammenfassung: Die thermische Desorption von maxRCA-Oxid kann durch ein Diffusionsmodell erklärt werden, bei dem Si durch das Oxid diffundiert, um an der Oxidoberfläche zu flüchtigem SiO zu reagieren, während bisherige Modelle von einer durch Löcherbildung begünstigten SiO-Diffusion ausgingen. Die Oxidreduktion hängt nicht notwendigerweise von

Kohlenstoffverunreinigungen an der Si-Oberfläche und der Porosität bzw. Löcherbildung des Oxids ab. Die thermische Desorption (bei technologisch relevanten Temperaturen) im UHV ist äquivalent zur thermischen Desorption in Inertgasumgebung, z. B. dem sog. H₂-bake.

4.2.7 Oberflächenmorphologie und Glättung von Si-Oberflächen

Neben den bisher untersuchten Reinigungsmerkmalen der thermischen Desorption im UHV, soll nun auf die Oberflächenmorphologie eingegangen. Während bei der Epitaxie von dicken Schichten ein bestimmtes Maß an Oberflächenrauigkeit sogar erwünscht ist bzw. ausgeglichen werden kann, sind die Anforderungen an die Morphologie für sehr dünne Epischichten natürlich höher.

Insbesondere spielt die Glättung von Si-Oberflächen bei Oberflächengrundlagenuntersuchungen [49] oder von technologisch genutzten Grenzflächen eine große Rolle. Thermische Desorption als HTRreinigung findet sogar vor der Oxidation von ultradünnen Gateoxiden zur Verringerung der SiO₂/Si-Grenzflächenrauigkeit Anwendung [168, 380].

Abbildung 4.17 zeigt den Glättungseffekt bei sequentieller thermischer Desorption bei immer höheren Temperaturen. In den Abbildungen a) bis d) sind STM-Bilder einer RCA-gereinigten Si(100)-Oberfläche dargestellt. Nach Entfernung des nasschemischen RCA-Oxids erkennt man in Abbildung a) noch keine geglätteten Oberflächenbereiche und die gemessene Rauigkeit beträgt einige Monolagen, was für die Epitaxie mit MBE oder CVD allerdings ausreichend ist. Das STM-Bild b) zeigt die Si-Oberflächen nach weiteren 10 s bei 1000 °C und es lassen sich bereits erste glatte Bereiche erkennen. Ein weiterer Temperschritt von 10 s bei 1100 °C sorgt bereits für die Ausbildung erster Terrassenkanten, wie im STM-Bild c) zu sehen ist. Ein Langzeitemperrn bei 1200 °C für 15 min führt schließlich zu einer perfekten Glättung der Si-Oberfläche in Bild d). Man erkennt in Abbildung 4.6 klar die Si(100)-2×1-Rekonstruktion und die Terrassen mit den monoatomaren Terrassenstufen. Die farblich abweichenden Punkte in den Terrassenebenen weisen auf fehlende Si-Atome in der entsprechenden Ebene hin. Ausführlichere Untersuchungen zeigen, dass die Temperatur der entscheidende Faktor bei der Glättung ist [177, 381].

Zusammenfassung: Die Oberflächenrauigkeit nach thermischer Desorption bei 900 °C beträgt maximal einige Monolagen, was für MBE und CVD ausreichend ist. Je höher die Desorptionstemperatur gewählt wird, desto glatter wird die präparierte Si-Oberfläche. Die Desorptionszeit kann entsprechend verkürzt werden.

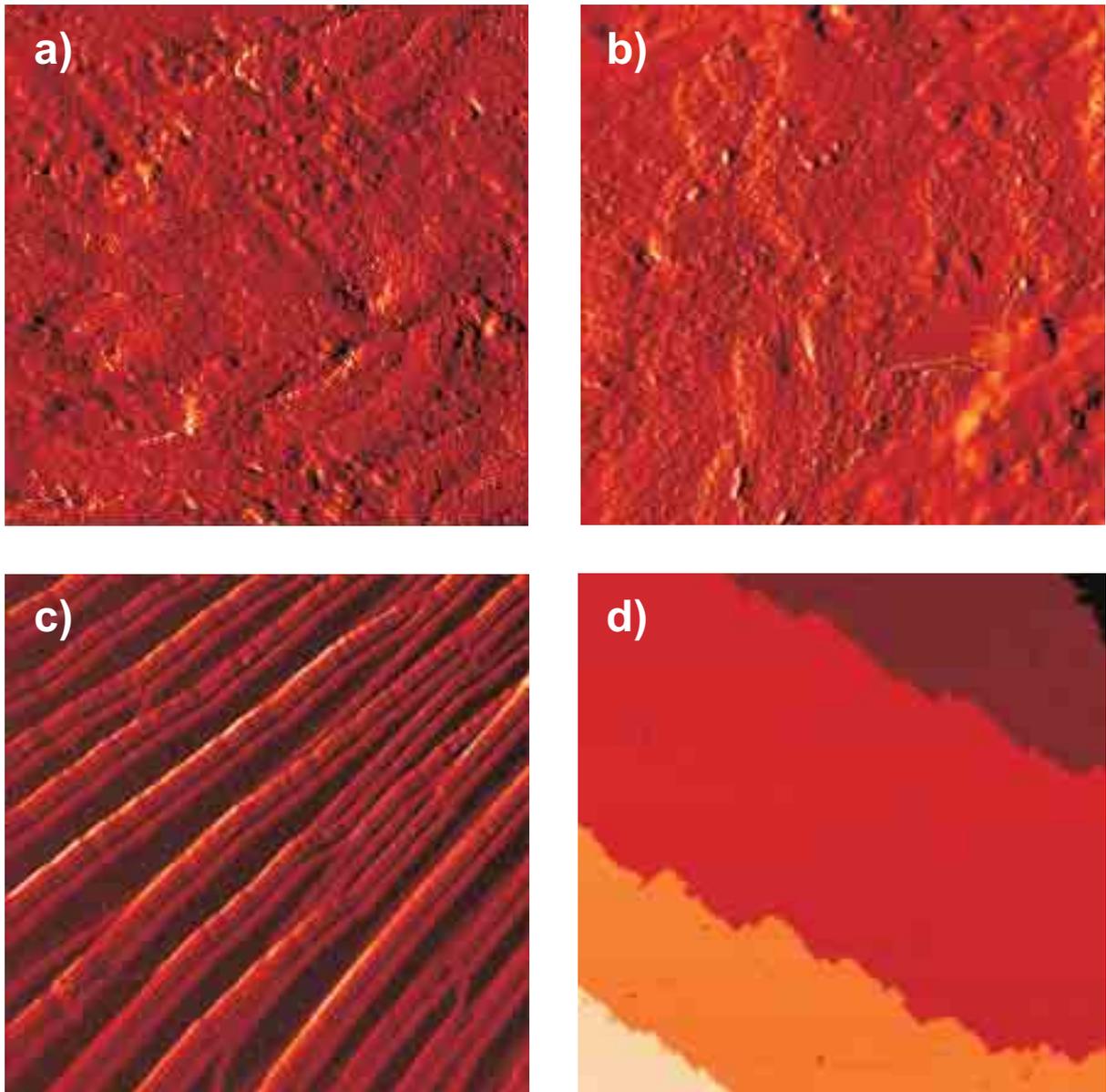


Abbildung 4.17: STM-Bilder einer RCA-gereinigten Si(100)-Oberfläche nach einer thermischen Desorption des nasschemischen Oxids von

a) 5 min tD@900 °C

und aufeinanderfolgenden zusätzlichen Temperschritten von

b) 10 s tD@1000 °C,

c) und 10 s tD@1100 °C,

d) und 15 min tD@1200 °C.

Der Bildausschnitt der STM-Bilder a) - c) ist jeweils $373 \times 373 \text{ nm}^2$, während der Bildausschnitt des STM-Bildes d) $93 \times 93 \text{ nm}^2$ beträgt [177, 382].

4.3 Wasserstoff-Plasmareinigung (LT-Reinigung)

Die ausführlich in Kapitel 4.2 behandelte thermische Desorption im UHV ist mit 900 °C Prozesstemperatur bei minimal 5 min Prozesszeit eine HT-Reinigung. Technologisch sind allerdings Prozesstemperaturen über 850 °C oft nicht mehr erlaubt. Die derzeit industriell realisierten LT-Reinigungen basieren daher auf einer nasschemischen Entfernung des natürlichen oder chemischen Oxids mit einem HF-Dip auf einer makroskopischen Skala und einem anschließenden H₂-bake, der den restlichen Sauerstoff (resultierend durch Aufoxidation beim Transfer durch Luft) auf mikroskopischer Skala entfernt.

Ziel ist es also, eine LT-Reinigung zu etablieren, die eine vollständige Entfernung des natürlichen Oxids schon bei sehr viel niedrigeren Temperaturen erlaubt. Die untersuchte Wasserstoff-Plasmareinigung erfüllt diese Anforderung und hat zudem den Vorteil, dass sie in situ vor der Epitaxie durchgeführt werden kann. Die H-Terminierung der Siliziumoberfläche ist ebenfalls hilfreich.

4.3.1 Nachweis der H-Terminierung einer Si-Oberfläche

Als Nachweis für die makroskopische Oxidentfernung mittels Wasserstoffradikalen wird wie beim Ätzen in (verdünnter) HF-Säure die hydrophobe Oberflächeneigenschaft der H-Terminierung auf deionisiertes Wasser (DI-Wasser) ausgenutzt. Das Abperlen des DI-Wassers wird durch die H-Terminierung der Si-Oberfläche verursacht.

In einem Versuch wurde ein vorstrukturiertes Oxidsubstrat, wie es zur Ätzzratenbestimmung von Oxid und/oder Silizium verwendet wird (siehe nächstes Kapitel 4.3.2), einer Standard-Plasmareinigung von 15 min unterzogen. Nach Ausbau des geätzten vorstrukturierten Oxidsubstrats konnte das Abperlen von DI-Wasser in den geätzten und vom natürlichen Oxid befreiten Si-Fenstern beobachtet und somit die Existenz der H-Terminierung nachgewiesen werden, während die geätzten Oxidflächen nachwievor hydrophilen Charakter zeigten. Ein durch Oberflächenrauigkeit verursachter eingeschränkter hydrophober Oberflächencharakter konnte im Gegensatz zu Wang [153] nicht beobachtet werden.

Die hydrophobe Eigenschaft konnte auch noch nach vielen Stunden bei Lagerung in Reinraumumgebung nachgewiesen werden.

Ein direkter Nachweis der Wasserstoffterminierung zeigte sich durch die Existenz von β -Desorptionsmaxima bei durchgeführten TPD-Messungen (siehe Abschnitt „H-Oberflächenterminierungen“ auf Seite 12 ff.) im Rahmen des Hochheizens von H₂-plasmagereinigten Si-Substraten auf die jeweilige Abscheidetemperatur. Ein systematischer Vergleich der Thermodesorptionsspektren durch stufenweises Erhitzen einer H-terminierten bzw. einer mit natürlichem Oxid bedeckten Si(100)-Oberfläche wurde von Strass [67, 383] durchgeführt und zeigt ebenfalls die β -Desorptionsmaxima.

Nach diesem qualitativen Nachweis der ätzenden Wirkung von Wasserstoffradikalen auf Oxid und Silizium wurden für eine quantitative Charakterisierung zunächst die Ätzzraten für verschiedene Materialien bestimmt.

4.3.2 Sputter- und Ätzzraten für SiO₂

Das hauptsächliche Einsatzgebiet der H₂-Plasmareinigung liegt in der Entfernung von dünnem ca. (1 - 2) nm dicken natürlichen oder chemischen Oxiden vor der ganzflächigen Epitaxie auf Si-Substraten. Der Materialabtrag im Si-Substrat ist dabei ebenfalls von Interesse, schließlich

kommt es bei der Verwendung von vorstrukturierten Substraten auf die Ätzselektivität zu anderen Materialien, wie z. B. LP-CVD-Siliziumnitrid (Si_3N_4) oder thermisches Oxid (SiO_2), an. In Tabelle 3.1 des Kapitels 3.2 sind die typischen Ätzraten für die Materialien SiO_2 , Si_3N_4 und Silizium aufgeführt.

Wichtig zum Verständnis der H_2 -Plasmareinigung ist ebenfalls, ob es eine partielle Sputterwirkung gibt.

Ar-Sputterrate von Oxid

Die Tabelle 4.2 zeigt eine kurze Übersicht der ermittelten Sputterraten von Oxid (SiO_2). Strass [67] hat eine Sputterrate von ca. 6 % der Oxidätzrate gemessen.

Für die Plasmabedingungen $q(\text{H}_2)=0$, $q(\text{Ar})=30$ sccm, $p(\text{H}_2)=0$, $p(\text{Ar})=4,2 \cdot 10^{-3}$ mbar, $I_{\text{Bogen}}=30$ A, $I_{\text{Fil}}=130$ A, $U_{\text{Bogen}}=(35 - 38)$ V und Betrieb der Plasmaquelle ohne Anodenring wurde eine Sputterrate von $0,018 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ gemessen, was im Vergleich zur Oxidätzrate ein Verhältnis von ca. 4 % ergibt. Die Untersuchungen wurden allerdings in der Kammerkonfiguration ohne zusätzlichen Anodenring durchgeführt, weshalb aufgrund der ebenfalls gemessenen höheren Floating-Spannung und Bogenspannung am Substrat der Effekt nach Einbau des Anodenrings geringer ausfallen dürfte. Der Sputtereffekt wird wohl durch Argon- und Wasserstoffionen verursacht und muss noch genauer verstanden werden und ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

Ätzratenbestimmung von Oxid

Die Ätzrate für Oxid (SiO_2) wurde durch die Messung des Materialabtrages eines ganzflächigen Oxids von ca. (60 - 300) nm auf einem Si-Substrat mittels Ellipsometrie bzw. Spektralellipsometrie gemessen. Unter der vereinfachten Annahme einer zeitlich konstanten Ätzrate kann die Ätzrate als Quotient von Oxiddickenänderung und Ätzzeit bestimmt werden.

Die Messung der Oxidschichtdicke erfolgte mit einem Spektralellipsometer. Für die Auswertung der Oxiddicke wurden zwei Modelle für die Simulation verwendet. Im Modell A wird das Oxid mit den optischen Parametern von thermischem Oxid mit einer idealen Stöchiometrie über die ganze Oxiddicke simuliert und man erhält im Modell A von Tabelle 4.3 eine Oxiddicke von 55,60 Å. Da beim H_2 -Plasmaprozess die Oberfläche des Oxids chemisch bzw.(partiell) auch durch Sputtereinwirkung angegriffen wird und chemische Bindungen der amorphen SiO_2 -Gitterstruktur aufgebrochen werden ist an der Oxidoberfläche von einer gestörten Stöchiometrie auszugehen. Die Oxidoberfläche des „aufgerauten“ Oxids wird in Form einer Mischschicht aus SiO_2 und SiO mit der sog. Bruggemann-Mischformel [336] der effektiven Mediumtheorie beim Fit berücksichtigt. Die beim Fit bestimmte Schicht 1 liegt mit 1,35 nm in einer vernünftigen

Material	Sputterrate $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$	Vergleichswert von Strass [67]
SiO_2	0,018	0,06
Si_3N_4	k.A.	k.A.
Si	k.A.	k.A.

Tabelle 4.2: Übersicht typischer Ar-Plasma-Sputterraten für die Materialien SiO_2 , Si_3N_4 und Silizium bei folgenden Plasmabedingungen: kein Anodenring, $q(\text{H}_2)=0$, $q(\text{Ar})=30$ sccm, $p(\text{H}_2)=0$, $p(\text{Ar})=4,2 \cdot 10^{-3}$ mbar, $I_{\text{Bogen}}=30$ A, $I_{\text{Fil}}=130$ A, $U_{\text{Bogen}}=(35 - 38)$ V.

Größenordnung. Der Mischanteil von SiO ergibt sich zu 5,5 % bei einem allerdings sehr hohen Fehler aufgrund der Simulation mit zwei Schichten.

Der SiO-Anteil der oberflächennahen Schicht 1 entspricht in etwa dem Verhältnis der Oxid-Sputterrate zur Oxidätzrate im H₂-Plasma. Die Sputterwirkung von Ar⁺ auf das Oxid lässt sich durch das Aufbrechen von „Si – O“-Bindungen an der Oxidoberfläche erklären.

Ein Vergleich der Gesamtoxiddicke für Modell A und B ergibt keinen Unterschied. Die Relevanz von Modell B wird durch die rechnerisch um den Faktor 2 niedrigere Standardabweichung beim Fit-Ergebnis bestätigt und ist somit selbstkonsistent.

Nebenbei sei hier bemerkt, dass dieser Mischansatz für sehr dünne Oxide wichtig wird, wie er auch für die Schichtdickenbestimmung von RCA-Oxiden in Abbildung 2.11 verwendet wurde.

Modell A: SiO ₂						
Schicht	Stapel	Dicke [nm]	s(Dicke) [nm]	x [%]	y [%]	s(y) [%]
Schicht 1	x · SiO ₂ + y · SiO	-	-	-	-	-
Schicht 2	SiO ₂	55,79	0	-	-	-
Schicht1+2	Gesamtoxid	55,60				

Modell B: SiO ₂ +SiO						
Schicht	Stapel	Dicke [nm]	s(Dicke) [nm]	x [%]	y [%]	s(y) [%]
Schicht 1	x · SiO ₂ + y · SiO	1,35	5,54	94,45	5,55	21,67
Schicht 2	SiO ₂	54,25	5,58		-	-
Schicht1+2	Gesamtoxid	55,60				

Tabelle 4.3: Die Modellierung von Oxid bei Spektrellipsometermessung liefert bei einem einfachen SiO₂-Schichtmodell (Modell A) bei Vergleich von Messung und Fit eine Standardabweichung von $1,362 \cdot 10^{-3}$, während die Modellierung mit einer zusätzlich dünnen Mischschicht aus $x \cdot \text{SiO}_2 + y \cdot \text{SiO}$ (Modell B) eine ca. um den Faktor 2 bessere Standardabweichung von $0,567 \cdot 10^{-3}$ liefert. Die Gesamtoxiddicke der Probe 20113/1 (#5/381) ergibt jedoch den gleichen Wert. Allerdings sind die jeweiligen Standardabweichungen s für die Einzelgrößen sehr hoch.

Zusammenfassung: Durch Sputterwirkung von Ar⁺-Ionen wird die Oxidoberfläche geschädigt und oberste „Si – O“-Bindungen werden aufgebrochen. Durch die H-Radikale des Wasserstoffplasmas kommt es schließlich zu einem nachweisbaren Ätzabtrag der Oxidschicht. *Stimpel et al.* [384, 385] haben mit AES-Untersuchungen an natürlichen Oxiden von Si-Substraten gezeigt, dass im Temperaturbereich unter 800 °C ohne Präsenz von Ionenbeschuss keine Ätzwirkung von H-Radikalen erreicht werden kann, wie dies bei katalytisch zerlegten Wasserstoffradikalen der Fall ist. Es konnte ausschließlich eine Entfernung von Oberflächenkohlenstoff nachgewiesen werden.

Oxid-Ätzhomogenität

Die Abbildung 4.18 zeigt die Homogenität der Oxidätzrate auf einem oxidierten 4-Zoll-Siliziumsubstrat. Die Inhomogenität über die Oxidscheibe beträgt max. 6 %. Eine etwas größere Streuung von ± 10 % um den Mittelwert wurde von *Strass* [67] gemessen. Die Verbesserung liegt in

der axialen Anordnung der Plasmaquelle relativ zur Kammerachse und dem zusätzlich eingebauten Anodenring (siehe Abschnitt 3.2) der optimierten Plasmakammer P5 begründet.

Die Abbildung 4.19 der relativen SiO₂-Ätzzratenvariation bezogen auf die niedrigste gemessene Ätzzrate auf dem 4-Zoll-Wafer ergibt einen eindeutigen Abfall der Rate in Richtung Turbomolekularpumpe (TMP). Der Messpunkt Pos7 auf dem oxidierten Si-Substrat weist die niedrigste Ätzzrate auf, da er am nächsten zur TMP liegt. Dies lässt sich durch einen Gradienten in der Konzentration der Wasserstoffradikale erklären. Die lokale Ätzzratenvariation resultiert letztlich aus einem geringeren Wasserstoffpartialdruck in der Nähe der Pumpe. Die globale Abhängigkeit der Oxidätzrate vom H₂-Partialdruck wird für eine Maximierung der Ätzzrate und somit Minimierung der Prozesszeit unter gewissen Rahmenbedingungen im nächsten Kapitel 4.3.3 genauer untersucht.

4.3.3 Abhängigkeit der Oxidätzrate vom H₂-Partialdruck

Die Abbildung 4.20 zeigt die Abhängigkeit der Oxidätzrate vom H₂-Partialdruck. Zur Einstellung eines optimalen Arbeitspunktes für den H₂-Plasmareinigungsprozess mit möglichst hoher Ätzzrate wurde für die neuen Plasmaparameter nach Einbau des Anodenrings der H₂-Fluss in 5 sccm-Schritten variiert. Die relativ lange Ätzzzeit von im Mittel 50 min resultiert allerdings in einer sehr großen Streubreite von 13 % bis 35 % der Ätzzrate über den Wafer. Es ergibt sich wieder ein fallender Gradient der Ätzzrate in Richtung der Turbomolekularpumpe. Die große Ätzzzeit wurde gewählt, um den Effekt der Inhomogenität über den Wafer zu verstärken und um einen hohen Oxidabtrag für die Ellipsometermessung zu garantieren.

Als Arbeitspunkt wurde nun bei einem Argonfluss von $q(\text{Ar})=60$ sccm ein H₂-Fluss von $q(\text{H}_2)=10$ sccm gewählt, da einerseits die Ätzzrate im Rahmen der Versuche maximal, als auch die relative Streubreite über den ganzen Wafer mit 13 % am geringsten ausfällt.

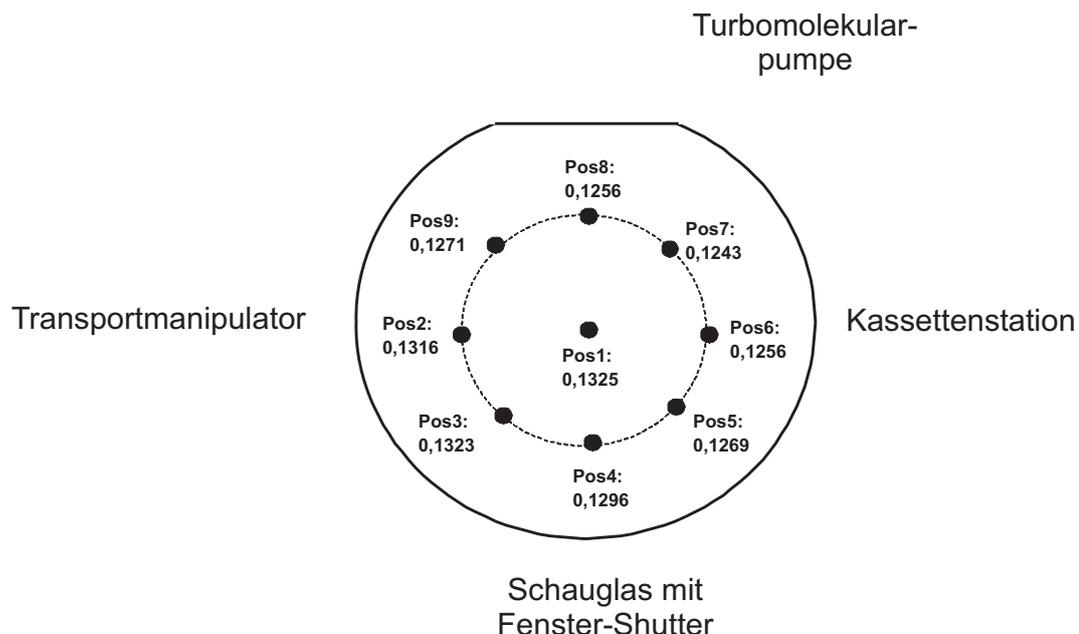


Abbildung 4.18: Absolute Homogenität der SiO₂-Ätzzrate auf einem 4-Zoll-Wafer unter Berücksichtigung der relativen Einbauge des Substrats der Probe 20113/1 (#5/381) bezüglich der Prozessgasabsaugung mittels der Turbomolekularpumpe. Das gezeichnete Substrat ist mit der geätzten Oxidfläche nach unten orientiert.

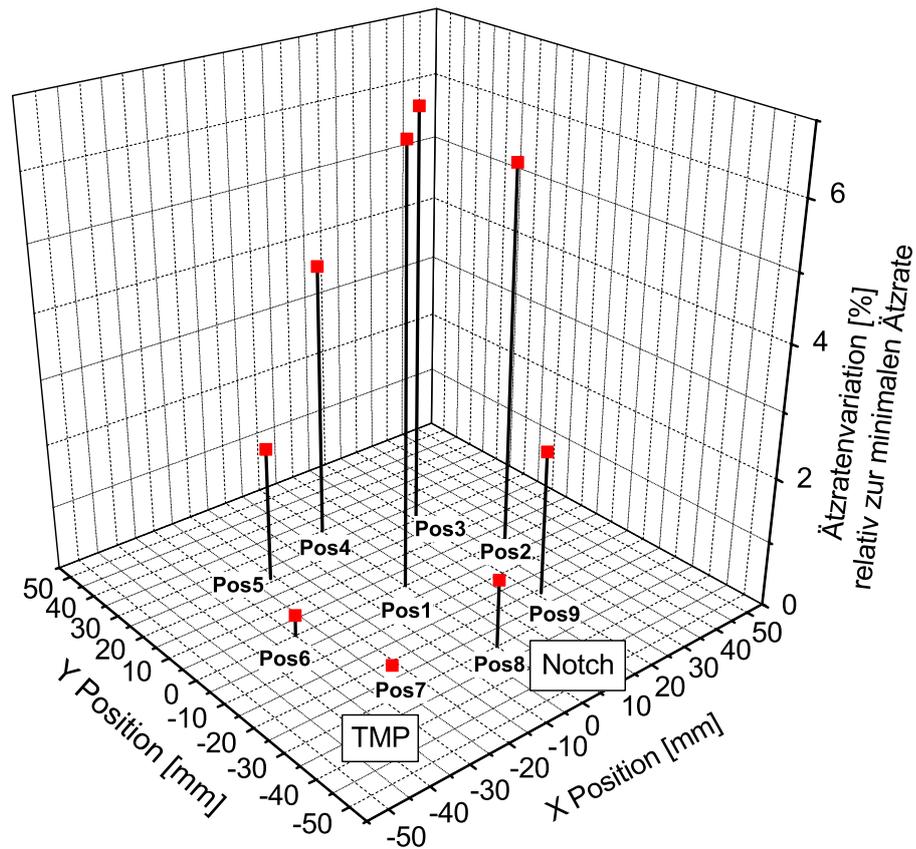


Abbildung 4.19: Relative SiO_2 -Ätzratenvariation auf einem 4-Zoll-Wafer bezogen auf die minimal gemessene Ätzrate bei Position Pos7, die geometrisch am nächsten zur Turbomolekularpumpe liegt. Die X-Y-Ebene des Substrats der Probe 20113/1 (#5/381) mit dem Notch bei Pos8 ist so orientiert, dass die Blickrichtung von der Turbomolekularpumpe (TMP) wegzeigt.

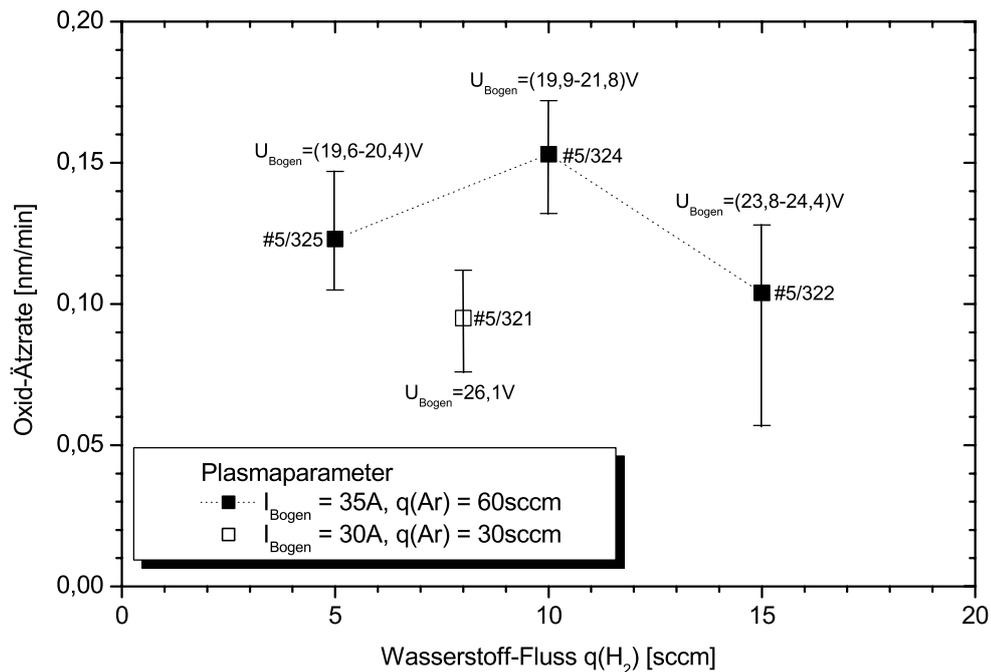


Abbildung 4.20: Die Oxidätzrate steigt zunächst an und verringert sich dann wieder mit zunehmendem H_2 -Fluss.

Mit zunehmendem H_2 -Fluss bzw. H_2 -Partialdruck nimmt die Dichte der H-Radikale zu, weshalb auch die Oxidätzrate (siehe Reaktionsgleichung 2.23) steigt. Gleiches ist nach *Strass* [67] auch für die Ätzrate von Silizium bestätigt. Bei Überschreiten eines bestimmten Schwellwertes für den H_2 -Fluss nimmt die Oxidätzrate allerdings wieder ab. Die Abnahme der Ätzrate mit zunehmendem H_2 -Fluss bzw. H_2 -Partialdruck wurde ebenfalls von *Strass* [67] für Oxid nachgewiesen. Allerdings wird beim Ätzen von Silizium keine Abnahme der Ätzrate bei weiterer Erhöhung des H_2 -Partialdrucks festgestellt. Das bedeutet, dass die Abnahme der Oxidätzrate nicht durch eine Totaldruckerhöhung und somit einer Reduzierung der freien Weglänge erklärt werden kann, da dies unabhängig vom ätzenden Material der Fall sein müsste.

Würde man noch zusätzlich die Ätzprodukte mit in die kinetische Betrachtung einbeziehen, dann müssten die massereicheren Ätzprodukte (siehe Reaktionsgleichungen 2.25 und 2.24) beim Siliziumätzen (Silan und deren Fragmente bzw. Ionen im Plasma) im Gegensatz zum Oxidätzen (H_2O und Fragmente im Plasma) die Abnahme der freien Weglänge aufgrund der Massendichtezunahme sogar verstärkt zeigen.

Der Unterschied in der H_2 -Partialdruckabhängigkeit ist also nicht gaskinetisch zu erklären. Der offensichtliche Grund ist die Reaktionschemie der Wasserstoffradikale mit dem zu ätzenden Material. Beim Ätzen von Oxid entsteht Wasserdampf, der, falls er nicht effizient genug vom Substrat wegtransportiert wird, zu einer Verschiebung des Gleichgewichts hin zu einer (Re-)Oxidation des Substrats führt. Die Rückreaktion setzt beim Oxidätzen bei den niedrigen Temperaturen erheblich früher ein als eine mögliche CVD-Abscheidung durch das Ätzprodukt Silan (beim Siliziumätzen). Dieser Effekt wird in Abschnitt 4.3.5 ausführlich behandelt.

4.3.4 Abhängigkeit der Oxid-Ätzrate von der Temperatur

In Abbildung 4.21 ist die beobachtete Abhängigkeit der Ätzrate von der Ätzzeit dargestellt. Die (linear) berechnete Ätzrate steigt zunächst auf ca. $0,15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ bei 30 min Ätzzeit an. Anschließend nimmt die Ätzrate mit längerer Ätzzeit wieder ab. Das bedeutet, dass sich während des Ätzprozesses die Ätzbedingungen ändern. Ein wichtiger Parameter, der sich während des Ätzprozesses ändert ist die Temperatur, die sich durch den Energieübertrag von Ionen und Elektronen auf das (geerdete oder floatende) Substrat einstellt (siehe auch Abbildung 3.3). In der Ausführung der H_2 Plasmakammer P5 lassen sich keine isothermen Ätzprozesse durchführen, da sie nicht über die Möglichkeit einer getrennten Substrateheizung verfügt.

Die beobachtete Abnahme der Ätzrate lässt sich unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Oxidätzrate nach *Strass* [67] und dem Temperaturanstieg beim Plasmaprozess, verdeutlicht in Abbildung 2.14, erklären. Für das vollständige Entfernen eines natürlichen bzw. chemischen RCA-Oxids von 1,8 nm auf einem Silizium-Wafer ist daher eine Mindestprozesszeit von 15 min notwendig.

Die anfängliche Zunahme der Ätzrate kann nicht durch einen Temperatureffekt erklärt werden und wird am Ende des Abschnitts 4.3.5 diskutiert.

4.3.5 Abhängigkeit der Oxid-Ätzrate von Prozessgasverunreinigungen

Aus Untersuchungen von *Wang* [153] ist bekannt, dass beim Ätzen von Silizium mit einem Wasserstoffplasma die Si-Ätzrate durch Zugabe von Sauerstoff erniedrigt wird. Die Erniedri-

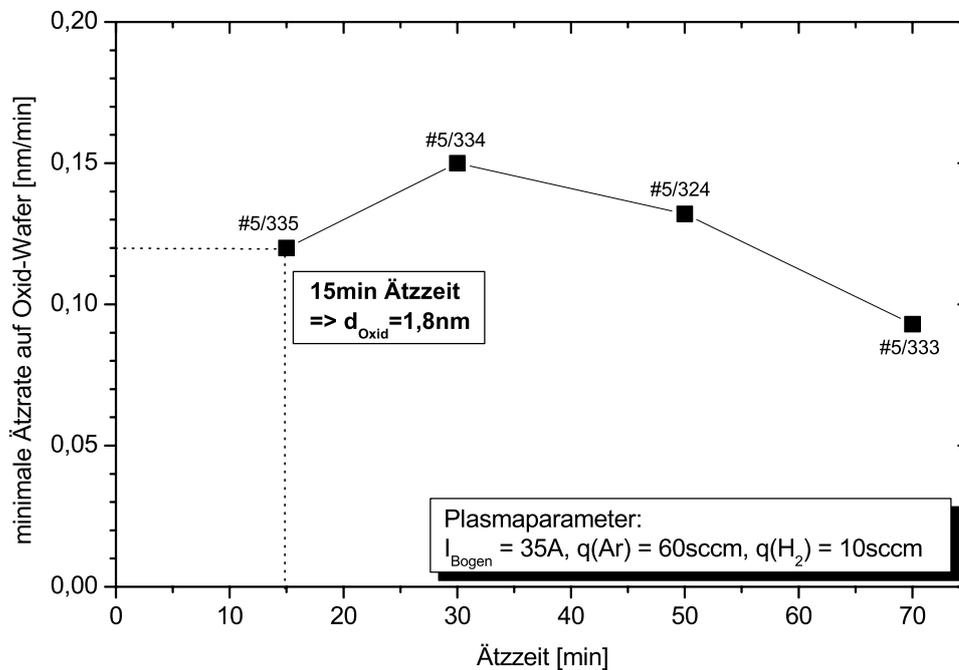


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der Oxidätzrate ($R_{\text{Oxid}} = \frac{d_{\text{Oxid}}}{t}$) von der Ätzzeit t , die auf den Temperaturanstieg während der H_2 -Plasmareinigung zurückzuführen ist. Für das vollständige Entfernen eines natürlichen bzw. chemischen Oxids von 1,8 nm auf einem Silizium-Wafer ist daher eine Mindestprozesszeit von 15 min notwendig.

gung wird durch eine Oxidation der Si-Oberfläche durch sauerstoffhaltige Ionen erklärt.

Ziel war es nun herauszufinden, ob ein ähnlicher Effekt auch beim Ätzen von Oxid auftritt und wodurch das Ätzverhalten beeinflusst wird. Die im vorherigen Abschnitt 4.3.3 angedeutete Abhängigkeit vom H_2O -Partialdruck soll nun genauer untersucht werden. Insbesondere stellt sich die Frage, wie die Oxidätzrate von sauerstoffhaltigen Prozessgasverunreinigungen abhängt. Zur Untersuchung des Einflusses von $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Spuren im Prozessgas wurde anstatt einer Feindosierung von Sauerstoff oder Wasserdampf in die Prozessgase Argon und Wasserstoff auf Gase unterschiedlich spezifizierter Reinheit zurückgegriffen.

In Abbildung 4.22 ist der Oxidabtrag bei gleichen Plasmabedingungen in Abhängigkeit der Reinheit der Prozessgase dargestellt. Die im Folgenden berechneten max. Konzentrationen von H_2O bzw. O_2 sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Unter Berücksichtigung der Herstellerangaben (siehe Tabelle B.4) für die Reinheit der Gase lässt sich für die M3-Prozessgasmischung Ar(6.0)/ H_2 (6.0) eine maximale $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Verunreinigung von 0,8 ppm angeben. Für die M4-Mischung 60 sccm Ar(6.0) mit 10 sccm H_2 (4.0) ergibt sich abgeschätzt eine maximale $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Konzentration von $\frac{6}{7} \cdot 0,8 \text{ ppm} + \frac{1}{7} \cdot 100 \text{ ppm} \approx 15 \text{ ppm}$. Die Spezifikationen der verwendeten Purifier (Typ Waferguard der Fa. Mykrolis) versprechen eine Reinigung bis unter 1 ppb, was der $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Konzentration im M2-Gasgemisch Ar(9.0)/ H_2 (9.0) entspricht. Die Mischung M1 aus Ar(5.0)/ H_2 (6.0) enthält eine maximale $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Konzentration von ca. $\frac{6}{7} \cdot 7 \text{ ppm} + \frac{1}{7} \cdot 0,8 \text{ ppm} \approx 6 \text{ ppm}$. Allerdings wurden bei den Ätzversuchen mit diesem Gemisch oxidierte 3-Zoll-Substrate verwendet, während alle anderen Versuche mit oxidierten 4-Zoll-Substraten durchgeführt wurden. Auf die Bewertung dieser Datenpunkte aus den Versuchen mit 3-Zoll-Substraten wird später noch genauer eingegangen.

Betrachtet man beispielsweise einen 15-minütigen Wasserstoff-Plasmaprozess bei den verschiedenen Prozessgasmischungen (M1 - M4), dann erreicht man bei Verwendung von POU-gereinigten Gasen Ar(9.0) und H_2 (9.0) einen Oxidabtrag von $(2,45 \pm 0,07)$ nm bei der Probe #5/383. Ohne den Einsatz der Gasreiniger erhält man mit den Standardgasen Ar(6.0) und H_2 (6.0) einen um 10 % geringeren Oxidabtrag von $(2,20 \pm 0,06)$ nm bei der Probe #5/399. Bei Verwendung von schwerem Wasserstoff (Deuteriumwasserstoff) D_2 (4.0), der nur in der Reinheit 4.0 vorliegt, wird der Verunreinigungsgrad des Gesamtprozessgases M4 nochmal um eine gute Größenordnung erhöht. Das Resultat ist eine weitere 10%-prozentige Verringerung des Oxidabtrags auf $(1,98 \pm 0,07)$ nm bei der Probe #5/392. Betrachtet man nur die beiden Fälle mit Gasen ausschließlich in 6.0 oder 9.0 Qualität, dann erkennt man, dass der Oxidabtrag bzw. die Oxidätzrate für geringere $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Verunreinigung stets höher ist.

Für die Experimente mit der Gasmischung M4, d. h. Ar(6.0) und H_2 (4.0) ist anzumerken, dass die Einstellung des H_2 (4.0)-Flusses bzw. H_2 -Partialdruckes nur mit einer Genauigkeit von

Mischung	Argon	Wasserstoff	max. $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Konzentration
M1	Ar(5.0)	H_2 (6.0)	6 ppm
M2	Ar(9.0)	H_2 (9.0)	1 ppb
M3	Ar(6.0)	H_2 (6.0)	0,8 ppm
M4	Ar(6.0)	D_2 (4.0)	15 ppm

Tabelle 4.4: Prozessmatrix zur Untersuchung der Abhängigkeit der Oxidätzrate von Prozessgasverunreinigungen: Die Mischung M1 wurde für 3-Zoll-Oxidsubstrate verwendet, während die Gasmischungen M2 - M4 für 4-Zoll-Oxidsubstrate eingesetzt wurden.

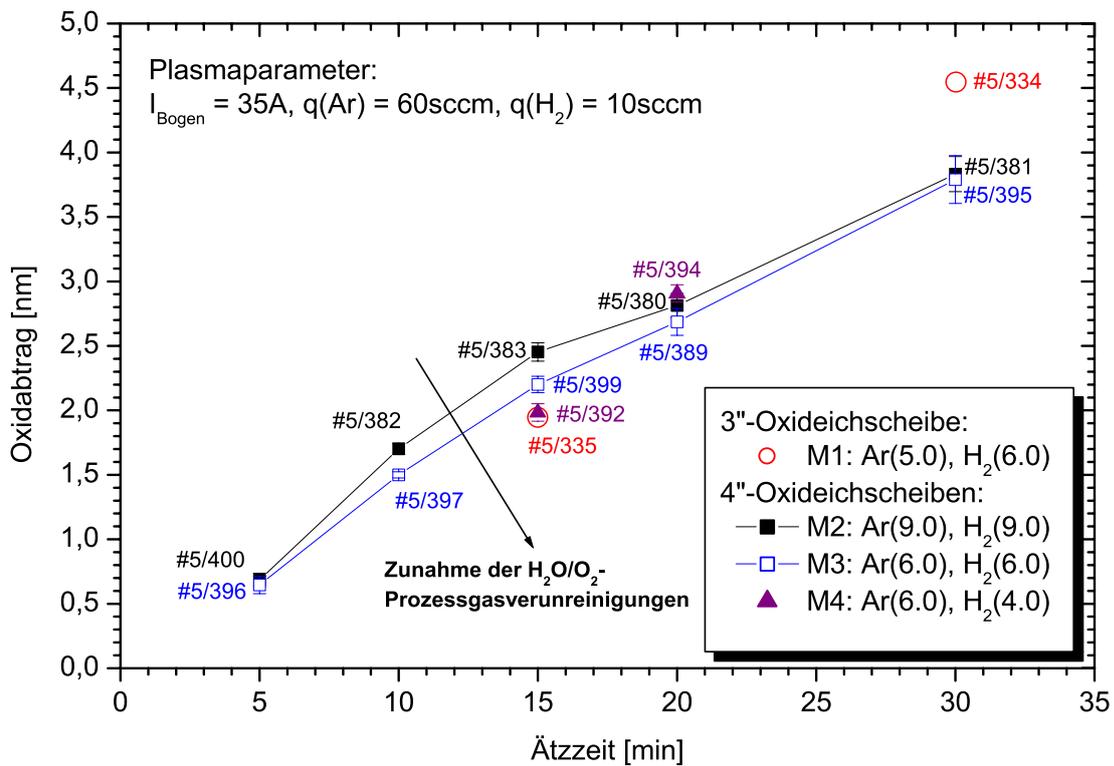


Abbildung 4.22: Abhängigkeit des Oxid-Ätzverhaltens von Verunreinigungen im Prozessgas: V. a. für kurze Ätzeiten hat die Reinheit der Prozessgase Argon und Wasserstoff einen relativ großen Einfluss auf den Oxidabtrag. Die eingezeichneten Verbindungslinien dienen lediglich dem Zweck, den Unterschied bei unterschiedlichen Prozessgasverunreinigungen deutlicher zu machen.

ca. (5 - 10) % möglich war. Der Datenpunkt der Probe (#5/394) passt somit ebenfalls ins Bild, wenn man berücksichtigt, dass er ca. 8 % über dem Datenpunkt der Probe (#5/389) liegt. Außerdem ist die unterschiedliche Wirkung von Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff unbekannt, obgleich nicht unbedingt zu erwarten.

Die Erklärung für die in der Abbildung 4.22 gezeigte Abhängigkeit liefert nun das Massenwirkungsgesetz nach Gleichung 4.8.

$$K_p(T) = \frac{p(\text{SiH}_4) \cdot p(\text{H}_2\text{O})^2}{p(\text{H}^*)} \quad (4.8)$$

Die Ätzreaktion 2.25 von H-Radikalen (H^*) mit dem Oxid (SiO_2) auf dem Wafer liefert als gasförmige Reaktionsprodukte Silan (SiH_4) und Wasser (H_2O). Das Reaktionsgleichgewicht wird durch eine temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante $K_p(T)$ bei konstantem Druck p beschrieben. Durch eine Erhöhung der Konzentration dieser Produkte lässt sich ganz allgemein nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtsreaktion nach links verschieben. Eine Zugabe von Silan in ausreichender Menge würde schließlich zu einer PE-CVD-Abscheidung führen, während im anderen Extremfall mit der Einleitung von Wasserdampf u. U. eine PE-Oxidation der oxidierten Oberfläche [67] bzw. eine PE-CVD-Oxidabscheidung auf der oxidierten Oberfläche stattfinden würde. In der Realität kommt das Produkt Wasser neben der Ätzreaktion nur durch die Prozessgase selbst oder durch virtuelle Lecks z. B. durch Restgasdesorption an den (zu) heißen Kammerwänden an die Oberfläche des Substrats (siehe Tabelle 4.6). Eine Abschätzung beteiligter H_2O -Komponenten soll Klärung bringen. Betrachtet man daher ein oxidiertes Substrat im H_2 -Plasma wie in Abbildung 4.23 schematisch gezeichnet, dann lassen sich zwei dominierende H_2O -Flächenstromdichten identifizieren. Durch die

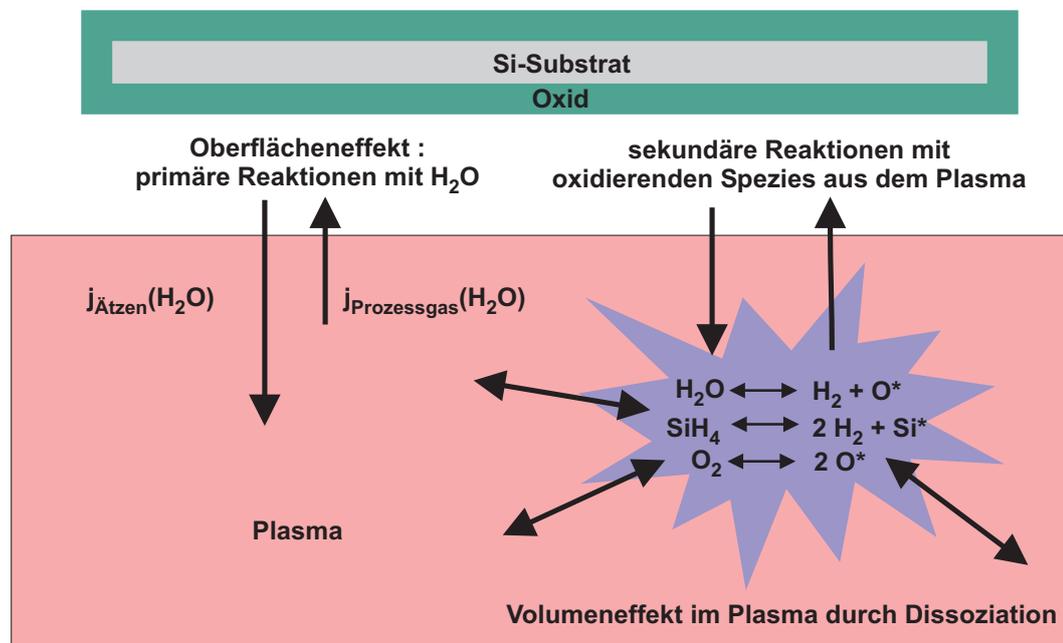


Abbildung 4.23: Die Oxidätzratenabhängigkeit von Verunreinigungen im Prozessgas kann durch das Verhältnis der involvierten H_2O -Flächenstromdichten durch Oxidabtrag und durch Adsorption aufgrund der chemischen Gleichgewichtsatzreaktion erklärt werden. Mit dem Volumeneffekt im Plasma kann durch sekundäre Reaktionen von oxidierenden Spezies aus dem Plasma zusätzlich die Nettoätzreaktion an der Oberfläche Richtung Oxidation verschoben werden.

Ätzreaktion entsteht eine der Ätzrate R_{SiO_2} proportionale Menge an H_2O . Der Zusammenhang zwischen Ätzrate R_{SiO_2} und dem entsprechenden effektiven „ SiO_2 “-Teilchenstrom pro Fläche (Flächenstromdichte) $j_{\text{Ätzen}}(\text{SiO}_2)$ ergibt sich analog zu den Betrachtungen bei Abscheideprozessen in Gleichung 2.49. Für die Flächenstromdichte $j_{\text{Ätzen}}(\text{H}_2\text{O})$ gilt daher nach Gleichung 4.9:

$$j_{\text{Ätzen}}(\text{SiO}_2) = R_{\text{SiO}_2} \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \quad (4.9)$$

Berücksichtigt man noch die Reaktionsstöchiometrie der Gleichung 2.25 dann entstehen aus jeder SiO_2 -Verbindung zwei Wassermoleküle. Für die Probe (#5/399) lässt sich eine Oxidätzrate von $R_{\text{SiO}_2} = \frac{2,20 \text{ nm}}{15 \text{ min}} \approx 0,15 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ bestimmen. Zusammen mit der Volumendichte für Oxid (siehe Tabelle A.2 im Anhang) erhält man folgende Rechnung:

$$\begin{aligned} j_{\text{Ätzen}}(\text{H}_2\text{O}) &= 2 \cdot R_{\text{SiO}_2} \cdot \rho_{\text{SiO}_2} & (4.10) \\ &= 2 \cdot 0,15 \frac{\text{nm}}{\text{min}} \cdot 2,20 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3} \\ &= 2 \cdot 0,15 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{60\text{s}} \cdot 2,20 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3} \\ &= 1,1 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}} \end{aligned}$$

Der auf die Oxidoberfläche auftreffende Flächenstrom von H_2O -Molekülen durch Flächenstoß lässt sich nach Gleichung 2.8 wie folgt berechnen, wobei die (maximale) Substrattemperatur des Substrats als Annäherung für die Gas- bzw. Plasmatemperatur T gewählt wurde.

$$\begin{aligned} j_{\text{Prozessgas}}(\text{H}_2\text{O}) &= 2,6 \cdot 10^{22} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}[\text{mbar}]}{\sqrt{M_{\text{H}_2\text{O}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right] \cdot T[\text{K}]}} \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}} & (4.11) \\ &= 2,6 \cdot 10^{22} \frac{p_{\text{Prozess}}[\text{mbar}] \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{M_{\text{H}_2\text{O}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right] \cdot T[\text{K}]}} \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}} \\ &= 2,6 \cdot 10^{22} \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 0,8 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{18 \cdot 460}} \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}} \\ &= 2,3 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}} \end{aligned}$$

Die Flächenstromdichte $j_{\text{Prozessgas}}(\text{H}_2\text{O})$ der Restgaswassermoleküle im Prozessgas ist mit 21 % relativ zum Flächenstrom $j_{\text{Ätzen}}(\text{H}_2\text{O})$ in der gleichen Größenordnung. Die Abhängigkeit der Oxidätzrate von Verunreinigungen im Prozessgas kann damit tatsächlich durch das Verhältnis der involvierten H_2O -Flächenstromdichten durch Oxidabtrag (vom Substrat weg) und durch MoleküladSORPTION (auf dem Substrat) aufgrund der chemischen Gleichgewichtsätzreaktion erklärt werden. Mit einem Volumeneffekt im Plasma kann durch sekundäre Reaktionen von oxidierenden Spezies aus dem Plasma zusätzlich die Nettoätzreaktion an der Oberfläche Richtung Oxidation verschoben werden, was der Datenpunkt der 3-Zoll-Probe #5/334, die mit Prozessgas $\text{Ar}(5.0)$ und $\text{H}_2(6.0)$ prozessiert wurde, verdeutlicht. Die um den Faktor $(\frac{3}{4})^2 \approx 0,56$ kleinere Fläche des 3-Zoll-Substrats bedingt, dass sich im Plasmavolumen weniger dissoziierte Wassermoleküle befinden, die an der Oberfläche als reaktive Sauerstoffradikale

für eine „Reoxidation“ sorgen können. Dieser Effekt ist insbesondere für längere Ätzzeiten aufgrund der Oberflächentemperatur stärker ausgeprägt. Die Tabelle 4.5 gibt eine Übersicht über die Dissoziationsenergien von Produkten und Edukten der Oxidätzreaktion, sowie Restgasen im Plasma, was die Existenz von dissoziierten Sauerstoff- und Wassermolekülen im vorherrschenden Plasma bestätigt.

Im Abschnitt 4.3.4 ist bereits die Frage aufgetaucht, warum die Ätzzeit anfänglich zunimmt. Für die besten einstellbaren Prozessgasbedingungen unter Nutzung der POU-Purifier wurde das anfängliche Oxidätzverhalten nun genauer untersucht.

Wie in Abbildung 4.22 ersichtlich zeigt eine lineare Extrapolation des Oxidabtrags auf die Zeitachse (Oxidabtrag $\equiv 0$) eine endliche „Verzögerungszeit“ τ vor Einsetzen eines Oxidabtrags. Natürlich muss das anfängliche Ätzverhalten nicht wirklich linear verlaufen, aber man kann damit das Oxidätzen angenähert im Anfangsstadium gut beschreiben. In Abbildung 4.24 sind die Datenpunkte der Proben #5/400 und #5/382 nochmal eingezeichnet und die linear extrapolierte „Verzögerungszeit“ $\tau_1 = (1,6 \pm 0,6)$ min bestimmt.

Da sich der Oxidabtrag für weniger als 5 min Ätzzeit nur sehr ungenau messen lässt, wurde zur Untersuchung des anfänglichen Ätzverhaltens der Ätzprozess mit minimaler Ätzzeit (Probe #5/400) zweimal hintereinander ausgeführt. Nach einem ersten Teilprozess (#5/401) von 5 min wurde im Anschluss ein zweiter Teilprozess (#5/402) von 5 min gefahren. Der effektive Oxidabtrag der Probe (#5/401 + #5/402) nach 10 min ist in Abbildung 4.24 eingezeichnet. Nimmt man für den 2. Teilprozess die gleiche differentielle Ätzrate für den „linearisierten“ Bereich an und projiziert diese mit der in der Abbildung gestrichelt eingezeichneten Geraden gleicher Steigung auf die Zeitachse des 2. Teilprozesses, dann kann man auch für diesen Teilprozess eine „Verzögerungszeit“ $\tau_2 = (1,1 \pm 0,1)$ min bestimmen.

Die 2. Verzögerungszeit ist etwas geringer, wobei sie allerdings im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmt. Damit hat jeder Teilprozess annähernd das gleiche Verzögerungsverhalten. Ein möglicher Grund wäre die Tatsache, dass sich nach dem Einschalten der Filamente das Plasma erst stabilisieren muss. Rein optisch ist das bereits nach ca. (5 - 10) s der Fall, weshalb diese Begründung letztlich ausscheidet.

Die Oxidätzreaktion 2.25 könnte z. B. durch unterstützenden Ionenbeschuss, möglich aufgrund einer endlichen Sputterrate von Oxid in einem Argonplasma, erst zeitlich verzögert oder verlangsamt in Gang kommen. Der hier postulierte Einfluss von Ionen auf den Ätzprozess mit H-Radikalen ist derzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die Verzögerung bzw. eine langsam ansteigende differentielle Oxidätzrate könnte also mit dem anfänglichen Aufbrechen oberster Oxidbindungen durch Ionen erklärt werden, bevor die eigentliche Ätzwirkung durch die H^* -Radikale einsetzen kann. Das permanente Zusammenwirken von Ionenbeschuss und chemischem Ätzen bedingt, dass der Oxidabtrag stets verzögert erfolgt. Obwohl **ohne** physikalische Bedeutung sei hier erwähnt, dass das Produkt der bestimmten differentielle Oxidätzrate von $0,2 \frac{nm}{min}$ mit der Verzögerungszeit τ , einen „virtuellen“ Oxidabtrag von $3,2 \text{ \AA}$ ergibt, was in etwa der Bindungslänge einer Si-O-Bindung entspricht [386].

Betrachtet man in Abbildung 4.22 nur die Datenpunkte, die nicht miteinander verbunden

Gas	H ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	NH ₃	SiH ₄	GeH ₄
$E_{diss}[eV]$	4,47	5,16	9,80	k.A.	0,48	3,7	k.A.
$E_{diss}[\frac{kJ}{mol}]$	431	498	946	k.A.	46	357	k.A.

Tabelle 4.5: Dissoziationsenergien von von zwei- und mehratomigen Gasmolekülen [43].

sind, und extrapoliert diese in erster Näherung ebenfalls linear auf die Zeitachse, dann erhält man eine sehr viel größere Verzögerungszeit, die sich aufgrund der sehr viel höheren H₂O-Verunreinigungen von 6 ppm bzw. 15 ppm im Prozessgas erklären lassen. Da zur Zeit $t = 0$ die Ätzrate ebenfalls Null ist, überwiegt anfänglich die Oxidation durch die oxidierenden Spezies im Plasmavolumen („Volumeneffekt“).

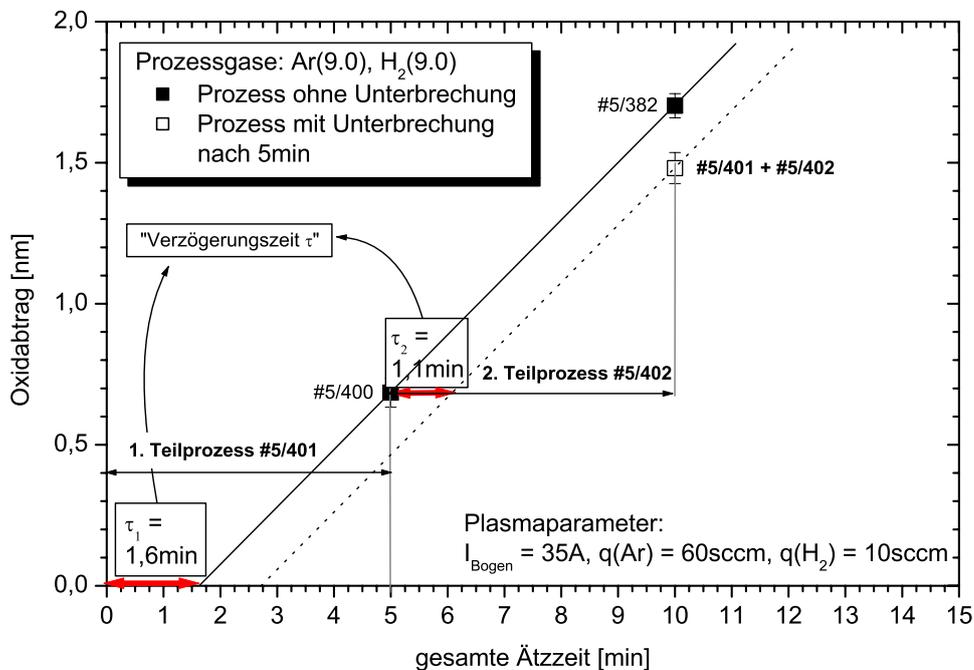


Abbildung 4.24: Zeitliches Ätzverhalten von Oxid im H₂-Plasma für kleine Ätzzeiten: Der Oxidabtrag für kleine Ätzzeiten ist zeitlich verzögert und kann durch eine „Verzögerungszeit“ τ beschrieben werden. Sie liegt in der Größenordnung von 1 min bei den angegebenen Plasmaparametern.

Zusammenfassung: Die Oxidätzrate von Oxid hängt merklich von sauerstoffhaltigen Verunreinigungen in den Prozessgasen Argon und Wasserstoff ab. Der Effekt kann durch eine Verschiebung der Ätzreaktion nach dem Massenwirkungsgesetz erklärt werden. Das stets verzögerte bzw. verlangsamte Ätzverhalten für kurze Ätzzeiten ist auf das anfängliche Aufbrechen oberster Oxidbindungen durch Ionen zurückzuführen, bevor die eigentliche Ätzwirkung durch die H*-Radikale einsetzen kann. Man geht im Modell daher von einem ionen-unterstützten chemischen Ätzen durch Wasserstoffradikale aus.

4.3.6 Rekontamination durch H₂-Plasmareinigung

Der physikalische Nachweis für das makroskopische Ätzen von dicken Oxiden wurde mit Ellipsometermessungen und Ätzratenabhängigkeiten in den letzten Kapiteln ausgiebig untersucht. Bisher wurde nur ein teilweiser Oxidabtrag des oxidierten Si-Substrats angestrebt und gemessen. Es stellt sich also die Frage, ob auch dünne Oxide ohne Restverunreinigung auf dem Si-Substrat vollständig geätzt werden können. Die H₂-Plasmareinigung wurde von *Sulima* [43]

für die Reinigung vor der Modifikation von Siliziumgrenzflächen eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass die Reinigungswirkung über viele Prozesse hin nicht konstant ist, weshalb eine Art „Memory-Effekt“ der Prozesskammer für die teilweise unreproduzierbare Sauerstoffentfernung verantwortlich gemacht wurde.

Wie bereits im Kapitel 4.2 bei der thermischen Desorption wird in dieser Arbeit ein Schwerpunkt auf die Grenzflächenverunreinigungen (O,C,N) gelegt. *Anthony et al.* [124] haben für einen Remote-Plasmaprozess bei 250 °C für nasschemisch vorbehandelte Si-Substrate mit einem abschließenden HF-Dip ebenfalls geringe verbleibende (O,C,N)-Verunreinigungen mit AES nachgewiesen.

Eine unvollständige Entfernung von Restsauerstoff vor der Epitaxie wurde bereits in ersten Untersuchungen von *Ramm et al.* [140] mit SIMS in der Größenordnung der Nachweisgrenze von SIMS (0,001 ML) nach Abscheidung einer Si-MBE-Deckschicht nachgewiesen. Unreproduzierbare Reinigungseffekte können z. B. durch Reoxidation mit sauerstoffhaltigen Anteilen im Prozessgas erklärt werden [134, 135]. Desorbierende Restgase von den heißen Kammerwänden können ebenfalls zur Reoxidation beitragen [135, 140]. Auch die Tatsache, dass mit höheren Partialdrücken von Wasserstoff bzw. Argon die Interface-Kontamination von C und O höher ist, gibt Hinweise über den Wirkungsmechanismus der Rekontamination nach der H₂-Plasmareinigung [146].

Mögliche Konkurrenzreaktionen zum Oxidätzen sind also z. B. die Oxidation durch passive Oxidation oder durch Reaktion des Reaktionsprodukts Silan mit einer Sauerstoffspezies (O-Radikale, Ozon, Sauerstoff).

Im Extremfall kann sogar eine Nettooxidation nachgewiesen werden. In einem Experiment wurde zunächst das natürliche Oxid des Substrats der Probe 02013/2 (#4/162) durch thermische Desorption entfernt. Anschliessend wurde ein Wasserstoff-Plasmaprozess von 3,5 min (was einem Oxidabtrag von ca. 1,7 nm entsprach) ohne zusätzliche H₂O-Kammerwandkühlung durchgeführt.

Durch Spektralellipsometermessung konnte unter Berücksichtigung einer Referenzprobe 02013/1 (#4/163), bei der ebenfalls mittels thermischer Desorption das natürliche Oxid entfernt worden war, ein Oxidzuwachs von 1 nm bei der plasmabehandelten Probe nachgewiesen werden. Das entspricht einer Oxidationsrate von ca. $0,3 \frac{nm}{min}$.

Mögliche Kontaminationsquellen während des Plasmaätzprozesses sind in der Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Einflüsse durch die Kammer konnten bei der Optimierung der H₂-Plasmaätzkammer minimiert werden. Dazu wurde eine effizientere Wasserkühlung installiert. Durch den Einbau einer Abschirmung („Viewportshutter“) vor dem Schauglas aus Quarzglas wurde eine weitere Sauerstoffquelle eliminiert. Die Isolierungen aus Al₂O₃ für die elektrischen Durchführungen wurden nicht getauscht, da sie sich im Schattenbereich des Plasmas befinden und eine Sauerstofferosion eher unwahrscheinlich ist.

Wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist erfolgt nach der H-Passivierung des Si-Substrats ein Transfer von der Plasmareinigungskammer (P5) durch die Transportkammern (K1 und TS) in eine der Epitaxiekammern (P3, P4).

Zunächst soll untersucht werden, ob durch den Transport eines H₂-plasmagereinigten Si-Substrats im UHV eine Rekontamination auf der Si-Oberfläche zu erwarten ist. Augenmerk soll dabei auf eine u. U. mögliche Reoxidation im UHV gelegt werden. Dazu wurde in einem Experiment das maxRCA-Oxid der Probe 04022/6 (#5/226, #3/743) durch thermische Desorption von 10 min bei 900 °C in der Epitaxiekammer vollständig entfernt. Anschliessend wurde das von Sauerstoff gereinigte Si-Substrat 30 min im UHV transportiert, was den zeitlichen Ex-

Kammer	Substrat	externe Quellen
<ul style="list-style-type: none"> • Kammerwand (V2A) • Anodenring (Mo) • Filament (W) • Wehneltzylinder (Ta) • Substrathalter (V2A) • Manipulator (V2A) • Schauglas (Quarzglas) • Isolierungskeramik für die elektrischen Durchführungen (Al_2O_3) 	<ul style="list-style-type: none"> • Reaktionsprodukt (H_2O) • Reaktionsprodukt (SiH_4) • dissoziierte Reaktionsprodukte (Sauerstoffradikale) • Substrat (Verunreinigungen) 	<ul style="list-style-type: none"> • Kontaminationen im Prozessgas (Ar) • Kontaminationen im Prozessgas (H_2) • Atmosphäre beim Prozess (desorbierende Gase der Kammerwand Restgase, Reaktionsprodukte) • Abgassystem (Rückdiffusion) • Vakuum (Restgase) • Atmosphäre nach Prozess (UHV, Luft, Restgase)

Tabelle 4.6: Auflistung möglicher Kontaminationsquellen während oder nach einem Plasmaprozess.

tremfall eines Transport von der Plasmakammer P5 in die Epitaxiekammer P4 - im Experiment allerdings in entgegengesetzter Transportrichtung - simulieren sollte.

Abbildung 4.25 zeigt das SIMS-Spektrum der Probe 04022/6 (#5/226, #3/743). Man erkennt, dass durch den Transport im UHV keine Reoxidation stattfindet. Da im realen Fall nach der H_2 -Plasmareinigung die Si-Oberfläche zusätzlich noch H-terminiert vorliegt, ist somit erst recht eine Reoxidation während des Transports im UHV ausgeschlossen. Eine Entfernung von Kohlenstoff oder Stickstoff in diesem Experiment wurde nicht angestrebt und ist nach den Ergebnissen von Kapitel 4.2 auch nicht zu erwarten.

Diese Tatsache erlaubt es, im Weiteren die tatsächlichen Reinigungseigenschaften der H_2 -Plasmareinigung ohne Verfälschung durch den UHV-Transport zu untersuchen.

Zur Isolierung möglicher Kontaminationsquellen (nach Tabelle 4.6) wurde nun zunächst in einem einfachen Experiment der Einfluss von Prozessgasverunreinigungen auf das Reinigungsverhalten bei einem Plasmaprozess untersucht. Ähnlich wie im „Transport“-Experiment zuvor wurde durch thermische Desorption von 10 min bei 900 °C eine oxidfreie Oberfläche präpariert. Anschließend wurde die Probe 26053/4 (#5/338, #3/881) einer standardmäßigen H_2 -Plasmareinigung von 15 min unterzogen. Das SIMS-Spektrum in Abbildung 4.26 a) zeigt keine Sauerstoffrekontamination. Die Vergleichsprobe 26053/3 (#5/337, #3/884) mit gleicher Vorbehandlung wurde stattdessen nur einem Argonplasma ausgesetzt. Das SIMS-Spektrum in Abbildung 4.26 b) lässt dagegen eine minimale Sauerstoffrekontamination erkennen.

Daraus folgt zunächst, dass im Falle einer absolut oxidfreien Si-Oberfläche vor dem Plasma-

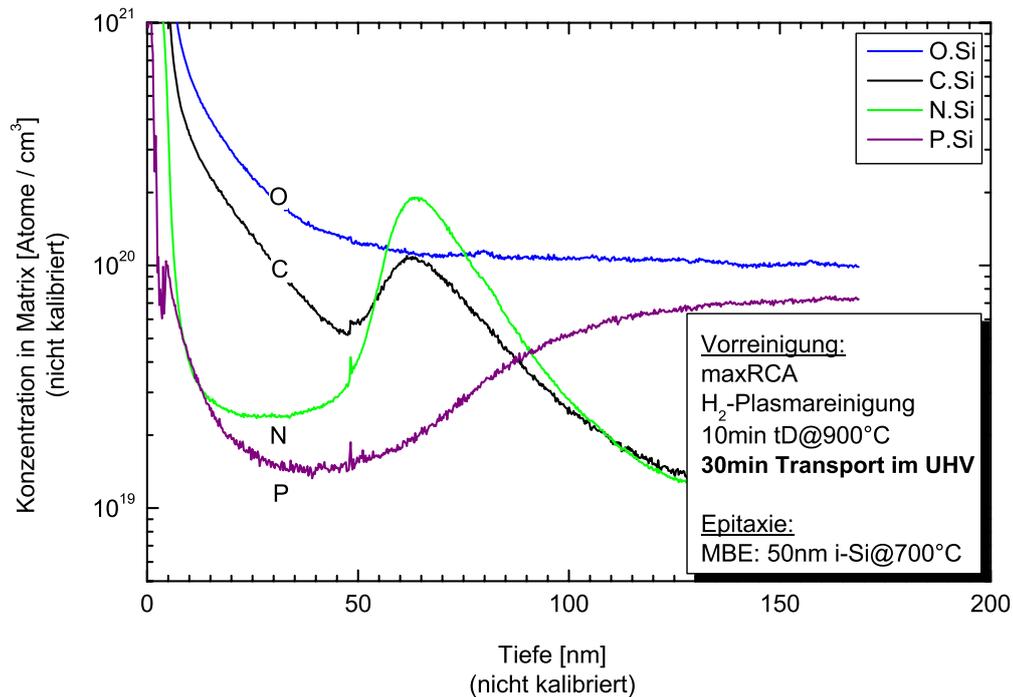


Abbildung 4.25: SIMS-Spektrum der Probe 04022/6 (#5/226, #3/743) zeigt keine Sauerstoff-rekontamination nach vollständiger Oxidentfernung mittels 10 min tD@900 °C und anschließendem 30-minütigen Transport im UHV. Als Prozessgase wurden H₂(6.0) und Ar(5.0) verwendet, daher auch der N-Peak.

prozess keine nachweisbare Reoxidation in der H₂-Plasmaumgebung aufgrund der H-Passivierungseigenschaft stattfindet. Wird das Ätzgas H₂ weggelassen, dann wird die Si-Oberfläche nicht H-passiviert und eine Reoxidation durch im Plasma angeregte Sauerstoffspezies kann leichter erfolgen. Damit sind als Hauptkontaminationsquelle die Prozessgase indentifiziert, insbesondere das verwendete Arbeitsgas Ar(5.0), das die geringere Gasreinheit und im Plasmaprozess den größeren Partialdruck aufweist.

In einem ähnlichen Experiment mit einer Remote-Wasserstoff-Plasmaquelle haben *Thomas et al.* [122] sogar eine Reoxidation einer H-terminierten sauerstofffreien Si-Oberfläche durch Plasmabehandlung nachgewiesen. Allerdings sei hier angemerkt, dass in deren Experiment neben den Prozessgasverunreinigungen von Sauerstoff noch ein zusätzlicher Beitrag durch Erosion der verwendeten Plasmaröhre aus Quarz gegeben war.

Zusammenfassung: Eine Reoxidation von H-terminierten bzw. nicht H-terminierten Si-Oberflächen durch Transport im UHV findet nicht statt. Sauerstoffhaltige Verunreinigungen in den Prozessgasen führen zu einer plasmaunterstützten Reoxidation der Si-Oberfläche. Wasserstoffpassivierung der Siliziumoberfläche kann diesen Effekt verhindern.

4.3.7 Desorption von Suboxiden nach der H₂-Plasmareinigung

Im vorherigen Abschnitt 4.3.6 wurde die Reoxidation von oxidfreien Si-Oberflächen behandelt. Im tatsächlichen Falle einer H₂-Plasmareinigung ist stattdessen das (1 - 2) nm dicke maxRCA-

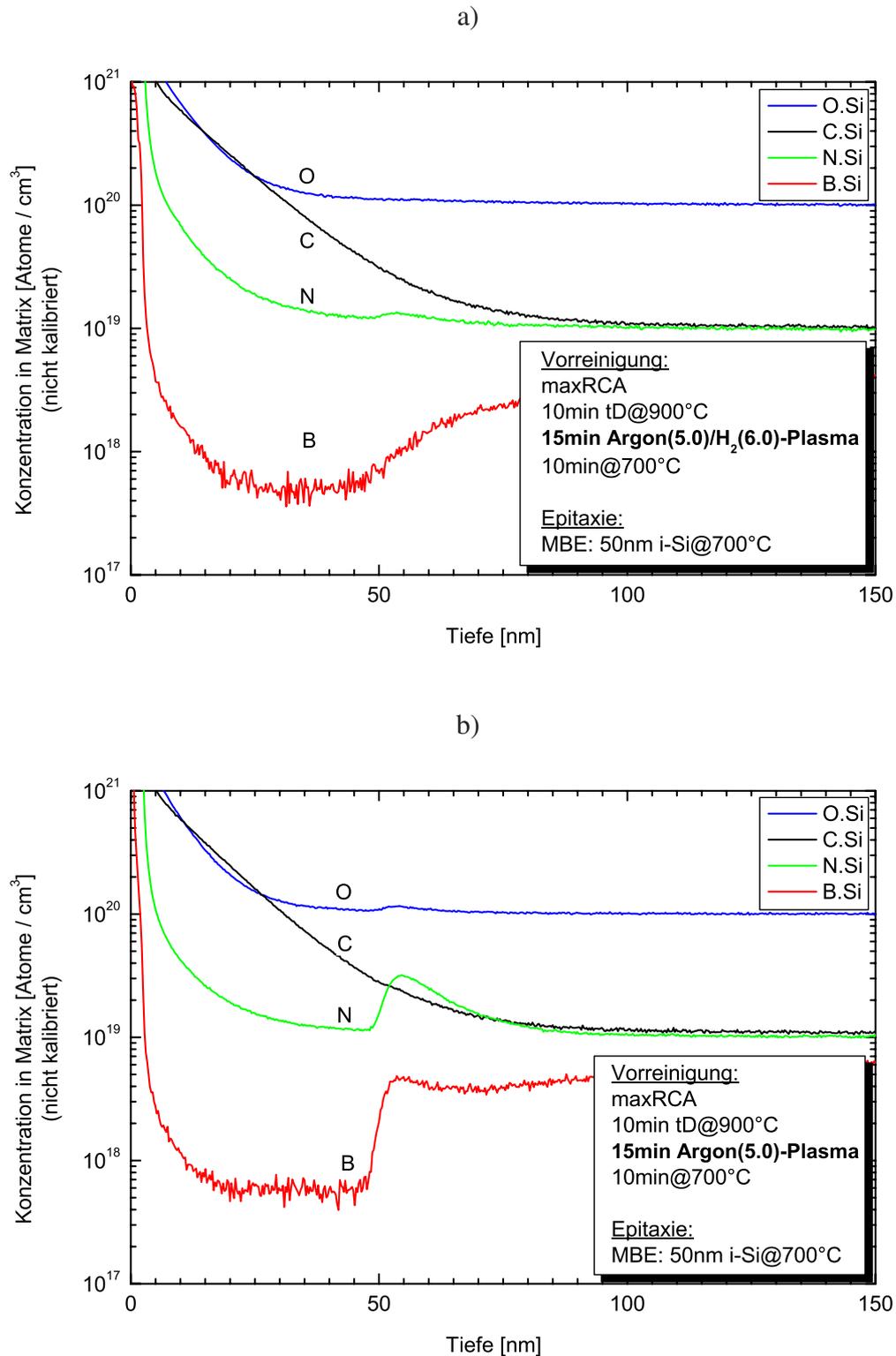


Abbildung 4.26: a) SIMS-Spektrum der Probe 26053/4 (#5/338, #3/881) zeigt keine Sauerstoff-rekontamination nach vollständiger Oxidentfernung mittels 10 min tD@900 °C und anschließender H₂-Plasmareinigung von 15 min (Standard).

b) SIMS-Spektrum der Probe 26053/3 (#5/337, #3/884) zeigt eine minimale Sauerstoff-rekontamination nach vollständiger Oxidentfernung mittels 10 min tD@900 °C und anschließendem 15-minütigen Argonplasma.

Oxid Ausgangsprodukt vor der Reinigung (siehe auch Abbildung 2.1). Nach den Ausführungen in Abschnitt 4.3.5 ist beim Ätzprozess ausgehend von einem anfänglichen Oxid das Gleichgewicht zwischen Sauerstoffabtrag durch Ätzen und Readsorption bzw. Reoxidation durch oxidierende Spezies im Prozessgas entscheidend. Der Oberflächeneffekt und somit die Gleichgewichtssauerstoffbedeckung durch Readsorption/Reoxidation von Prozessgasverunreinigungen kann nur durch die Verwendung von Gasen höherer Reinheit minimiert werden.

Entscheidender ist allerdings die Tatsache, dass mit dem Zeitpunkt des Ausschaltens des Plasmas einerseits der Ätzeffekt aufgrund der Kurzlebigkeit der H-Radikale aussetzt und andererseits reaktive Sauerstoffspezies, die in Form von Feuchte und Ozon (als Reaktionsprodukte des Oxidätzens bzw. als Dissoziationsprodukte von Restgasen) vorliegen, länger stabil sind.

Daraus folgt, dass abhängig von der Gasreinheit immer eine endliche Gleichgewichtsbedeckung von Sauerstoff durch Reoxidation zu erwarten ist. Natürlich kann dies nur im Rahmen der Nachweisgrenze z. B. von SIMS für Sauerstoff und in Abhängigkeit weiterer Prozessschritte untersucht werden.

Damit stellt sich die Frage, wie die Sub-ML-Bedeckung (hier auch Suboxid genannt) auf dem Si-Substrat nach einem H₂-Plasmareinigungsprozess vor der Epitaxie bis unter die Nachweisgrenze von SIMS entfernt werden kann. Ein Ansatz leitet sich natürlich aus der thermischen Desorption, wie sie bei der HT-Reinigung von nasschemischen Oxiden durchgeführt wird, her. Der Nachweis vollständiger Entfernung von Sub-ML-Sauerstoffbedeckungen durch thermische Desorption bei 720 °C wurde bereits von *Thomas et al.* [122] gezeigt. Untersuchungen von *Ohguro et al* [387] zeigen, dass die Sauerstoffkonzentration am Epischicht/Substrat-Interface von der Thermodesorptionstemperatur abhängt.

Während die H₂-Plasmareinigung bei Temperaturen (ohne zusätzliche Heizung des Substrats rein durch plasmabedingtes Aufheizen) bei ca. (160 - 180) °C erfolgt, muss nun das entsprechende Prozessfenster für die vollständige Sauerstoffdesorption gefunden werden. Damit wird sich auch die maximale Temperatur der gesamten LT-Reinigung erhöhen.

Zur Bestimmung der O-Flächendichte der O-Oberflächenbedeckung (in Form von Oxid bzw. Suboxid) wird wie in Abbildung 4.27 angedeutet die Fläche des Sauerstoff-Interface-Peaks im SIMS-Spektrum der O-Volumenkonzentration bezogen auf die Auflösungsgrenze des Elements Sauerstoff bei SIMS (willkürlich auf $1 \cdot 10^{20}$ [a.u.] gesetzt) berechnet. Aufgrund des Rauschens des SIMS-Signals bei der Auflösungsgrenze wird für die Integration eine endliche Vertrauensgrenze bei der Auswertung angegeben, wie auch Mehrfachmessungen bestätigt haben.

Dazu wurden nach einer 15-minütigen H₂-Plasmareinigung die Si-Substrate 10 min bei einer bestimmten Desorptionstemperatur getempert und anschließend mit 50 nm i-Si mittels MBE bei der gleichen Temperatur überwachsen.

Es sei hier noch angemerkt, dass bei Unterschreitung der MBE-Wachstumstemperatur unter $T_S \leq 325$ °C amorphe Schichten gewachsen wurden, die optisch von einkristallinen Schichten auf einem Siliziumsubstrat durch deren gräulichen Stich im Kontrast zum typisch silberglänzenden MBE-Rand zu unterscheiden sind. Nach *Eaglesham et al.* [173, 275, 277] bricht das epitaktische Wachstum für derart niedrige Wachstumstemperaturen zusammen. Die Wasserstoffterminierung hat dabei die Eigenschaft eines sog. „surfactants“, wodurch die Oberflächenbeweglichkeit von Siliziumatomen- bzw. -clustern herabgesetzt wird [274]. Die abgeschiedenen amorphen Schichten wurden deshalb nachträglich bei 700 °C für 10 min rekristallisiert.

Die Wachstumstemperatur wurde gleich der Desorptionstemperatur gewählt, um keine zusätzlichen Aufheiz- bzw. Abkühlsschritte vor der Epitaxie zu haben und somit den Kontaminationszustand nach thermischer Desorption so gut als möglich zu konservieren und somit zu charak-

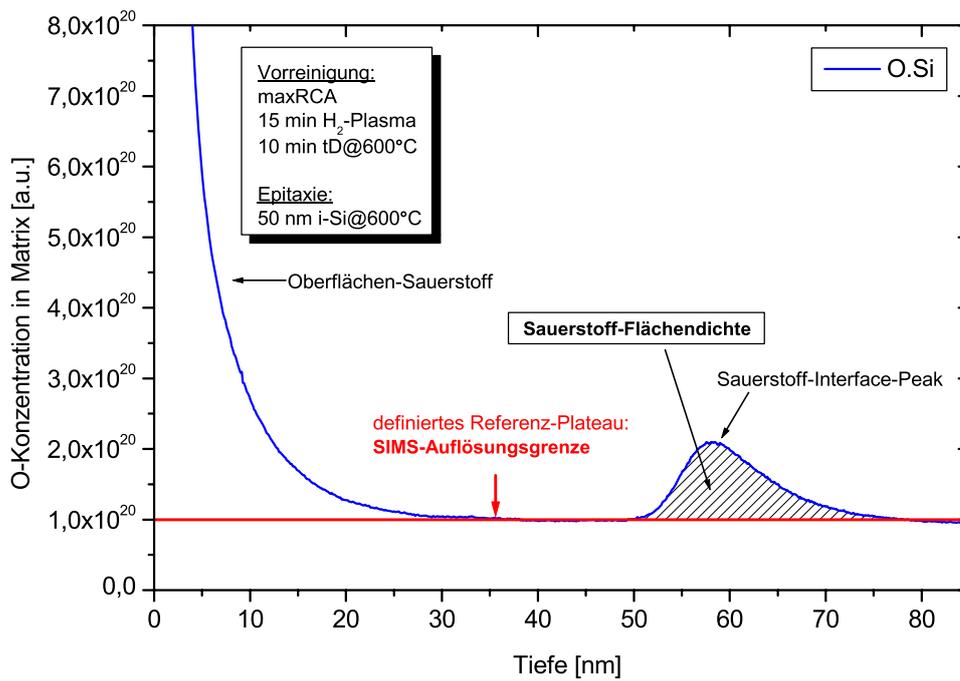


Abbildung 4.27: Graphische Illustration zur Berechnung von O-Flächendichten bezogen auf die Auflösungsgrenze des Elements Sauerstoff bei SIMS, wobei das entsprechende stabile Plateau im Spektrum willkürlich auf die Volumenkonzentration von $1 \cdot 10^{20}$ [a.u.] verschoben wurde, da keine separate Eichung der Sauerstoffkonzentration vorgenommen wurde. Die SIMS-Spektren wurden mit Cs⁺ der Energie 6,0 keV, einer Sputterfläche von $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ (analytierte Fläche: 64 %) und einem Einfallswinkel von 30° zur Normalen gemessen.

terisieren. Die Abbildung 4.28 zeigt, dass es beim Abkühlen nach Verlust der H-Terminierung zu einer Rekontamination mit Sauerstoff und Kohlenstoff kommt.

Zur Evaluierung des Prozessfensters für die notwendige Desorptionstemperatur wurde die Temperatur zwischen Raumtemperatur und 800 °C variiert. Abbildung 4.29 zeigt die gemessenen Sauerstoff-Flächendichten in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur nach H₂-Plasmareinigung bei Variation der Gasreinheit der verwendeten Gase.

Mit abnehmender Desorptionstemperatur, die der Wachstumstemperatur bei MBE entspricht, nimmt die Sauerstoff-Flächendichte bis 400 °C zu. Anschließend fällt die O-Flächendichte bis auf einen (nicht kalibrierten) Wert von ca. $1,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bei einer Temperatur von 325 °C. Bei einer weiteren Erniedrigung der Desorptionstemperatur steigt die Sauerstoffbedeckung an der Grenzfläche wieder an.

Während bei Verwendung von Ar(6.0) Arbeitsgas bei der Plasmareinigung bereits ab ca. 700 °C Grenzflächen ohne Sauerstoff im Rahmen der Nachweisgrenze gewachsen werden können, verbleibt bei Prozessen mit Ar(5.0) aufgrund der erwarteten stärkeren Reoxidation durch den Plasmaprozess bei ca. 730 °C immer noch eine nachweisbare Sauerstoffkontamination.

Trägt man wie in Abbildung 4.30 dargestellt die Sauerstoff-Flächendichte in einer Arrhenius-Darstellung auf, dann lassen sich im Wesentlichen zwei Temperaturbereiche A und B unterscheiden. Die O-Flächendichte für die Temperatur 325 °C wird für den Temperaturbereich $T < 650 \text{ °C}$ minimal. Dieses Phänomen ist angesichts der H-Terminierung der Si-Oberfläche zu verstehen und eine Zunahme der O-Kontamination durch Chemisorption (Reoxidation) bzw. Physisorption (Adsorption) von Sauerstoff ist nicht gegeben bzw. minimal. Für Temperaturen

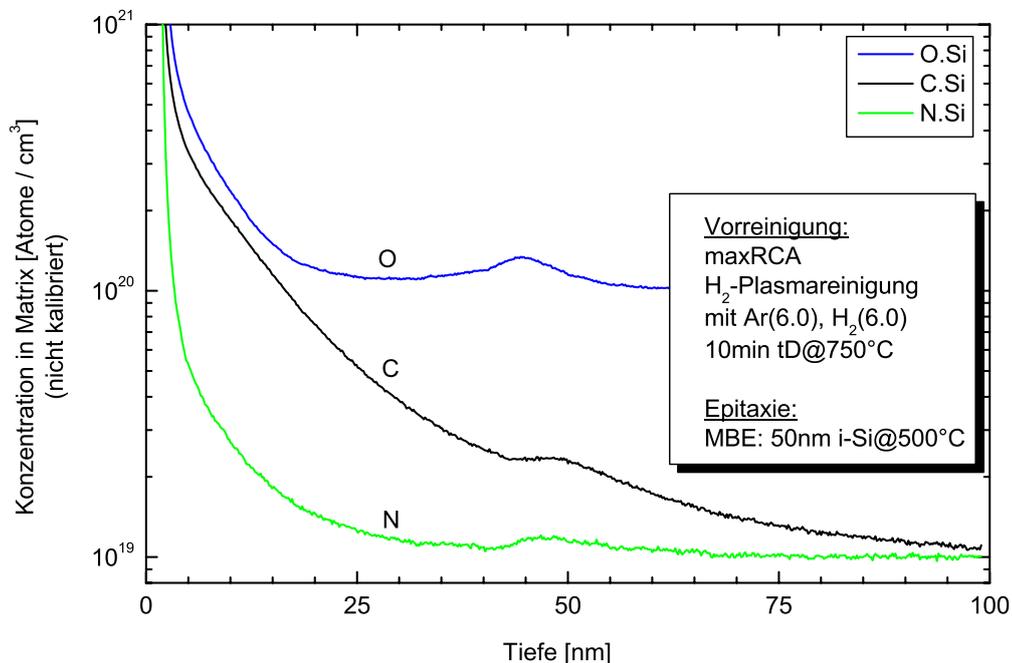


Abbildung 4.28: SIMS-Spektrum der Probe 18083/1 (#4/216) zeigt Rekontamination im UHV nach vollständiger Oxidentfernung mittels 15 min H₂-Plasmareinigung und anschließender thermischer Desorption von 10 min bei 750 °C. Durch den Abkühlvorgang auf 500 °C MBE-Abscheidetemperatur kommt es zur Rekontamination mit Sauerstoff und Kohlenstoff.

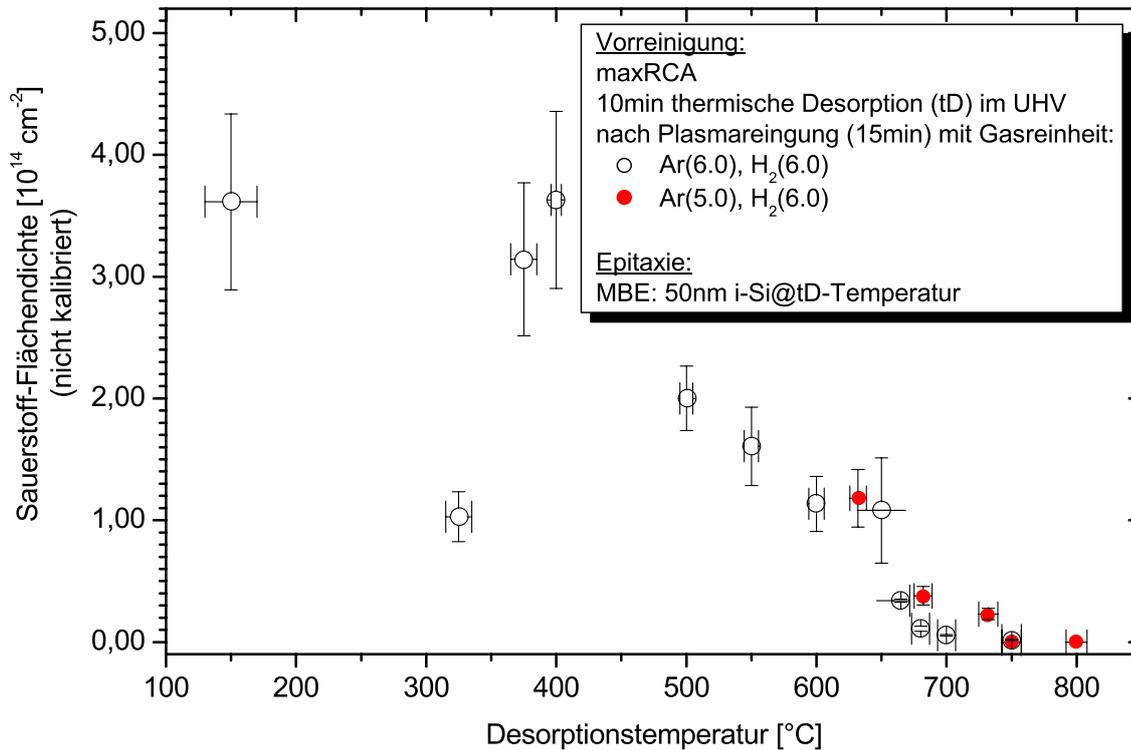


Abbildung 4.29: Abhängigkeit der O-Flächendichte von der Desorptionstemperatur nach H₂-Plasmareinigung bei Variation der Gasreinheit der verwendeten Gase. Die Flächendichten wurden mit SIMS bestimmt und sind nicht kalibriert.

zwischen 325 °C und 650 °C wird mehr Sauerstoff an der Grenzflächen nachgewiesen. *Ibach et al.* [77] haben die dissoziative Chemisorption von H₂O auf Si untersucht, wobei adsorbierte Wassermoleküle auf der Si-Oberfläche erst zu „Si – OH“- und „Si – H“-Komplexen reagieren, wobei „Si – OH“-Komplexe bei Temperaturen von mehr als 250 °C weiter zu „Si – O – Si“ reagieren können. Aufgrund der erst mit steigender Temperatur abnehmenden H-Terminierung (siehe Abschnitt „H-Oberflächenterminierungen“ auf Seite 12 ff.) setzt die „Oxidation“ erst bei Temperaturen größer als 325 °C ein. Ein ähnliches Rekontaminationsverhalten durch Verlust der H-Terminierung und Oxidation durch Feuchte und Sauerstoffadsorbaten wurde ebenfalls von *Morita und Ohmi* [105] mit XPS nachgewiesen. Das Minimum der XPS-Sauerstoffintensität lag ca. bei 350 °C. Ähnlich wie in Abbildung 4.30 für Temperaturen unter 325 °C wird dort ebenfalls eine Zunahme der Sauerstoffkonzentration mit abnehmender Desorptionstemperatur berichtet. Damit ist im Temperaturbereich B die Adsorption von Sauerstoff der dominierende Effekt.

Betrachtet man nun die Sauerstoff-Flächendichte für höhere Temperaturen und fokussiert auf den Temperaturbereich A mit $T > 650$ °C, wie in der Abbildung 4.31 dargestellt, dann erkennt man ein Arrhenius-Verhalten. Der Temperaturbereich 650 °C $> T > 400$ °C kann empirisch mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = (0,28 \pm 0,07)$ eV charakterisiert werden und ist wie vorher beschrieben mit Adsorption von Sauerstoff in Verbindung zu bringen. Eine weitere kinetische bzw. thermodynamische Deutung der O-Adsorption bzw. „Oxidation“ wird hier nicht vorgenommen.

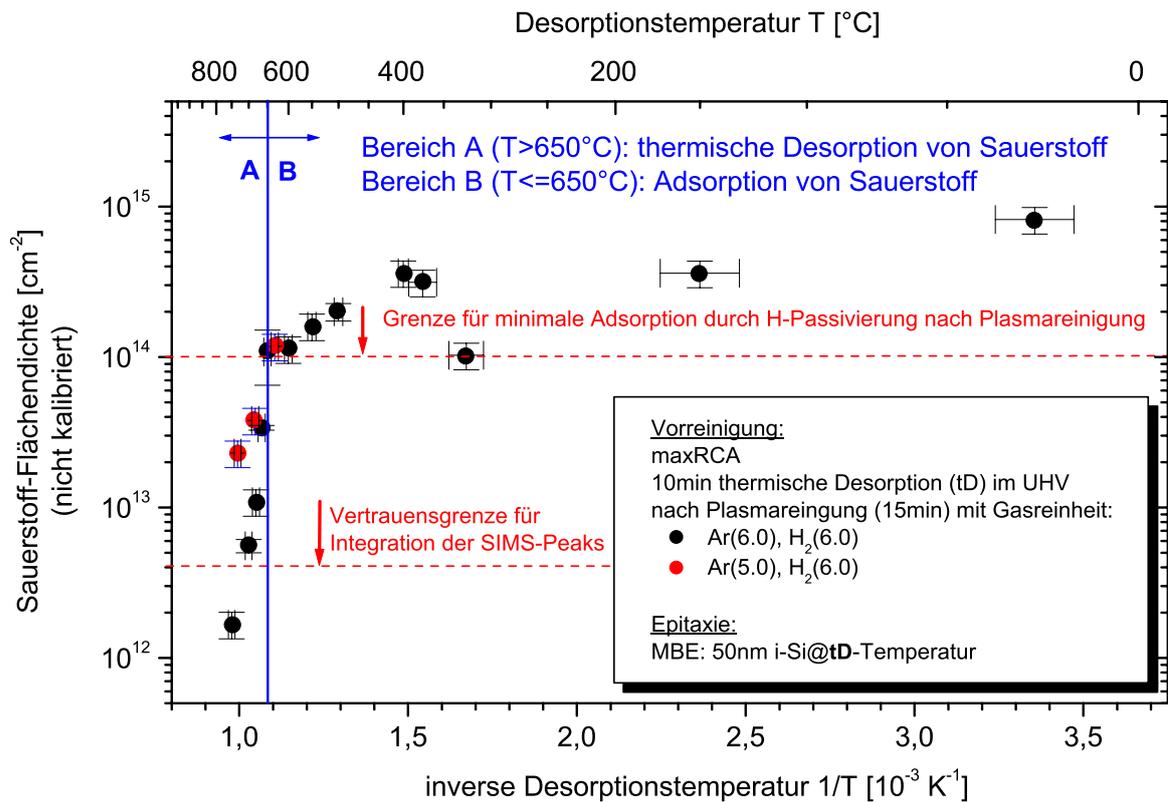


Abbildung 4.30: Thermische Desorption und Adsorption von Sauerstoff nach H_2 -Plasmareinigung: Durch thermische Temperaturbehandlung für 10 min kann nach der H_2 -Plasmareinigung Sauerstoff desorbiert bzw. adsorbiert werden.

Die Aktivierungsenergie für thermische Desorption nach H_2 -Plasmareinigung wurde aus den Datenpunkten (unterhalb der Grenze für minimale O-Adsorption) zu $E_A = (3,94 \pm 0,24)$ eV bestimmt. Die bestimmte Aktivierungsenergie stimmt sehr gut mit der Aktivierungsenergie bei der thermischen Desorption von Oxiden überein (siehe Kapitel 4.2). Damit lässt sich der Temperaturbereich A mit $T > 650$ °C durch den Effekt einer thermischen Desorption von Sub-ML-Oxid verstehen. Engel [156] hat ebenfalls das Desorptionsverhalten von Sub-ML-Sauerstoffbedeckungen (hergestellt durch Sauerstoffadsorption) untersucht. Der SiO-Partialdruck bei der thermischen Desorption wurde in TPD-Messungen mit einem Massenspektrometer gemessen. Für die SiO-Desorption wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A \approx 3,91$ eV bestimmt.

Für Substrate, die mit Argon(5.0) prozessiert wurden, kann eine Aktivierungsenergie von $E_A = (1,29 \pm 0,25)$ eV berechnet werden. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied könnte das Maß an Kohlenstoffverunreinigungen sein, wie die in Abbildung 4.32 dargestellten SIMS-Spektren von gereinigten Proben mit Argon(6.0) und Argon(5.0) zeigen. Trotz höherer Desorptionstemperatur von 732 °C der Probe 30063/1 (#5/342, #4/201) ist die Sauerstoffkonzentration sehr viel höher als bei der Probe 15093/7 (#5/361, #4/226), die bei 700 °C thermisch desorbiert wurde. Auffällig ist, dass die letztere Probe frei von Kohlenstoffverunreinigungen ist.

Thomas *et al.* [122] haben festgestellt, dass die thermische Desorption von Oxid bzw. Sauerstoff bei Präsenz von Kohlenstoff durch das Tempern bei Temperaturen ab ca. 720 °C aufgrund

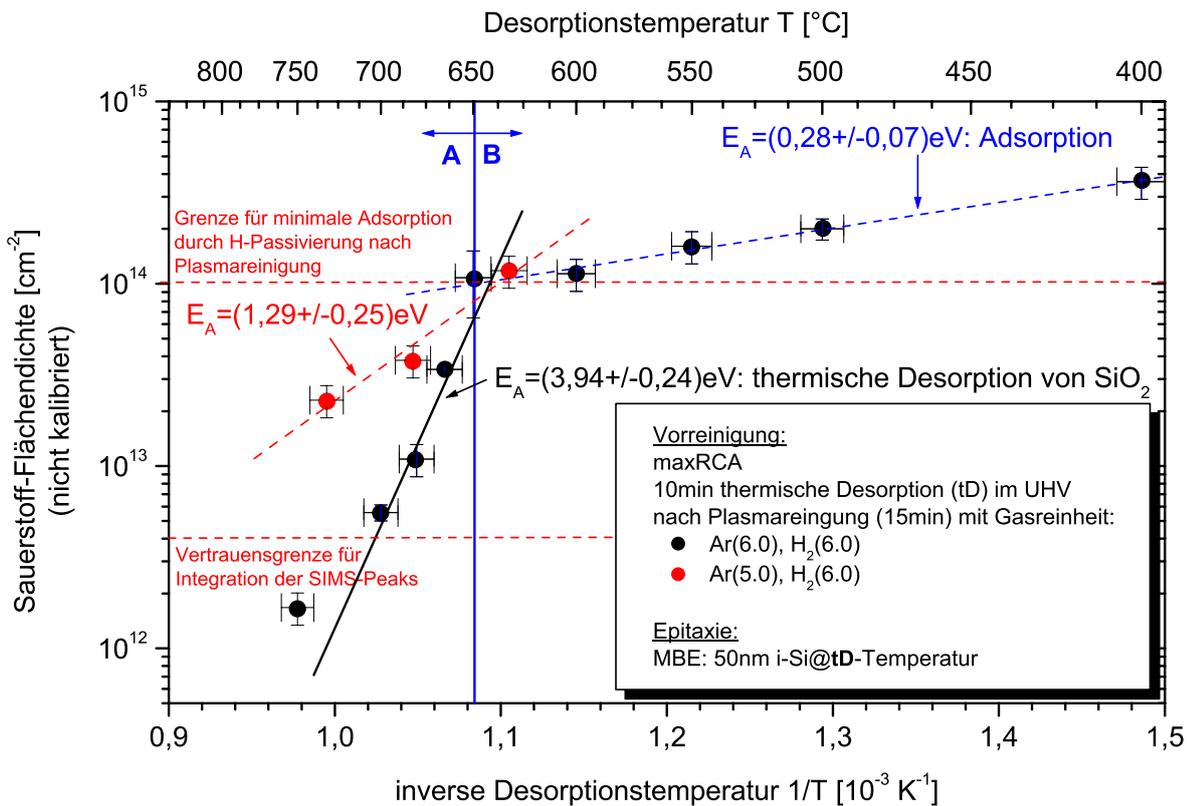


Abbildung 4.31: Die Aktivierungsenergie für thermische Desorption nach H_2 -Plasmareinigung wurde aus den Datenpunkten (unterhalb der Grenze für minimale O-Adsorption) zu $E_A = (3,94 \pm 0,24) \text{ eV}$ bestimmt. Der Temperaturbereich $650 \text{ °C} > T > 400 \text{ °C}$ kann empirisch mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = (0,28 \pm 0,07) \text{ eV}$ charakterisiert werden. Für Substrate, die mit Argon(5.0) prozessiert wurden, kann eine Aktivierungsenergie von $E_A = (1,29 \pm 0,25) \text{ eV}$ berechnet werden. Bemerkungen zur Deutung der Aktivierungsenergien finden sich im Text.

einer Komplexbildung von C und O verhindert wird.

Während physisorbierte Kohlenstoffanlagerungen auf chemischem Oxid nach *Iyer et al.* [388] bei ca. 275 °C die größte Desorptionsrate aufweisen, reichen nach *Grunthaler et al.* [368, 369] bereits 10 min bei 150 °C zur Desorption von Kohlenstoffadsorbaten und adsorbierten Sauerstoffspezies auf einer H-terminierten Si-Oberfläche nach einem HF-Dip aus, um mit AES keine Kohlenstoffkontamination bei einer Nachweisgrenze von ca. 0,01 Monolagen nachzuweisen. SIMS-Analysen zeigen jedoch bei den letztgenannten Arbeiten von *Grunthaler et al.* nachweisbar Kohlenstoff und Sauerstoff am Interface unabhängig von den dort untersuchten verschiedenen Reinigungsverfahren (10 min thermische Desorption bei 880 °C, Si-unterstützte thermische Desorption bei 810 °C bzw. einem Ethanol/HF-basierten Spin-Clean). Ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Sauerstoff- und der Kohlenstoff-Flächendichte wird auch von *Sanganeria et al.* [193, 389] an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche bei RT-UHV-CVD mit Disilan berichtet.

Aufgrund der erhöhten Kohlenstoffkonzentration, die aus Verunreinigungen im Prozessgas Ar(5.0) stammen, wird das Desorptionsverhalten mit einer unterschiedlichen Aktivierungsenergie charakterisiert. Es ist wichtig an dieser Stelle zu erwähnen, dass dieser „Aktivierungsenergie“

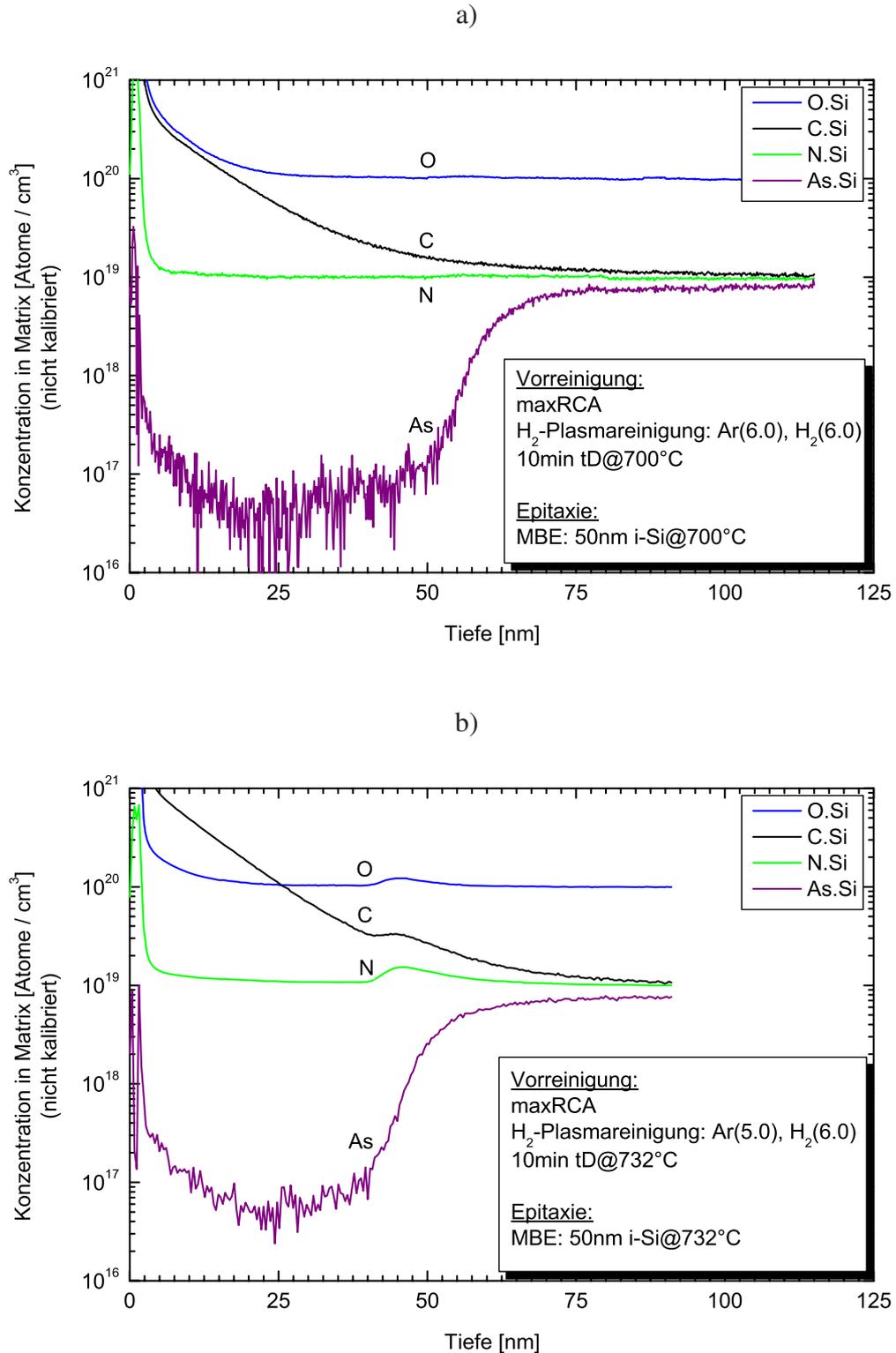


Abbildung 4.32: a) SIMS-Spektrum der Probe 15093/7 (#5/361, #4/226) zeigt weder eine Sauerstoff- noch eine Kohlenstoffkontamination nach H₂-Plasmareinigung von 15 min mit den Prozessgasen Ar(6.0) und H₂(6.0).

b) SIMS-Spektrum der Probe 30063/1 (#5/342, #4/201) zeigt sowohl eine Sauerstoff- als auch eine Kohlenstoffkontamination nach H₂-Plasmareinigung von 15 min mit den Prozessgasen Ar(5.0) und H₂(6.0).

gie“ keine tiefere physikalische Bedeutung zugemessen wird, sondern lediglich als Trend aus den drei Datenpunkten angegeben wurde.

Die thermische Desorption von Suboxiden kann prinzipiell durch zwei Reaktionspfade erfolgen.

- reine thermische Desorption mit Reaktion von Oberflächensiliziumatomen des Siliziumsubstrats
- unterstützte thermische Desorption mit Reaktion von Si-Molekularstrahl-Atomen

Zur Klärung der Frage wurde in einem Experiment eine Desorptions- bzw. Abscheidetemperatur von 665 °C gewählt, bei der wie in Abbildung 4.33 a) und b) ersichtlich ist eine messbare O-Konzentration zurückbleibt. Die Probe 08103/2 (#4/234) wurde 10 min bei 665 °C thermisch desorbiert, während die Probe 08103/4 (#4/235) ohne thermische Desorption direkt nach dem Hochheizen auf 665 °C mit Silizium mittels MBE überwachsen wurde. Es zeigt sich, dass die Sauerstoffkonzentration unabhängig von dem 10-minütigen Thermodesorptionsschritt ist.

Das heißt in diesem Falle, dass für die Suboxide mit Sub-ML-Bedeckung nicht die Diffusion von Silizium des Substrats ins „Oxid“ dominant ist. Die entscheidende Rolle spielen freie und reaktive Siliziumatome des Si-Molekularstrahls beim Abscheiden auf dem Suboxid, die von „oben“ bzw. lateral in das Suboxid „diffundieren“, um die „Si – O“-Bindungen zu spalten und als SiO abzureagieren. Dieser sog. Selbstreinigungsprozess wurde bereits von *Kugimiya et al.* [190] bei Si-MBE untersucht. Allerdings gelang hierbei keine vollständige Sauerstoffreduktion. *Tabe et al.* [188] hat eine makroskopische Ätzrate für das Ätzen von thermischem Oxid mithilfe eines Si-Molekularstrahls angegeben.

Die minimale Kohlenstoffkontamination der Probe 08103/2 (#4/234) ist auf die 10-minütige thermische Desorption bei 665 °C zurückzuführen.

Zusammenfassung: Reaktive Sauerstoffspezies, die im Plasma angeregt werden, sorgen nach Beendigung des H₂-Plasmas für eine teilweise Reoxidation der H-terminierten Si-Oberfläche. Das entstandene Suboxid bei Verwendung von Prozessgasen genügend hoher Reinheit 6.0 kann anschließend thermisch desorbiert werden. Für MBE-Abscheidung von Silizium genügt bereits der angebotene Si-Molekularstrahl zur Reduktion des Suboxids. MBE-Abscheidungen bei Temperaturen über 700 °C garantieren in Kombination mit H₂-Plasmareinigung (bei Gasreinheit von mindestens 6.0) als Vorreinigung des maxRCA-gereinigten Si-Substrats eine sauerstoff- und kohlenstofffreie Epischicht/Substrat-Grenzfläche.

4.3.8 Entfernung von Bor- und Stickstoff-Oberflächenkontaminationen mit H₂-Plasmareinigung

Bor-Interface-Peak: Hier sei der Vollständigkeit halber noch erwähnt, dass mithilfe der H₂-Plasmareinigung wie exemplarisch im Vergleich der beiden SIMS-Spektren in Abbildung 4.26 a) und b) deutlich wird, die Ausbildung eines Bor-Interface-Peaks verhindert werden kann. Der Bor-Interface-Peak ist also nur typisch für eine reine thermische Desorption von maxRCA-Oxid, wie sie im Kapitel 4.2.3 ausführlich behandelt wurde. Dies wird durch Ergebnisse anderer Gruppen bestätigt [120, 370, 371].

Stickstoff-Interface-Peak: Während bei thermischer Desorption von nasschemischem RCA-Oxid ebenfalls immer ein sog. Stickstoff-Interface-Peak zurückbleibt kann dieser durch H₂-Plasmareinigung beeinflusst werden. Grund dafür ist die bereits in Abschnitt 4.2.4 genannte Tatsache, dass das durch die RCA-Prozessierung mit NH₄OH erzeugte RCA-Oxid zunächst makroskopisch bis ins Silizium abgeätzt wird. Stickstoff kommt anschließend nur noch durch reaktive Stickstoffspezies nach dem Plasmaprozess auf die Si-Oberfläche, wie dies am N-Peak im SIMS-Spektrum der Probe 30063/1 (#5/342, #4/201) in Abbildung 4.34 a) deutlich wird. Die Plasmareinigung erfolgte bei dieser Probe noch mit dem Arbeitsgas Argon (5.0). Mit der Prozessierungsnummer #5/360 für die Wasserstoff-Plasmareinigung wurde auf Argon (6.0) umgestellt, weshalb nach Tabelle B.4 im Anhang die N₂-Verunreinigung im Argongas um 90 % auf < 0,5 ppm reduziert wurde. Daher konnte bei der Probe 15093/7 (#5/361, #4/226) im SIMS-Spektrum der Abbildung 4.32 a) keine Stickstoffverunreinigung am Interface festgestellt werden.

Der verbleibende Reststickstoff nach einer thermischen Desorption hängt wahrscheinlich ebenfalls von der Desorptionstemperatur ab. Es wird angenommen, dass Stickstoff aus möglichen Sub-Stickstoffoxiden mit „Si – O – N“⁺-Bindungen durch die Disproportionsreaktion von Si mit O zu flüchtigem SiO ebenfalls freigesetzt wird.

Zusammenfassung: Bor- und Stickstoffverunreinigungen lassen sich durch H₂-Plasmareinigung entfernen. Die Bor- und Stickstoff-Interface-Peaks werden durch das Hineinätzen ins Silizium abgetragen. Eine Rekontamination mit Stickstoff im Plasma kann durch die Verwendung von Gasreinheiten von 6.0 und höher ausgeschlossen werden.

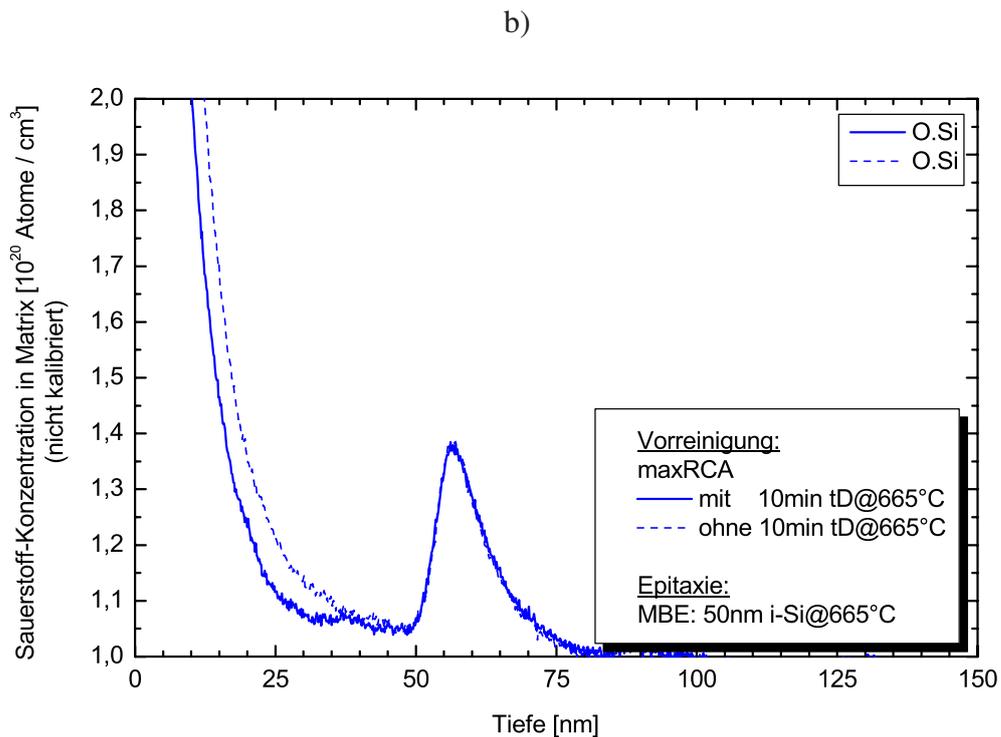
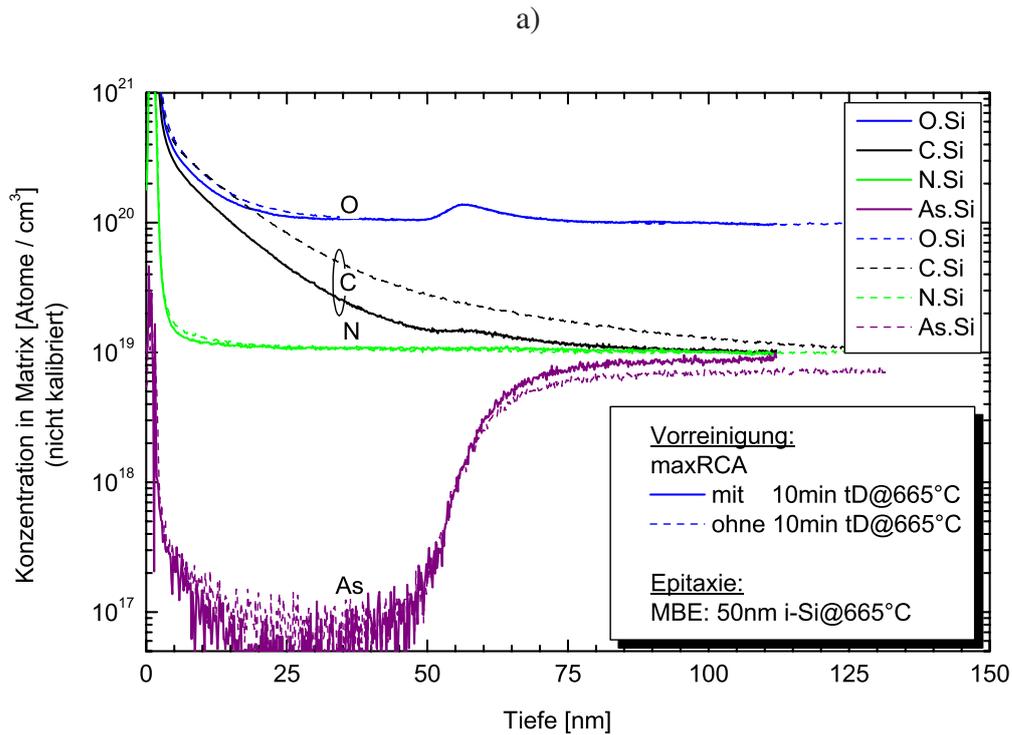


Abbildung 4.33: SIMS-Spektren der Proben 08103/2 (#4/234) und 08103/4 (#4/235) mit und ohne thermische Desorption von 10 min@665 °C nach H₂-Plasmareinigung von maxRCA-Oxiden: a) Der Vergleich der SIMS-Spektren der Proben zeigt eine minimale Kohlenstoffakkumulation durch den 10-minütigen thermischen Desorptionsschritt vor der Molekularstrahlepitaxie. b) Die Sauerstoffkonzentration nach H₂-Plasmareinigung ist unabhängig davon, ob vor der MBE-Abscheidung (bei 665 °C) eine rein thermische Desorption bei der gleichen Temperatur durchgeführt wird.

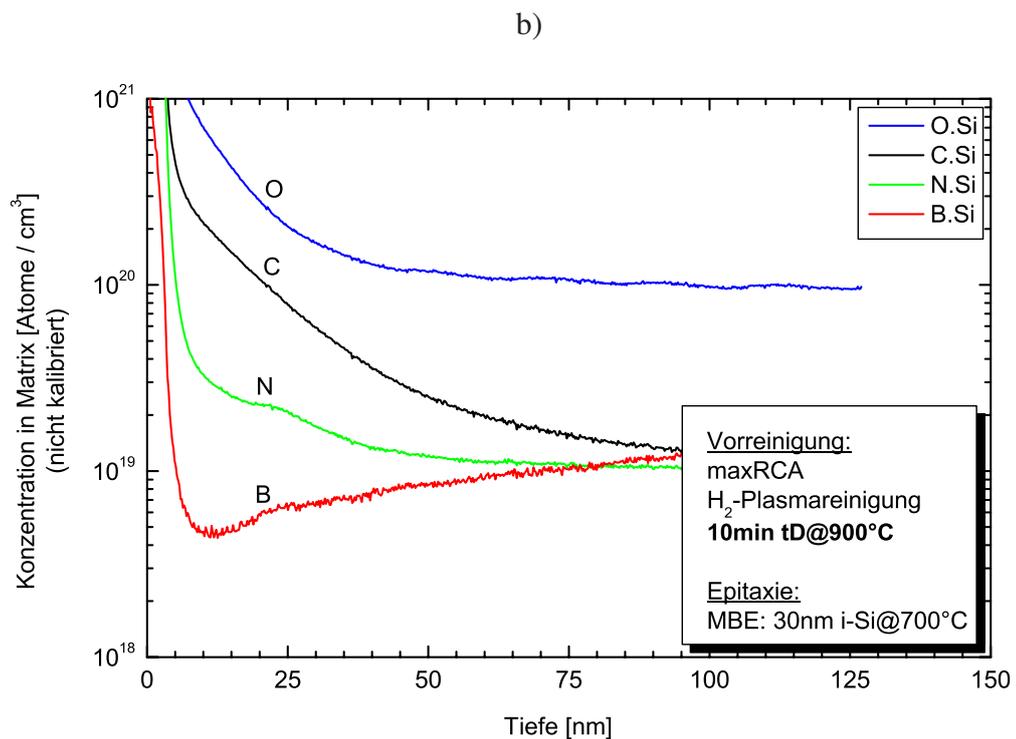
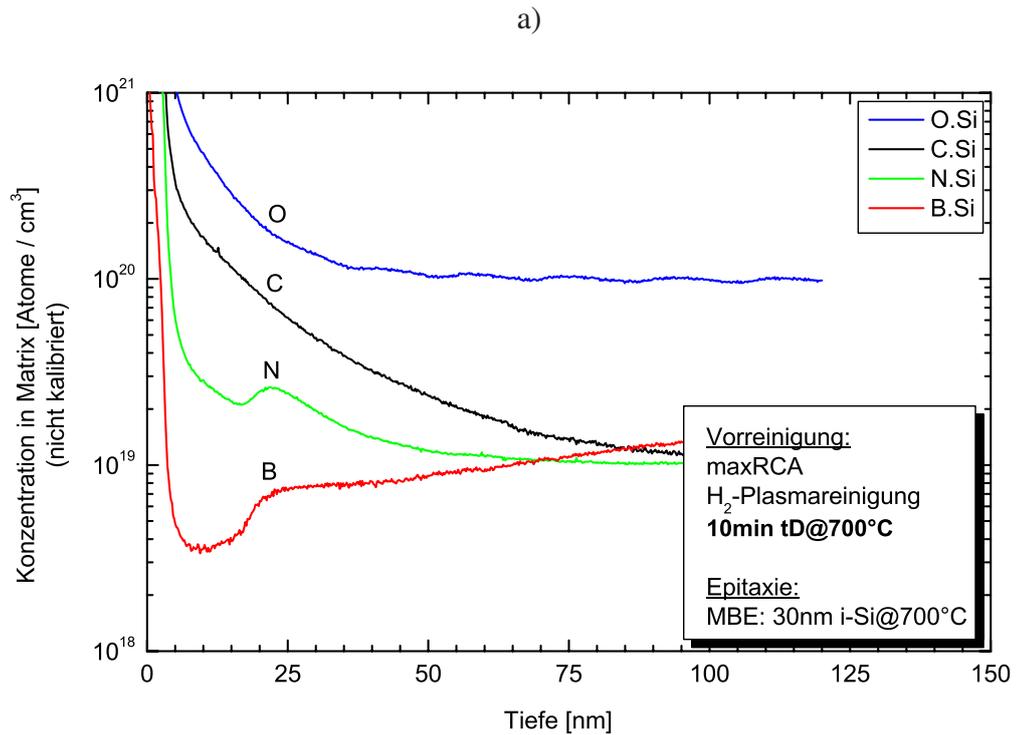


Abbildung 4.34: a) SIMS-Spektrum der Probe 04022/7 (#5/228, #4/80) zeigt Stickstoffkontamination nach H₂-Plasmareinigung und anschließender thermischer Desorption von 10 min@700 °C.

b) SIMS-Spektrum der Probe 24012/7 (#5/229, #4/81) zeigt eine im Vergleich zu a) sehr viel geringere Stickstoffkontamination nach H₂-Plasmareinigung und anschließender thermischer Desorption von 10 min@900 °C.

4.4 Thermische Desorption in reaktiven Gasen (LT-Reinigung)

Angeregt durch die Si-Molekularstrahl-unterstützte thermische Desorption von Suboxiden bei der H₂-Plasmareinigung soll nun untersucht werden, ob sich auch mit einem geringen Partialdruck Silan oder German Suboxide bzw. RCA-Oxide reduzieren lassen, um als LT-Reinigung vor der CVD zu dienen.

4.4.1 Silan-unterstützte thermische Desorption

Abbildung 4.35 zeigt die Sauerstoffkonzentrationen an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche für Suboxide nach einer H₂-Plasmareinigung, die abhängig von der Desorptions- bzw. Abscheidetemperatur bei MBE im UHV nur teilweise reduziert wurden. Man erkennt klar die zunehmende O-Konzentration mit abnehmender Temperatur (siehe auch Abbildung 4.31). Bei der niedrigsten Temperatur von 632 °C wurde nun alternativ anstatt 10 min thermischer Desorption im UHV eine thermische Desorption in Silanatmosphäre mit einem Partialdruck von $p(\text{SiH}_4) = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt. Die im Vergleich geringere Sauerstoffkonzentration macht den Effekt der Silan-unterstützten thermischen Desorption deutlich. Mit dem geringen Partialdruck Silan lässt sich die Sauerstoff-Flächendichte bei 632 °C im Vergleich zur thermischen Desorption im UHV um den Faktor 2 verringern. Insbesondere kann dies bei UHV-CVD ausgenutzt werden, um Suboxide nach einer H₂-Plasmareinigung zu desorbieren.

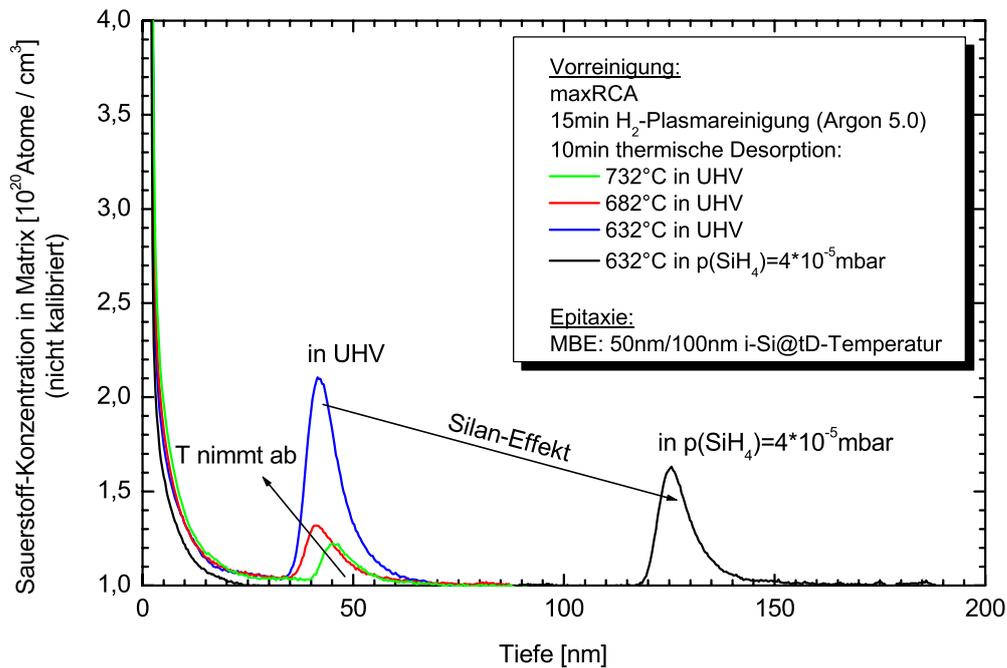


Abbildung 4.35: Silan-unterstützte thermische Desorption von Suboxiden.

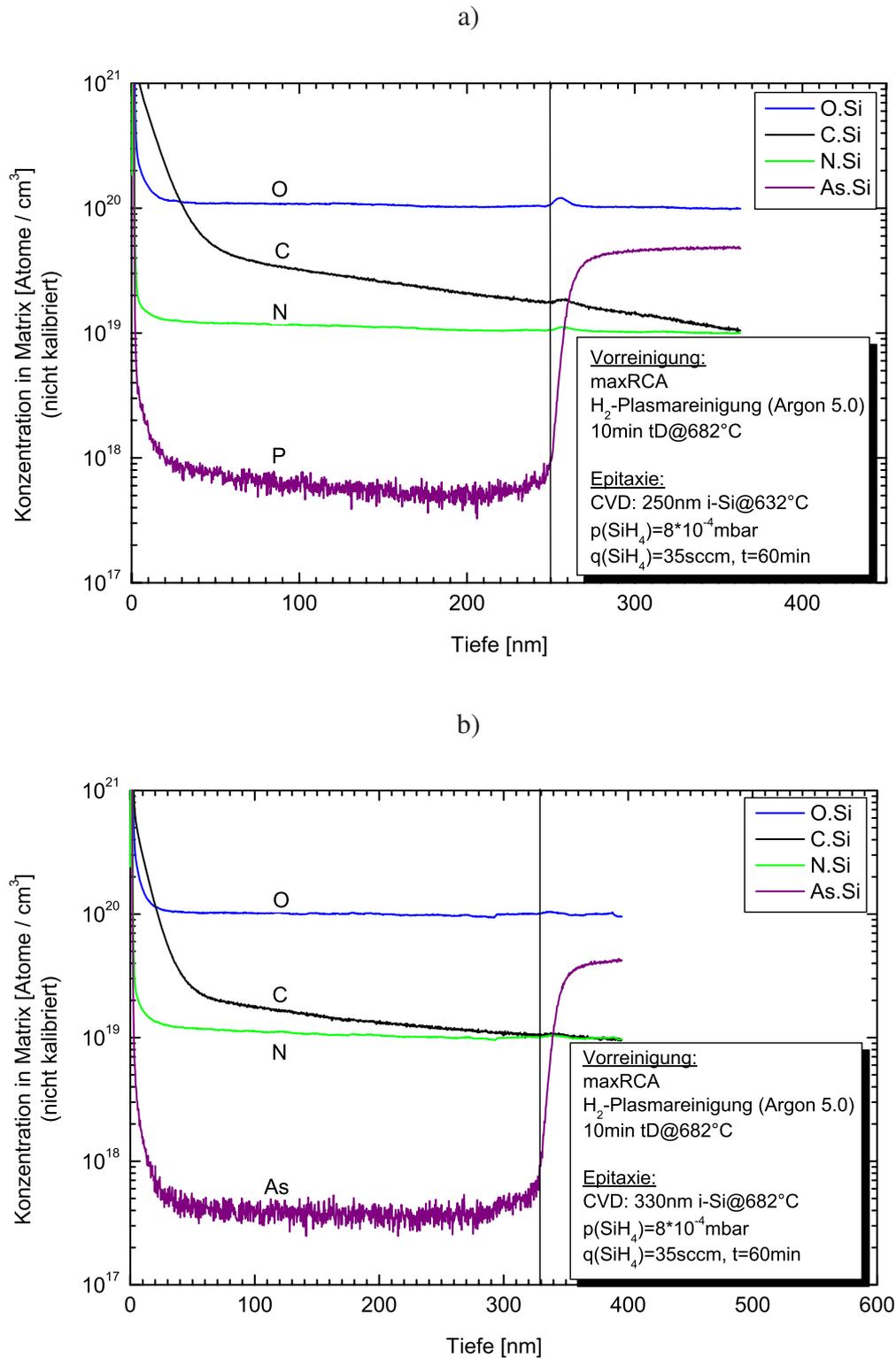


Abbildung 4.36: In-situ-Silanunterstützte thermische Desorption von Suboxiden führt bei UHV-CVD beim Wachstumsbeginn abhängig von der Wachstumstemperatur bei a) 632 °C der Probe #4/205 (30063/4) zur unvollständigen bzw. bei b) 682 °C der Probe #4/206 (30063/5) zur vollständigen Entfernung von Restsauerstoff aus Suboxiden auf dem vorgereinigten Substrat. Als Vorreinigung wurde H₂-Plasmareinigung verwendet, das bei Verwendung von Argon (5.0)-Prozessgas und anschließender thermischer Desorption bei $T < 700$ °C eine Restsauerstoffkontamination hinterlässt.

Abbildungen 4.36 a) und b) zeigen SIMS-Spektren zweier Proben, die nach einer H₂-Plasmareinigung jeweils für 10 min im UHV bei 682 °C desorbiert wurden.

Da selbst Proben, die anschließend mit Silizium mittels MBE überwachsen wurden bei dieser Temperatur noch eine endliche Sauerstoffkonzentration aufweisen (siehe Abbildung 4.31), ist vor der UHV-CVD ebenfalls von einem Suboxid auszugehen.

Die Proben wurden danach jeweils bei $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar mit UHV-CVD für 60 min überwachsen. Abbildung 4.36 a) zeigt das SIMS-Spektrum der Probe #4/205 (30063/4), die bei 632 °C überwachsen wurde. Man erkennt eine geringe Sauerstoffkontamination am Interface. Dagegen ist im SIMS-Spektrum der Probe #4/206 (30063/5), die bei einer um 50 °C höheren Abscheidetemperatur überwachsen wurde, in Abbildung 4.36 b) keine Sauerstoffkontamination an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche erkennbar.

Aufgrund der sehr kurzen Abkühlzeit von 1 min für die Temperaturabsenkung von der Thermodesorptionstemperatur 682 °C zur Abscheidetemperatur von 632 °C bei der Probe #4/205 (30063/4) kann eine Rekontamination ausgeschlossen werden. In einem Vergleich der SIMS-Spektren a) und b) erkennt man ebenfalls, dass die Kohlenstoffkontamination bei höheren Wachstumstemperaturen niedriger ist. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffreduktion wurde bereits im vorherigen Kapitel genannt und wurde detailliert für RT-UHV-CVD mit Silan von *Sanganeria et al.* [193, 389] untersucht.

Nach den Bemerkungen von *Thomas et al.* [122], dass sich „O – C“-Komplexe kaum desorbieren lassen, und den SIMS-Spektren in Abbildung 4.36 zeigt sich, dass die Silan-unterstützte thermische Desorption in einem Zusammenspiel von Kohlenstoffreduktion und Sauerstoffdesorption funktioniert.

Es wird folgendes Modell vorgeschlagen:

Für die Reduktion von Kohlenstoff ist die Bildung von Wasserstoff bei der Silandissoziation entscheidend und bildet die Grundlage für eine weitere Oxidreduktion. Die Reduktion von Sauerstoff erfolgt stattdessen durch diffundierende Siliziumatome des Silanmoleküls auf der Si-Oberfläche bzw. an den Rand von Sub-ML-Sauerstoffinseln, wo schließlich die Reaktion mit SiO-Bildung stattfindet. Abhängig vom Silanfluss werden die Oxidinseln schließlich überwachsen und das Suboxid verbleibt als O-Kontamination am Interface.

Es stellt sich die Frage, ob sich auch natürliche Oxide bzw. RCA-Oxid von ca. (1 - 2) nm Dicke durch Silan-unterstützte thermische Desorption entfernen lassen.

In der Abbildung 4.37 sind die Sauerstoff-Interface-Peaks von maxRCA-Oxiden mit und ohne zusätzlichem geringen Silanpartialdruck von $p(\text{SiH}_4) = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar vor der UHV-CVD verglichen. Die im Vergleich niedrigere Sauerstoffkontamination der Probe 20053/11 (#4/200) ohne zusätzlichem geringen Silanfluss vor der UHV-CVD besagt, dass die Reduktion des Oxids bei höheren Silanflüssen homogener erfolgt und somit ein Überwachsen durch Löcher im Oxid erst bei geringerer Restoxiddicke bzw. kleineren Suboxidinseln stattfindet.

Der Dickenunterschied der Epischicht von ca. (20 - 30) nm ist auf den ersten Blick unverständlich, da trotz zeitlich längerer Silanatmosphäre eine dünnere Epischicht abgeschieden wurde. Oxidreduktion kann an der Oxidoberfläche nur stattfinden, wenn Siliziumatome des Silanmoleküls auf der Oberfläche Nuklide bilden können. Die Nukleationsdichte ist für sehr niedrigere Silanpartialdrücke ebenfalls geringer [237, 390]. Dadurch wird in dem ersten Silan-unterstützten thermischen Desorptionsschritt das RCA-Oxid nur sehr inhomogen und partiell „abgeätzt“ werden. Sobald dann die eigentliche UHV-CVD mit dem 20-fachen Silan-

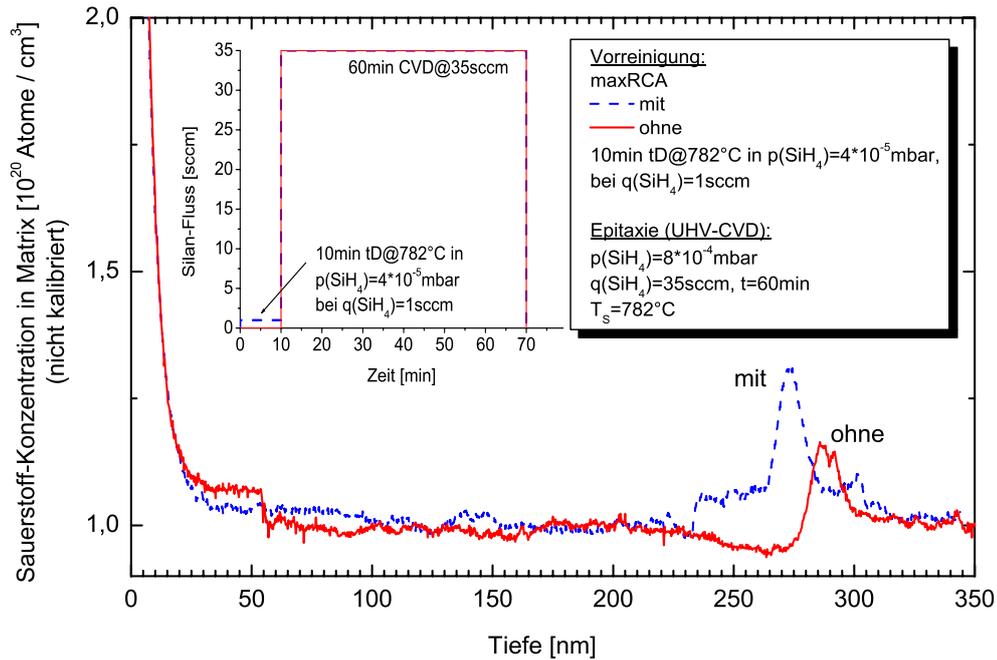


Abbildung 4.37: Silan-unterstützte thermische Desorption von RCA-Oxid der Proben 20053/9 (#4/199) bzw. 20053/11 (#4/200) mit bzw. ohne zusätzlichem geringen Silanfluss vor der UHV-CVD mit 20-fachem Silanpartialdruck.

Partialdruck beginnt wird das Oxid weiter reduziert, allerdings nun viel gleichmäßiger wegen der sehr viel höheren Nukleationsdichte auf der Oxidoberfläche. Bei zusätzlicher Vorbehandlung mit 1 sccm Silan werden somit früher großflächig Siliziumflächen für die Epitaxie freigelegt, obgleich größere Suboxidinseln zurückbleiben, die ein einkristallines Überwachsen zunächst nicht erlauben. Im Gegensatz dazu setzt bei der Probe 20053/9 (#4/199) ohne zusätzlichem Silanfluss vor der UHV-CVD das epitaktische Wachstum bei gleichzeitigem Überwachsen viel kleinerer Suboxidinseln etwas später ein. Ganzflächig wird dadurch aber trotzdem eine dickere Epischicht aufgewachsen. Die niedrigere mit SIMS nachgewiesene Sauerstoffkontamination der Probe 20053/9 (#4/199) bestätigt ebenfalls eine geringere effektive Volumenkonzentration an Sauerstoff am Interface.

Während bei der Hydridegas-unterstützten thermischen Desorption von Suboxiden, wie sie zuvor angesprochen und von *Sanganeria et al.* [193, 389] untersucht wurde, die Sauerstoff-Flächendichte mit zunehmendem Gasfluss zunimmt, ist bei der **ganzflächigen** Oxidreduktion eines dicken Oxids ein höherer Gasfluss von Vorteil, obgleich ein Überwachsen von inhomogen verbleibenden Oxidinseln nicht verhindert werden kann.

Zusammenfassung: Suboxide können durch Silan-unterstützte thermische Desorption bei UHV-CVD beim Wachstumsbeginn in situ für Temperaturen größer als ca. 680 °C entfernt werden. Aufgrund des Überwachsens von Oxidinseln verbleiben bei der Silan-unterstützten thermischen Desorption von RCA-Oxid stets Sauerstoffreste am Interface, obgleich epitaktisches Wachstum möglich ist. Das gewünschte schichtweise Abtragen von Oxid („ML-Peeling“) ist mit dieser Methode daher nicht möglich.

4.4.2 German-unterstützte thermische Desorption

Der Vorteil von German gegenüber Silan liegt in dem sehr viel höheren Dampfdruck von GeO, was sich in einer vielfach höheren Sublimationsrate ($\approx 10^5$) bemerkbar macht [73, 207]. Allerdings haben Machbarkeitsstudien von Wang *et al.* [207] für eine GeH₄-unterstützte thermische Desorption von Suboxiden nach einem HF-Dip gezeigt, dass auch dort wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, das Überwachsen von Oxidinseln eine vollständige Reduktion von Sauerstoff verhindert.

Zur Minimierung der Germaniumabscheidung auf dem Si-Substrat wurde für den Temperaturbereich von 500 °C bis 700 °C mit sehr verdünnten German/Wasserstoff-Gemischen experimentiert [207]. Typisch sind Werte im Bereich von 10 ppm bis 100 ppm. Moslehi und Davis [205, 206] haben Mehrschicht-SiGe-Strukturen mit einer GeH₄-unterstützten thermischen Desorption als LT-Reinigung hergestellt. Im Temperaturbereich von (650 - 800) °C wurden beispielsweise Gasflussverhältnisse von $q(\text{GeH}_4) / q(\text{H}_2) = 0,12 \text{ sccm} / 12000 \text{ sccm}$ realisiert, um Ge-Abscheidung zu verhindern.

Eine Oxidreduktion mit unverdünntem GeH₄ bei einer sehr viel niedrigeren Temperatur von 430 °C wurde von Takahasi *et al.* [204] für den GeH₄-Partialdruckbereich von $(1,3 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-1})$ mbar berichtet. Interessant bei diesem Experiment ist, dass das German bis zur völligen Abreaktion im geschlossenen CVD-Reaktor verbleibt. Als Folge verdoppelt sich der Totaldruck aufgrund der Zerlegung der Germanmoleküle in zwei Wasserstoffmoleküle und die Germanabscheidung erfolgt sobald freie Si-Fenster freigeätzt wurden.

Die Herausforderung der German-unterstützten thermischen Desorption besteht also im Ausnutzen der oxidreduzierenden Wirkung ohne Abscheidung von Germanium auf dem Si-Substrat. Kobayashi *et al.* [391] haben bei LP-CVD im Druckbereich $(2 - 12) \cdot 10^{-2}$ mbar mit German als Prekursor und Wasserstoff als Trägergas bei einer Wachstumstemperatur von 350 °C ein verzögertes Wachstum von Germanium auf Silizium Si(100) festgestellt. Argon als Trägergas lieferte eine erheblich geringere Inkubationszeit, was im Vergleich auf eine Unterdrückung der GeH₄-Adsorption und/oder -Zerlegung auf einer H-terminierten Oberfläche im Falle von Wasserstoff zurückzuführen ist.

Heteroepitaktisches Wachstum von Ge auf Si(100) mit UHV-CVD und 10% GeH₄ in H₂ als Prekursorgasmischung wurde von Cunningham *et al.* [392] untersucht und zwischen 300 °C und 375 °C wird die Wachstumsrate mit einer Aktivierungsenergie von 1,46 eV durch GeH₄-unterstützte H-Desorption reaktionskontrolliert.

Aufgrund der beschriebenen Teilergebnisse anderer Gruppen wurde nun versucht, für moderate Temperaturen im Bereich von 325 °C bis 700 °C und einer ebenfalls moderaten GeH₄/H₂-Mischung von 2% bei einem Flussverhältnis von $q(\text{GeH}_4) / q(\text{H}_2) = 2 \text{ sccm} / 100 \text{ sccm}$ einen Kompromiss zwischen Oxidreduktion und Germaniumabscheidung auf dem Si-Substrat zu finden. Die Tabelle 4.7 zeigt die entsprechende Prozessmatrix für die German-unterstützte thermische Desorption von maxRCA-Oxiden.

Zur Charakterisierung wurden die Proben nach der German-unterstützten thermischen Desorption mit 100 nm i-Si mittels MBE bei 700 °C überwachsen und anschließend mit SIMS untersucht.

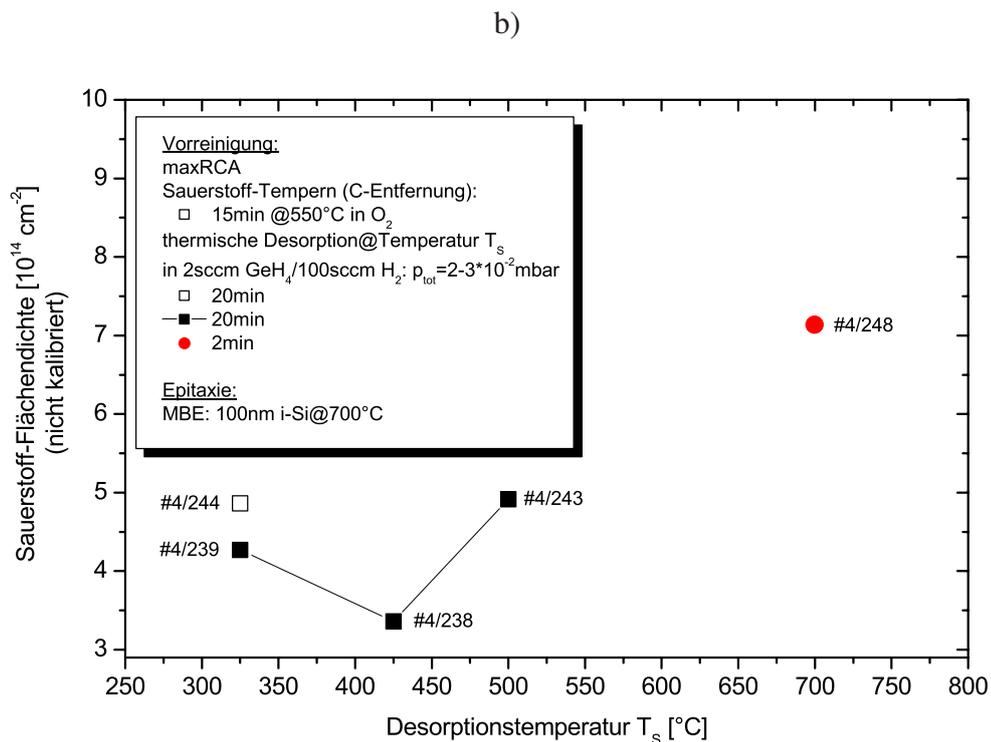
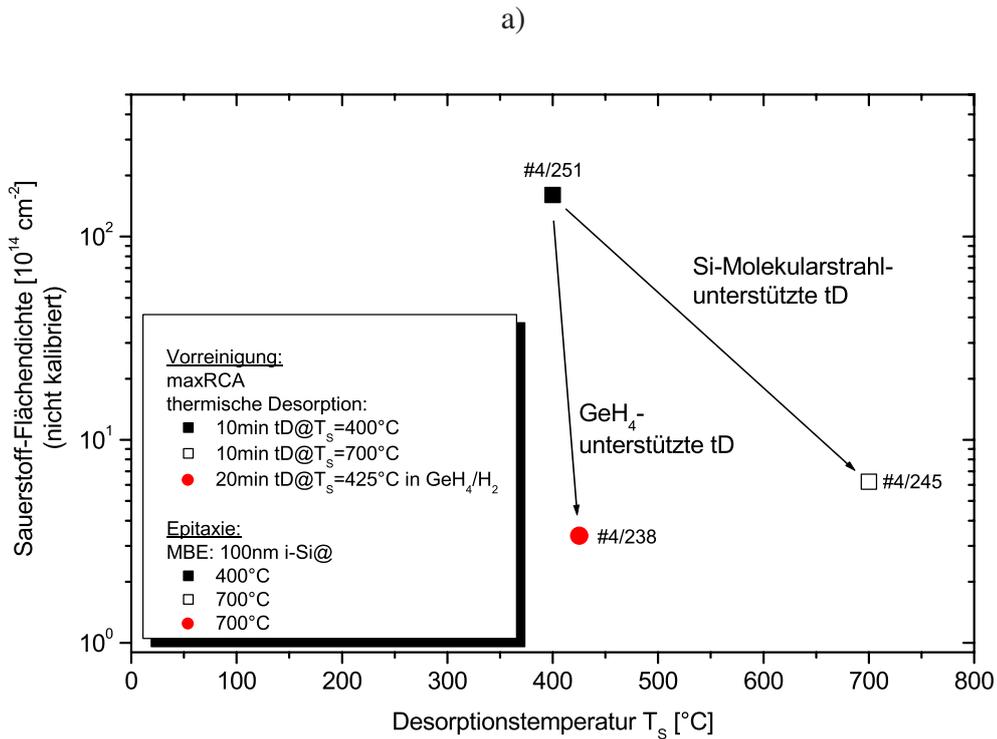


Abbildung 4.38: German-unterstützte thermische Desorption

a) im Vergleich zur Si-molekularstrahlunterstützten thermischen Desorption und

b) in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur und -zeit. Zusätzliches Tempnen in Sauerstoff zur Entfernung von Kohlenstoff bewirkt eine minimale Aufoxidation des chemischen Oxids. Die verbundenen Datenpunkte sind den Proben #4/238, #4/239 und #4/243, die jeweils die gleiche Desorptionszeit und auch sonst identisch vorbehandelt wurden, zugeordnet.

Desorptionszeit [min]	Temperatur [°C]			
	700	500	425	325
2	04113/5 (#4/248)			
20		08103/11 (#4/243)	08103/6 (#4/238)	08103/7 (#4/239)

Tabelle 4.7: Prozessmatrix für German-unterstützte thermische Desorption, wobei ein Flussverhältnis von $q(\text{GeH}_4) / q(\text{H}_2) = 2 \text{ sccm} / 100 \text{ sccm}$ realisiert wurde.

Abbildung 4.38 a) zeigt die Sauerstoff-Flächendichte in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur. Die Probe 04113/8 (#4/251) eines bei 400 °C überwachsenen maxRCA-Oxids dient als Referenzprobe, deren vollständiges SIMS-Spektrum in Abbildung 4.2 dargestellt ist.

Die Probe 04113/1 (#4/245) wurde dagegen bei 700 °C überwachsen. Die höhere Wachstumstemperatur resultiert in einer Oxidreduktion um den Faktor 25, weshalb in der Abbildung 4.38 a) die O-Flächendichte logarithmisch aufgetragen wurde. Der Unterschied in der O-Flächendichte ist der direkte Nachweis für die Si-Molekularstrahl-unterstützte thermische Desorption und soll einen Vergleich zur untersuchenden German-unterstützten thermischen Desorption liefern. Der jeweilige thermische Desorptionsschritt im UHV ist sekundär und soll adsorbierte Restgasmoleküle auf dem maxRCA-Oxid nach dem Einschleusen desorbieren.

Wird die reine thermische Desorption vor dem Überwachsen mit Silizium nun durch eine German-unterstützte thermische Desorption bei 425 °C für 20 min ersetzt, dann erreicht man für die Probe 08103/6 (#4/238) eine Oxidreduktion um den Faktor ≈ 50 im Vergleich zum Überwachsenen maxRCA-Oxid bei 400 °C mit Si-MBE. Die Oxidreduktion resultiert nicht aus einer kumulativen Wirkung von German- und anschließender Si-Molekularstrahl-unterstützter thermischer Desorption bei 700°C, da das verbleibende Suboxid nach der Germanbehandlung bereits epitaktisch überwachsen vorliegt, wie das nachgewiesene Germanium am Interface in Abbildung 4.39 verdeutlicht. Damit ist die German-unterstützte thermische Desorption um den Faktor 2 effektiver als die Si-Molekularstrahl-unterstützter thermischer Desorption bei 700 °C.

Abbildung 4.38 b) zeigt nun die O-Flächendichte, der in Tabelle 4.7 definierten Proben, in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur bei der German-unterstützten thermischen Desorption. Die verbundenen Datenpunkte sind den Proben #4/238, #4/239 und #4/243, die jeweils die gleiche Desorptionszeit und auch sonst identisch vorbehandelt wurden, zugeordnet.

Die O-Flächendichte wird für eine Desorptionstemperatur von 425 °C minimal. Der Grund liegt in einem optimalen Verhältnis von Oxidätzen durch Germanium und dem Überwachsen kleiner Oxidinseln mit Germanium. Wie im Falle der Silan-unterstützten thermischen Desorption (siehe Abschnitt 4.4.1) ist ebenfalls nicht von einem gleichmäßigen Oxidabtrag, sondern von Löcherbildung im Oxid auszugehen. Nur so lässt sich die vergleichsweise größte Oxidreduktion für eine mittlere Temperatur erklären. Für 425 °C Desorptionstemperatur ist ein Optimum zwischen inhomogenem Oxidätzen und gleichzeitigem Überwachsen der verbleibenden Oxidinseln mit Germanium bei dieser Temperatur gegeben. Die Ge-Abscheidung auf dem Si-Substrat setzt für 325 °C später ein, allerdings verbunden mit einer ebenfalls geringeren Oxidreduktion und verbleibenden großflächigen Oxidinseln, während bei 500 °C viele kleine Oxidinseln frühzeitig überwachsen werden.

Die schichtweise Abtragung von Oxid („ML-Peeling“) wird damit ebenfalls ausgeschlossen.

Die Oxidreduktion der Probe 04113/5 (#4/248) bei einer kurzen German-unterstützten thermischen Desorption von 2 min bei einer Temperatur von 700 °C ist vergleichbar mit der Probe 04113/1 (#4/245). Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 4.38 b) noch der Datenpunkt der Probe 04113/3 (#4/244) eingezeichnet, auf den in Kapitel 4.4.3 eingegangen wird. Der Grund für die im Vergleich zur Probe #4/439 höheren O-Flächendichte nach German-unterstützter thermischer Desorption bei 325 °C liegt in der zusätzlichen Vorbehandlung durch Tempern in Sauerstoff und dem minimalen Oxidwachstum dadurch.

Die Germaniumabscheidung in freigeätzten Si-Fenstern hängt sehr eindeutig von der Temperatur ab. In Abbildung 4.39 ist die Sekundärionenzählrate bei SIMS für das Element Germanium für die genannten Proben in Abhängigkeit der Desorptionsparameter aufgetragen. Je höher die Desorptionstemperatur für einen 20-minütigen German-unterstützten Desorptionsprozess ist, desto höher ist auch die Ge-Kontamination an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche. Die dargestellten Zählraten sind für jeweils einen Bereich von 5 nm gemittelt worden, da das Orginalsignal sehr verrauscht war.

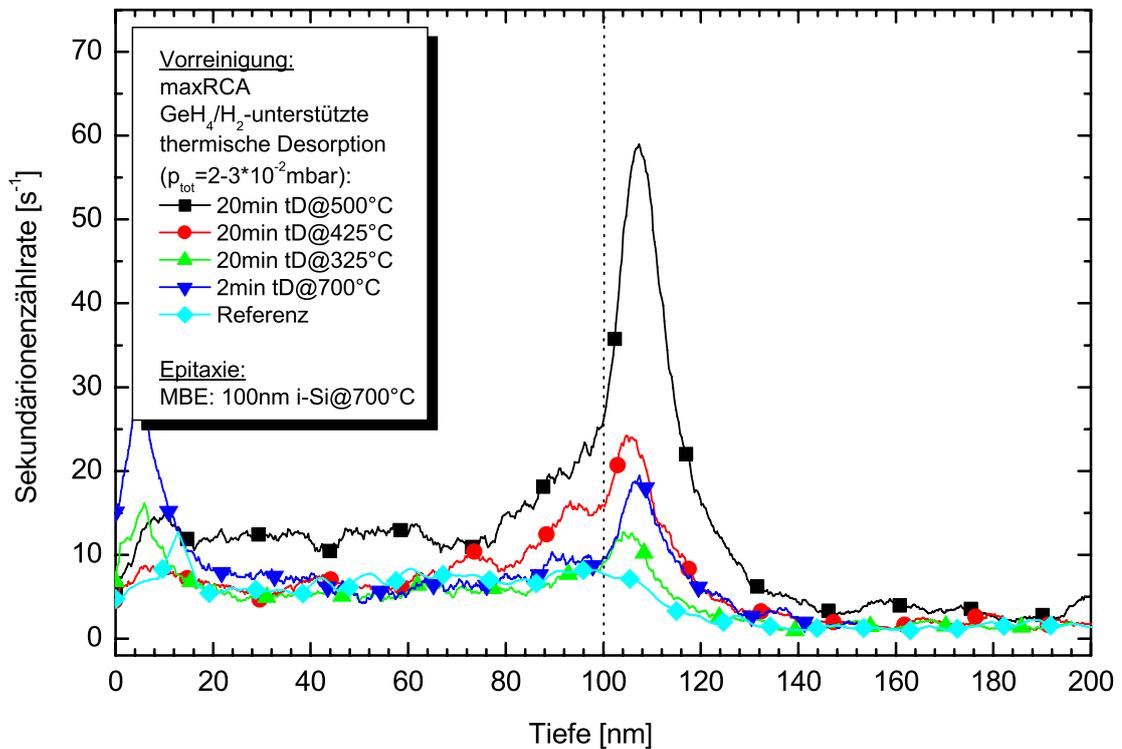


Abbildung 4.39: Nachweis von Germanium am Interface bei German-unterstützter thermischer Desorption in Abhängigkeit der Prozessbedingungen (Prozesszeit und Desorptionstemperatur).

Zusammenfassung: RCA-Oxide lassen sich mit Si-Molekularstrahl-unterstützter thermischer Desorption bei 700 °C bis auf 4 % Restoxid entfernen. Mit German-unterstützter thermischer Desorption gelingt eine Oxidreduktion bis auf 2 %. Aufgrund des inhomogenen Oxidätzens mit German bzw. molekularem Siliziums des Si-Molekularstrahls verbleiben Oxidinseln, die durch das einsetzende Überwachsen nicht vollständig reduziert werden können. Je höher die Desorp-

tiontemperatur bei GeH_4 -unterstützter thermischer Desorption ist, desto mehr Germanium wird auf dem Si-Substrat abgeschieden.

4.4.3 Kohlenstoffentfernung durch Sauerstofftempern

Wie bereits in Abschnitt 4.3.7 angeführt hängt der Erfolg der Oxidreduktion auch mit dem vorherigen Entfernen von möglichen Kohlenstoffverunreinigungen auf dem Oxid zusammen.

Lippert [120] hat den Vorschlag gemacht, eine gleichzeitige Aufoxidation von Kohlenstoffverunreinigungen und Ätzen der resultierenden oxidierten Si-Oberfläche in einem H_2/O_2 -Plasma zu kombinieren. Eine solche Kombination erscheint im Rahmen der im Abschnitt 4.3.5 gemachten Ausführungen nicht möglich, da sich mit Zugabe von Sauerstoffspezies lediglich das Ätzgleichgewicht verschieben lässt. Auf jeden Fall könnte man den Kohlenstoff entfernen und müsste das Oxid mit einem weiteren in-situ-Reinigungsprozess entfernen.

Die Entfernung von Kohlenstoff mittels atomarem Wasserstoff wurde im Kapitel 4.3 und durch andere Quellen [117, 124, 393] ausgiebig belegt.

Kohlenstofffreie Si/SiO₂-Grenzflächen konnten von Ma *et al.* [117] durch eine in-situ-Behandlung von ex situ nasschemisch vorbehandelten (RCA und HF-Dip) Siliziumsubstraten in einem O₂-Plasma für 15 s hergestellt werden. Damit konnten MOS-Kapazitäten mit extrem niedrigen Grenzflächenzustandsdichten $D_{it}=(1-4) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ und hohen Durchbruchfeldstärken von ca. (9 - 11) $\frac{\text{MV}}{\text{cm}}$ hergestellt werden.

Saga und Hattori [394] konnten ebenfalls zeigen, dass die Atmosphäre beim Beladen der Oxidationsöfen vor der Gateoxidation einen Einfluss auf die Gateoxidqualität hat. Die beste Durchbruchfestigkeit der Gateoxide wird bei einer Beladung in Luft, d. h. bei der Atmosphäre mit dem höchsten Anteil an Sauerstoff, erreicht.

Als Alternative wird hier vorgeschlagen, die kohlenstoffkontaminierten oxidpassivierten Siliziumoberflächen durch Tempern in Sauerstoff zu reinigen. Im Vergleich zur Behandlung mit atomarem Wasserstoff muss die Probe nun geheizt werden.

Um die Effektivität einer solchen Sauerstoffbehandlung (O₂-Tempern) zu testen, wurde das kontaminierte maxRCA-Oxid der Probe 04113/3 (#4/244) zunächst für 15 min bei 550 °C in Sauerstoff getempert. Dies erfolgte in der Prozesskammer P1 (siehe Tabelle B.1 im Anhang). Durch den Sauerstoffprozess ist eine minimale Aufoxidation der Oxidschicht sehr wahrscheinlich. Anschließend erfolgte der Transport in die Epitaxiekammer P4.

Das verbleibende Oxid wurde anschließend mit Germanium-unterstützter thermischer Desorption von 20 min bei 325 °C reduziert, bevor die präparierte Oberfläche mit 100 nm i-Si bei 700 °C mit MBE überwachsen wurde. Bei der Vergleichprobe 08103/7 (#4/239) wurde kein O₂-Tempern durchgeführt. Ansonsten erfolgte die gleiche Weiterprozessierung.

Die Abbildungen 4.40 a) bzw. b) zeigen die SIMS-Spektren der Probe ohne bzw. mit O₂-Tempern im Vergleich. Es wird deutlich, dass sich durch das zusätzliche O₂-Tempern von 20 min bei 550 °C die Kohlenstoffkontamination fast vollständig entfernen lässt.

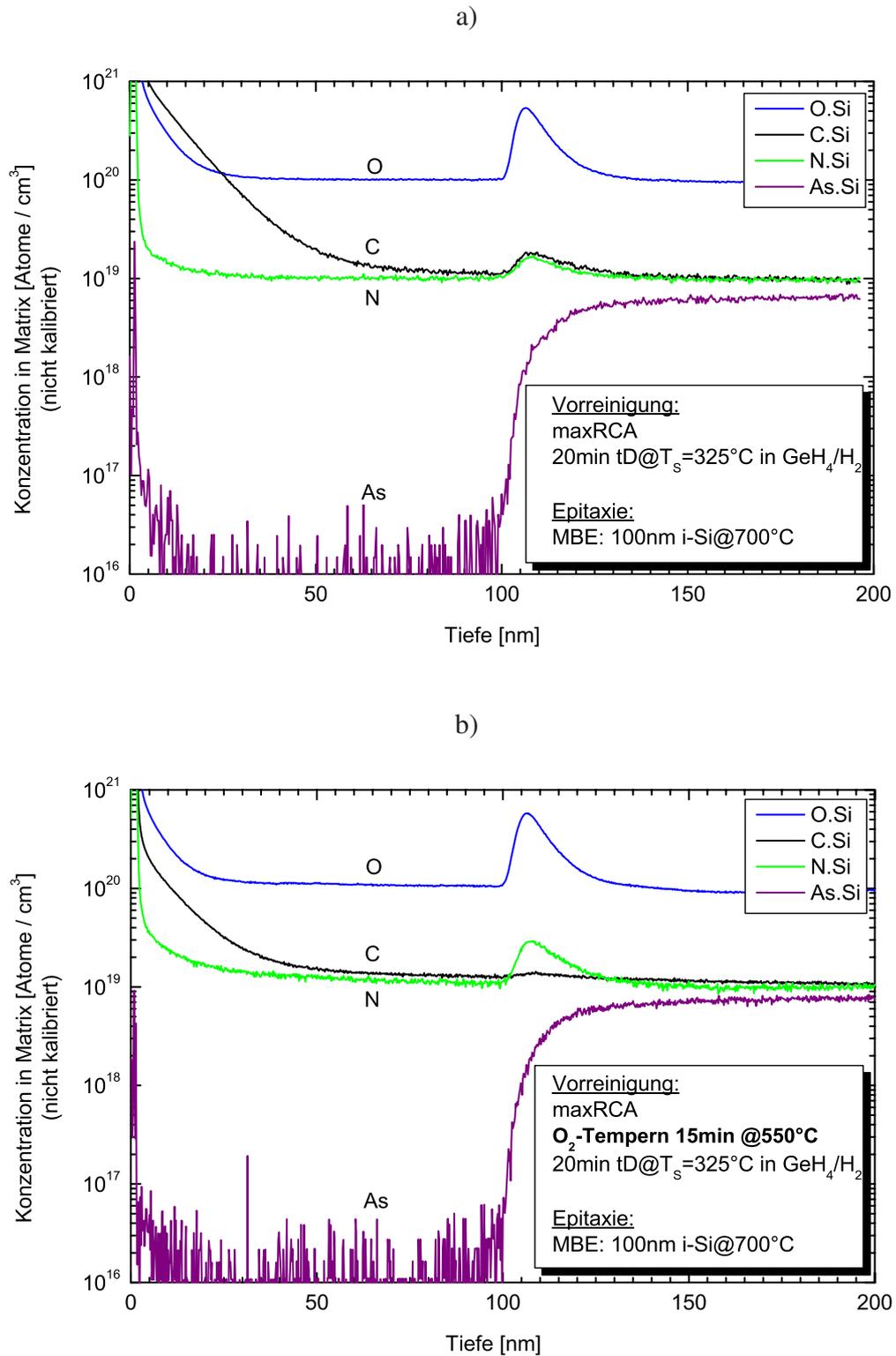


Abbildung 4.40: SIMS-Spektren der Oberflächenkontaminationen

a) der Probe 08103/7 (#4/239) ohne O₂-Tempen und

b) der Probe 04113/3 (#4/244) mit O₂-Tempen

vor German-unterstützter thermischer Desorption 20 min@325 °C des RCA-Oxids und einem anschließendem Überwachsen bei 700 °C mit 100 nm Silizium mittels Si-MBE.

Die Sauerstoff-Flächendichte ist, wie in Abbildung 4.38 dargestellt wurde, bei der O₂-getemperten Probe mit ca. 14 % etwas höher, wie die Integration der O-Konzentration an der Grenzfläche gezeigt hat. Dies ist der Beweis für eine minimale Aufoxidation während des O₂-Temperprozesses.

Zusammenfassung: Kohlenstoffverunreinigungen auf der Oxidoberfläche lassen sich durch Tempern in Sauerstoff bei einer erhöhten Temperatur von 550 °C entfernen. Für dünne nass-chemische Oxide kommt es zu einer minimalen Aufoxidation des Oxids. Das Oxid kann anschließend thermisch bzw. unterstützt mit Hydridegasen (teilweise) desorbiert werden.

Kapitel 5

Gasphasenepitaxie (UHV-CVD bis LP-CVD von Si/SiGe)

5.1 Ganzflächige CVD von Si/SiGe auf planaren Si-Substraten

5.1.1 Untersuchung der Stöchiometrie und Morphologie

Schichtkontamination von Si-Schichten

Im Folgenden soll untersucht werden, ob es neben der Vorreinigung (siehe Kapitel 4) weitere Einflussfaktoren für mögliche Kontaminationen bei UHV-CVD in der CVD-Anlage P4 gibt. Eine thermische Desorption von 10 min bei 900 °C ergibt eine oxidfreie Oberfläche, was das SIMS-Spektrum in Abbildung 4.8 bestätigt. Das SIMS-Spektrum der entsprechenden Probe 06082/3 (#4/131), die mit 10 min tD@900 °C vorbehandelt und anschließend mit UHV-CVD bei 750 °C prozessiert wurde, zeigt ebenfalls keine Kohlenstoffkontamination.

Mögliche Einflussfaktoren für Kohlenstoffkontamination an der Grenzschicht sind die Abkühldauer und die Wartezeit vor der UHV-CVD nach einer Vorreinigung, sowie die Wachstumstemperatur bei der UHV-CVD. Zur Untersuchung der Rekontamination durch Abkühlen und Warten vor der CVD-Abscheidung wurde in einem Experiment zusätzlich ein Warteschritt von 10 min bei 800 °C nach einer thermischen Desorption von 10 min bei 900 °C eingebaut. Das SIMS-Spektrum der Probe 20053/4 (#4/175) in der Abbildung 5.1 zeigt eine minimale Kohlenstoff- und Stickstoffkontamination am Interface für UHV-CVD-Abscheidung bei $T_S = 800$ °C und $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Stickstoffkontamination ist auf die fehlende H_2 -Plasmareinigung zurückzuführen. Der Kohlenstoff wurde durch die verlängerte Wartezeit vor der Epitaxie auf der Si-Oberfläche akkumuliert und wird durch CVD-Abscheidung an der Grenzschicht eingeschlossen. Daher sind unnötige Wartezeiten selbst bei einer Wachstumstemperatur von 800 °C unmittelbar vor der UHV-CVD zu vermeiden.

Eine Erniedrigung der Wachstumstemperatur nach einer thermischen Desorption birgt also das Potential einer höheren Kohlenstoffakkumulation. Das Verhalten der Kohlenstoffkontamination bei UHV-CVD wurde für die Temperaturen 700 °C und 650 °C untersucht.

Abbildung 5.2 zeigt die SIMS-Spektren von Si-Schichten, die nach einer 10-minütigen thermischen Desorption bei 900 °C mittels UHV-CVD bei 700 °C und 650 °C abgeschiedenen wurden. In beiden Fällen ist ein stark verbreitertes Kohlenstoff-Spektrum erkennbar. Im Gegensatz dazu zeigen beispielsweise das SIMS-Spektrum in der Abbildung 4.15 der rekontaminierten MBE-Probe 15093/8 (#4/227) oder die Spektren in den Abbildungen 4.36 a) bzw. b) der

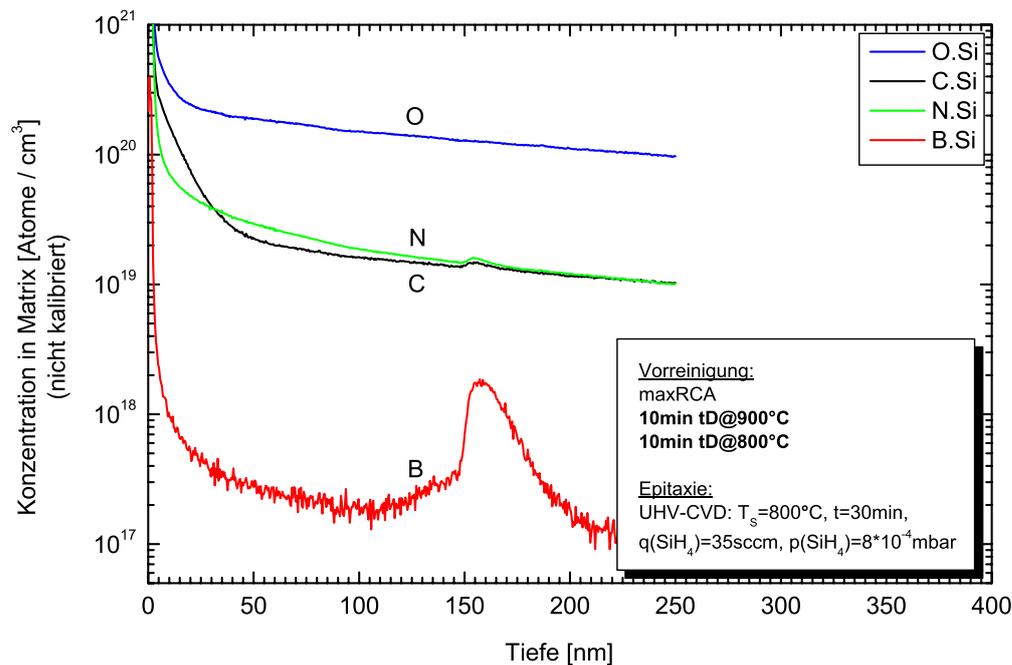


Abbildung 5.1: Das SIMS-Spektrum der Probe 20053/4 (#4/175) zeigt eine minimale Kohlenstoff- und Stickstoffkontamination am Interface für UHV-CVD-Abscheidung bei $T_S = 800 \text{ °C}$ und $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ nach 10 min tD@900 °C und zusätzlich 10 min tD@800 °C als Vorreinigung. Die As-Dotierung des Substrats wurde nicht mitgemessen. Deutlich erkennbar ist ebenfalls der Bor-Interface-Peak.

CVD-Proben #4/205 (30063/4) bzw. #4/205 (30063/4) scharfe Kohlenstoff-Peaks, die nicht in Richtung der Wachstumsfront verbreitert sind.

Kohlenstoffsegregation: Diese Verbreiterung mit einem typischerweise langsamen Abfall der Kohlenstoffkonzentration in Wachstumsrichtung kommt durch Kohlenstoffsegregation während der UHV-CVD zustande.

Aoyama [395] hat die Kohlenstoffsegregation bei UHV-CVD mit Disilan für 625 °C, 725 °C und 775 °C untersucht, wobei Kohlenstoff nur für die Wachstumstemperatur von 725 °C Segregationsverhalten gezeigt hat. Ein geringerer Disilanfluss bzw. eine niedrigere Wachstumsrate fördert die C-Segregation. Da hier Silan anstatt Disilan für die UHV-CVD-Abscheidung verwendet wird (und somit die Wachstumsraten viel geringer als $< 35 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ sind) ist es nicht verwunderlich, dass bereits bei 650 °C die Segregation von Kohlenstoff einsetzt. Nach Oehme [362] setzt bei Si-MBE Kohlenstoffsegregation ab 600 °C ein. Auch die Wachstumsrate von $1 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ für diese Untersuchung von C-Segregation in Si-MBE-Schichten ist vergleichbar mit den hier vorherrschenden Wachstumsraten.

Während Aoyama [395] die Kohlenstoffsegregation dazu ausnutzen wollte, die C-Interface-Kontamination bis ans Substrat zu treiben, um somit defektfreie Si-Schichten zu wachsen, gelingt dies hier nicht. Abbildung 5.3 zeigt REM-Aufnahmen der Epischicht der Probe 20053/10 (#4/183), die auf ein gestörtes Schichtwachstum mit Ausbildung von 3d-Strukturen hinweist. Der Unterschied zu den Experimenten von Aoyama liegt allerdings in der Tatsache begründet,

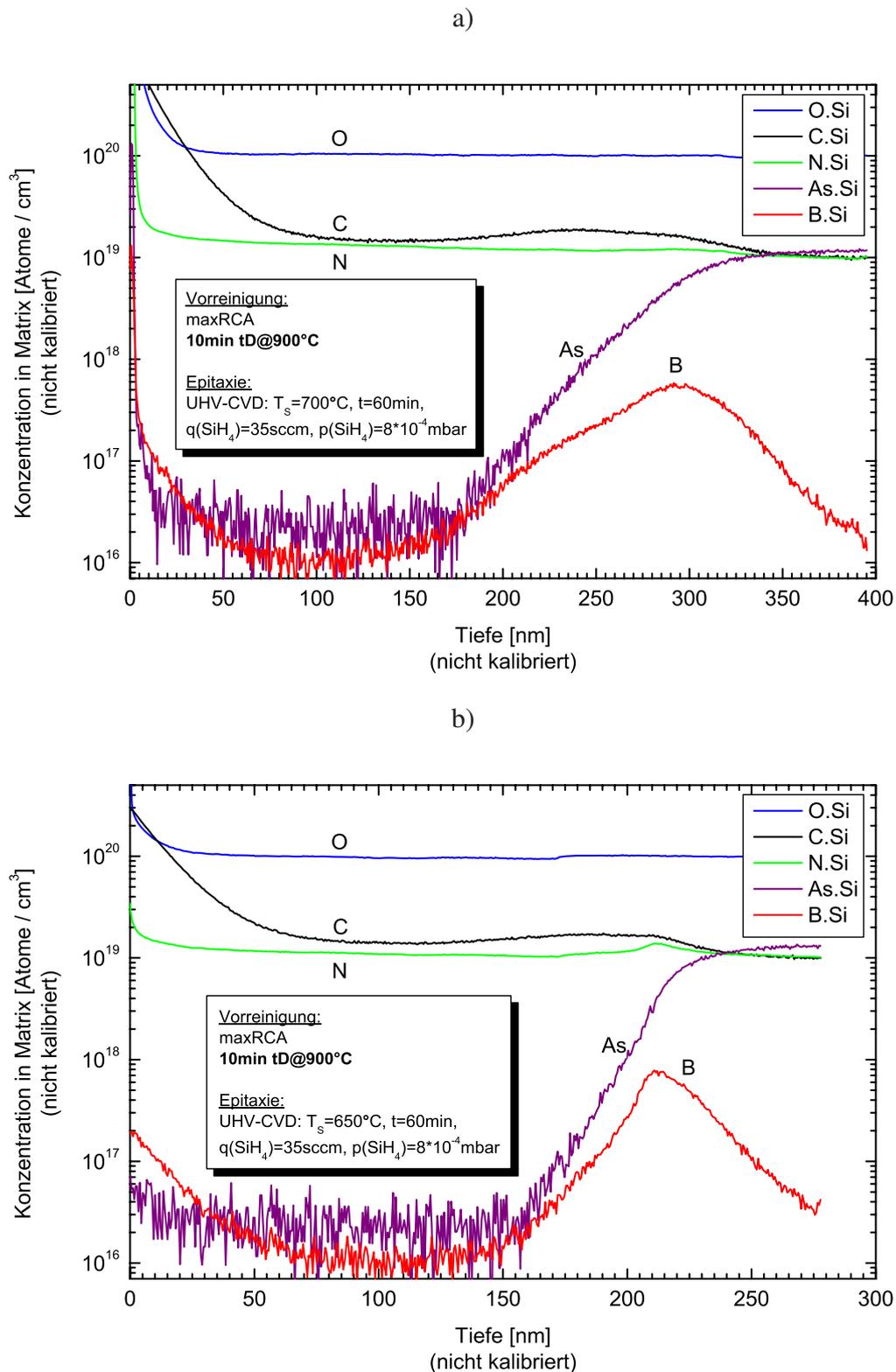


Abbildung 5.2: Kohlenstoffsegregation bei LT-UHV-CVD:

a) der Probe 20053/10 (#4/183) bei $T_s = 700^\circ\text{C}$

b) der Probe 20053/8 (#4/184) bei $T_s = 650^\circ\text{C}$

und $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$ nach 10 min tD@900 °C als Vorreinigung. Ein verbreiteter Bor-Interface-Peak ist in beiden Fällen ebenfalls zu erkennen.

dass als Vorreinigung ein HF-Dip durchgeführt wurde. Die thermische Desorption bei 900 °C führt allerdings nach den Ergebnissen der Kapitel 4.1.1 und 4.2.2 zu Bildung von C-Clustern, die auf der Oberfläche verbleiben. Mithilfe der H₂-Plasmareinigung kann auf den Hochtemperaturschritt zur Oxidentfernung verzichtet werden. Kohlenstoff, der durch Rekontamination in der Plasma- oder in der Epitaxiekammer für Temperaturen unter 700 °C auf der Si-Oberfläche akkumuliert wird, trägt damit zur C-Segregation bei [49].

Um defektfreie Schichten bei 700 °C mit UHV-CVD wachsen zu können wurde der Silanfluss von 35 sccm auf 5 sccm reduziert, wodurch die Wachstumsrate ebenfalls erniedrigt wurde. Zusätzlich wurde die CVD-Abscheidung mit LN₂-Kammerkühlung durchgeführt, was einen verringerten Silanpartialdruck von $p(\text{SiH}_4) = 6 \cdot 10^{-5}$ mbar ergab und andererseits die Kohlenstoffdesorption vom Mäanderofen bzw. der Kammerwände minimieren sollte. Abbildung 5.4 zeigt die erfolgreiche Segregation von Kohlenstoff innerhalb der Si-CVD-Schicht. Eine optische Inspektion der hergestellten Schicht offenbarte ebenfalls eine perfekte Epischicht.

Dass die LN₂-Kammerkühlung nicht unbedingt notwendig ist, konnte durch eine ebenfalls erfolgreiche UHV-CVD-Abscheidung bei $T_S = 600$ °C und $p(\text{SiH}_4) = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mbar mit einem Silanfluss von 5 sccm gezeigt werden. Allerdings ist die Wachstumsrate sehr klein, weshalb diese Prozessparameter für die weiteren Untersuchungen irrelevant waren.

a)



b)



Abbildung 5.3: Defektreiches epitaktisches Wachstum von Si mittels UHV-CVD bei 700 °C der Probe 20053/10 (#4/183) nach thermischer Desorption von 10 min bei 900 °C als Vorreinigung, das mit REM bei a) Vergrößerung: 10.000 und b) Vergrößerung: 40.000 sichtbar wird.

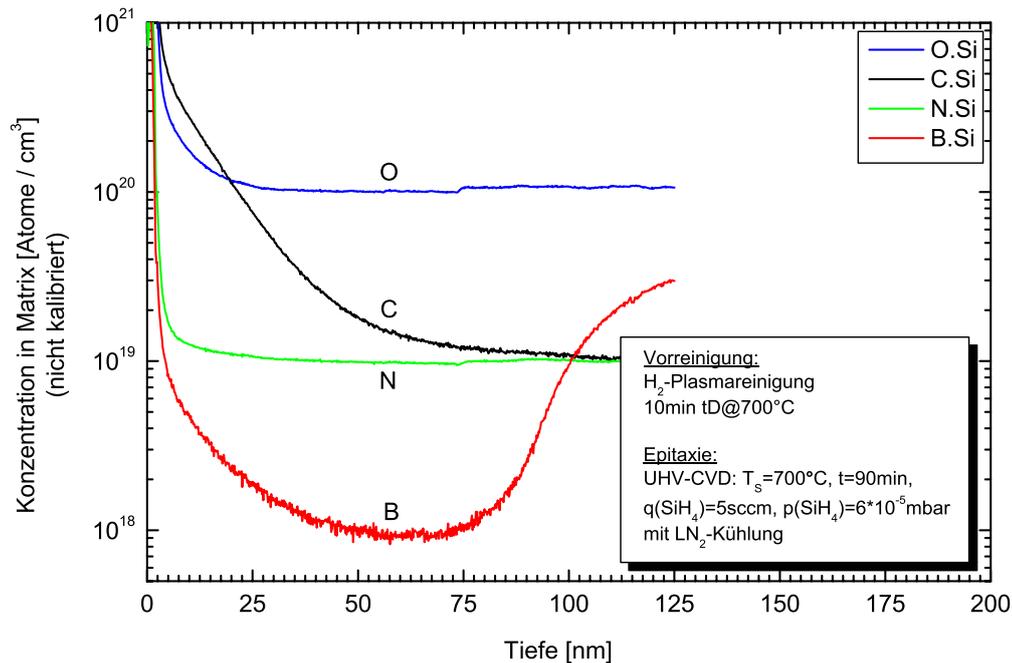


Abbildung 5.4: Das SIMS-Spektrum der Probe 071102/1 (#4/75) zeigt segregierten Kohlenstoff, der anstatt am Interface nun in der Schicht nachgewiesen wird. Die UHV-CVD-Abscheidung fand bei $T_S = 700 \text{ °C}$ und $p(\text{SiH}_4) = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ nach einer H_2 -Plasmareinigung und zusätzlich 10 min tD@700 °C statt.

Borsegregation: Ebenfalls ist in den SIMS-Spektren der Abbildungen 5.2 a) und b) eine deutliche Borsegregation des Bor-Interface-Peaks zu erkennen. Dies wird wiederum am asymmetrischen Borprofil erkennbar, das in Wachstumsrichtung verbreitert ist. Die Borsegregation setzt bezogen auf die Wachstumstemperatur erheblich früher ein als die Kohlenstoffsegregation [362].

SiGe-Legierungen

Zur Charakterisierung der SiGe-Schichtherstellung wurden zunächst für verschiedene Temperaturen und German/Silan-Mischungsverhältnisse die Wachstumsrate, der Ge-Gehalt und die Oberflächenmorphologie bestimmt. Die Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht der Prozessmatrix für die SiGe-UHV-CVD.

SiGe-Wachstumsraten: Das Wachstumsrate von SiGe-UHV-CVD zeigt in Abbildung 5.5 den typischen Temperaturverlauf in einem Arrhenius-Diagramm. Für Temperaturen über ca. 525 °C wird die Abscheidung durch den Massenfluss begrenzt, während für Temperaturen unter ca. 525 °C die Abscheidung reaktionsbegrenzt ist und stark mit der inversen Temperatur abfällt. Für 500 °C nimmt die SiGe-Wachstumsrate mit zunehmendem Ge-Gehalt zu, was für sehr niedrige SiGe-Abscheidetemperaturen auch von *Jang und Reif* [396] bestätigt wird. Mit zunehmendem Ge-Gehalt wird die H-Desorption im reaktionsbegrenzten Temperaturbereich verstärkt und der reaktionsbegrenzte Bereich verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Ein

$q(\text{SiH}_4)$	35 sccm	35 sccm	0 sccm
$q(\text{GeH}_4)$	1 sccm	3 sccm	25 sccm
$T_S=500\text{ }^\circ\text{C}$	18083/8 (#4/222) t=45 min RBS: $x_{\text{Ge}}=15,5\%$ $d_{\text{SiGe}}=30\text{ nm}$ 	18083/9 (#4/223) t=40 min RBS: $x_{\text{Ge}}=29\%$ $d_{\text{SiGe}}=44\text{ nm}$ 	
$T_S=550\text{ }^\circ\text{C}$	18083/7 (#4/221) t=30 min RBS: $x_{\text{Ge}}=15,0\%$ $d_{\text{SiGe}}=52\text{ nm}$ 		
$T_S=600\text{ }^\circ\text{C}$	18083/6 (#4/220) t=30 min RBS: $x_{\text{Ge}}=14,5\%$ $d_{\text{SiGe}}=62\text{ nm}$ 		
$T_S=700\text{ }^\circ\text{C}$			18083/5 (#4/219) t=20 min $x_{\text{Ge}}=100\%$ SIMS: $d_{\text{SiGe}}=120\text{ nm}$ 

Tabelle 5.1: Prozessmatrix zur Untersuchung der Morphologie von SiGe-Schichten gewachsen mit UHV-CVD in Abhängigkeit von Temperatur und Ge-Gehalt (abhängig vom Silan/German-Flussverhältnis). Die dargestellten Bilder sind Dunkelfeldmikroskopaufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung bei einem Bildausschnitt von $48 \times 36\text{ }\mu\text{m}^2$.

monotoner Anstieg der SiGe-Wachstumsrate mit dem Ge-Gehalt wird i. a. nur für Temperaturen T unter 570 °C bzw. 600 °C beobachtet [247, 396–398].

Die Schichtdicken der SiGe-Proben wurde mit RBS und SIMS bestimmt. Aus Abbildung 5.5 wird ersichtlich, dass die mit RBS bestimmten Schichtdicken stets um ca. (5 - 6) % größer sind. Abbildung 5.6 zeigt die für die SiGe-Schichtdickenbestimmung gemessenen SIMS- und RBS-Spektren im Vergleich. Die Dicke der SiGe-Schicht wurde mit einer Tiefenprofilometrie des SIMS-Kraters kalibriert. Die Dicke im SIMS-Spektrum der Abbildung 5.6 a) lässt sich durch die stark abfallende Ge-Konzentration bzw. dem präsenten Stickstoff-Interface-Peak sehr gut bestimmen. Die in der Abbildung 5.6 b) angegebene Dicke wurde durch Simulation und Vergleich mit dem gemessenen RBS-Spektrum ermittelt.

Ge-Einbau in die SiGe-Schicht: Der mit RBS bestimmte Ge-Gehalt der Schichten wurde in Abbildung 5.7 a) in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur bei UHV-CVD dargestellt. Der Ge-Einbau ist mit dem empirisch bestimmten Korrelationskoeffizienten (Steigung im Ge-Gehalt/Temperatur-Diagramm) von $-1.0 \frac{\%}{100^\circ\text{C}}$ nur sehr schwach von der Temperatur abhängig. Der Germaniumgehalt (ca. 15 %) ist also für ein konstantes German/Silan-Mischungsverhältnis von $1/35$ (= 2,9 %) im untersuchten Temperaturbereich von (500 - 600) °C fast unabhängig von der Wachstumstemperatur.

Das Einbauverhalten von Germanium in der SiGe-Epischicht bei 500 °C ist in Abbildung 5.7 b) dargestellt. Die molare Germankonzentration $x(\text{GeH}_4)$ nach Gleichung 2.79 bedingt einen entsprechenden Ge-Gehalt $x(\text{Ge})$ in der SiGe-Schicht. Der Einbaufaktor $\gamma = \frac{x(\text{Ge})}{x(\text{GeH}_4)}$ beträgt für die $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ -Schicht $\gamma = 5,6$. Der überproportionale Einbau von Germanium

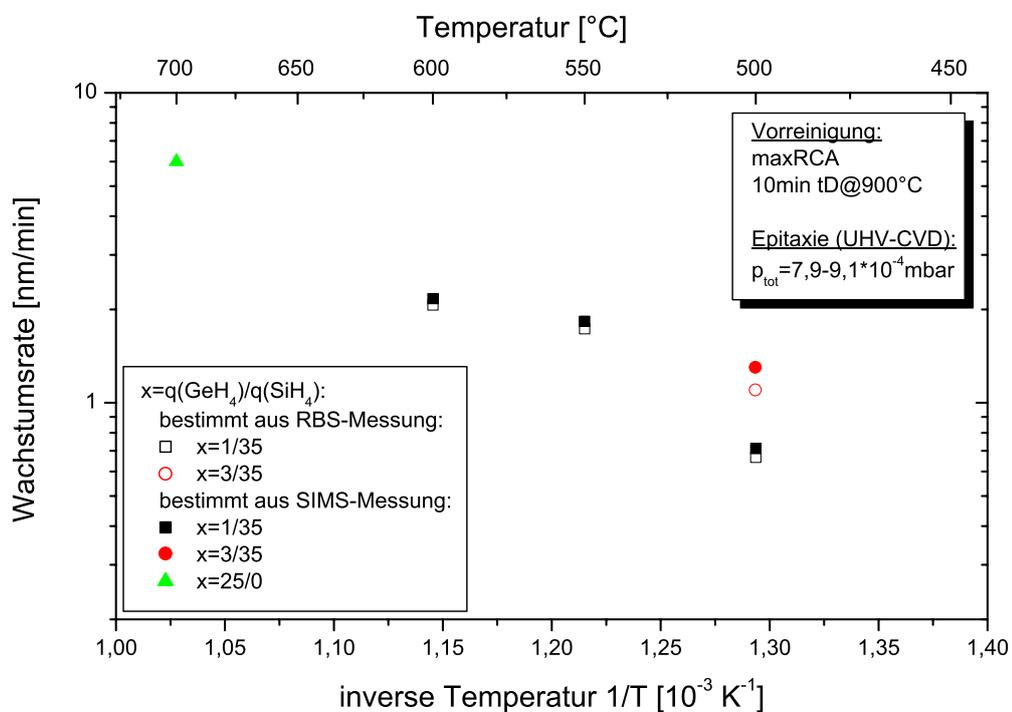


Abbildung 5.5: Das Arrhenius-Diagramm für die Wachstumsrate von SiGe zeigt einen massen-transportbegrenzten HT-Bereich über 525 °C und einen exponentiell abfallenden reaktionsbegrenzten Bereich für Temperaturen unter ca. 525 °C (LT-Bereich).

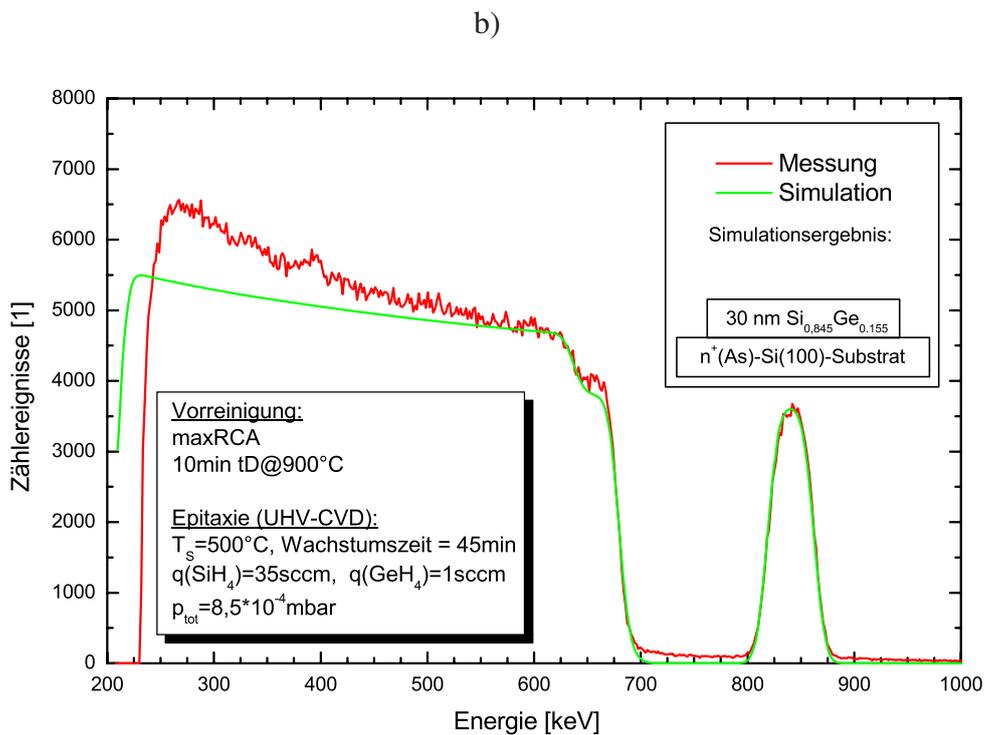
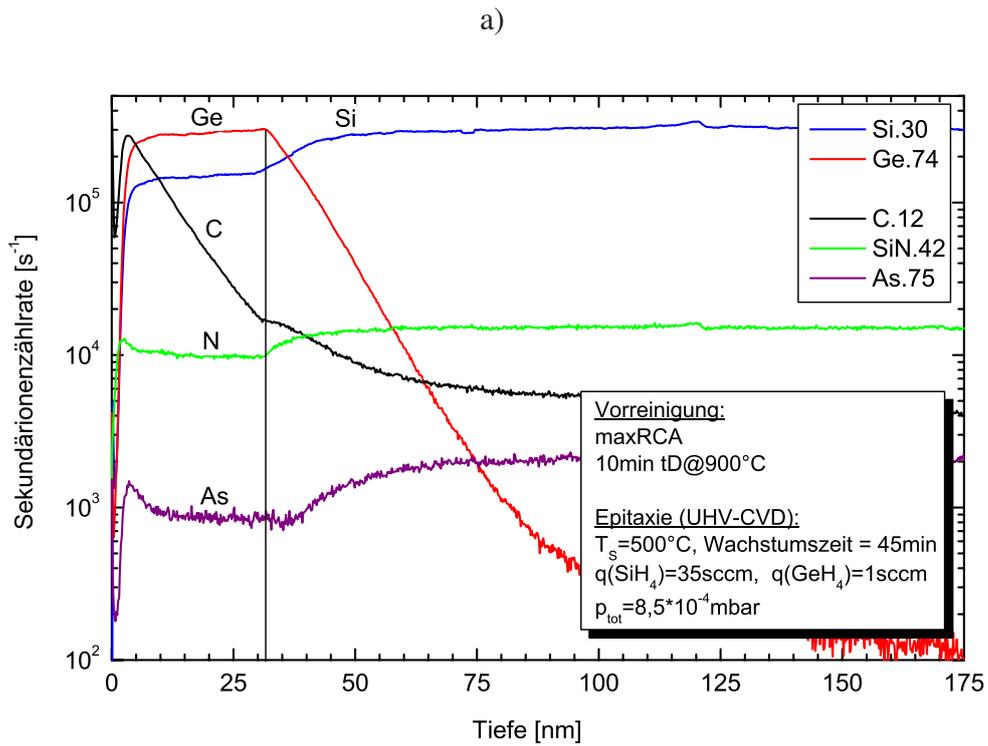


Abbildung 5.6: a) SIMS-Spektrum und b) RBS-Spektrum der SiGe-Schicht der Probe 18083/8 (#4/222) im Vergleich. Für glatte SiGe-Schichten stimmt die Schichtdicke aus der RBS-Messung mit 30 nm und die entsprechende SiGe-Schichtdicke aus der mit Profilometrie kalibrierten SIMS-Messung mit 32 nm bis auf 6 % überein.

ins SiGe-Gitter wird durch andere Gruppen bestätigt und ist im allgemeinen abhängig vom Prekursormischungsverhältnis und von den verwendeten Prekursoren selbst [399–401].

SiGe-Morphologie: Für die Optimierung der Morphologie von SiGe-Schichten wurde die Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit des Ge-Gehalts und der Wachstumstemperatur optisch untersucht.

Die Tabelle 5.1 gibt die Prozessmatrix und die mit optischer Dunkelfeldmikroskopie charakterisierter Morphologie der SiGe-Schichten wieder. Die SiGe-Schichten wurden nach einer thermischen Desorption von 900 °C für 10 min auf Si-Substrate mit UHV-CVD abgeschieden. Für SiGe-Schichten mit einem Ge-Gehalt von ca. 15 % nimmt die Rauigkeit aufgrund des 3d-Wachstums mit zunehmender Temperatur 500 °C, 550 °C und 600 °C zu [402]. Eine Erhöhung des Ge-Gehalts von ca. 15 % auf ca. 30 % bei einer Wachstumstemperatur von 500 °C bedingt ebenfalls verstärktes 3d-Wachstum. Eine reine Ge-Schicht, die bei 700 °C gewachsen wurde, zeigt wie zu erwarten war die größte Oberflächenrauigkeit.

Die SiGe-Schicht der Probe 18083/8 (#4/222) mit der niedrigsten Wachstumstemperatur von 500 °C und dem geringsten Ge-Gehalt von ca. 15 % wurde für eine weitere Charakterisierung der SiGe-Oberflächenmorphologie mit AFM untersucht. In der Abbildung 5.8 a) ist das Höhenkontrastbild dargestellt. Abbildung 5.8 b) zeigt das Histogramm der Oberflächenhöhen-signale, woraus eine Rauigkeit $R_a = 0,26$ nm bestimmt werden konnte.

Zusammenfassung: Der Einbau von Germanium erfolgt bei UHV-CVD überproportional zum molaren Germananteil. Der Ge-Gehalt in SiGe-Schichten ist für 500 °C kaum von der Wachstumstemperatur abhängig. Die Rauigkeit von $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ -Schichten nimmt mit abnehmender Temperatur bei UHV-CVD und 10 min thermischer Desorption bei 900 °C als Vorreinigung ebenfalls ab und erreicht für 500 °C eine Rauigkeit $R_a = 0,26$ nm.

5.1.2 Untersuchung der Kristallqualität

Nachdem in vorangegangenen Abschnitten die Effektivität der thermischen Desorption von 10 min bei 900 °C bzw. der H_2 -Plasmareinigung mit SIMS bereits ausgiebig charakterisiert wurde soll nun der direkte Einfluss auf die Kristallqualität der abgeschiedenen Si-UHV-CVD-Schichten untersucht werden.

Die perfekte Kristallqualität einer Si-Schicht, die bei 800 °C und thermischer Desorption von 10 min bei 900 °C hergestellt wurde, ist in den TEM-Aufnahmen der Abbildungen 5.10 a) und b) deutlich erkennbar. Im TEM-Bild 5.10 a) ist keine Grenzschicht zwischen Substrat und Epischicht zu sehen. Die hochauflösende HRTEM-Aufnahme des Si-Kristallgitters der gewachsenen Schicht in der Abbildung 5.10 b) zeugt von einer perfekten Kristallqualität innerhalb der Si-UHV-CVD-Schicht.

Die TEM-Analysen zeigen, dass defektfreies einkristallines Wachstum mit UHV-CVD in der UHV-CVD-Kammer P4 möglich ist. Zur weiteren Charakterisierung der Si-UHV-CVD-Schichten wurden nun nip-Dioden hergestellt und vermessen. Damit kann die Kristallqualität der ganzflächig (planar) auf dem Si-Substrat abgeschiedenen intrinsischen Si-Schicht nach entsprechender Vorreinigung auch ganzflächig untersucht werden. Insbesondere erlaubt es die Abschätzung einer Defektdichte, was durch TEM-Analysen durch die lokale Beschränktheit nicht möglich ist. Die Abbildung 5.9 zeigt die schematische Darstellung einer nip-Diode im Querschnitt.

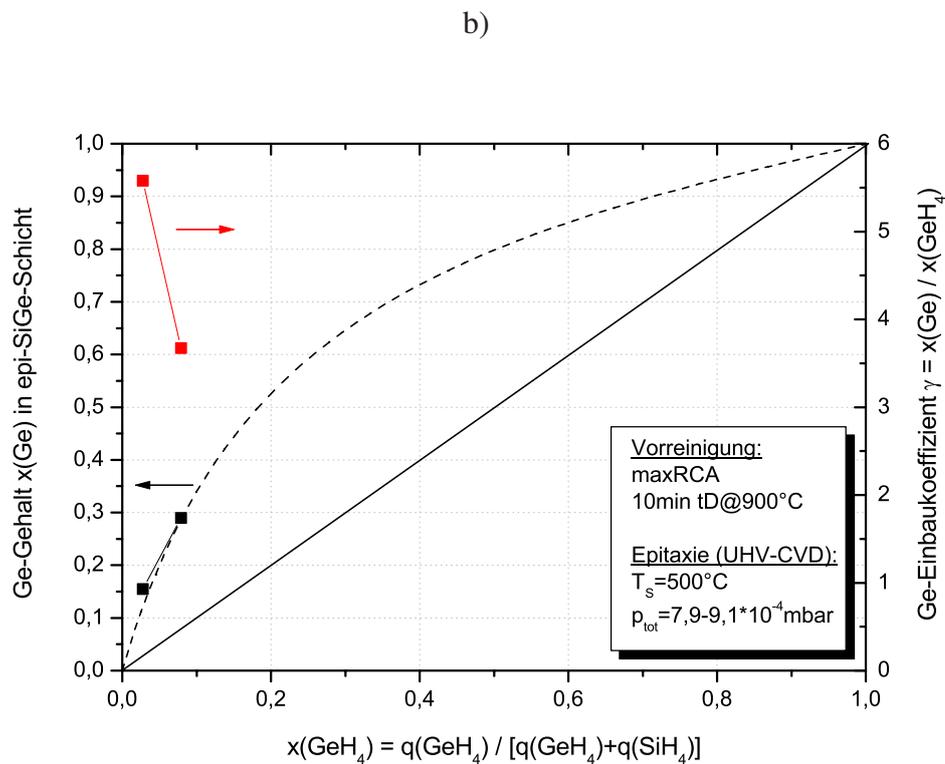
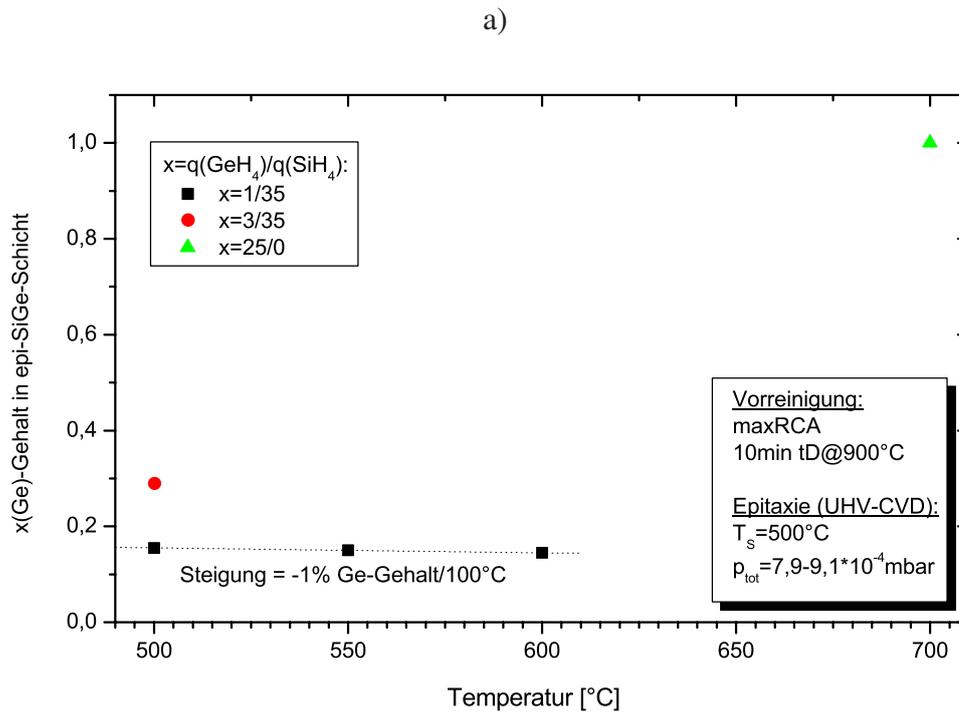


Abbildung 5.7: Abhängigkeit des Ge-Gehalts in der $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Schicht a) von der Temperatur und b) vom GeH_4 -Anteil $x(\text{GeH}_4)$ im Prozessgas. Das Verhältnis von Ge-Gehalt in der SiGe-Schicht und der GeH_4 -Konzentration bestimmt den Ge-Einbaukoeffizienten. Die gestrichelt eingezeichnete Linie entspricht in etwa dem Verlauf wie er in der Literatur angegeben wurde [399–401].

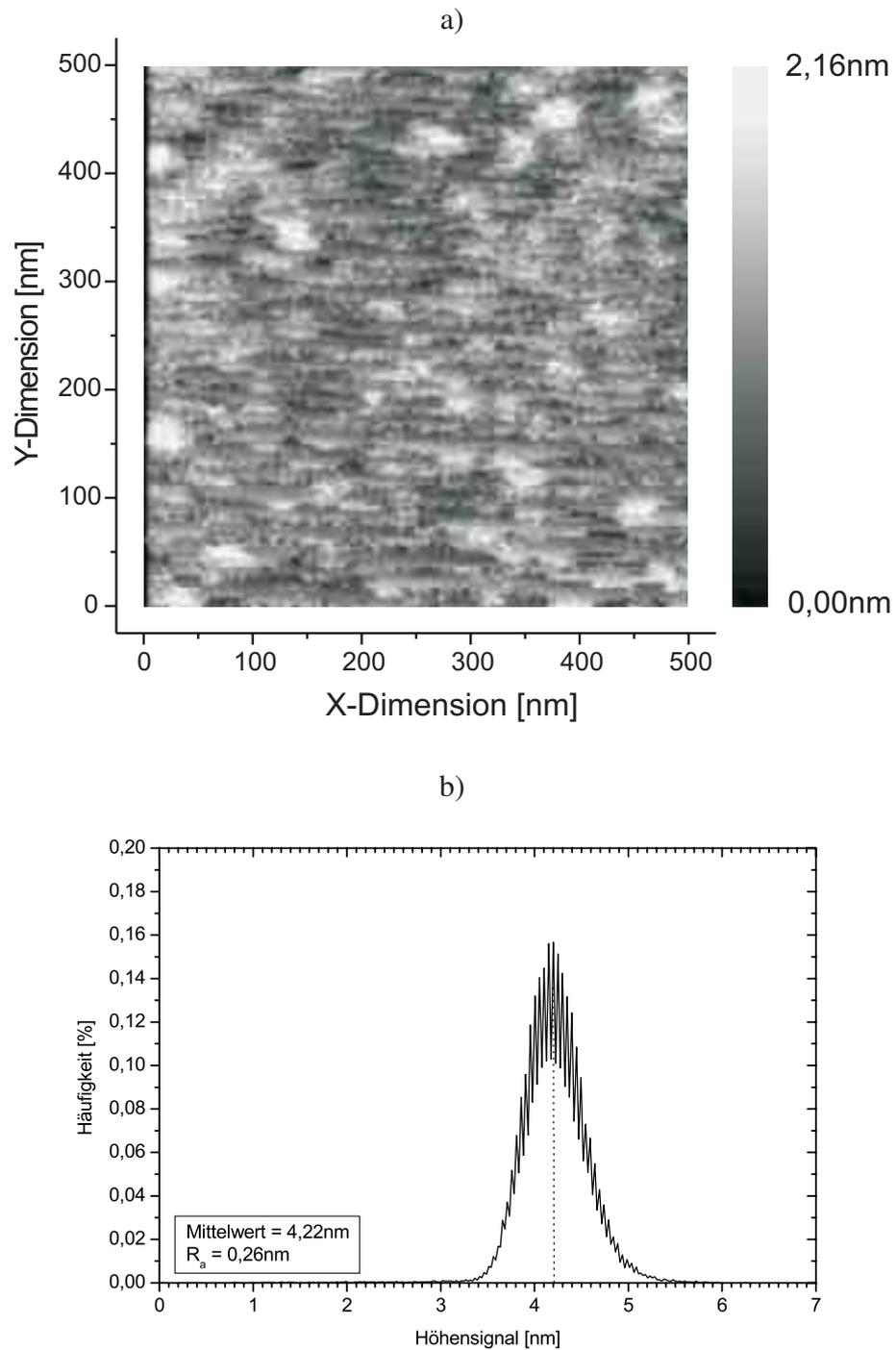


Abbildung 5.8: AFM-Aufnahme einer $\text{Si}_{0,845}\text{Ge}_{0,155}$ -Schicht der Probe 18083/8 (#4/222) gewachsen mit UHV-CVD bei 500 °C a) im Höhenkontrastbild und b) im Oberflächenhöhsignal-Histogramm. Es wird eine Rauigkeit $R_a = 0,26\text{ nm}$ gemessen.

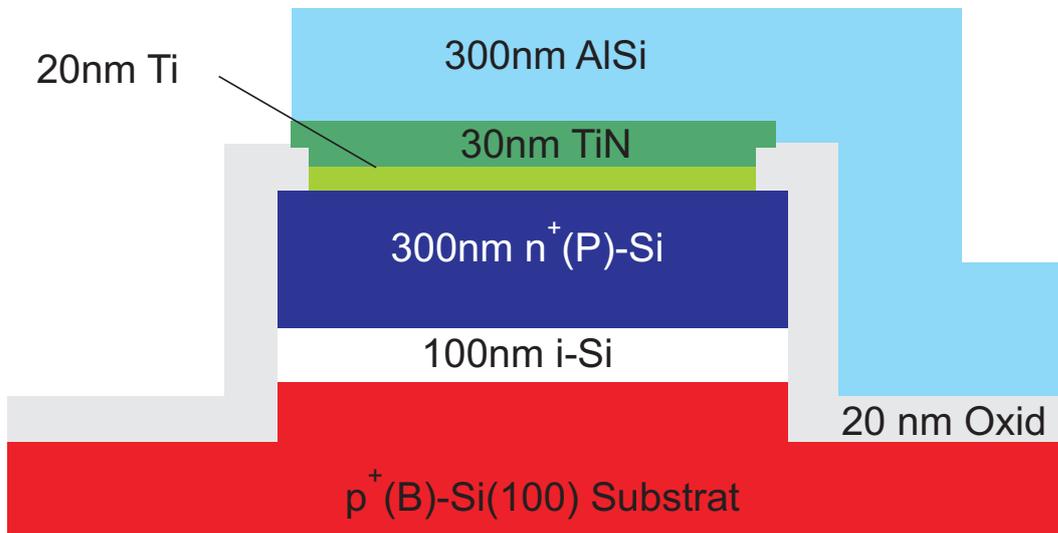


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung einer nip-Diode mit ganzflächig gewachsener i-Si-Zone.

Herstellung von nip-Dioden: Die zur Herstellung der nip-Diode erforderlichen Prozessschritte sind im Folgenden kurz aufgelistet.

- (1) Wachsen eines 70 nm Opferoxids (15 min@1050 °C)
- (2) Entfernen des Opferoxids mit HF-Dip (HF:H₂O=1:10)
- (3) RCA-Reinigung
- (4) Vorreinigung vor der Epitaxie (10 min tD@900 °C oder H₂-Plasmareinigung)
- (5) Abscheidung von 100 nm bzw. 30 nm i-Si mit UHV-CVD
- (6) Abscheidung von 300 nm hochdotiertem n⁺(P)-Si mit MBE bei 200 °C
- (7) Rekristallisation der amorphen n⁺(P)-Si-Schicht 20 min@800 °C
- (8) Fotolithographie der Mesostruktur (PIN98 „MESA“-Maske)
- (9) Ätzen des nip-Schichtstapels mit RF-RIE-Plasma (SF₆/O₂/Ar) mit 200 nm Ätztiefe ins p⁺(B)-Si-Substat
- (10) RCA-Reinigung
- (11) Wachsen eines 20 nm Passivierungsoxids (24 min@800 °C)
- (12) Fotolithographie für Kontaktlöcher (PIN98 „KFZ“-Maske)
- (13) Kontaktlochätzen mit RF-RIE-Plasma (CF₄/O₂)
- (14) Kontaktlochreinigung mit RF-RIE-Plasma (O₂)

- (15) Entfernen des Restoxids mit HF-Dip (HF:H₂O=1:10)
- (16) Sputtern von 20 nm Ti
- (17) Sputtern von 30 nm TiN
- (18) Liftoff von Fotolack und Ti/TiN außerhalb der Kontaktlöcher
- (19) Sputtern von 300 nm AlSi als Metallisierung
- (20) Fotolithographie für Metallisierung (PIN98 „MET“-Maske)
- (21) Nasschemisches Ätzen von AlSi mit PNA¹ [103, 107]
- (22) Rückseitenätzen zur Entfernung des Passivierungsoxids mit RF-RIE-Plasma und HF:H₂O=1:1
- (23) Sputtern von 300 nm AlSi als Rückseitenmetallisierung
- (24) Formiergastempnen in 5% H₂/N₂ 30 min@450 °C

Das Ergebnis der beschriebenen Herstellungssequenz ist im TEM-Bild 5.11 einer nip-Diode der Probe 11112/1 (#4/151) im Querschnitt dargestellt. Die TEM-Aufnahme zeigt einen Ausschnitt am rechten Mesarand, der in Abbildung 5.9 schematisch dargestellten nip-Diode. Im TEM-Bild ist am rechten Bildrand die plasmageätzte und mit Oxid passivierte Mesakante, die bis ins Si-Substrat reicht, zu sehen. Vom nip-Schichtstapel der Mesa erkennt man deutlich das hochdotierte polykristalline rekristallisierte n-Gebiet. Eine einkristalline Struktur der n⁺(P)-Si-Schicht ist trotz erfolgter Rekristallisierung über die ganzflächige Si-Schicht nicht zu erwarten, aber auch nicht notwendig. Das i-Si-Gebiet der nip-Diode ist im gestrichelten Kasten angedeutet. Am oberen linken Bildrand sieht man die nasschemisch mit PNA geätzte Flanke der AlSi-Metallisierung.

Die hergestellten nip-Dioden wurden anschließend elektrisch charakterisiert und der Sperrstrom $I_d@V_d = +1,0$ V gemessen.

Einfluss durch Temperung des Passivierungsoxids: Da zur Charakterisierung das Leckstromverhalten der nip-Diode entscheidend ist, wurde der Leckstromanteil der Oxidpassivierung durch zusätzliches Tempnen vorweg untersucht. Die Abbildung 5.12 a) zeigt die Sperrstromdichte von ungetemperten nip-Dioden in Abhängigkeit der Diodenfläche. Für Dioden ohne jegliche Kristalldefekte ist eine Gerade der Steigung $m = 0,5$ für die Diodenpassivierung eingezeichnet. Für Dioden mit einer Diodenfläche A_d größer als $(1000 - 2000) \mu\text{m}^2$ erkennt man einen ersten Sprung im Absolutwert der Sperrstromdichte auf ca. $1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{A}}{\mu\text{m}^2}$. Diese sehr kleine Sperrstromdichte ist für Anwendungen in Bauelementen durchaus noch tolerierbar. Die entsprechenden Sperrströme sind also einer Defektklasse zuzuordnen, die nur einen geringen Volumenleckstrom durch die i-Si-Schicht bewirken. Erst für Dioden mit einer Fläche von mehr als $(1 - 2) \cdot 10^5 \mu\text{m}^2$ erfolgt ein nochmaliger Anstieg im Niveau der Sperrstromdichte auf ca. $1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}}{\mu\text{m}^2}$. Damit lässt sich für diese Klasse an Defekten eine gemittelte Defektdichte von ca. $n_{\text{Defekt}} = (500 - 1000) \text{cm}^{-2}$ über die Si-Scheibe bestimmen.

Die Abbildung 5.12 b) zeigt das Leckstromverhalten nach einer zusätzlichen Temperung in Formiergas zur Absättigung der Grenzflächenzustände des Passivierungsoxids. Man erkennt

¹ Phosphoric Nitric Acetic acid solution

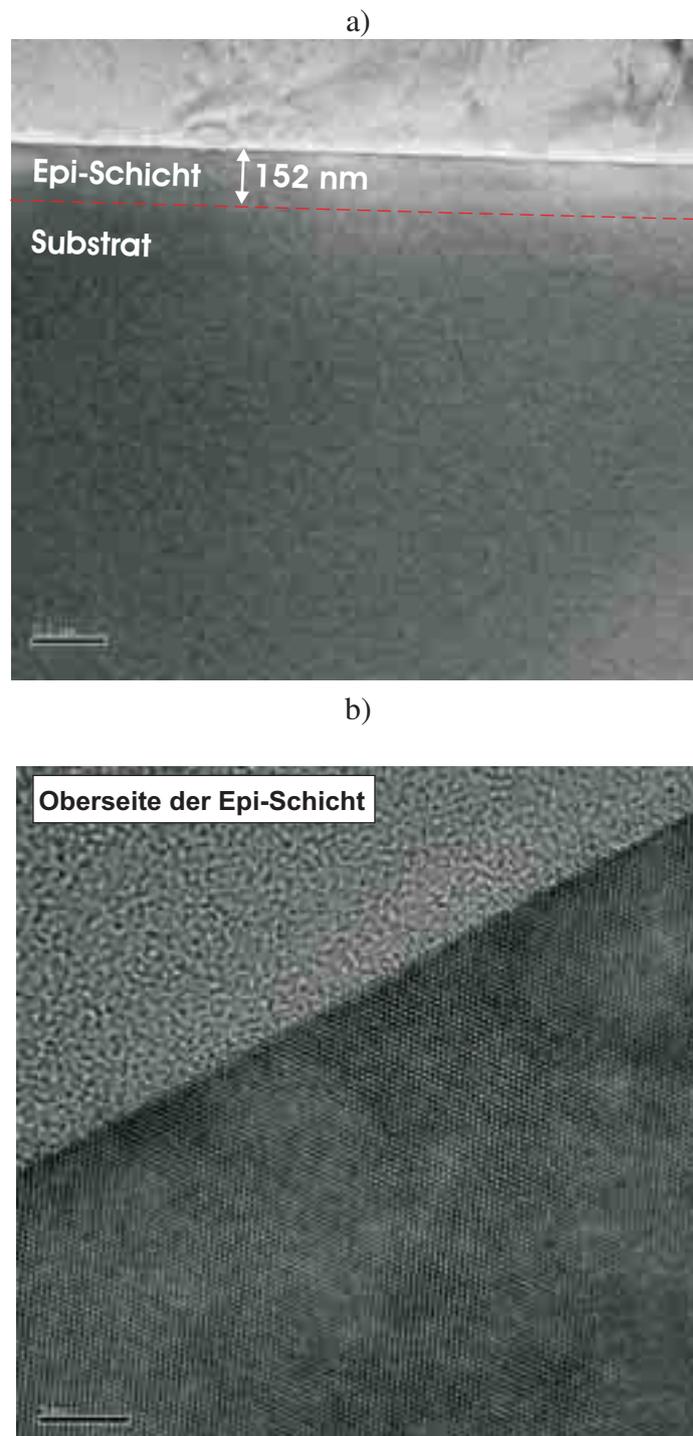


Abbildung 5.10: a) Das TEM-Bild der gewachsenen Si-Schicht mit UHV-CVD bei 800 °C nach 10 min tD@900 °C als Vorreinigung der Probe 06082/3 (#4/131) zeigt keine Grenzschicht zwischen Substrat und Epischicht.

b) Das HRTEM-Bild des Si-Kristallgitters zeugt von einer idealen Kristallqualität innerhalb der Si-UHV-CVD-Schicht.

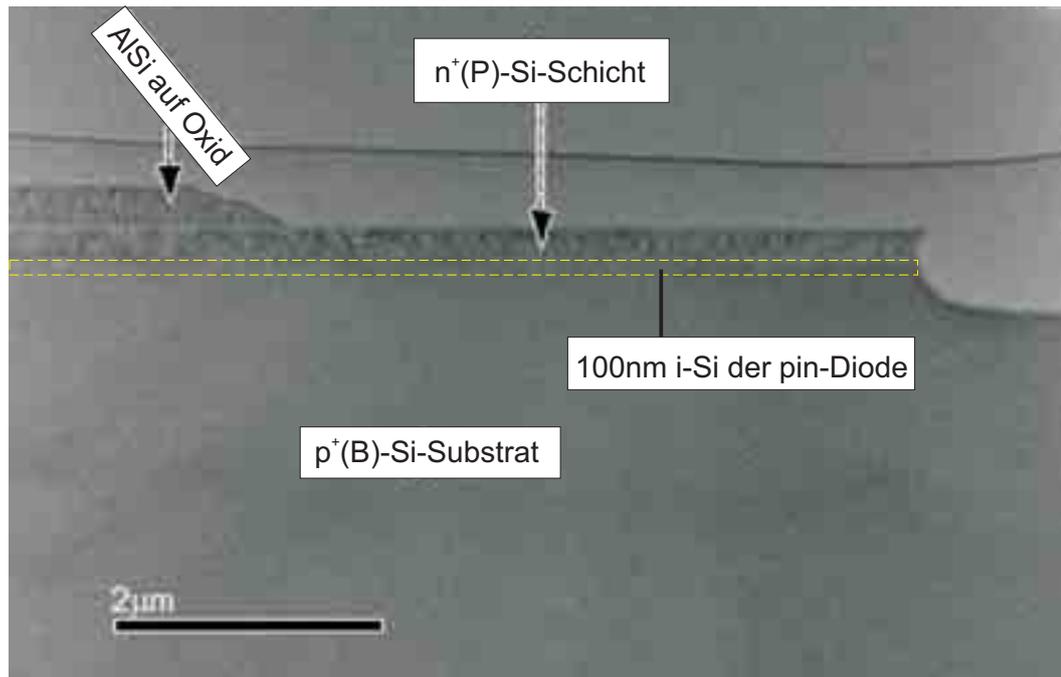


Abbildung 5.11: TEM-Bild einer nip-Diode der Probe 11112/1 (#4/151) im Querschnitt: Auf der rechten Seite ist die plasmageätzte und mit Oxid passivierte Mesakante, die bis ins Si-Substrat reicht, zu sehen. Vom nip-Schichtstapel der Mesa erkennt man deutlich das hochdotierte polykristalline rekristallisierte n-Gebiet. Das i-Si-Gebiet ist im gestrichelten Kasten angedeutet. Am linken Bildrand sieht man die nasschemisch geätzte Flanke der AlSi-Metallisierung.

wie zu erwarten war eine leichte Reduktion des Passivierungsleckstroms. Eine Erklärung für die gleichzeitige geringe Abnahme der Niveaus für die Sperrstromdichten durch das Volumen der Diode ist entweder statistisch aufgrund der begrenzten Anzahl gemessener Dioden oder durch ein Ausheilen von Volumendefekten erklärbar. Solche ausheilbare Defekte könnten verteilte Punktdefekte im Kristallgitter der i-Si-Schicht sein.

Mithilfe von nip-Dioden sollen nun die beiden alternativen UHV-kompatiblen Vorreinigungen, 10 min tD@900 °C und H₂-Plasmareinigung, untersucht und verglichen werden.

Abbildung 5.13 zeigt das SIMS-Spektrum der bereits in Abbildung 5.12 elektrisch charakterisierten nip-Diode, die durch thermische Desorption von 10 min bei 900 °C vorgereinigt wurde. Es zeigt sich der typische Bor-Interface-Peak, als auch ein N-Interface-Peak. Ebenfalls ist eine minimale Kohlenstoff- und Sauerstoffkontamination am Interface zu erkennen.

Die Ursache der Okontamination kann aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 4.2 nur durch einen etwas höheren Restgaspartialdruck von O₂ bzw. H₂O im Prozessgas bei der UHV-CVD oder einer unvollständigen Kohlenstoffentfernung vor der thermischen Desorption erklärt werden. Die erzielte Kristallqualität ist trotzdem sehr gut. Die Kohlenstoffkontamination an der Grenzschicht zur n⁺(P)-Schicht ist durch die Abscheidung der hochdotierten n⁺(P)-Si-Schicht bei 200 °C zurückzuführen, was allerdings für die Charakterisierung der Epidefekte der darunterliegenden i-Si-Schicht keine Rolle spielt.

Einfluss der i-Si-Schichtdicke: Bisher wurden, wie im SIMS-Spektrum der Abbildung 5.13 dargestellt, nip-Dioden mit einer 100 nm i-Si-Schicht charakterisiert. Es stellt sich nun die Frage, ob damit auch die Kristallqualität dünnerer Schichten im Bereich von ca. 30 nm wiederge-

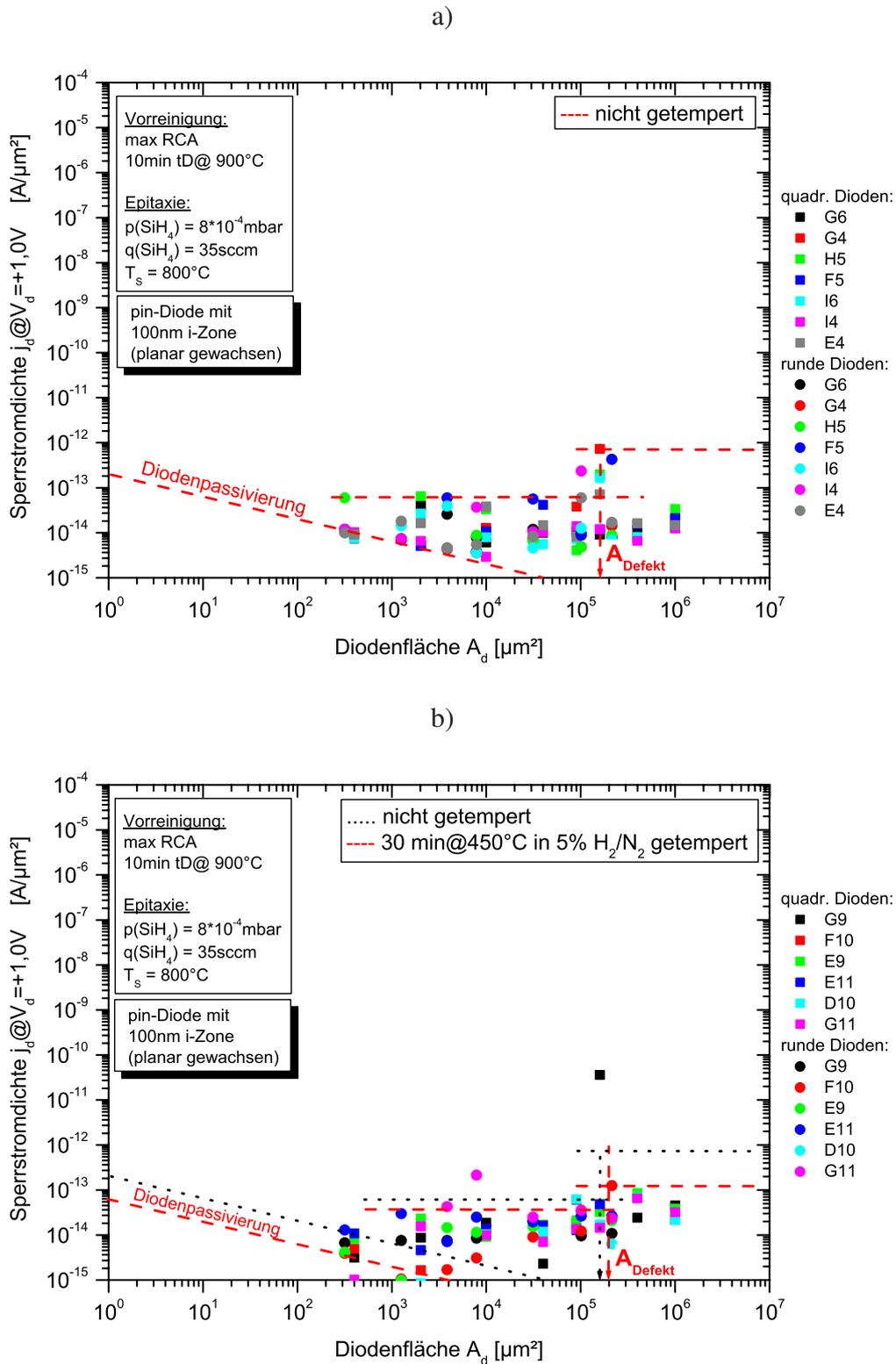


Abbildung 5.12: Sperrstromdichten von a) ungetemperten und b) getemperten nip-Dioden der Probe 11112/1 (#4/151) mit 100 nm i-Si-Zone gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C. Vorreinigung ist thermische Desorption von 10 min bei 900 °C als Vorreinigung.

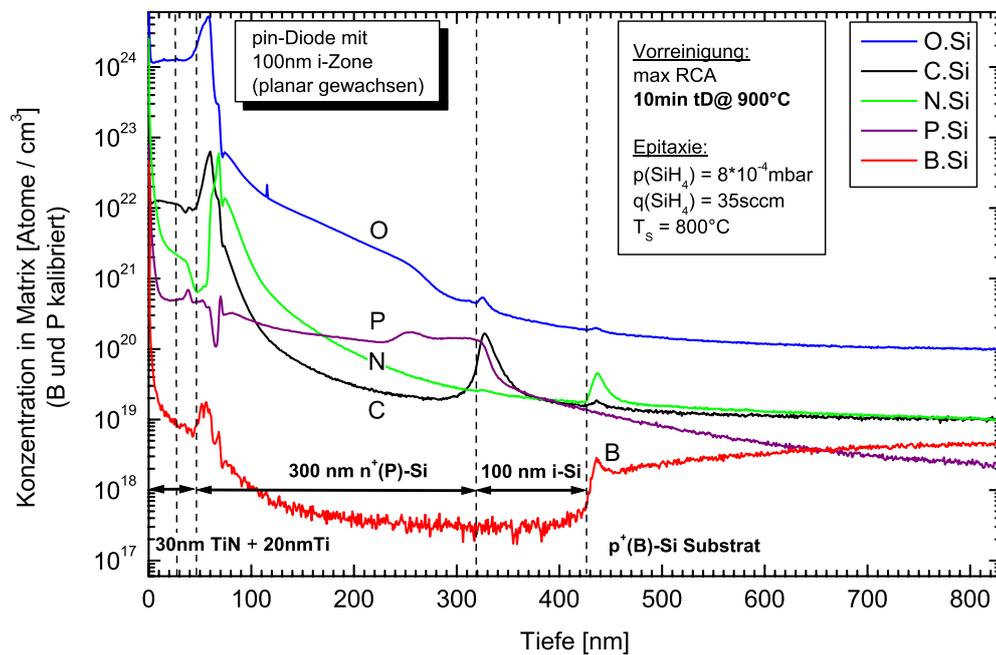


Abbildung 5.13: SIMS-Spektrum einer nip-Diode der Probe 11112/1 (#4/151) mit 10 min tD@900 °C als Vorreinigung, das von der Probenoberseite zunächst den Ti/TiN-Metallisierungsanteil, dann die hochdotierte 300 nm dicke n⁺(P)-Si-Schicht, die zu charakterisierende 100 nm dicke i-Si-Schicht (UHV-CVD@800 °C) und das hochdotierte Borsubstrat zeigt. Die angegebenen Soll-Dickenwerte für die Prozessierung stimmen gut mit den tatsächlich ermittelten Schichtdicken überein.

geben werden kann. Insbesondere geht es auch darum, zu entscheiden, welche Schichtdicke die i-Si-Schicht bei einer Charakterisierung mit nip-Dioden haben sollte.

Zur Klärung dieser Frage wurden mit der Probe 15013/1 (#4/165) nip-Dioden mit einer 30 nm dicken i-Si-Zone gewachsen. Als Vorreinigung wurde ebenfalls wieder eine thermische Desorption von 10 min bei 900 °C durchgeführt. In Abbildung 5.14 wurde eine Defektdichte $n_{Def} = 0,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ für die Defektklasse mit der entsprechenden Sperrstromdichte von $j_d > 1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}}{\mu\text{m}^2}$ bestimmt.

Dieser Wert ist vergleichbar mit der Defektdichte einer nip-Diode mit 100 nm i-Zone (vergleiche mit Abbildung 5.12 a)). Der Vergleich macht allerdings auch deutlich, dass Defekte mit einem geringeren Sperrstromdichteniveau $j_d < 1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}}{\mu\text{m}^2}$ leichter nachgewiesen werden können, da sie ca. um den Faktor 10 größere Werte liefern.

Dies wird auf die Existenz von Punktdefekten in der Epischicht zurückgeführt, die durch eine Verkürzung der i-Si-Zone leichter zum Leckstromfluss beitragen können. Eine Stromleitung durch eine Art „Hopping“-Mechanismus erscheint plausibel. Da die Sensitivität bzgl. dieser Effekte höher ist, sind nip-Dioden mit einer dünneren i-Zone besser zur Charakterisierung von Punktdefekten in der Epischicht besser geeignet.

Abbildung 5.15 zeigt der Vollständigkeit halber das gemessene SIMS-Spektrum der Probe 15013/1 (#4/165) mit der verkürzten i-Si-Zone. Die tatsächliche Dicke der i-Si-Zone wurde aus dem SIMS-Spektrum mit 60 nm bestimmt.

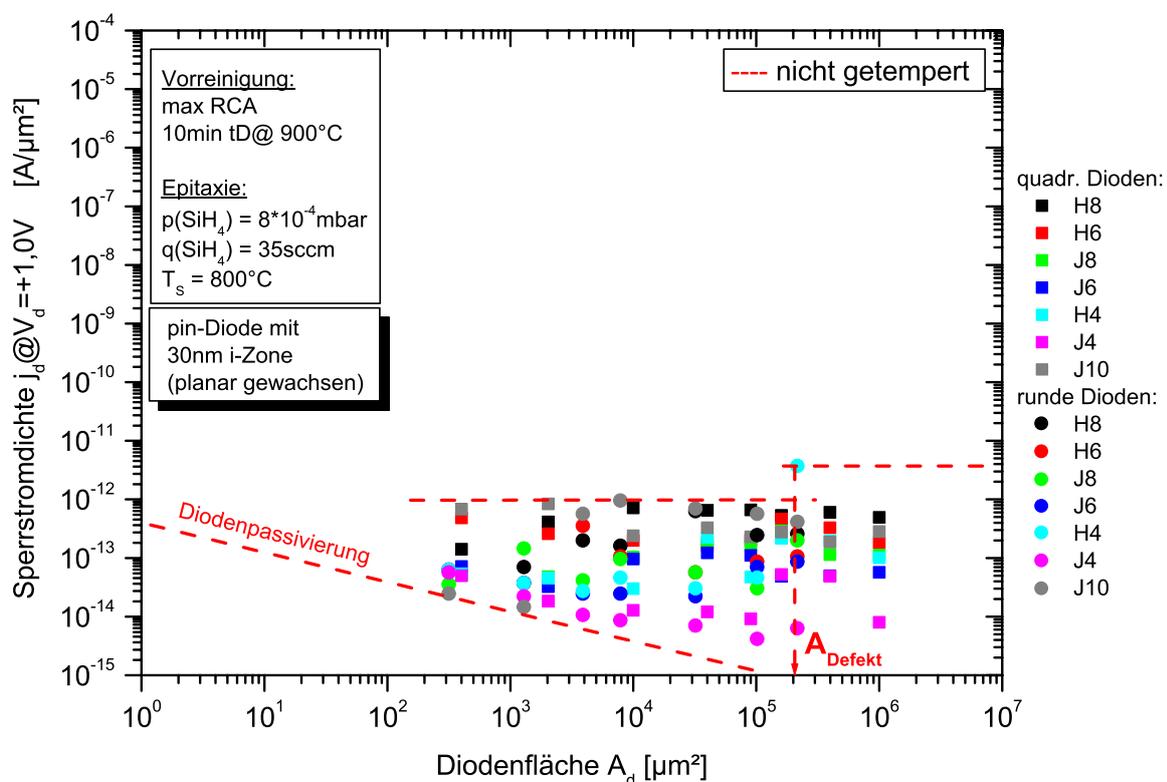


Abbildung 5.14: Sperrstromdichten von ungetemperten nip-Dioden der Probe 15013/1 (#4/165) mit 30 nm i-Si-Zone gewachsen mit UHV-CVD. Vorreinigung ist thermische Desorption von 10 min bei 900 °C.

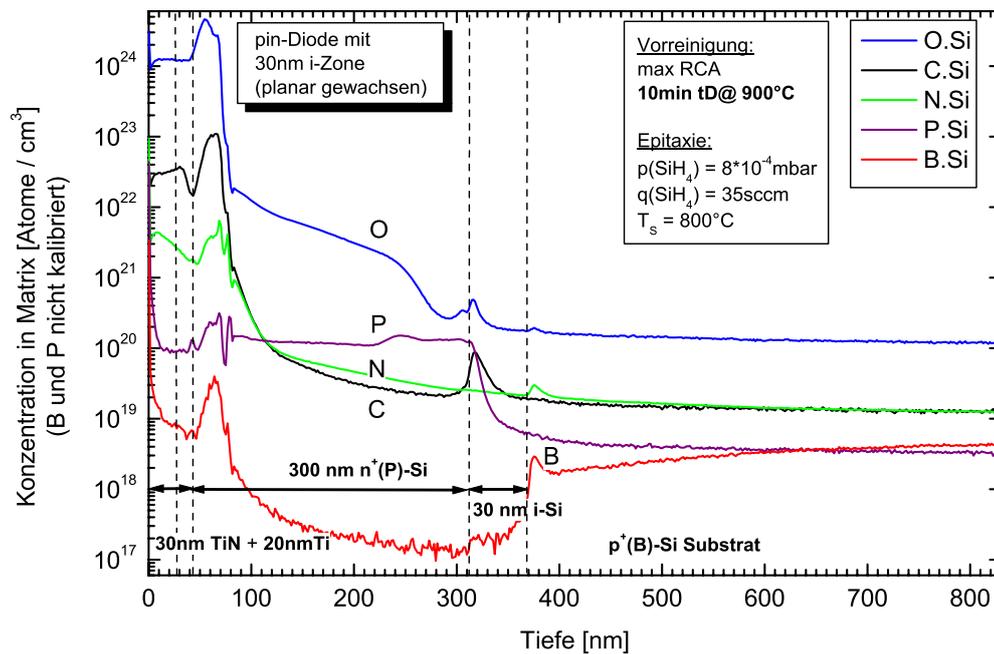


Abbildung 5.15: SIMS-Spektrum einer pin-Diode der Probe 15013/1 (#4/165), das von der Probenoberseite zunächst den Ti/TiN-Metallisierungsanteil, dann die hochdotierte 300 nm dicke n⁺(P)-Si-Schicht, die zu charakterisierende 30 nm dicke i-Si-Schicht (UHV-CVD@800 °C) und das hochdotierte Borsubstrat zeigt. Die angegebenen Dickenwerte für die Prozessierung stimmen gut mit den tatsächlich ermittelten Schichtdicken überein, allerdings ist die i-Si-Zone mit 60 nm fast doppelt so dick als vorgesehen.

Analog wurden nip-Dioden mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung vor der Epitaxie hergestellt. Das SIMS-Spektrum der entsprechenden Probe 11112/2 (#4/152) ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

Die im Vergleich zur Probe 11112/1 (#4/151) sehr viel höhere C-Kontamination an der Epischicht/Substrat-Grenzfläche ist wahrscheinlich ebenfalls auf eine Rekontamination in der Epitaxiekammer zurückzuführen, die wiederum mit einem minimalen O-Peak korrespondiert. Da die Proben 11112/1 (#4/151) und 11112/2 (#4/152) hintereinander prozessiert wurden erscheint ein „Memory-Effekt“ ebenfalls plausibel. Die starke Kohlenstoffkontamination ist vermutlich eine Folge der H₂-Plasmareinigung, da zu diesem Zeitpunkt noch mit Argon (5.0) als Prozessgas gearbeitet wurde.

Die Auswirkung der hohen Kohlenstoffkontamination auf die Kristallqualität der i-Si-Schicht der Probe 11112/2 (#4/152) ist in Abbildung 5.17 klar zu erkennen. Die gemessenen Sperrstromdichten liegen bei ca. $(1 - 2) \cdot 10^{-11} \frac{A}{\mu m^2}$. Damit ist die Sperrstromdichte um ca. 2 Größenordnungen größer als vergleichbare Dioden der Probe 11112/1 (#4/151). Damit lässt sich eine Defektdichte von $n_{Def} > 2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ für die erzeugten Defekte in der Epischicht abschätzen. Die Defekte sind homogen über die i-Si-Schicht verteilt, da die Sperrstromdichte der gemessenen nip-Dioden kaum streut. Aufgrund der für Bauelemente immer noch akzeptablen Sperrstromdichte wird vermutet, dass es sich um Epistapelfehler handelt, die durch punktuelle C-Kontamination auf der Si-Oberfläche entstanden sind. Es handelt sich hierbei nicht um Ver-

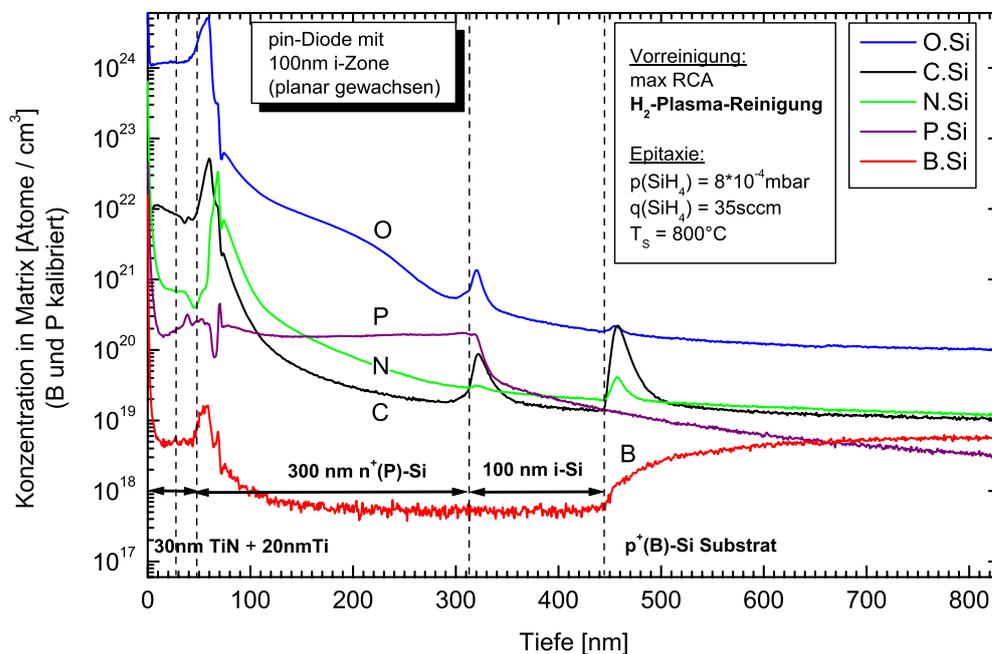


Abbildung 5.16: SIMS-Spektrum einer nip-Diode der Probe 11112/2 (#4/152) mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung, das von der Probenoberseite zunächst den Ti/TiN-Metallisierungsanteil, dann die hochdotierte 300 nm dicke n⁺(P)-Si-Schicht, die zu charakterisierende 100 nm dicke i-Si-Schicht (UHV-CVD@800 °C) und das hochdotierte Borsubstrat zeigt. Die angegebenen Dickenwerte für die Prozessierung stimmen gut mit den tatsächlich ermittelten Schichtdicken überein.

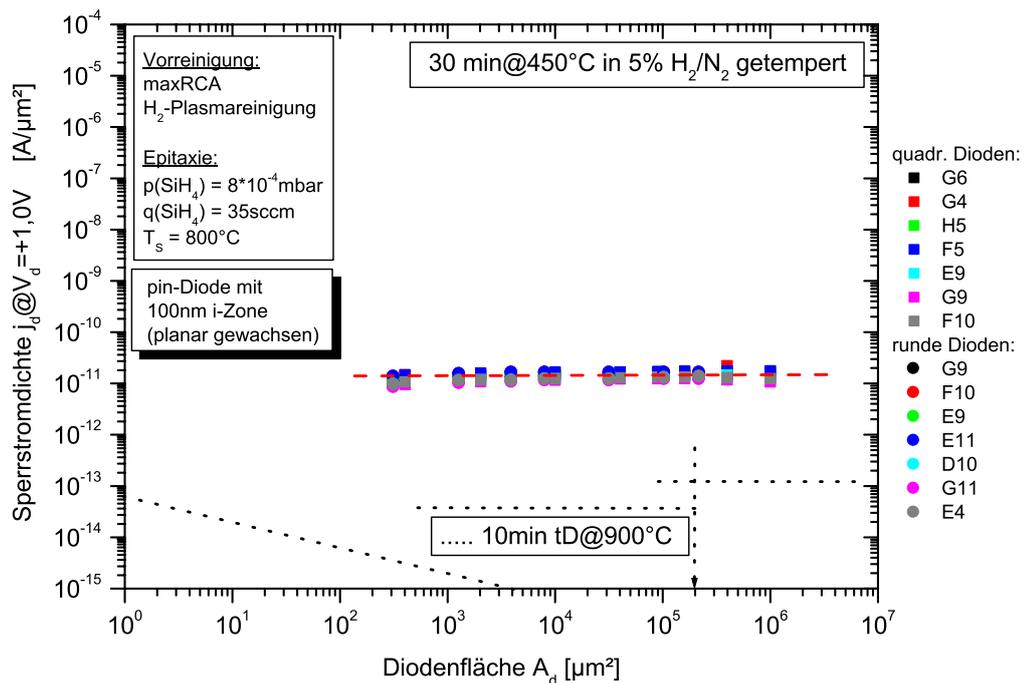


Abbildung 5.17: Sperrstromdichten von getemperten nip-Dioden mit 100 nm i-Si-Zone gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C der Probe 11112/2 (#4/152). Vorreinigung ist H₂-Plasmareinigung. Zum Vergleich sind mit gepunkteten Linien die Sperrstromdichten für die mit thermischer Desorption von 10 min bei 900 °C als Vorreinigung hergestellten nip-Dioden abgegrenzt.

setzungen in der i-Si-Schicht, da für diese typischerweise sehr viel höhere Sperrstromdichten $j_d > 1 \cdot 10^{-8} \frac{A}{\mu m^2}$ zu erwarten sind, wie Proben mit Versetzungslinien (erzeugt durch Temperaturstress einer Antimon-dotierten n-Schicht bei der Passivierungsoxidation) gezeigt haben [350].

Zusammenfassung: Je höher die Kohlenstoffkontaminationen an der Grenzfläche zwischen Epischicht und Substrat ist, desto größer ist die Sperrstromdichte von nip-Dioden. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallqualität von intrinsischen Siliziumschichten, die mit UHV-CVD und thermischer Desorption von 10 min bei 900 °C bzw. H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung abgeschlossen wurden, ausreichend ist, um technologische Anforderungen für die Sperrstromdichte von $j_d < 1 \cdot 10^{-10} \frac{A}{\mu m^2}$ zu erfüllen.

5.2 Selektive Epitaxie (SEG) von Si/SiGe

Im vorherigen Kapitel 5.1 wurde die ganzflächige Abscheidung von Si und SiGe auf planaren Si-Substraten behandelt. Außerdem wurden unterschiedliche Reinigungsverfahren für den Einsatz vor der Epitaxie untersucht. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, ob sich der Gesamtprozess von Vorreinigung und UHV-CVD auf vorstrukturierte Substrate übertragen lässt. Insbesondere sollen die Prozessparameter und Einflussfaktoren für eine selektive Abscheidung von Si bzw. SiGe in Si-Fenstern vorstrukturierter Substrate untersucht werden. Dies stellt insbesondere durch den Ausschluss von chlorierten Prekursoren bei der CVD-Abscheidung eine Herausforderung dar. Ziel ist es selektive Epischichten herzustellen, die in planaren MOSFETs als Source/Drain-Anschlussgebiete („source/drain extensions“) bzw. als vertikal erhöhte Source/Drain-Gebiete („raised source/drain“) eingesetzt werden können.

5.2.1 Charakterisierung von Polysilizium-Wachstum auf ganzflächigen Oxidsubstraten

Zur Untersuchung der selektiven Abscheidung auf dielektrischen Materialien wie z. B. Oxid wurde zunächst für eine nichtselektive Abscheidung das polykristalline Wachstum untersucht.

Schichtdickenbestimmung von Poly-Si/SiGe: Das Einsetzen von Poly-Si/SiGe-Wachstum wird makroskopisch durch eine Inkubationszeit beschrieben. Gleichzeitig definiert diese Inkubationszeit das Prozessfenster für die selektive Abscheidung von Si bzw. SiGe in freigeätzten Fenstern eines vorstrukturierten Substrats.

Die Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über verwendete Charakterisierungsmethoden mit kommentierten Vor- und Nachteilen für die Inkubationszeitbestimmung in dieser Arbeit. Diese unterscheiden sich primär dadurch, dass sie entweder in situ oder ex situ durchgeführt werden konnten. Eine in-situ-Bestimmung der Inkubationszeit in der Prozesskammer bei laufender CVD-Abscheidung wird durch eine visuelle Haze-Messung durch schrägen Weißlichteinfall ermöglicht. Alle anderen in der Tabelle aufgeführten Verfahren sind weit aufwändiger, obgleich um einiges genauer. Visuelle Haze-Messung, Spektralellipsometrie und Reflektometrie sind im Gegensatz zur Profilometrie, SEM und TEM zerstörungsfrei und erlauben eine entsprechend schnellere Charakterisierung.

Weitere Methoden, die für die in-situ-Bestimmung der Inkubationszeit bzw. Einsetzen von polykristallinem Wachstum auf Oxid oder Nitrid für zukünftige Untersuchungen als vielversprechend erachtet werden, sind RHEED-Spektroskopie und eine Auswertung des Pyrometersignals bei der Temperaturmessung bzgl. einer Emissivitätsänderung der Schicht durch Poly-Wachstum.

Messung von Poly-Si mit dem Spektralellipsometer: Polysilizium, das bei UHV-CVD bei relativ hohen Temperaturen von ca. 800 °C auf Oxid abgeschieden wurde, zeichnet sich durch eine sehr raue Oberfläche aus und ist damit dem sog. HSG²-Silizium sehr ähnlich [270, 289, 403]. Die Schichtdickenmessung von rauhen Polysiliziumschichten mit dem Spektralellipsometer ist daher nur durch ein adequates Modell beim anschließenden Fit nach einer SE-Messung auswertbar. In der Arbeit von Petrik [336] finden sich Ansätze für die Modellierung von Poly-Si-Schichten, die allerdings für Poly-Si-Schichten aus LP-CVD-Abscheidungen

² Hemi-Spherical Grain

Bestimmungsmethode	in situ/ex situ	Probeneinfluss	Kommentar
visuelle Haze-Messung	in situ	zerstörungsfrei	Reflektivität nimmt bei rauhen Oberflächen ab, visueller Augenschein gut für qualitative Abschätzungen
Spektralellipsometrie (SE)	ex situ	zerstörungsfrei	Modellierung von Poly-Si bzw. Poly-SiGe auf Oxid oder Nitrid ist u. U. kompliziert
Reflektometrie	ex situ	zerstörungsfrei	Reflektivität nimmt bei rauhen Oberflächen ab
Profilometrie	ex situ	destruktiv	zusätzliche Strukturierung und selektives Ätzen notwendig
SEM	ex situ	destruktiv	Nachweis von Nukleationskörnern
TEM	ex situ	destruktiv	Nachweis von Nukleationskörnern

Tabelle 5.2: Übersicht über verwendete Charakterisierungsmethoden für die Inkubationszeitbestimmung.

optimiert sind. Zur Auswertung der SE-Messungen von rauhen UHV-CVD-Schichten wurden deshalb die in der Abbildung 5.18 dargestellten optischen a) 1-Schichtmodelle bzw. b) 3-Schichtmodelle zur Bestimmung von Poly-Si/SiGe-Schichtdicken mittels Spektralellipsometrie verwendet. Die Schichten wurden in der Anwendungssoftware WINELLI V4.08 der Fa. *Sopra* mit der sog. *Bruggemann*-Mischung gewichtet. Durch die Verwendung eines 3-Schichtmodells lassen sich Messpunkte sehr gut mit einem Fit in Übereinstimmung bringen.

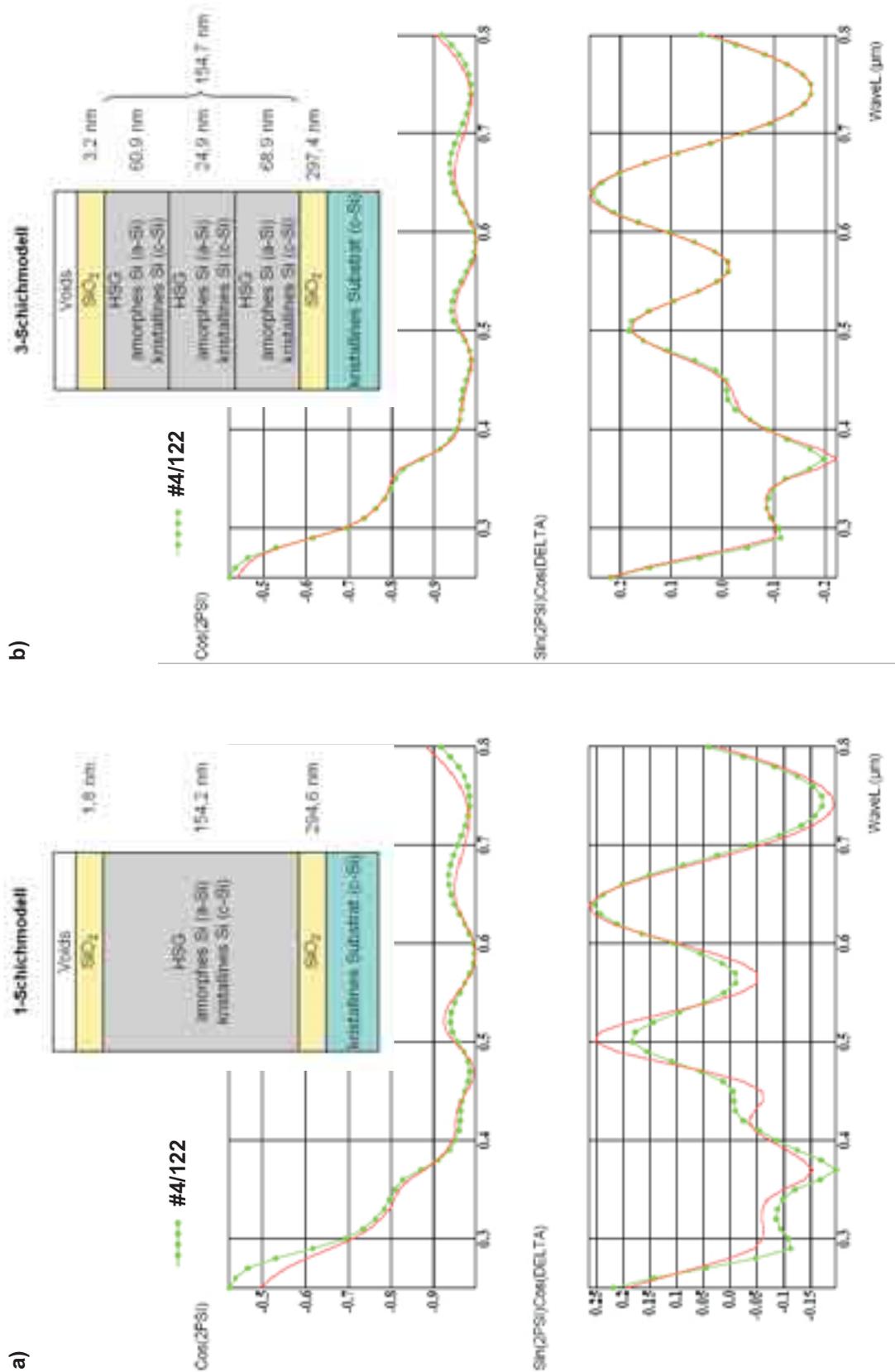


Abbildung 5.18: a) 1-Schichtmodell und b) 3-Schichtmodell zur Bestimmung von Poly-Si/SiGe-Schichtdicken mittels Spektralellipsometrie. Die Schichten wurden mit der sog. *Bruggemann*-Mischung gewichtet [336].

5.2.2 Herstellung von vorstrukturierten Oxid- und Nitridsubstraten

Für die Bestimmung der Inkubationszeiten nach der Schichtdicken/Wachstumszeit-Extrapolationsmethode (siehe Seite 75 ff.) und zur gleichzeitigen Bestimmung der Schichtdicken von Poly-Si/SiGe auf einem Maskenmaterial (Oxid oder Nitrid) und von Epi-Si/SiGe auf dem Si-Substrat wurden vorstrukturierte Oxid- und Nitridsubstrate hergestellt.

Vorstrukturierte Oxidsubstrate wurden wie folgt hergestellt:

- (1) Wachsen eines (70 - 320) nm thermischen Oxids (15 min@1050 °C)
- (2) Fotolithographie der Oxidfenster (MESAGOX „FOX“-Maske)
- (3) Fotolithographie des großflächigen Pyrometerfensters (Maske „LUPE“)
- (4) Nasschemisches Ätzen des Oxids mit BHF
- (5) Entlacken des Oxids
- (6) RCA-Reinigung

Vorstrukturierte Nitridsubstrate wurden wie folgt hergestellt:

- (1) Abscheidung eines (120 - 140) nm LP-CVD-Nitrids (30 min@750 °C)
- (2) Fotolithographie der Nitridfenster (MESAGOX „FOX“-Maske)
- (3) Fotolithographie des großflächigen Pyrometerfensters (Maske „LUPE“)
- (4) Ätzen von Nitrid mit RF-RIE-Plasma (CF_4/O_2)
- (5) Ätzen von Polymerresten mit RF-RIE-Plasma (O_2)
- (6) Entlacken des Nitrids mit Aceton
- (7) Caro-Reinigung
- (8) Ätzen von Restoxid mit HF-Dip
- (9) RCA-Reinigung

Zur profilometrischen Bestimmung der Schichtdicken wurden die Proben, wie schematisch in Abbildung 5.19 dargestellt, geteilt. Auf der Probenhälfte mit der mit A gekennzeichneten Testchipstruktur wurde das vorstrukturierte Maskenmaterial ganzflächig entfernt. Oxid wurde mit BHF und Nitrid mit heißer Phosphorsäure (siehe Anhang E) selektiv zum Siliziumsubstrat geätzt. Das u. U. abgeschiedene polykristalline Material wurde dabei durch mechanischen Abtrag oder durch Ultraschallbehandlung in einem Liftoff-Prozess entfernt. Die zurückbleibenden Mesen konnten nun mit dem Profilometer vermessen werden.

Die Chipfläche B ist bei der CVD-Abscheidung selbst noch nicht strukturiert und bietet eine große Fläche des Maskenmaterials zur anschließenden Strukturierung oder auch SE-Messung. Zur Schichtdickenbestimmung der Polysiliziumschichtdicke wurde die andere Substrathälfte

auf der mit B gekennzeichneten Chipfläche lithographisch mit der Dunkelfeldmaske in Abbildung C.5 strukturiert und anschließend selektiv zur Maske geätzt.

Mit der gleichzeitigen Bestimmung von Poly- und Epischichtdicke lässt sich die maximale selektive Epidicke d_{sel} nach Gleichung 2.82 bzw. 5.5 mit wenigen Proben abschätzen.

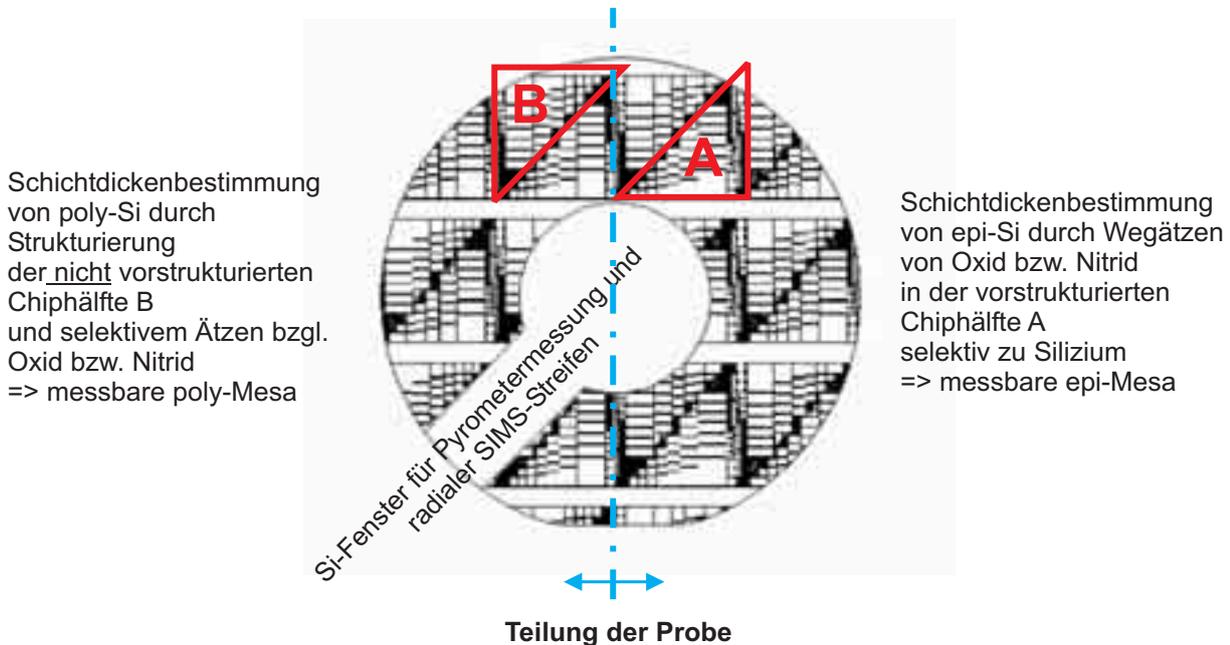


Abbildung 5.19: Schematische Vorgehensweise bei der Schichtdickenbestimmung von Poly-Si und Epi-Si bei Proben mit nichtselektivem Wachstum.

5.2.3 Einfluss des Maskenmaterials auf SEG

Als Maskenmaterial kommen für technologische Anwendungen die isolierenden Materialien Oxid bzw. Nitrid in Frage. Daher soll zunächst der Einfluss des Maskenmaterials auf die Selektivität bzw. das Nukleationsverhalten von Poly-Si auf diesen Materialien untersucht werden. Durch Extrapolation der jeweils gemessenen Schichtdicken in einem Schichtdicken/Wachstumszeit-Diagramm soll die Inkubationszeit bestimmt werden.

Dazu wurden in ersten Versuchsreihen sowohl vorstrukturierte Oxid- als auch Nitridsubstrate für verschiedene Wachstumszeiten mit UHV-CVD bei 800 °C und einem konstanten Silanpartialdruck von $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar prozessiert. Zur Entfernung des RCA-Oxids in den Si-Fenstern der vorstrukturierten Si-Substrate wurde eine thermische Desorption von 10 min bei 900 °C als Vorreinigung gewählt.

Die Abbildung 5.20 zeigt die Abhängigkeit der Poly-Si-Dicke in Abhängigkeit von der Wachstumszeit. Aufgrund der ermittelten Datenpunkte für die Poly-Si-Abscheidung wird eine lineare d_{poly}/t -Abhängigkeit zur Extrapolation nach Gleichung 5.1 durchgeführt, wobei d_{poly} die Poly-Si-Schichtdicke, t die Wachstumszeit und W_{poly} die (linearisierte) Poly-Si-Wachstumsrate ist.

$$d_{poly} = W_{poly} \cdot (t - t_{ink,poly}) \quad (5.1)$$

$$\text{mit } d_{poly}(t_{ink,poly}) \equiv 0 \quad (5.2)$$

$$d_{epi} = W_{epi} \cdot (t - t_{ink,epi}) \quad (5.3)$$

$$\text{mit } d_{epi}(t_{ink,epi}) \equiv 0 \quad (5.4)$$

Die linear extrapolierte Inkubationszeit ist gemäß der Gleichung 5.2 definiert. Analog bezeichnet d_{epi} die Epi-Si-Schichtdicke, t die Wachstumszeit und W_{epi} die (linearisierte) Epi-Si-Wachstumsrate.

Im gleichen Diagramm wurde ebenfalls die d_{epi}/t -Abhängigkeit dargestellt und man erhält somit die maximale selektive Epidicke d_{sel} nach Gleichung 5.5:

$$d_{sel} = d_{epi}(t_{ink,poly}) = W_{epi} \cdot (t_{ink,poly} - t_{ink,epi}) \quad (5.5)$$

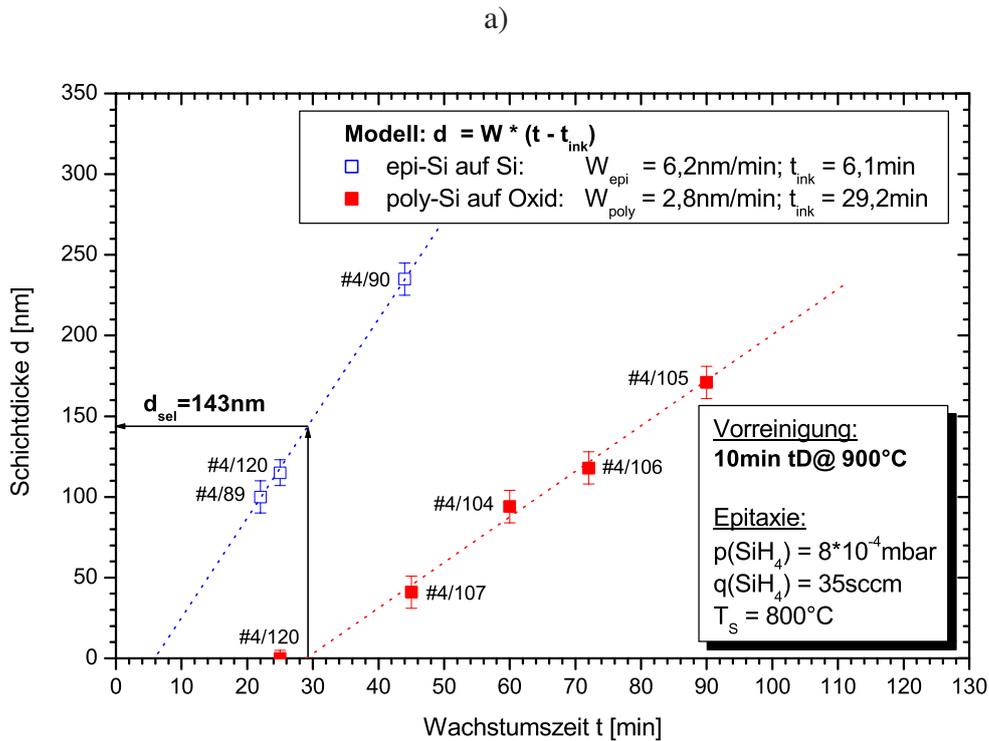
Für die Poly-Si-Abscheidung (bei den angegebenen Wachstumsbedingungen) auf thermischem Oxid lässt sich somit eine Poly-Inkubationszeit von $t_{ink,poly} = (29,2 \pm 6,3)$ min bestimmen. Im Diagramm der Abbildung 5.20 a) ist die maximale selektive Schichtdicke mit $d_{sel} = (143 \pm 39)$ nm eingezeichnet. Der angegebene Fehler errechnet sich nach Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern für die Inkubationszeiten und Wachstumsraten.

Für die Probe 07062/7 (#4/120) mit einer Wachstumszeit von 30 min, was in etwa mit der bestimmten Inkubationszeit übereinstimmt, wurde das anfängliche Nukleationsverhalten mit TEM und HRTEM von Poly-Si genauer untersucht. Abbildung 5.20 b) zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme der Probe 07062/7 (#4/120). Darin lassen sich vereinzelt Poly-Si-Körner mit einer lateralen Ausdehnung von (10 - 20) nm und einer vertikalen Ausdehnung von (5 - 10) nm auf dem Oxid nachweisen. In der Abbildung 5.20 c) ist ebenfalls eine ca. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ausgedehnte Abweichung der amorphen Oxidstruktur zu erkennen. Eine geschlossene Poly-Si-Schicht ist also für die angegebene Poly-Si-Inkubationszeit nicht vorhanden.

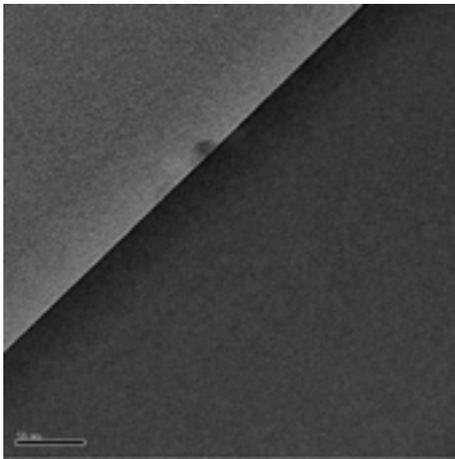
Bemerkenswert im Diagramm 5.20 a) ist die Tatsache, dass sich auch für das einkristalline Wachstum von Silizium auf Silizium bei diesen Wachstumsbedingungen eine von Null verschiedene Inkubationszeit bestimmen lässt. Sie beträgt $t_{ink,epi} = (6,1 \pm 0,9)$ min. *Caymax et al.* [404] berichten für eine UHV-CVD-Abscheidung von Si auf Si bei einer Temperatur von 625 °C und einem Silanpartialdruck von $p(\text{SiH}_4) = 6 \cdot 10^{-4}$ mbar ebenfalls eine sehr große Epi-Si-Inkubationszeit von $t_{ink,epi} = 44,5$ min. Als Begründung für das verzögerte Aufwachsen von Si auf Si wird die für die Silanadsorption notwendige Aufspaltung von Bindungen ungünstige H-Oberflächenrekonstruktion Si(100)-(2×1)-H aufgeführt. In deren Modell bewirkt im Laufe der Oberflächenpyrolyse zusätzlich aktiver Wasserstoff eine Formierung der für die fortschreitende Silanadsorption günstigeren Si(100)-(1×1)-H-Rekonstruktion. Da im eigenen Experiment die Proben mit einer thermischen Desorption von 10 min bei 900 °C vor der UHV-CVD-Abscheidung gereinigt wurden ist ebenfalls von einer partiellen Si(100)-(2×1)-Rekonstruktion der Si-Oberfläche auszugehen.

Eine andere Begründung liefern *Racanelli und Greve* [405], die Oxidreste oder Suboxide für die Verzögerung beim Epiwachstum verantwortlich machen.

Unter gleichen Wachstumsbedingungen wurden ebenfalls vorstrukturierte Nitridsubstrate bzgl. polykristallinem Wachstum untersucht. In der Abbildung 5.21 ist die Abhängigkeit des Poly-Si-Wachstums auf Nitrid veranschaulicht. Aus den Datenpunkten lässt sich eine Inkubationszeit von $t_{ink,poly} = 1,3$ min bestimmen und ist damit erheblich geringer als die für Oxid bestimmte Inkubationszeit. Eine Bestimmung der Epidicke war nicht möglich, da durch



b)



c)

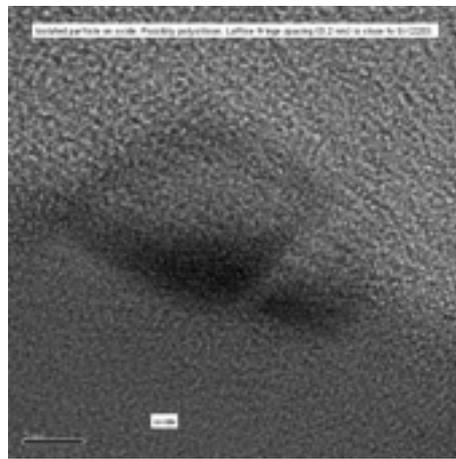


Abbildung 5.20: a) Schichtdicke von Poly-Si auf Oxid bzw. Epi-Si auf Silizium in Abhängigkeit von der Wachstumszeit bei UHV-CVD mit thermischer Desorption als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial.

b) Das TEM-Bild (Vergrößerung: 50.000) zeigt im Querschnitt bereits vereinzelte Poly-Si-Körner auf dem Oxid der Probe 07062/7 (#4/120).

c) In der HRTEM-Aufnahme (Vergrößerung: 500.000) wird auf dem Oxid der Probe 07062/7 (#4/120) bei Ansicht von oben („top view“) ebenfalls eine Abweichung von der amorphen Oxidstruktur und erste Polykornumrisse erkennbar.

den Strukturierungsprozess, wie TEM-Aufnahmen bestätigt haben, in den Si-Fenstern des vorstrukturierten Nitridsubstrats Restoxid erzeugt wurde. Vermutliche Ursache ist das Ätzen von Polymerresten mit RF-RIE in einem O_2 -Plasma. Deshalb wurde ein zusätzlicher HF-Dip nach der Nitridstrukturierung in die Prozessfolge integriert. Betrachtet man die Epiabscheidung als unabhängig von der Wahl des Maskenmaterials, dann erkennt man aus der Abbildung 5.21, dass Nitrid als Maskenmaterial für die Abscheidung selektiver Schichten nicht verwendet werden kann, da die maximale selektive Dicke Null beträgt.

Ein Unterschied in der Selektivität bzw. im Nukleationsverhalten von Oxid und Nitrid wurde für CVD mit Chlorchemie (SiH_2Cl_2 , HCl) bereits nachgewiesen [226, 237, 322, 406].

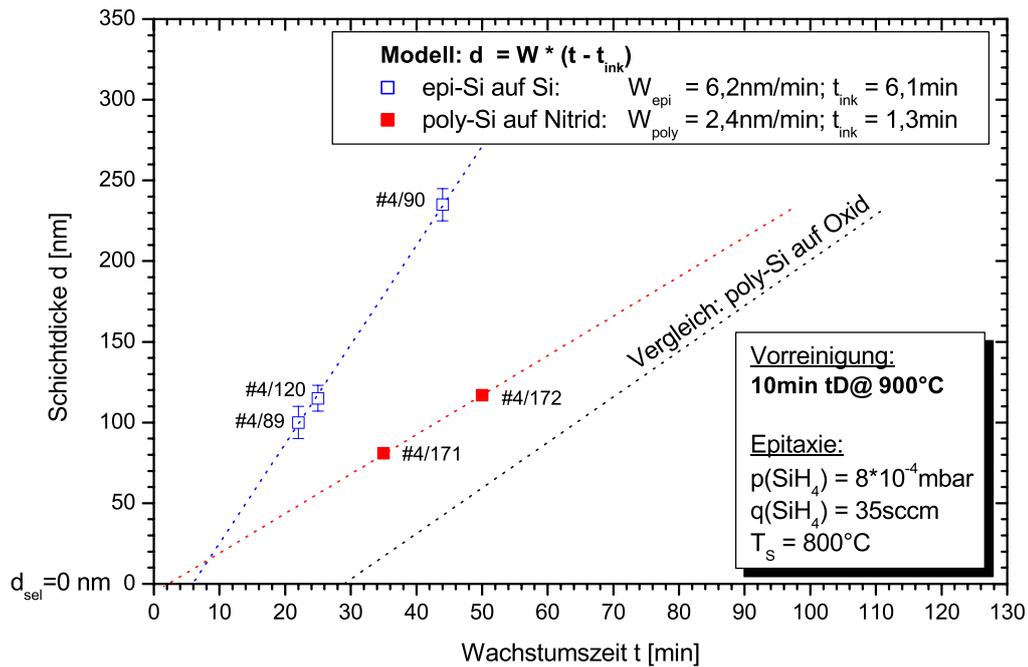


Abbildung 5.21: Schichtdicke von Poly-Si auf Oxid bzw. Epi-Si auf Silizium in Abhängigkeit von der Wachstumszeit bei UHV-CVD mit thermischer Desorption als Vorreinigung und Nitrid als Maskenmaterial.

Zusammenfassung: Das Nukleationsverhalten von Polysilizium auf Oxid und Nitrid ist sehr unterschiedlich. Die Poly-Inkubationszeit für Oxid ist sehr viel größer als die für Nitrid. Eine selektive Abscheidung von Silizium in Si-Fenstern von vorstrukturierten Nitridsubstraten ist für UHV-CVD bei 800°C und thermischer Desorption als Vorreinigung nicht möglich.

5.2.4 Einfluss der Vorreinigung auf die Selektivität

Da für den Gesamtprozess von Reinigung und selektiver Abscheidung von Silizium Temperaturen über 850 °C für zukünftige CMOS-Technologien nicht erlaubt sind, stellt sich nun die Frage, ob sich unter Verwendung der in Kapitel 4.3 behandelten H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung vor der UHV-CVD ebenfalls selektive Si-Schichten abscheiden lassen.

H₂-Plasmareinigung von vorstrukturierten Oxidsubstraten: Zur Evaluierung des Einflusses der Vorreinigung auf die Selektivität wurden zunächst vorstrukturierte Oxidsubstrate mit H₂-Plasma gereinigt. Anschließend erfolgte bei den bekannten Wachstumsparametern von 800 °C und einem Silanpartialdruck von $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar eine UHV-CVD-Abscheidung.

Die Abbildung 5.22 zeigt das unterschiedliche Wachstumsverhalten bei Verwendung von vorstrukturierten Oxidsubstraten bei Variation der Vorreinigung vor der Epitaxie (H₂-Plasmareinigung und 10 min thermische Desorption bei 900 °C).

Aus dem Schichtdicken/Wachstumszeit-Diagramm ergibt sich für das Poly-Wachstum auf Oxid eine Inkubationszeit von $t_{\text{ink,poly}} = (7,0 \pm 0,3)$ min. Für das epitaktische Wachstum von Si auf Si erhält man mit $t_{\text{ink,epi}} = (1,4 \pm 1,9)$ min. Rein rechnerisch ergibt sich daraus eine maximale selektive Schichtdicke von $d_{\text{sel}} = (26 \pm 12)$ nm. Die Inkubationszeit für Poly-Wachstum verringert sich damit von ca. 30 min auf ca. 7 min, also ca. um den Faktor 4. Ähnlich verhält es sich mit der Inkubationszeit für das Epi-Wachstum, die mit 1,4 min ebenfalls ca. um den Faktor 4 kleiner wird.

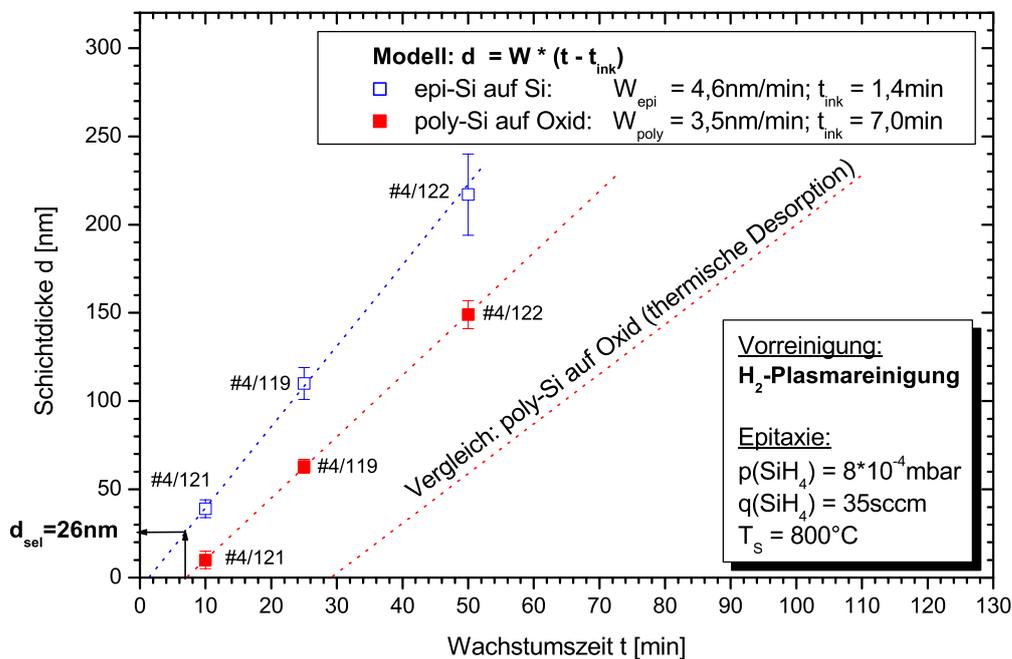


Abbildung 5.22: Schichtdicke von Poly-Si auf Oxid bzw. Epi-Si auf Silizium in Abhängigkeit von der Wachstumszeit bei UHV-CVD mit Oxid als Maskenmaterial und Variation der Vorreinigung (H₂-Plasmareinigung und 10 min thermische Desorption bei 900 °C im Vergleich).

Das zeitliche Nukleationsverhalten von Poly-Si auf Oxid nach einer H₂-Plasmareinigung ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Für eine Wachstumszeit von 10 min, also größer als die bestimmte Inkubationszeit von ca. 7 min, erkennt man in der TEM-Querschnittsaufnahme in Bild a) als auch in der REM-Aufnahme c) Polykörner, die noch nicht zusammengewachsen sind. Auch die ca. 63 nm dicke Poly-Si-Schicht zeigt nach 25 min noch keinen geschlossenen Film. Das ist typisch für die UHV-CVD-Abscheidung von Poly-Si auf Oxid und ähnelt stark dem HSG-Wachstum bei Silizium.

HSG-Wachstum wird üblicherweise zum Auskleiden von tiefen Gräben („trenches“) bei DRAM³s zur Vergrößerung der Kapazität der Speicherzellen eingesetzt. Dabei dient eine zunächst abgeschiedene amorphe Si-Schicht als Keimschicht („seed layer“) für eine weitere Keimbildung durch Absenkung von Druck und Silanpartialdruck bei gleichzeitiger Erhöhung der Wachstumstemperatur über die Kristallisationstemperatur [270, 289, 403].

Durch einen anschließenden Temperschritt („annealing“) verarmt die amorphe Keimschicht und trägt durch Rekristallisation zum Wachstum der HSG-Körner bei. Im Falle der H₂-Plasmareinigung wird die Keimbildung auf Oxid durch das H₂-Plasma erreicht und die Poly-Körner wachsen bei 800 °C durch den niedrigen Silanpartialdruck eigenständig bis zur Verschmelzung kleinerer Polykörner weiter.

H₂-Plasmareinigung von vorstrukturierten Nitridsubstraten: Werden vorstrukturierte Nitridsubstrate zur Entfernung des RCA-Oxids mit H₂-Plasma behandelt, dann ergibt sich das in der Abbildung 5.24 dargestellte Wachstumsverhalten von Poly-Si auf Nitrid. Im Unterschied zum Oxid als Maskenmaterial wird die graphisch bestimmte Poly-Inkubationszeit durch die Plasmaeinwirkung von 1,3 min auf $(3,4 \pm 0,6)$ min erhöht. Rechnerisch ließe sich somit eine maximale selektive Schichtdicke von $d_{sel} = (9 \pm 11)$ nm realisieren.

Untersucht man das zeitliche Poly-Si-Wachstum auf Nitrid jedoch mit TEM und REM in den Abbildungen 5.25 a) bis d) dann wird deutlich, dass sich nach 5 min Wachstumszeit bereits Polykörner mit einer Höhe von bis zu 15 nm gebildet haben. Die mit Profilometrie bestimmte Schichtdicke von (5 ± 5) nm ist daher zu konservativ und entspricht eher einer gemittelten Schichtdicke.

Während im REM-Bild 5.25 d) bei einer Wachstumszeit von 10 min bereits eine homogene und dichte Poly-Si-Struktur bis zum Rand der Nitridkante erkennbar ist, erkennt man im REM der Abbildung 5.25 c) bei einer Wachstumszeit von 5 min kein Poly-Si, das bis an die Nitridkante verläuft. Durch die Wirkung des sog. chemischen „Loading“-Effekts, der in Kapitel 5.2.7 noch genauer behandelt wird, lässt sich das Poly-Si-Profil durch eine Verarmung des Silanpartialdrucks Richtung Nitridkante erklären. Diese Verarmung liegt im Vergleich zum Poly-Wachstum früher einsetzenden epitaktischen Wachstum von Si im Si-Fenster begründet. Damit ist indirekt der Beweis gelungen, dass es mit der H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung gelingt, eine von Null verschiedene maximale selektive Dicke $d_{sel} < 9$ nm abzuschneiden. Eine Erniedrigung der Prozesstemperatur bzw. des Silanpartialdrucks könnten u. U. eine Erhöhung der selektiven Dicke auf eine technologisch relevante Epidicke bewirken.

Damit lässt sich insgesamt festhalten, dass sowohl für Oxid als auch Nitrid das Nukleationsverhalten durch H₂-Plasmaeinwirkung beeinflusst wird. Der Unterschied zum Poly-Si-Wachstum auf unbehandelten Oxid- bzw. Nitridoberflächen ist durch eine chemische Veränderung der Oberflächen gegeben. Im Falle von Oxid wird die Oxidoberfläche durch H₂-Plasmaeinwirkung reaktiver gemacht. Das Aufbrechen von „Si – O“-Bindungen bzw. die Erzeugung von

³ Dynamic Random Access Memory

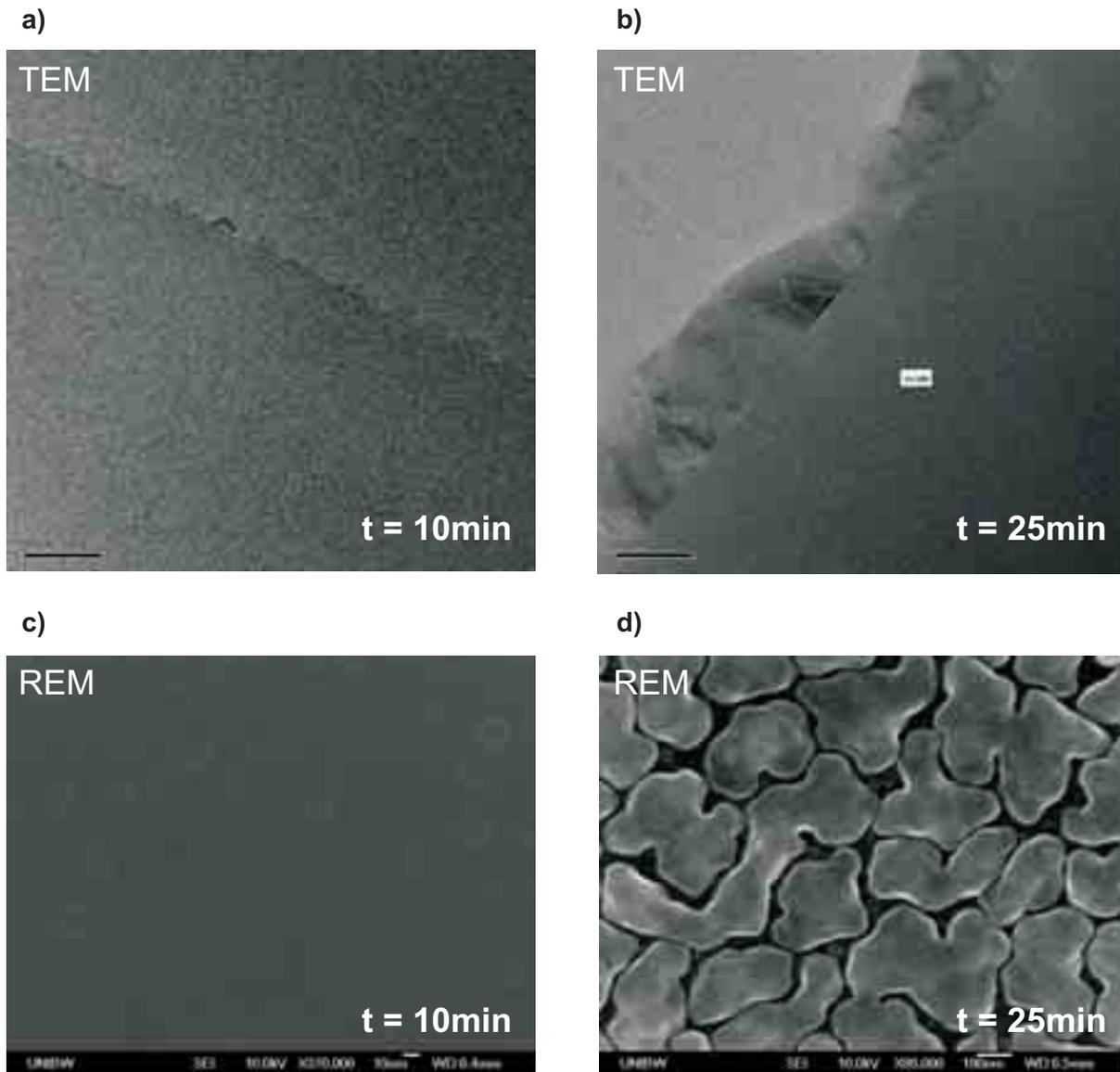


Abbildung 5.23: TEM- und REM-Bilder der Poly-Si-Nukleation auf Oxid bei UHV-CVD nach:

a) und c) 10 min: (10 ± 5) nm der Probe 07062/8 (#1/121),

b) und d) 25 min: (63 ± 4) nm der Probe 07062/6 (#1/119).

Vorreinigung ist H_2 -Plasmareinigung und anschließende Abscheidung erfolgte bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ und $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die angegebenen Dicken wurden mit Profilometrie bestimmt.

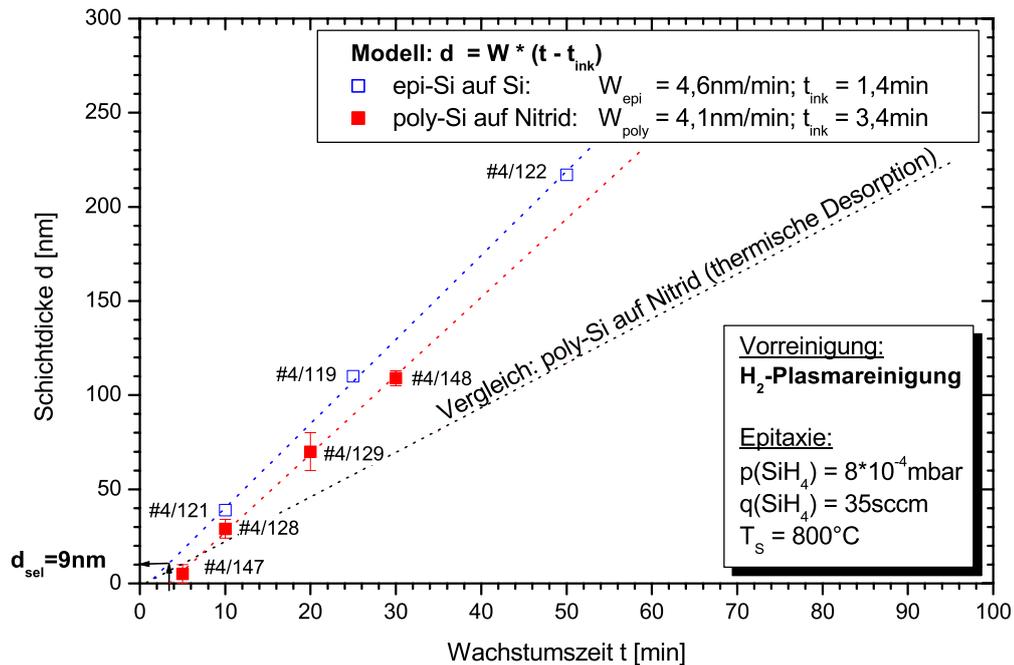


Abbildung 5.24: Schichtdicke von Poly-Si auf Oxid bzw. Epi-Si auf Silizium in Abhängigkeit von der Wachstumszeit bei UHV-CVD mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial.

„Defekten“ auf der Oxidoberfläche bewirkt eine verstärkte und schnellere Nukleation von Polykörnern. Auch Nitrid wird durch die H₂-Plasmareinigung reaktiver gemacht. Allerdings gelingt es durch die H₂-Plasmaeinwirkung, dass die Nitridoberfläche im Vergleich zum Silizium im Si-Fenster „passiver“ ist und die Polynukleation geringfügig verzögert wird. Damit stellt sich abschließend die Frage, ob sich durch eine Variation der Plasmaeinwirkung, das Nukleationsverhalten weiter beeinflussen lässt.

Einfluss der H₂-Plasmadauer auf die Selektivität: Der einfache Vergleich in Abbildung 5.26 von Proben, die unterschiedlich lange (aufgrund unterschiedlicher Plasmaparater an der Plasmaquelle) dem H₂-Plasma ausgesetzt waren, zeigt die direkte Einflussnahme der Plasmabedingungen. Je länger die H₂-Plasmaeinwirkung desto geringer ist die Poly-Inkubationszeit und desto reaktiver scheint die Oxidoberfläche zu sein. Siehe dazu auch die Erläuterungen zur Abbildung 5.46 im Abschnitt 5.2.10 bei der Behandlung von selektiv abgeschiedenen SiGe-Schichten mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung.

Zusammenfassung: Durch H₂-Plasmareinigung wird die Inkubationszeit für einkristallines Wachstum von Si auf Si im Vergleich zur thermischen Desorption ca. um den Faktor 4 verringert. Die Poly-Inkubationszeit auf Oxid wird durch Plasmaeinwirkung ebenfalls um ca. den gleichen Faktor herabgesetzt. Die maximale selektive Dicke beträgt mindestens 14 nm und ist daher für technologische Anwendungen in der CMOS-Technologie einsetzbar. Während für Nitrid bei thermischer Desorption keine selektive Epitaxie möglich ist, wird durch die relative „Passivierungseigenschaft“ eines H₂-Plasmas der Nitridoberfläche bezogen auf Silizium eine

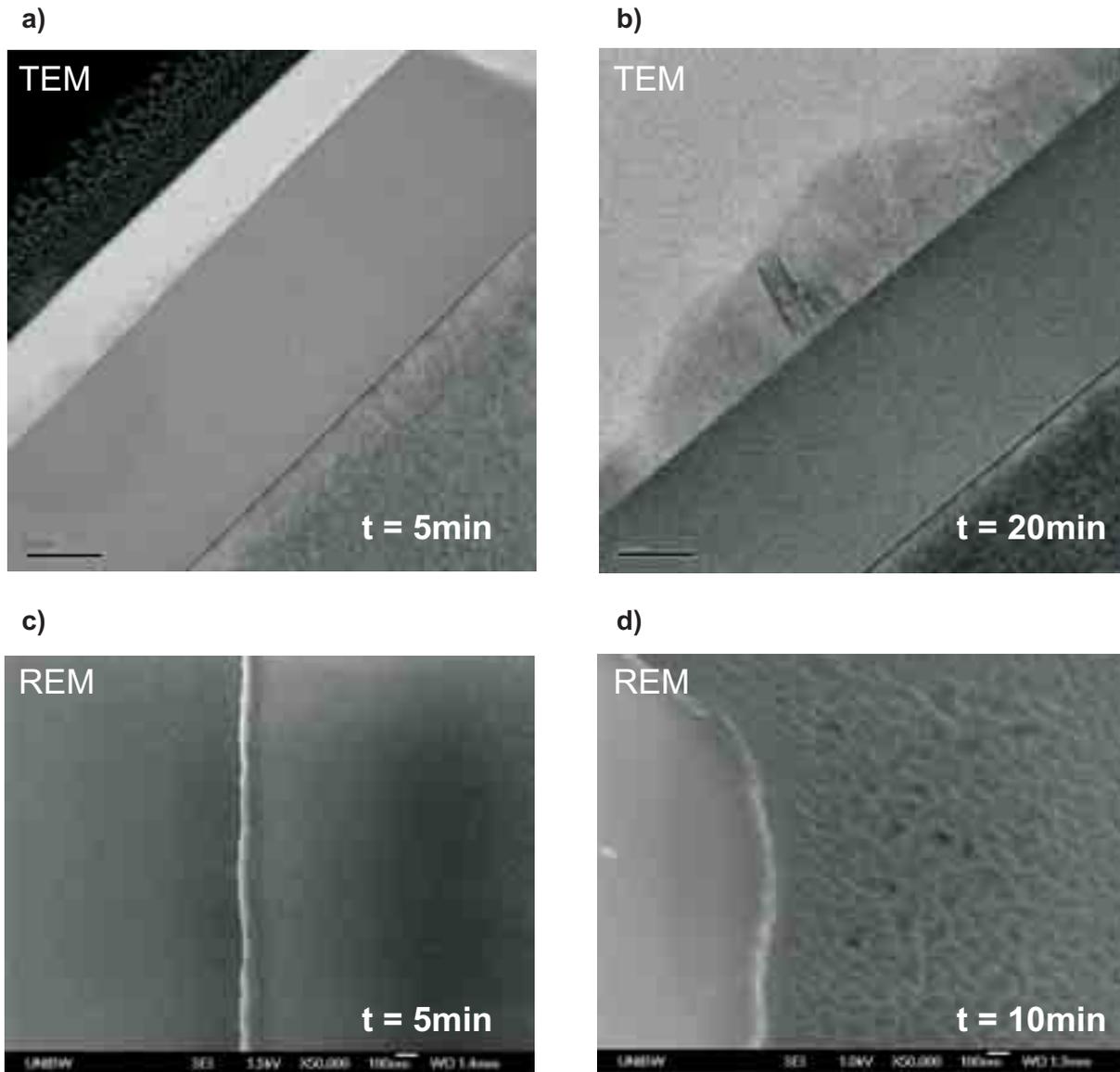


Abbildung 5.25: TEM- und REM-Bilder (Vergrößerung: 50.000) der Poly-Si-Nukleation bei UHV-CVD auf Nitrid nach:

a) und c) 5min: (5 ± 5) nm der Probe 26062/8 (#1/147),

d) 10 min: (29 ± 5) nm der Probe 26062/5 (#1/128)),

b) 20 min: (70 ± 10) nm der Probe 26062/7 (#1/129).

Vorreinigung ist H_2 -Plasmareinigung und anschließende Abscheidung erfolgte bei 800°C und $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die angegebenen Dicken wurden durch Profilometrie bestimmt.

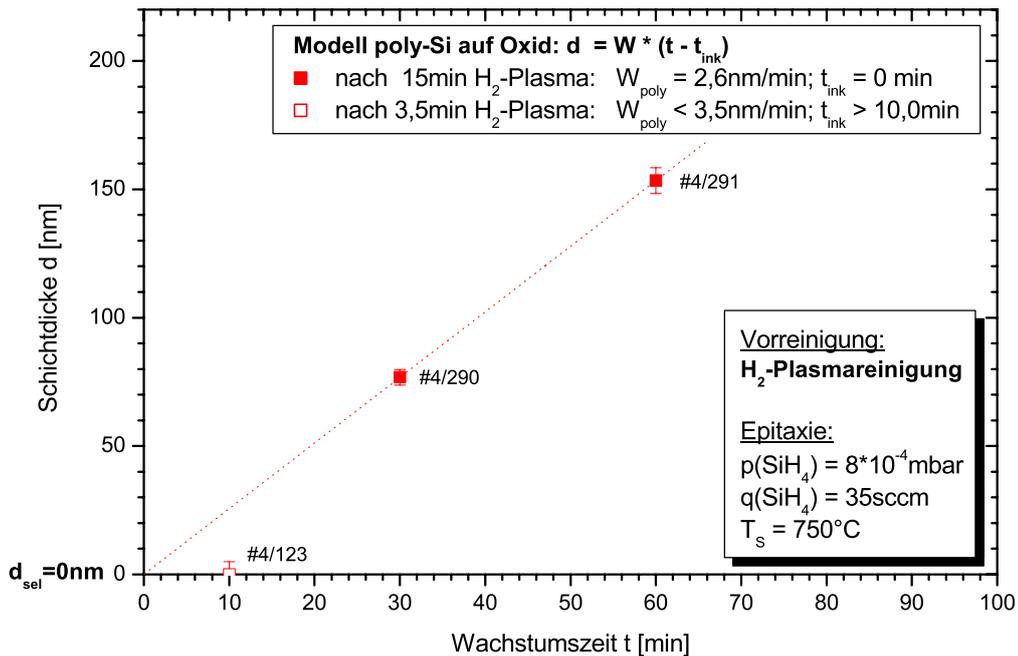


Abbildung 5.26: Schichtdicke von Poly-Si auf Oxid bzw. Epi-Si auf Silizium in Abhängigkeit von der Wachstumszeit bei UHV-CVD mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial bei Variation der Plasmaparameter.

geringe selektive Abscheidung von Silizium ermöglicht. Für eine selektive Abscheidung von Silizium bei der Verwendung von vorstrukturierten Substraten ist daher Oxid gegenüber Nitrid zu bevorzugen.

5.2.5 Silan/German-Partialdruckabhängigkeit von SEG

Da sich für die industrielle Anwendung von selektiver Epitaxie UHV-CVD aufgrund der vergleichsweise geringen Wachstumsraten bisher nicht durchgesetzt hat, wird nun in einem nächsten Schritt geklärt, wie sich die Inkubationszeiten, die Wachstumsraten und somit die maximale selektive Epischichtdicke bei Erhöhung des Silanpartialdrucks verhalten.

Dazu wurden bei unveränderter Wachstumstemperatur von 800 °C Si-Schichten mit VLP-CVD bei einem ca. zehnfachen Silanpartialdruck von $p(\text{SiH}_4) = 7 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ abgeschieden. Als Vorreinigung wurde die H₂-Plasmareinigung verwendet.

Mithilfe des Diagramms in Abbildung 5.27 wurden die resultierenden Wachsraten und Inkubationszeiten für die Abscheidung von Silizium in poly- und einkristalliner Form bestimmt. Durch die Verzehnfachung des Silanpartialdrucks erhöht sich sowohl die Wachstumsrate von Poly-Si als auch von einkristallinem Si um ca. den Faktor 2,4. Während sich die durch Extrapolation bestimmte Inkubationszeit für Epiwachstum geringfügig erhöht, was durch Messfehler bedingt sein könnte, nimmt die Inkubationszeit um 60 % auf $t_{ink} = (4,4 \pm 0,2)\text{ min}$ für Poly-Wachstum ab. Eine phänomenologische Erklärung für den Anstieg der Epi-Inkubationszeit konnte nicht gefunden werden. Dagegen spricht auch die von Caymax *et al.* [404] ermittelte monotone Abnahme der Inkubationszeit mit zunehmendem Silanpartialdruck bei UHV-CVD und

Abbildung 5.27: Schichtdicke von Poly-Si auf Oxid bzw. Epi-Si auf Silizium in Abhängigkeit von der Wachstumszeit bei VLP-CVD mit SiH_4/H_2 -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial bei Variation des Silanpartialdrucks.

25 °C Wachstumstemperatur. Die tendenzielle Partialdruckabhängigkeit der Poly-Si-Abscheidung auf Oxid wird ebenfalls bestätigt [404]. Damit ergibt sich für die VLP-CVD-Abscheidung eine abgeschätzte maximale selektive Si-Schichtdicke von $d_{sel} = 29$ nm im Vergleich zu $d_{sel} = (26 \pm 12)$ nm bei UHV-CVD.

Das mikroskopisch mit REM untersuchte Nukleationsverhalten von Poly-Si (siehe Abbildung 5.28) bei diesen Wachstumsbedingungen zeigt, dass die durch Extrapolation bestimmte Inkubationszeit den Nukleationsbeginn annäherungsweise wiedergibt. Nach 5 min Wachstumszeit sind bereits viele noch nicht zusammengewachsene Poly-Si-Körner auf dem Oxid erkennbar. Nach 10 min sind die Körner bereits zu größeren Körnern zusammengewachsen.

Zusammenfassung: Durch eine SiH_4 -Partialdruckerhöhung von $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar auf $p(\text{SiH}_4) = 7 \cdot 10^{-3}$ mbar wird die maximale erreichbare selektive Dicke mit 29 nm nur leicht erhöht und bleibt im Rahmen der Fehlergrenzen unverändert. Die Verringerung der Inkubationszeit um 60 % wird durch eine Erhöhung der Epi-Wachstumsrate ausgeglichen.

5.2.6 Temperaturabhängigkeit von SEG

Nach Claassen [237] nimmt die Sättigungsdichte von Poly-Si-Körnern für Poly-Si auf Oxid für ein $\text{SiH}_4/\text{HCl}/\text{H}_2$ -Prekursorengemisch (bei LP-CVD-Bedingungen) mit einer Temperaturerniedrigung ebenfalls ab. Die Abnahme wird durch eine Blockade von Silanadsorption durch (temperaturabhängig) verstärkte Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Oxid erklärt. Tsumi et al. [407] belegen für UHV-CVD mit einem $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ - bzw. $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{HCl}/\text{H}_2$ -Prekursoren-

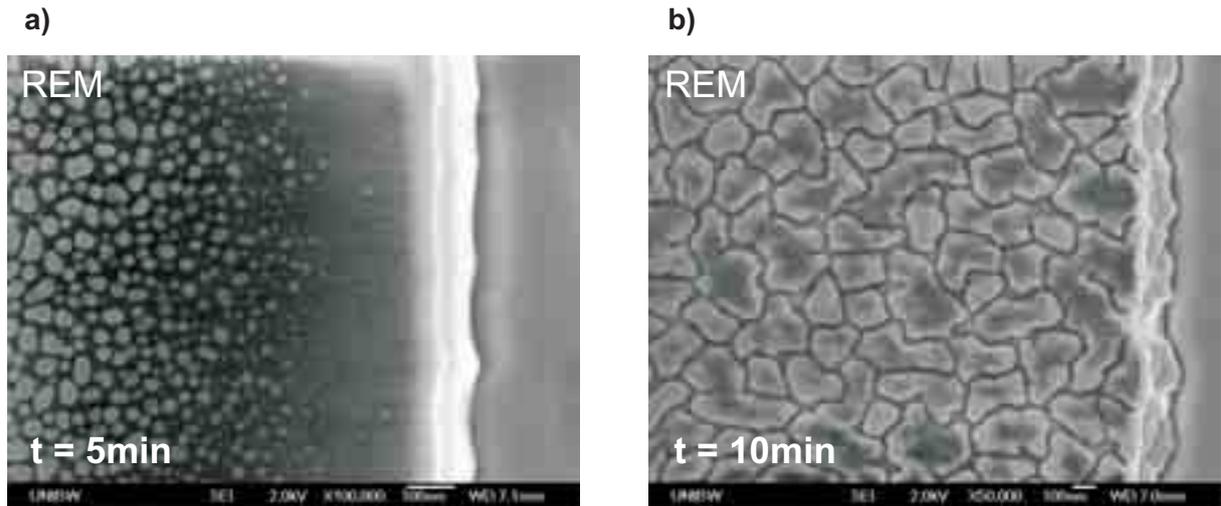


Abbildung 5.28: TEM- und REM-Bilder der Poly-Si-Nukleation auf Oxid bei VLP-CVD nach:

a) 5 min: (5 ± 5) nm der Probe 07062/2 (#1/126),

b) 10 min: (45 ± 5) nm der Probe 07062/5 (#1/124).

Vorreinigung ist H_2 -Plasmareinigung und anschließende Abscheidung erfolgte bei 800°C und $p(\text{SiH}_4) = 7 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die angegebenen Dicken wurden mit Profilometrie bestimmt.

gemisch, dass mit abnehmender Temperatur kleiner als 700°C die Inkubationszeit zunimmt. Eine Erhöhung der Temperaturen über 700°C bedingt ebenfalls eine Poly-Inkubationszeitverlängerung. Dies wird durch die Disproportionierungsreaktion von Disilan mit dem Oxid unter Bildung von SiO begründet.

Temperaturabhängigkeit von SEG bei thermischer Desorption: Im Falle von thermischer Desorption als Vorreinigung bleibt die dicke vorstrukturierte Oxid unbeeinflusst. Dagegen wird durch die Präsenz von Silan bei der Abscheidung das Oxid, wie bereits in Kapitel 4.4 angesprochen, leicht geätzt. Um andere Einflüsse auf das Oxid vor der CVD auszuschließen soll zunächst die Abhängigkeit der Inkubationszeit für thermische Desorption als Vorreinigung untersucht werden.

Dazu wurde die Inkubationszeit für verschiedene Silanpartialdrücke in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur mit verschiedenen Verfahren bestimmt. Die Tabelle 5.3 zeigt die Prozessmatrix der hergestellten Proben, die zur Bestimmung der Poly-Inkubationszeiten notwendig waren.

Sehr dicke Poly-Si-Schichten lassen sich sehr gut mit dem Spektralellipsometer messen und auswerten. Insbesondere ist dies bei Proben der Fall, die bei dem höchsten Silanpartialdruck von $p(\text{SiH}_4) = 7 \cdot 10^{-2}$ mbar abgeschieden wurden. In Abbildung 5.29 wurde die Abhängigkeit der Polysiliziumdicke von der Wachstumszeit wie bereits gewohnt ausgewertet. Daraus wird ersichtlich, dass für einen konstanten Silanpartialdruck von $7 \cdot 10^{-2}$ mbar die Inkubationszeit mit abnehmender Temperatur zunimmt. Die Wachstumsrate von Polysilizium steigt dagegen für die Temperaturen 600°C , 675°C und 750°C auf die Werte $2,7 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$, $19,5 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ und $74,7 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ an.

Trägt man die durch Extrapolation bestimmten Poly-Inkubationszeiten in der Arrhenius-Darstellung der Abbildung 5.30 auf, dann erkennt man für die Polysiliziumabscheidung beim Silanpartialdruck $p(\text{SiH}_4) = 7 \cdot 10^{-2}$ mbar eine klare exponentielle Abhängigkeit der Inkubationszeit von der inversen Temperatur. Die entsprechende Aktivierungsenergie wurde mit einem Wert von $E_A = (0,92 \pm 0,04)$ eV bestimmt.

Clean	10 min tD@900 °C			
Druck [mbar]	Temperatur [°C]			
	600	675	750	800
$8 \cdot 10^{-4}$			#4/180: 45 min #4/181: 60 min #4/182: 75 min $t_{ink}=(36-39)\text{min}$	#4/197: 60 min #4/198: 75 min $t_{ink}=(33-35)\text{min}$
$7 \cdot 10^{-3}$		#4/195: 35 min #4/196: 60 min $t_{ink} < 19 \text{ min}$	#4/187: 45 min #4/188: 30 min $t_{ink}=16 \text{ min}$	#4/185: 30 min #4/186: 45 min $t_{ink}=14 \text{ min}$
$7 \cdot 10^{-2}$	#4/192: 60 min #4/193: 30 min $t_{ink}=(6-8)\text{min}$	#4/191: 30 min #4/194: 15 min $t_{ink}=2 \text{ min}$	#4/189: 10 min #4/190: 20 min $t_{ink} \approx 1 \text{ min}$	

Tabelle 5.3: Prozessmatrix zur Untersuchung des Inkubationszeitverhalten in Abhängigkeit der Temperatur und Variation des Silanpartialdrucks. Die durch eine visuelle Haze-Messung bestimmte Inkubationszeit ist **fett** gedruckt jeweils mitangegeben.

Hu et al. [408] haben für Silan-CVD bei $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar im Temperaturbereich von (650 - 750) °C eine Aktivierungsenergie von 1,07 eV ermittelt. Aus Daten von *Rosenblad et al.* [321] lässt sich für Silan-UHV-CVD (Heißwand-Batch-Reaktor) im Temperaturbereich (450 - 550) °C eine Aktivierungsenergie von 1,18 eV errechnen. *Bennett und Gale* [378] geben für die Inkubationszeit⁴ bei Silan-Molekularstrahlexperimenten mit einer Silanflächenstromdichte von $j(\text{SiH}_4) = 1 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}}$ (entspricht nach Gleichung 2.8 $p(\text{SiH}_4) = 3,8 \cdot 10^{-7}$ mbar) zur Nukleation von Silizium auf Si(111)-Substraten mit natürlichem oder sehr dünnem Oxid ebenfalls eine phänomenologische Aktivierungsenergie von 0,8 eV an. Der Wert wird von *Kato et al.* [390] für die Nukleation von Silizium auf Oxid bei SiH_4/H_2 -VLP-CVD für den Partialdruckbereich von $p(\text{SiH}_4) = (0,6 - 5) \cdot 10^{-7}$ mbar und dem Temperaturbereich von (600 - 800) °C bestätigt.

Die durch optische Haze-Messung bestimmte Inkubationszeit wurde ebenfalls in Abbildung 5.30 eingetragen und ist tendenziell höher als die durch SE-Messung bestimmte Poly-Inkubationszeit. Dies liegt daran, weil eine Kontraständerung bzw. die diffuse Rückstreuung bei Schräglichteinfall erst bei einer bestimmten Korngröße visuell erkennbar wird.

Auch für die niedrigeren Partialdrücke von Silan zeigt sich ein thermisch aktiviertes Nukleationsverhalten. Für Oxid und thermischer Desorption als Vorreinigung nimmt daher die Inkubationszeit mit abnehmender Temperatur monoton zu. Die von *Tatsumi et al.* [407] gefundene Zunahme der Inkubationszeit mit fallender Temperatur wurde für den Temperaturbereich (600 - 750) °C bestätigt.

Temperaturabhängigkeit von SEG bei H_2 -Plasmareinigung: Der prinzipielle Unterschied bei H_2 -Plasmareinigung als Vorreinigung besteht in der Tatsache, dass die Oxidoberfläche bereits unabhängig von Temperatur und möglichem Ätzen mittels Silan durch die H_2 -Plasmaein-

⁴ in der Veröffentlichung „induction period“ genannt

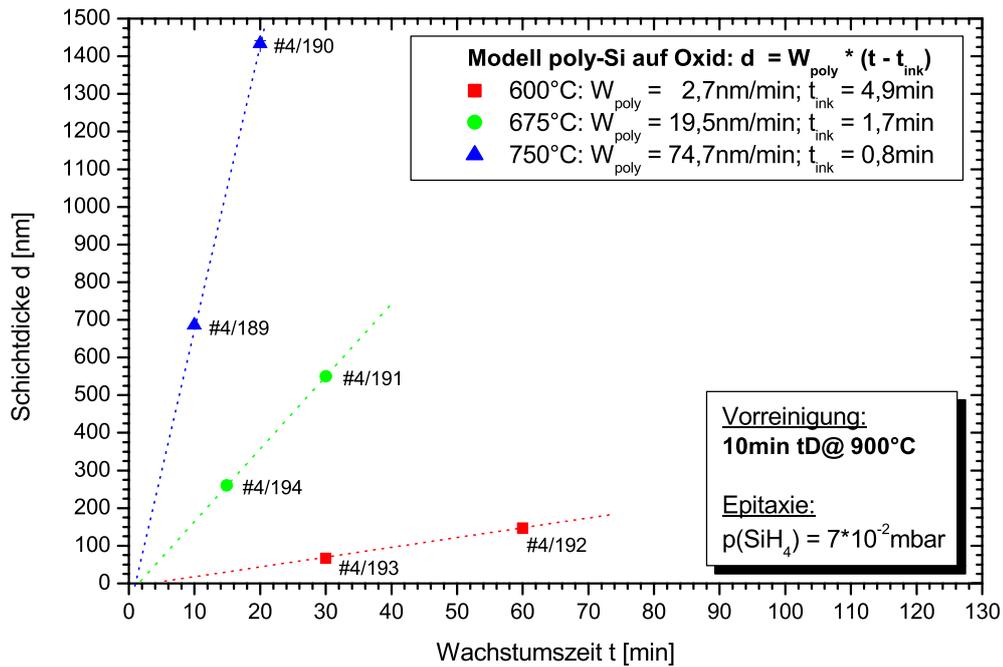


Abbildung 5.29: Schichtdicke von Poly-Si auf Oxid in Abhängigkeit von der Wachstumszeit bei LP-CVD mit 10 min tD@900 °C als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial. Die Poly-Si-Dicke wurde mit Spektrellipsometrie bestimmt.

wirkung in ihrer Reaktivität erhöht ist.

Abbildung 5.31 a) zeigt den Datenpunkt der Probe 07062/4 (#4/123) für eine UHV-CVD-Abscheidung bei 750 °C und einem Silanpartialdruck von $8 \cdot 10^{-4}$ mbar. Mit Profilometrie wurde die Poly-Si-Dicke zu (5 ± 5) nm bestimmt. Allerdings zeigt eine entsprechende REM-Aufnahme der Probe in der Abbildung 5.31 b), dass die Inkubationszeit tatsächlich kleiner als 10 min sein muss. Ein Vergleich des Poly-Si-Nukleationsverhaltens für die Wachstumstemperatur 800 °C mithilfe der Abbildung 5.23 c) zeigt, dass nach 10 min für 750 °C bereits Polykörner mit einer lateralen Ausdehnung von mehr als 100 nm gewachsen sind, während bei 800 °C Polykörner mit einem Durchmesser von lediglich (10 - 20) nm feststellbar sind. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der REM-Untersuchungen und Schichtdickenbestimmungen mit Profilometrie für Proben mit 800 °C und 750 °C ergibt sich, dass das Kornwachstum von Poly-Si unterschiedlich ist. Aufgrund der höheren Wachstumsrate von Poly-Si bei 800 °C wachsen die Polykörner eher in vertikaler Richtung, während bei 750 °C ein stärkeres laterales Kornwachstum erkennbar ist. Die Dichte der Polykörner ist aufgrund der Plasmaeinwirkung in etwa identisch.

Eine klare Tendenz für die Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit kann daher nicht gegeben werden. Insbesondere wird deutlich, dass sich die Extrapolationsmethode in der Auftragung Schichtdicke gegen Wachstumszeit für die Untersuchung von sehr kurzen Inkubationszeiten bzw. kleinen Inkubationszeitunterschieden nur bedingt aussagekräftig ist. Das detaillierte Nukleationsverhalten von Poly-Si auf H_2 -plasmageätzten Oxidoberflächen kann daher nur durch mikroskopische Untersuchungen z. B. mit REM weitergeführt werden. Insbesondere ist aufgrund der plasmabedingten „Aktivierung“ der Oxidoberfläche von einer wesentlich schwächeren Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit auszugehen. Es wird vermutet, dass

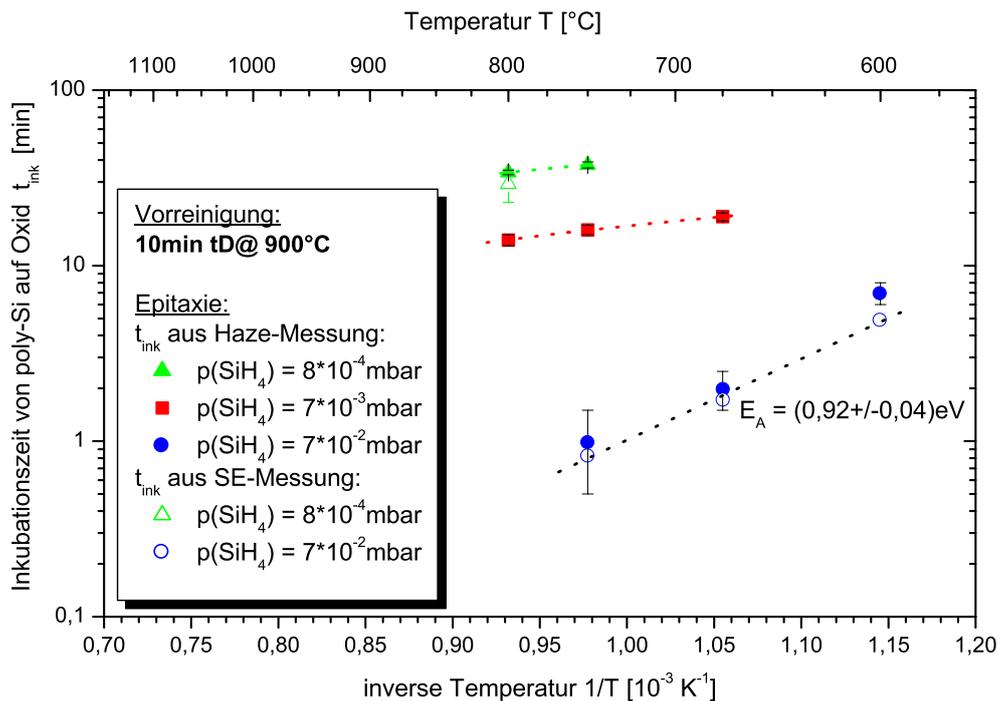
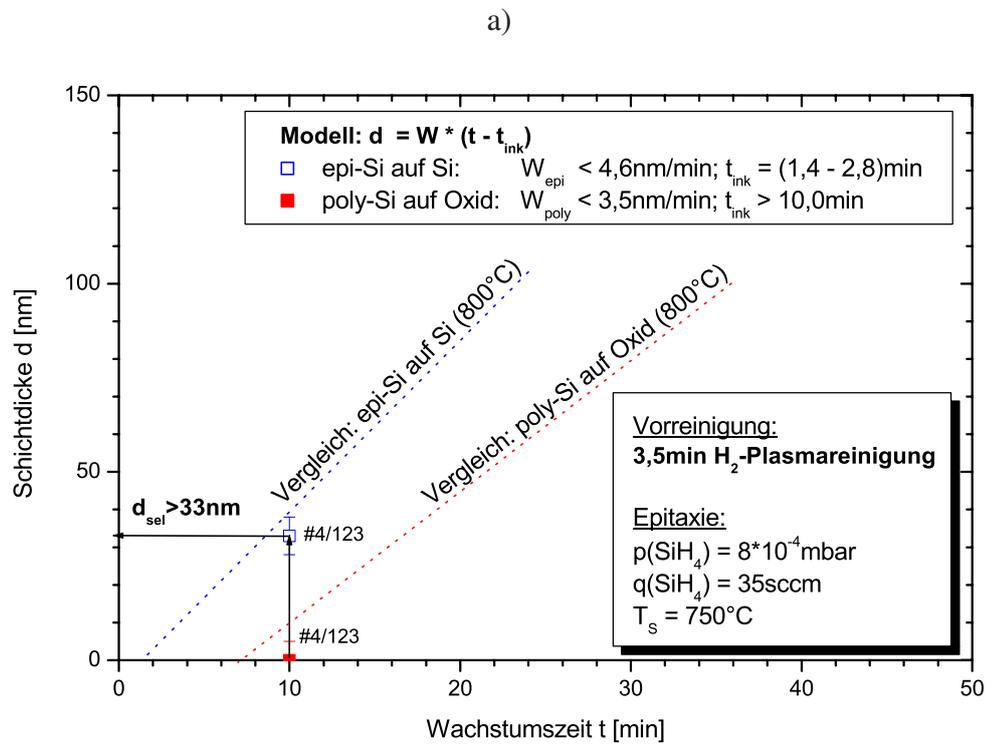


Abbildung 5.30: Arrhenius-Diagramm der Inkubationszeit bei Si-CVD (UHV-CVD, VLP-CVD und LP-CVD) mit 10 min thermischer Desorption bei 900 °C als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial in Abhängigkeit vom Silanpartialdruck. Die Inkubationszeiten von Poly-Si wurden mit in-situ-Haze-Messung bzw. mit Spektralellipsometrie (SE) bestimmt. Die mit Haze-Messung bestimmten Inkubationszeiten sind stets größer als die mit SE bestimmten Inkubationszeiten.

die Plasmaeinwirkung der dominante Einflussfaktor für die Nukleation von Poly-Silizium auf Oxid ist.

Zusammenfassung: Die Inkubationszeit für die Abscheidung von Poly-Silizium auf Oxid bei thermischer Desorption als Vorreinigung nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Die Zunahme wird durch eine Aktivierungsenergie von $E_A = (0,92 \pm 0,04) \text{ eV}$ charakterisiert. Bei H_2 -Plasmareinigung hängt die Inkubationszeit für die Abscheidung von Polysilizium auf Oxid vermutlich kaum von der Temperatur ab, da die Nukleationszentren auf dem Oxid durch die Plasmaeinwirkung bestimmt werden. Die Konkurrenz von lateraler Diffusion auf dem H_2 -plasmageätzten Oxid und der wachstumsbedingten Diffusion auf den Polykörnern bedingt die Form der Polykörner in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur.



b)

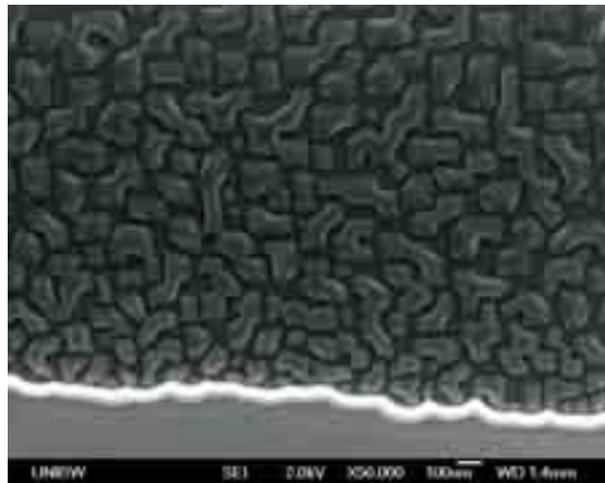


Abbildung 5.31: a) Schichtdicke von Poly-Si auf Oxid bzw. Epi-Si auf Silizium in Abhängigkeit von der Wachstumszeit bei UHV-CVD mit H_2 -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial bei Variation der Substrattemperatur. Die Poly-Si-Dicke wurde mit Profilometrie bestimmt. b) Aufgrund des REM-Bildes der Probe 07062/4 (#4/123) muss die Poly-Inkubationszeit kleiner als die in a) bestimmte Poly-Inkubationszeit von 10 min sein.

Eine Extrapolation auf industriell bevorzugte RP-CVD-Verfahren macht deutlich, dass mit Silan und German aufgrund der verschwindenden Inkubationszeiten kein SEG mehr möglich ist, und man auf chlorierte Prekursoren mit partieller Ätzwirkung zurückgreifen muss.

5.2.7 Loading-Effekte bei SEG

Wie in den letzten Abschnitten des Kapitels nachgewiesen lässt sich mit Silan als Prekursor unabhängig von der Vorreinigung auf Oxid selektives Wachstum erzielen. Die phänomenologische Erklärung liegt in der größeren Inkubationszeit des Poly-Wachstums auf Oxid gegenüber der Inkubationszeit beim einkristallinen Wachstum von Silizium in den Fenstern des Si-Substrats.

Das früher einsetzende Epischichtwachstum bedingt deshalb v. a. in der Nähe von Si-Fenster/Oxid-Kanten einen lokalen Gradienten des Silanpartialdrucks. Das Si-Fenster bildet im Vergleich zur Oxidoberfläche eine Senke für die Abreaktion von Silan auf der vorstrukturierten Substratoberfläche. *Fellous et al.* [409] haben ebenfalls thermische und chemische „Loading“-Effekte für SiGe-LP-CVD mit den Prekursoren Silan und German festgestellt.

Für kleine Wachstumszeiten wird deshalb auf dem Oxidrand nahe eines Si-Fensters kein Poly-Si abgeschieden, was sich in der REM-Aufnahme der Abbildung 5.28 a) zeigt.

Mit zunehmender Wachstumszeit kann der Unterschied in der Poly-Si-Dicke sogar mit bloßem Auge oder unter dem Lichtmikroskop durch die dickenabhängige Poly-Si-Farbe beobachtet werden. Ist die Poly-Si-Wachstumsrate annähernd gleich der Epi-Si-Wachstumsrate dann wird ein Unterschied in der Poly-Si-Dicke am Rand von Si-Fenstern nur durch den Unterschied in der Inkubationszeit beeinflusst. In Abbildung 5.32 wird der chemische „Loading“-Effekt bei einer entsprechend langen Wachstumszeit sogar mit dem Lichtmikroskop nachweisbar.

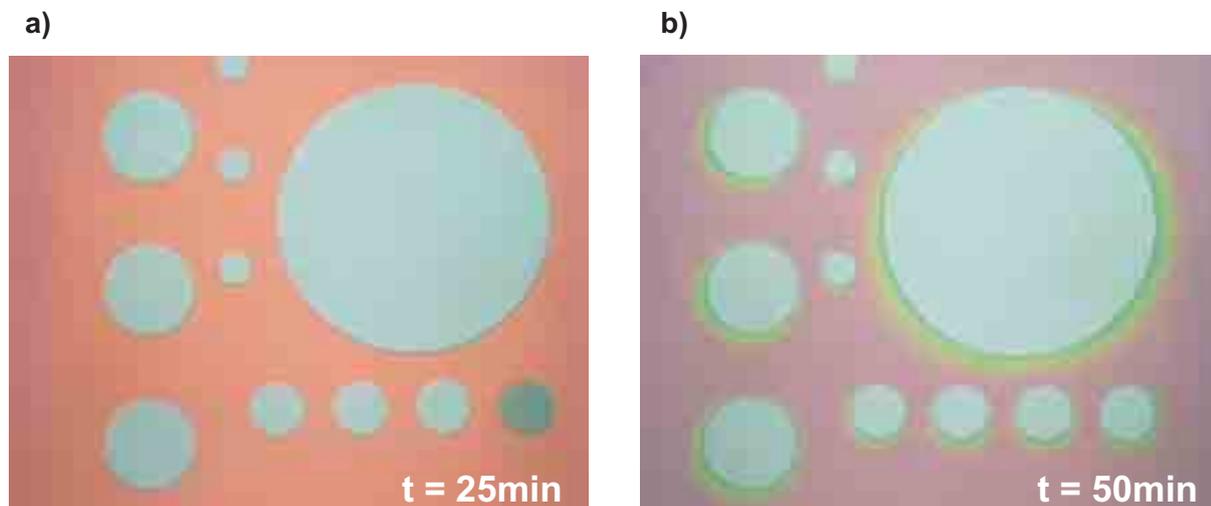


Abbildung 5.32: Chemischer „Loading“-Effekt an Si-Fenster/Oxid-Kanten für UHV-CVD bei einem Silanpartialdruck von $8 \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Wachstumstemperatur von 800 °C nach H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung.

Zusammenhang zwischen Poly- und Epi-Wachstumsrate: Die Reaktion von Silan auf den Oberflächen von vorstrukturierten Substraten wird durch die jeweiligen Wachstumsraten von polykristallinem bzw. einkristallinem Silizium bestimmt. Der beobachtbare Unterschied in den

Wachstumsraten bei 800 °C Wachstumstemperatur erklärt sich für den massentransportabhängigen Bereich der Si-Abscheidung durch den chemischen Loading-Effekt. Sobald nichtselektives Wachstum stattfindet, also gleichzeitig Poly- und Epi-Silizium aufwachsen wird der zur Verfügung stehende Partialdruck von Silan für beide Abscheidungen aufgebraucht. Vergleicht man die in den Abbildungen 5.20 a), 5.21, 5.22 und 5.24 angegebenen Wachstumsraten W_{poly} und W_{epi} dann erkennt man, dass in erster Näherung die Summe der Epi- und Poly-Wachstumsraten $W_{poly} + W_{epi} = (8,1 - 9) \frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \approx$ konstant eine Konstante ergibt. Es zeigt sich, dass bei nichtselektivem Wachstum das Verhältnis der beiden Wachstumsraten von der Vorreinigung abhängt.

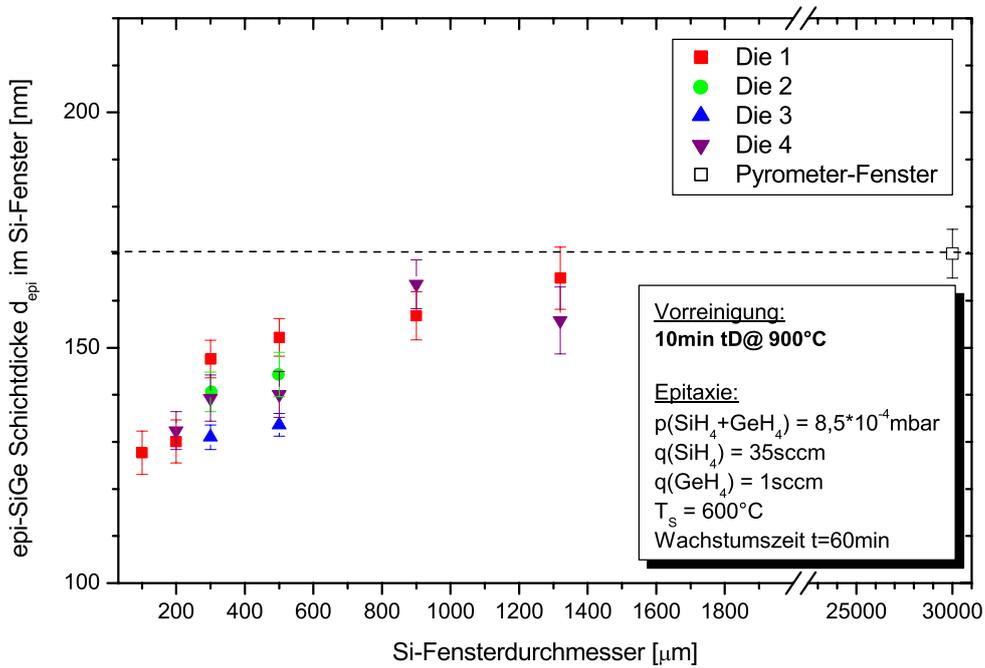
Strukturgrößenabhängige Epi-Wachstumsraten: Während in Abbildung 5.32 b) der chemische Loading-Effekt in Form der geringeren Poly-Si-Dicke an der Si-Fenster/Oxid-Kante zutage tritt, was auf eine Abreicherung von Silan auf dem Oxid zurückzuführen ist, muss aufgrund der Massenflusserhaltung die Wachstumsrate im Si-Fenster erhöht werden.

Aus der Abbildung 5.32 b) wird ebenfalls deutlich, dass die „Gasverarmungszone“ um größere Si-Fenster ebenfalls ausgedehnter ist. Deshalb ist für Abscheidung im massentransportabhängigen Temperaturbereich von 800 °C bei Si-UHV-CVD bzw. bei 600 °C bei SiGe-UHV-CVD mit einer Schichtdickenzunahme in größeren Si-Fenstern zu rechnen.

In Abbildung 5.33 a) ist die Schichtdicke von einkristallinen SiGe-Mesen in Abhängigkeit des Si-Fensterdurchmessers dargestellt. Die Schichtdicke nimmt wie erwartet mit zunehmender Größe des Si-Fensters zu. Insbesondere wird im Pyrometerfenster des vorstrukturierten Substrats, dargestellt in der Abbildung 5.33 b), die maximale SiGe-Schichtdicke gemessen. Durch Variation der Substrattemperatur auf dem vorstrukturierten Oxidsubstrat ergeben sich zudem Unterschiede in der absoluten Schichtdicke. Dies wird als „thermischer Loading-Effekt“ bezeichnet.

Der strukturgrößenbedingte chemische Loading-Effekt für LP-CVD bei Si-SEG mit SiH_2Cl_2 wird nach Kürten [226, 406] und Regolini und Bensahel [246] ebenfalls durch eine Variation der lokalen SiH_2Cl_2 -Gaskonzentration begründet.

Zusammenfassung: Bei Abscheidung im massentransportabhängigen Temperaturbereich von 800 °C bei Si-UHV-CVD bzw. bei 600 °C bei SiGe-UHV-CVD kommt es aufgrund von Prozessgasverarmung auf dem Oxid zum sog. „chemischen Loading-Effekt“. Die resultierende Prozessgasakkumulation im Si-Fenster führt zu einer strukturgrößenabhängigen Zunahme der Epi-Wachstumsrate. Daher ist für die homogene selektive Epitaxie der reaktionskontrollierte Bereich bei UHV-CVD prozesstechnisch zu bevorzugen. Zur Minimierung des „thermischen Loading-Effekts“ muss deshalb die Substrattemperatur sehr homogen kontrolliert werden.



a)

b)

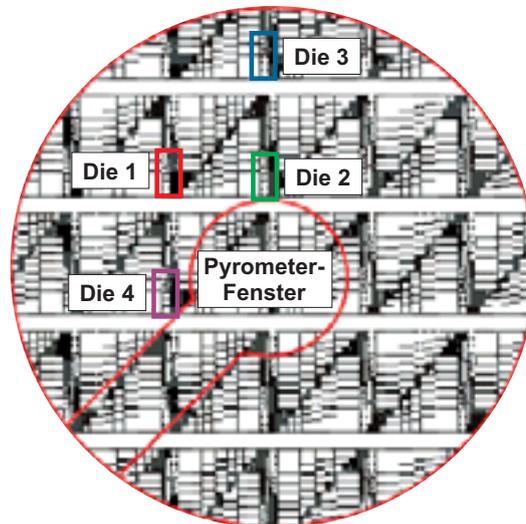


Abbildung 5.33: Loading-Effekte bei selektiver Abscheidung von SiGe mit UHV-CVD bei 600 °C nach thermischer Desorption als Vorreinigung: a) Der „chemische Loading-Effekt“ macht sich durch eine Abhängigkeit der Epi-SiGe-Schichtdicke (der selektiv gewachsenen Mesen) von der Größe/Durchmesser der runden Si-Fenster in der Oxidmaske bemerkbar. b) Durch inhomogene Temperaturverteilung auf dem Substrat ist zusätzlich ein „thermischer Loading-Effekt“ beobachtbar.

5.2.8 Facettenwachstum bei SEG

In einem theoretischen Modell wurde mithilfe von inter- und intra-Facettdiffusion die Facettenbildung bei MBE-Wachstum modelliert [410]. Das Facettenwachstum ist auch für UHV-CVD im massentransportdominierten Temperaturbereich bekannt [411–413].

In diesem Abschnitt soll geklärt werden, ob das Facettenwachstum von der Vorreinigung abhängt. Deshalb wurden in der Abbildung 5.35 Si-Mesen, die mit UHV-CVD bei 800 °C und einem Silanpartialdruck von $8 \cdot 10^{-4}$ mbar abgeschieden wurden, für thermische Desorption von 10min bei 900 °C und H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung gegenübergestellt.

Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Ausbildung der Si(111)- und Si(311)-Facetten unabhängig von der Vorreinigung des Si-Substrats ist. Wie im theoretischen Modell von *Li et al.* [410] zeigt sich mit dem Auslaufen der Si(311)-Facette eine erkennbare Mesaüberhöhung im Vergleich zur niedrigsten Mesahöhe in der Mesamitte. Das Verhältnis von niedrigster Mesahöhe in der Mitte der Mesa und Mesaüberhöhung am Facettensaum beträgt in beiden Fällen ca. 1,3.

Auch in der Draufsicht der REM-Aufnahme in Abbildung 5.34 ist der Übergang von der Si(111)- auf die flachere Si(311)-Facette als Schattierung parallel zur mit Poly-Silizium bewachsenen Oxidkante zu erkennen. Die laterale Ausdehnung der Si-Mesen wird durch die Begrenzung mit den Oxidkanten definiert [413, 414].

Abschließend sei hier noch erwähnt, dass bereits dünne Oxidreste im unvollständig gereinigten Si-Fenster ausreichen können, um eine Facettierung und Mesaausbildung zu ermöglichen. Dies ist in Abbildung 5.36 verdeutlicht. Die im TEM-Bild a) erkennbaren Undulationen zeigen sich im TEM-Bild b) als Si-Mesen mit ausgebildeten Si(111)- und Si(311)-Facetten mit einer lateralen Ausdehnung von ca. 400 nm, die durch teilweise überwachsene Kontaminationen am Interface, erkennbar im HRTEM-Bild c), verursacht wurden. *Yew und Reif* [415] haben den Effekt der Facettierung für VLP-CVD bei 800 °C ausgehend von Oxid-Clustern auf unzureichend

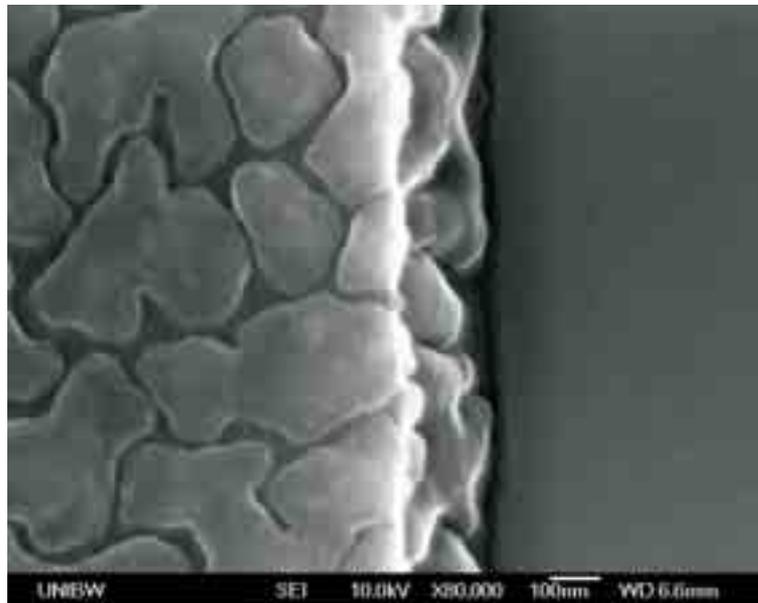


Abbildung 5.34: Das Draufsicht-REM-Bild der Probe 07062/6 (#1/119) zeigt das nichtselektive Wachstum auf der Oxidoberfläche und auf der Oxidkante zum Si-Fenster nach H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung bei Si-UHV-CVD bei $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar und 800 °C Wachstumstemperatur. Der Übergang von der Si(111) auf die flachere Si(311)-Facette ist als Schattierung parallel zur mit Poly-Si bewachsenen Oxidkante zu erkennen.

gereinigten Si-Substraten ebenfalls nachgewiesen. *Schmidt* [416] nutzt diese Tatsache aus, um mit selektiver Gasphasenepitaxie (LP-CVD) Si/Si_{1-x}Ge_x-Nanostrukturen herzustellen.

Zusammenfassung: Bei Abscheidung im massentransportabhängigen Temperaturbereich bei Si-UHV-CVD bilden sich unabhängig von der Vorreinigung (thermische Desorption bzw. H₂-Plasmareinigung) der vorstrukturierten Oxidsubstrate einkristalline Si-Mesen mit Si(111) und Si(311)-Facetten innerhalb der freien Si-Fenster aus. Die Ausbildung von Facetten kann sogar durch sehr dünne Oxidreste oder Kontaminationen im Si-Fenster eines vorstrukturierten Oxidsubstrats verursacht werden.

5.2.9 Untersuchung der Kristallqualität von SEG-Schichten

In Kapitel 4 wurde die Effektivität der UHV-kompatiblen Reinigungsverfahren behandelt. Aufgrund der Selektivität von Silizium auf vorstrukturierten Oxidsubstraten bei UHV-CVD können nun selektiv Mesen abgeschieden werden. Im Folgenden soll nun die Kristallqualität von selektiv gewachsenen Si-Mesen in vorstrukturierten Oxidsubstraten mit nip-Dioden charakterisiert werden.

Die Abbildung 5.37 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen realisierten nip-Diode. Dazu wurde zunächst ein vorstrukturiertes Substrat hergestellt. Anschließend wurde als Vorreinigung eine thermische Desorption von 10 min bei 900 °C durchgeführt, bevor die i-Si-Zone der nip-Diode mit UHV-CVD bei 800 °C abgeschieden wurde. Daraufhin wurde wie bei der ganzflächigen nip-Diode die hochdotierte n⁺(P)-Schicht mit MBE aufgewachsen. Dann wurde der nip-Stapel selektiv zum vorstrukturierten Oxidsubstrat geätzt, um die Justiermarken für die abschließende Metallstrukturierung zu definieren. Für die Metallisierung wurden 300 nm AlSi aufgesputtert, das nach der Strukturgebung mit PNA nasschemisch geätzt wurde. Die Rückseitenmetallisierung wurde durch 300 nm AlSi realisiert.

Die Abbildung 5.38 zeigt die gewachsene Schichtfolge in einem SIMS-Spektrum. Ursprünglich sollten 30 nm i-Si selektiv gewachsen werden, doch durch den „Loading“-Effekt (siehe Kapitel 5.2.7) beträgt die tatsächliche mit TEM bzw. mit SIMS bestimmte Schichtdicke ca. 60 nm. Nach der Prozessierung wurden die nip-Dioden teilweise in Formiergas getempert oder alternativ ungetempert vermessen. Abbildung 5.39 zeigt die gemessenen Sperrstromdichten in Abhängigkeit der durch die vorstrukturierten Si-Fenster im Oxid definierten Diodenfläche A_d .

Man erkennt, dass das Niveau für die Sperrstromdichte mit ca. $1 \cdot 10^{-1} \frac{A}{\mu m^2}$ im Vergleich zur ganzflächig (planar) abgeschiedenen nip-Diode um ca. eine Größenordnung höher liegt. Das Sperrstromverhalten ist damit vergleichbar mit nip-Dioden der Probe 11112/2 (#4/152), die eine 100 nm i-Zone und H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung (siehe Abbildung 5.17) hatten. Aufgrund der Facettierung der i-Si-Mesa ist die Dicke der i-Si-Zone über die Fläche der nip-Diode nicht konstant. An der Kante des vorstrukturierten Oxids wird die minimale Dicke erreicht. Wird die nasschemisch geätzte Oxidkante nicht überwachsen, dann ist die Dicke an dieser Stelle sogar nahezu Null. Aufgrund der hochdotierten n⁺- und p⁺-Schichten der nip-Diode könnte es bei Entartung des Fermi-niveaus bei entsprechend hoher Dotierung zu einem „Zener“-Tunneln der Ladungsträger in Sperrrichtung kommen. Die n⁺-Schicht ist mit ca. $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ Phosphor dotiert, während das Substrat nur eine Bordotierung von ca. $(0,5 - 1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ aufweist. Damit kann in diesem Falle beidseitige Entartung [8, 115, 352] ausgeschlossen werden.

Insgesamt fallen allerdings viele Dioden mit einem konstanten Leckstrom von ca. $(1 - 2) \mu A$ unabhängig von der Diodenfläche aus der Verteilung heraus. Es wird daher von Einzeldefekten ausgegangen, die diesen Leckstrom verursachen. Damit lässt sich die Defektdichte erst

mit größeren Dioden zu ca. $1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ bestimmen. Im Unterschied zur nip-Diode mit ganzflächig abgeschiedener i-Si-Zone kann bei der SEG-nip-Diode keine definierte Mesapassivierung durchgeführt werden. Die Passivierung ist allein durch die Begrenzung der abgeschiedenen Si-Schichten an der vertikalen Kante des vorstrukturierten Oxids gegeben. Die nip-Dioden wurden deshalb zur weiteren Untersuchung in einem Zusatzschritt für 30 min bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in Formiergas getempert. In der Abbildung 5.40 ist das Leckstromverhalten nach Temperung dargestellt.

Nach dem Tempern beobachtet man für kleine Dioden eine konstante Sperrstromdichte also einen flächenproportionalen Sperrstrom. Dioden mit einer Fläche $\geq 3 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$ zeigen eine $\sqrt{A_d}$ -Abhängigkeit, was charakteristisch für die Diodenpassivierung sein könnte. Die Passivierung bei den selektiv gewachsenen pin-Dioden wird nur durch die Grenzfläche zwischen geätzter Oxidmesakante und dem n^+ (P)-i-Si-Schichtstapel im Siliziumfenster definiert. Schließlich geht der Sperrstrom für Dioden mit einer Fläche $\geq 9 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ in die Strombegrenzung von 100 mA bei der Messung. Abbildung 5.41 zeigt TEM-Aufnahmen des kritischen Übergangs der Diodenpassivierung. Am rechten unteren TEM-Bild erkennt man einen strukturellen Unterschied beim Übergang von Oxidkante zur Si-Mesa. Eine Veränderung der Kristallstruktur der hochdotierten n-Si-Schicht ist ebenfalls erkennbar. Trotz der Verwendung von AlSi als Metallisierung wird die Diffusion von Al (aufgrund fehlender Ti/TiN-Diffusionsperre) nicht ausgeschlossen. Aluminium auf p-Si ergibt einen p^+ -Halbleiter [8], womit ein n^+/p^+ -Tunnelübergang nun möglich ist. Dies wird letztlich als vermutliche Ursache für das ausgeprägte Leckstromverhalten der SEG-nip-Dioden nach dem Tempern angesehen. In jedem Falle ist der Leckstrom proportional zur Wurzel der Diodenfläche, was verdeutlicht, dass der Leckstrompfad entlang der Oxidkante zu suchen ist. *Bashir et al.* [353, 417] haben Seitenwanddefekte bei SEG mittels Herstellung von pn-Dioden untersucht. Als Ursache für Defekte entlang der Oxidseitenwand wurde thermischer Stress beim Abkühlen nach SEG identifiziert.

Für zukünftige Untersuchungen von selektiv gewachsenen i-Si-Schichten empfiehlt es sich deshalb, von der natürlichen Oxidpassivierung durch das vorstrukturierte Oxidsubstrat wegzugehen und stattdessen eine zusätzliche Mesastrukturierung der selektiv gewachsenen Mesa vorzunehmen. Alternativ kann auch eine dickere Si-Mesa gewachsen werden, die entlang der Oxidkante eine bestimmte Mindestdicke der Si(111)-Facette aufweist, um Al-Spiking ins darunterliegende bordotierte Si-Substrat zu verhindern. Nach Herstellung eines freistehenden nip-Schichtstapels kann dieser anschließend wie bei nip-Dioden mit ganzflächig abgeschiedenen i-Si-Schichten auf p-Si-Substrat weiterprozessiert werden.

Zusammenfassung: Die selektiv abgeschiedene i-Si-Mesa im Si-Fenster eines vorstrukturierten Oxids lässt sich durch Integration in eine nip-Diode charakterisieren. Die bestimmte Defektdichte entspricht der Dichte von ganzflächig abgeschiedenen i-Si-Schichten. Durch die fehlende Seitenwandpassivierung und durch Facettierung der Si-Mesa werden allerdings zusätzliche Leckstrompfade begünstigt, weshalb eine verbesserte Herstellungssequenz empfohlen wird.

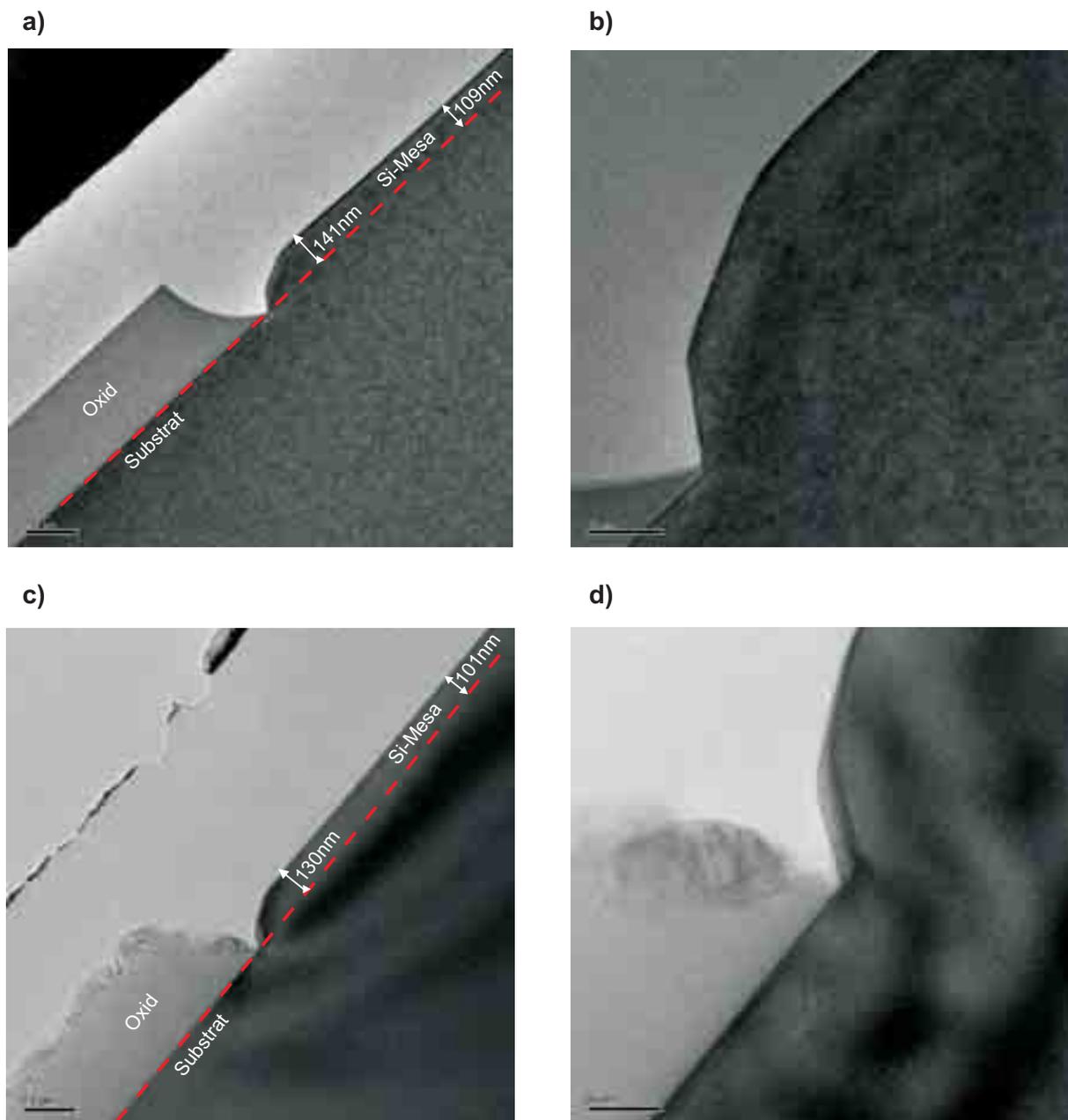


Abbildung 5.35: TEM-Bilder (Vergrößerung der Bilder a) und c) beträgt 10.000 und für die Bilder b) und d) 50.000) von facettierten Si-Mesen im Si-Fenster eines vorstrukturierten Oxidsubstrats mit:

a) und b) thermischer Desorption: Probe 07062/7 (#1/120)

c) und d) H₂-Plasmareinigung: Probe 07062/6 (#1/119)

als Vorreinigung und Si-UHV-CVD bei $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar und 800 °C Wachstumstemperatur. Die Ausbildung der Si(111)- und Si(311)-Facetten ist deutlich zu erkennen und ist unabhängig von der Vorreinigung des Si-Substrats.

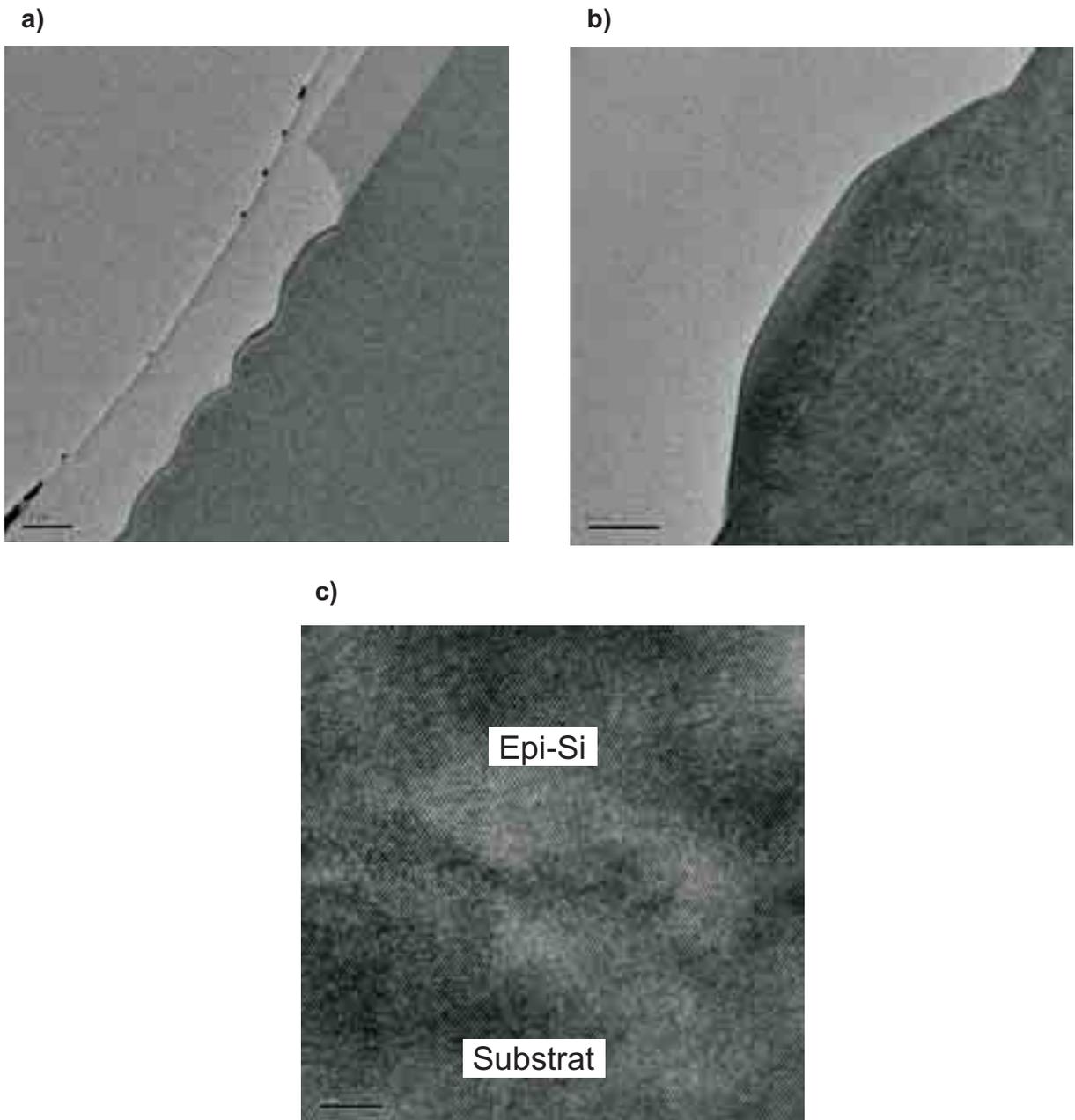


Abbildung 5.36: TEM-Bilder von facettierten Si-Mesen im Si-Fenster eines vorstrukturierten Oxidsubstrats der Probe 07062/4 (#1/123)

a) in 10.000-facher Vergrößerung

b) in 50.000-facher Vergrößerung

c) in 500.000-facher Vergrößerung

nach H_2 -Plasmareinigung als Vorreinigung und Si-UHV-CVD bei $p(\text{SiH}_4) = 8 \cdot 10^{-4}$ mbar und 800°C Wachstumstemperatur. Durch unzureichende Reinigung und Oxidkontamination im $2\ \mu\text{m}$ breiten Si-Fenster bilden sich auch dort Si(111) und Si(311)-Facetten aus. Die Interface-Kontamination ist in b) und c) erkennbar und wird größtenteils epitaktisch überwachsen.

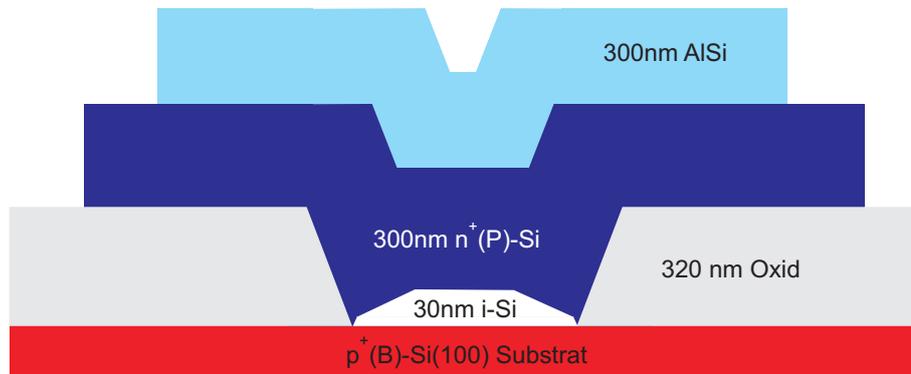


Abbildung 5.37: Schematische Darstellung einer nip-Diode mit selektiv gewachsener i-Si-Zone.

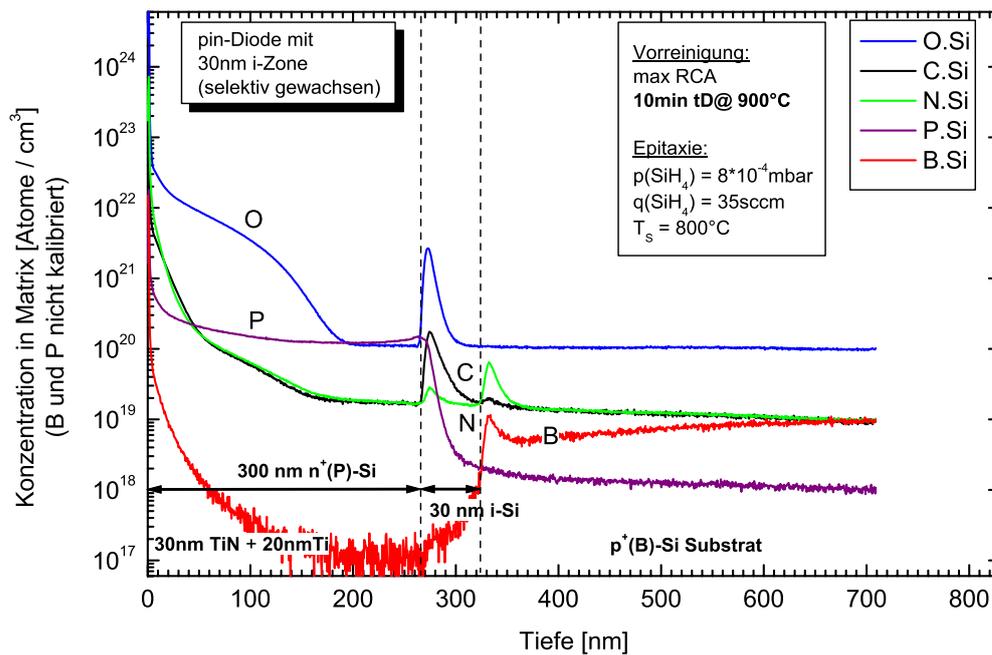


Abbildung 5.38: SIMS-Spektrum einer nip-Diode der Probe 13013/3 (#4/166), das von der Probenoberseite zunächst den Ti/TiN-Metallisierungsanteil, dann die hochdotierte 300 nm dicke $n^+(P)$ -Si-Schicht, die zu charakterisierende (mit TEM bestimmte 57 nm dicke) i-Si-Schicht (UHV-CVD@800 °C) und das hochdotierte Borsubstrat zeigt. Die angegebenen Dickenwerte für die Prozessierung stimmen gut mit den tatsächlich ermittelten Schichtdicken überein.

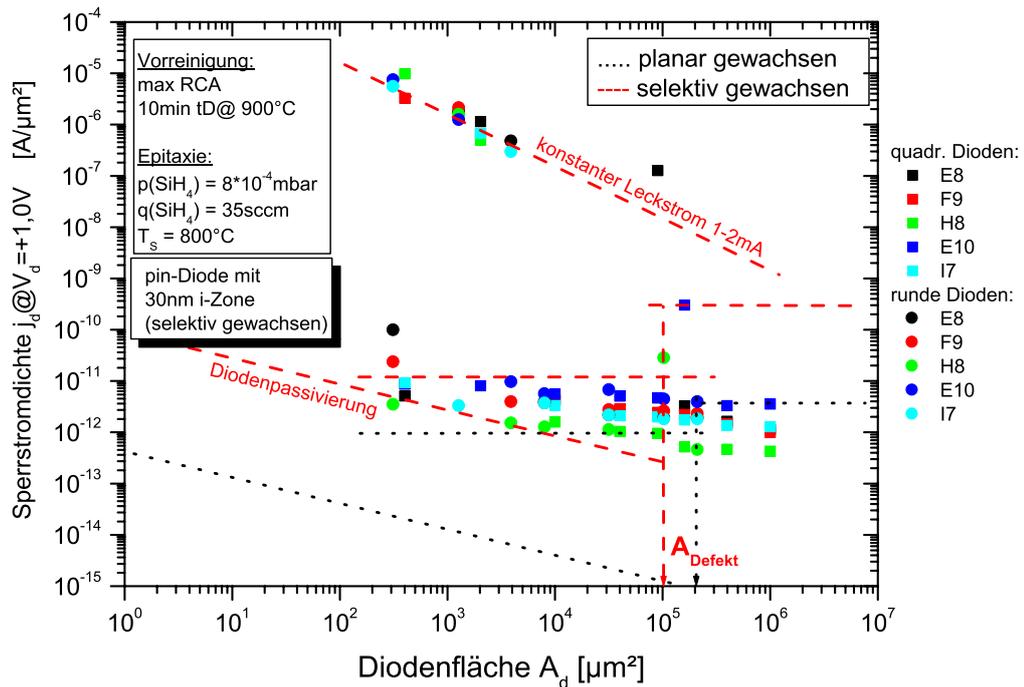


Abbildung 5.39: Sperrstromdichten einer **ungetemperten** nip-Diode der Probe 13013/3 (#4/166) mit 30 nm i-Si-Zone selektiv gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach 10 min tD@900 °C als Vorreinigung.

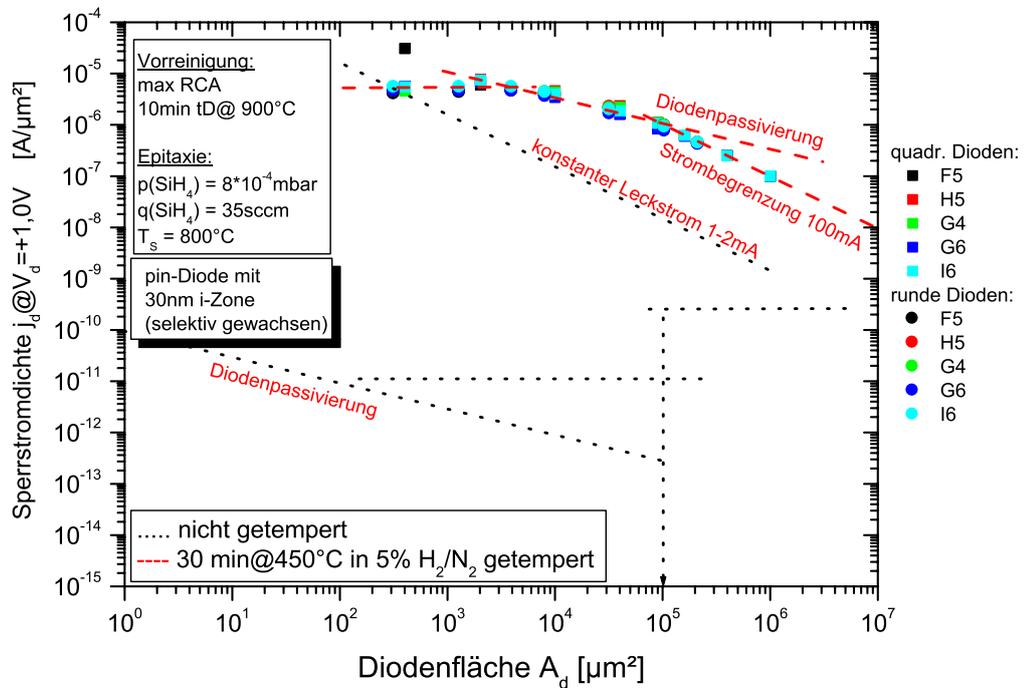


Abbildung 5.40: Sperrstromdichten einer **getemperten** nip-Diode der Probe 13013/3 (#4/166) mit 30 nm i-Si-Zone selektiv gewachsen mit UHV-CVD bei 800°C nach 10 min tD@900 °C als Vorreinigung.

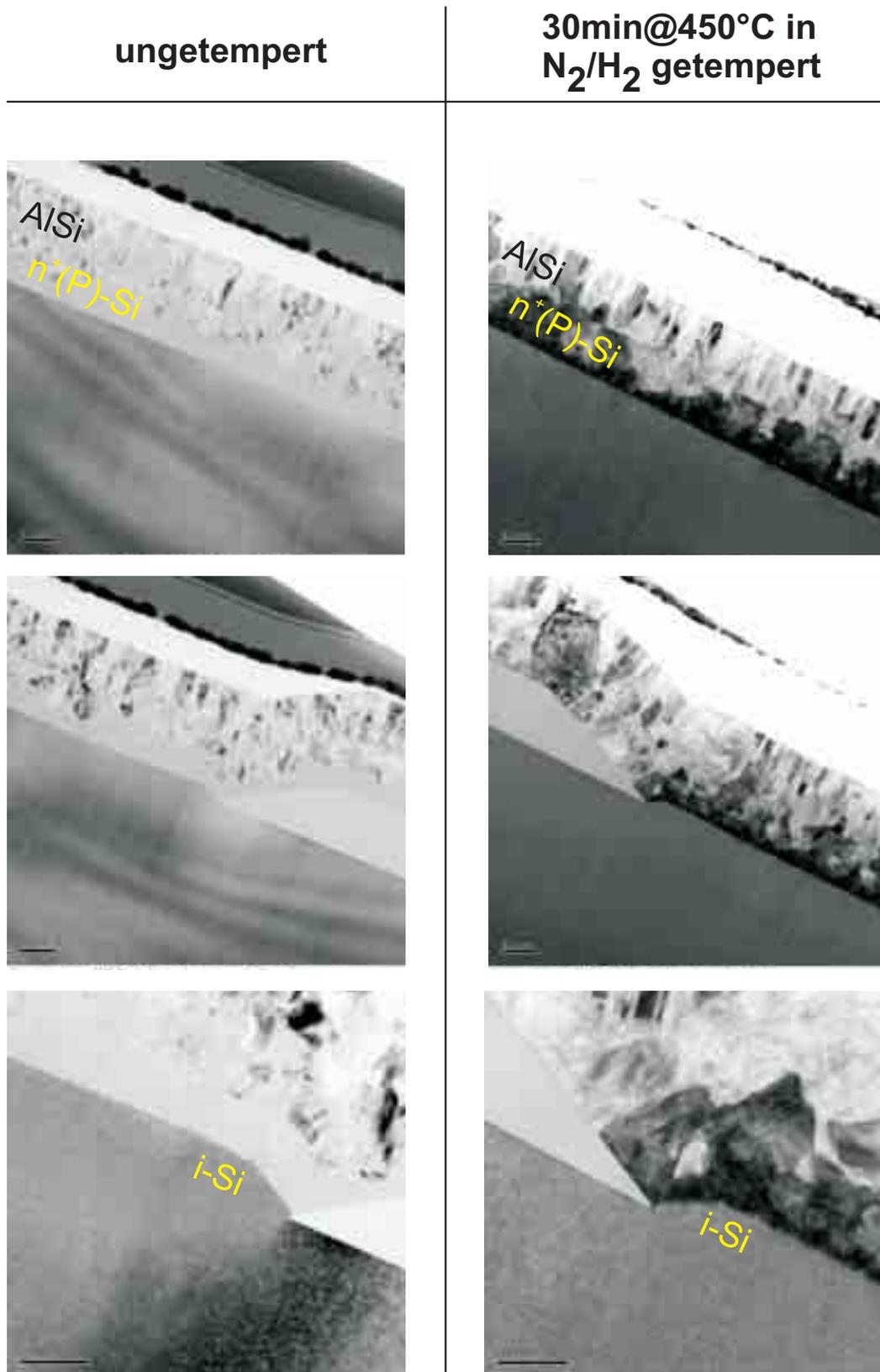


Abbildung 5.41: TEM-Bilder einer getemperten und ungetemperten nip-Diode der Probe 13013/3 (#4/166) mit 30 nm i-Si-Zone selektiv gewachsen mit UHV-CVD: In den Aufnahmen sind pro Spalte jeweils von oben nach unten folgende Ausschnitte zu sehen: 300 nm AlSi + 300 nm⁺(P)-Si-Schichtstapel auf i-Silizium inkl. selektiv gewachsener i-Si-Mesa an der Feldoxidkante bei 8.000-facher und bei 30.000-facher Vergrößerung.

5.2.10 Selektive Epitaxie von SiGe-Legierungen

Da German, wie bereits im Kapitel 4.4 erwähnt, die Eigenschaft besitzt, bei geringen Partialdrücken Oxid zu ätzen, wird vermutlich die Inkubationszeit für Poly-SiGe-Abscheidung erheblich länger sein. Dies erscheint insbesondere bei der Verwendung von der H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung von Vorteil zu sein, da die Plasmaeinwirkung auf Oxid und Nitrid jeweils zu einer Erniedrigung der Inkubationszeit bei Silan-UHV-CVD führt (siehe Kapitel 5.2.4). Es soll nun untersucht werden, ob der Plasmaeffekt kompensiert werden kann. Nicht zuletzt wird technologisch der Einsatz von SiGe favorisiert.

Deshalb wurde im Folgenden das Wachstumsverhalten von Poly-SiGe und einkristallinem SiGe in Abhängigkeit der Vorreinigung für verschiedene UHV-CVD-Prozessparameter, wie Temperatur und Partialdruck, untersucht. Die Tabelle 5.4 gibt eine Übersicht der Prozessmatrix und der zur Bestimmung entsprechender Inkubationszeiten notwendigen Proben.

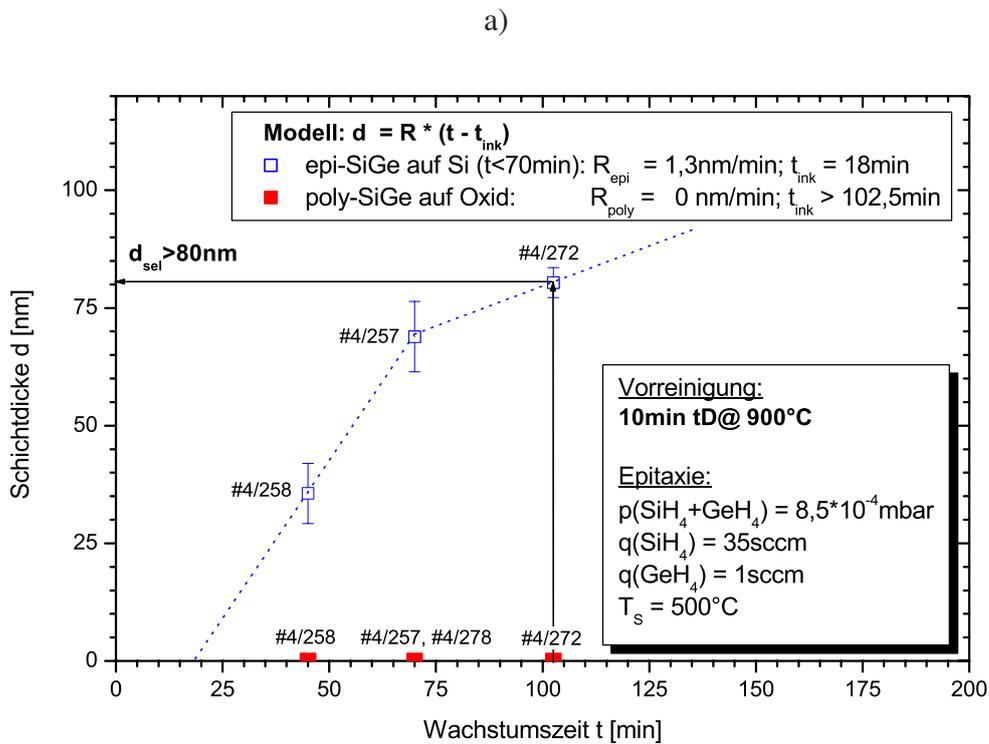
Clean	10 min tD@900 °C		H ₂ -Plasmareinigung	
Druck [mbar]	Temperatur [°C]			
	500	600	500	600
8,5·10 ⁻⁴ (UHV-CVD)	#4/258: 45 min #4/257: 70min #4/272: 102,5min	#4/274: 60min #4/276: 130min #4/289: 155min	#4/271: 70min #4/284: 150min #4/288: 200min	#4/273: 30min #4/275: 60min #4/277: 90min #4/282: 95min #4/279: 60min (30s Plasma)
7,0·10 ⁻³ (VLP-CVD)	nicht möglich, da Druck und Fluss bei konstantem Silan/German-Mischverhältnis nicht getrennt kontrolliert werden können			
5,8·10 ⁻² (LP-CVD)		#4/281: 8min #4/292: 23min		#4/285: 1min #4/280: 8min #4/283: 20min

Tabelle 5.4: Prozessmatrix für selektive Epitaxie bei SiGe-Legierungen: Variation von Abscheidendruck, Wachstumstemperatur und Vorreinigungsprozess. Das Mischungsverhältnis von $q(\text{GeH}_4) / q(\text{SiH}_4) = 1 \text{ sccm} / 35 \text{ sccm}$ ist konstant, weshalb der Druckbereich nicht unabhängig durchgeföhren werden konnte. Die Wachstumszeit bei den **fett** markierten Proben wurde so gewählt, dass nichtselektives Wachstum auftritt, um die Inkubationszeit für Poly-SiGe-Wachstum bestimmen zu können.

Zunächst wird das Nukleationsverhalten für die SiGe-Abscheidung auf vorstrukturierten Oxidsubstraten in Abhängigkeit der Vorreinigung untersucht.

SiGe-SEG mit UHV-CVD bei 500 °C: Abbildung 5.42 a) zeigt SiGe-Schichtdicken in Abhängigkeit der Wachstumszeit. Bei thermischer Desorption als Vorreinigung beträgt die Inkubationszeit für die Poly-SiGe-Nukleation mindestens 102,5 min, wie die REM-Aufnahme der entsprechenden Probe 04113/6 (#4/272) verdeutlicht. Nach 102,5 min Wachstumszeit sind noch immer keine Poly-SiGe-Körner auf dem Oxid zu erkennen.

Für H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung lässt sich aus den Datenpunkten sich eine Poly-Inkubationszeit von $t_{ink,poly} = 70 \text{ min}$ im Diagramm der Abbildung 5.43 extrapolieren. Ein Vergleich mit der REM-Aufnahme einer Probe mit 70 min Wachstumszeit zeigt, dass bereits



b)

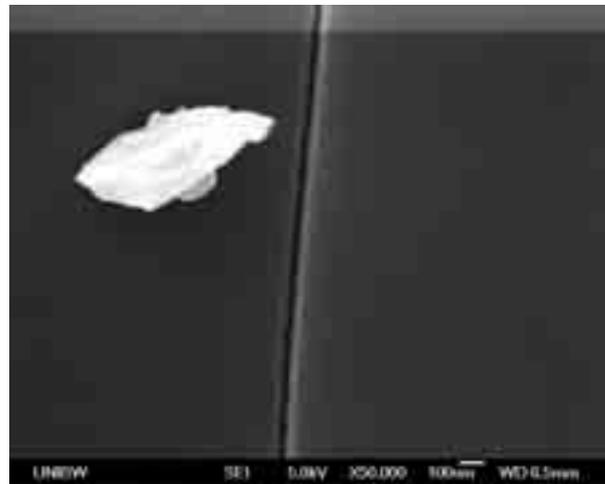
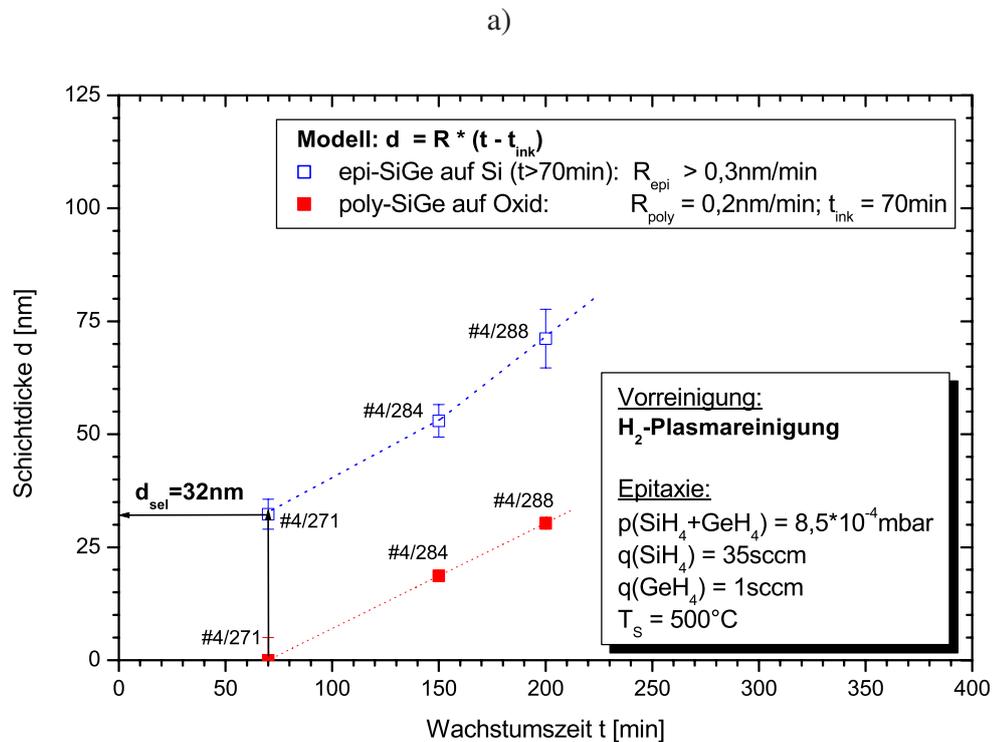


Abbildung 5.42: a) Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-UHV-CVD mit thermischer Desorption als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial. Die Schichtdicken wurden mit Profilometrie bestimmt.

b) Das REM-Bild (Vergrößerung: 50.000) der Probe 04113/6 (#4/272) bestätigt die in a) bestimmte minimale Inkubationszeit auf Oxid, da keine Poly-SiGe-Körner erkennbar sind. Die Probe wurde mit 5 nm Platin besputtert und der makroskopische Partikel erleichterte die Fokussierung.

vereinzelte Poly-SiGe-Körner bis 15 nm Durchmesser auf dem Oxid nachweisbar sind. Die tatsächliche Inkubationszeit ist daher kleiner als 70 min und die berechnete maximale selektive Dicke $d_{sel} = 32$ nm ist eine obere Abschätzung.



b)

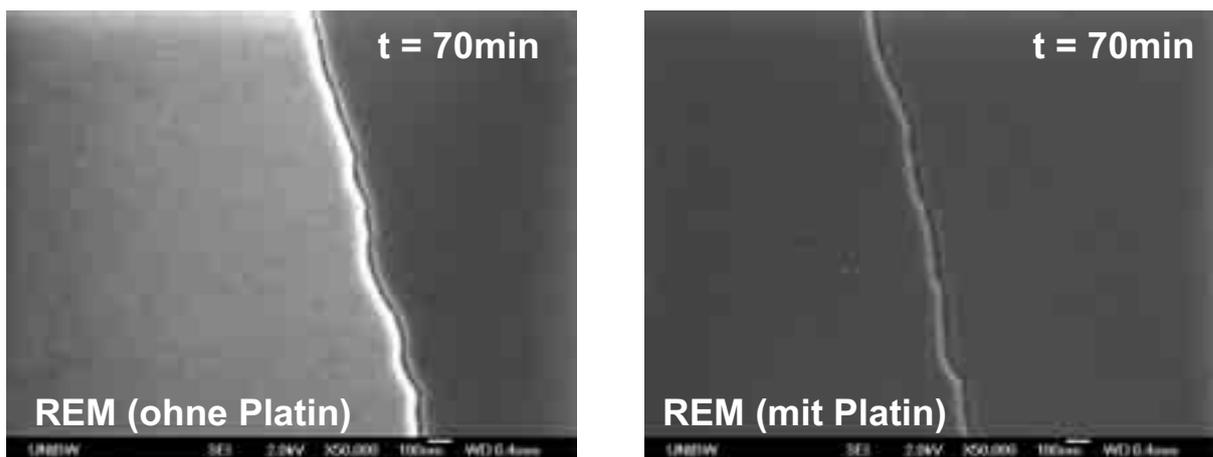


Abbildung 5.43: a) Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-UHV-CVD bei 500 °C mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial. Die Schichtdicken wurden mit Profilometrie bestimmt.

b) Das REM-Bild (Vergrößerung: 50.000) der Probe 04113/1 (#4/271) zeigt für die in a) bestimmte Inkubationszeit bereits Poly-SiGe-Körner bis 15 nm Durchmesser auf dem Oxid, die allerdings erst durch Besputtern der Probe mit 5 nm Platin deutlich sichtbar werden.

SiGe-SEG mit UHV-CVD bei 600 °C: Die Wachstumstemperatur von 600 °C bei thermischer Desorption als Vorreinigung bedingt eine Inkubationszeit von 109 min. Anhand der Daten lässt sich grob eine maximale selektive Dicke von ca. (146 - 221) nm abschätzen, wie in Abbildung 5.44 ersichtlich ist.

Bei H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung kann nach Abbildung 5.45 maximal mit einer selektiven Dicke von $d_{sel} = 45$ nm gerechnet werden. Die extrapolierte Inkubationszeit beträgt $t_{ink,poly} = (22 \pm 4)$ min. Die Probe 04113/2 (#4/273) mit einer leicht höheren Wachstumszeit zeigt im REM-Bild der Abbildung 5.45 b) bereits eine sehr dichte und homogene Verteilung von Poly-SiGe-Körnern.

Das Poly-SiGe-Nukleation wird also durch die H₂-Plasmabehandlung generell gefördert. Wie bereits im Abschnitt 5.2.4 angemerkt kann durch Variation der Plasmadauer die „Reaktivität“ der geätzten Oxidoberfläche beeinflusst werden. Es wurde daher untersucht, ob sich die Abscheidung von Poly-SiGe durch eine Minimierung der Plasmawirkung gezielt beeinflussen lässt. Bei der Probe 04113/10 (#4/279) wurde anstatt einer vollständigen 15-minütigen H₂-Plasmareinigung zur Oxidentfernung nur ein kurzer „Plasma-Flash“ von 30 s appliziert. Zunächst zeigt sich in Abbildung 5.46, dass das unvollständig freigeätzte RCA-Oxid im Si-Fenster eine erhebliche Reduktion der „Epi“-Siliziumdicke verursacht. Viel entscheidender ist jedoch die Tatsache, dass die gemessene Poly-SiGe-Schichtdicke für die Probe mit dem 30 s-Plasma-Flash im Vergleich zum 15 min-Plasmaprozess erheblich reduziert ist. Dies zeigt, dass bei der Kombination von H₂-Plasmareinigung und Si/SiGe-UHV-CVD noch ein gewisses Optimierungspotential zur Maximierung der Inkubationszeit $t_{ink,poly}$ und insbesondere der maximalen selektiven Dicke d_{sel} besteht.

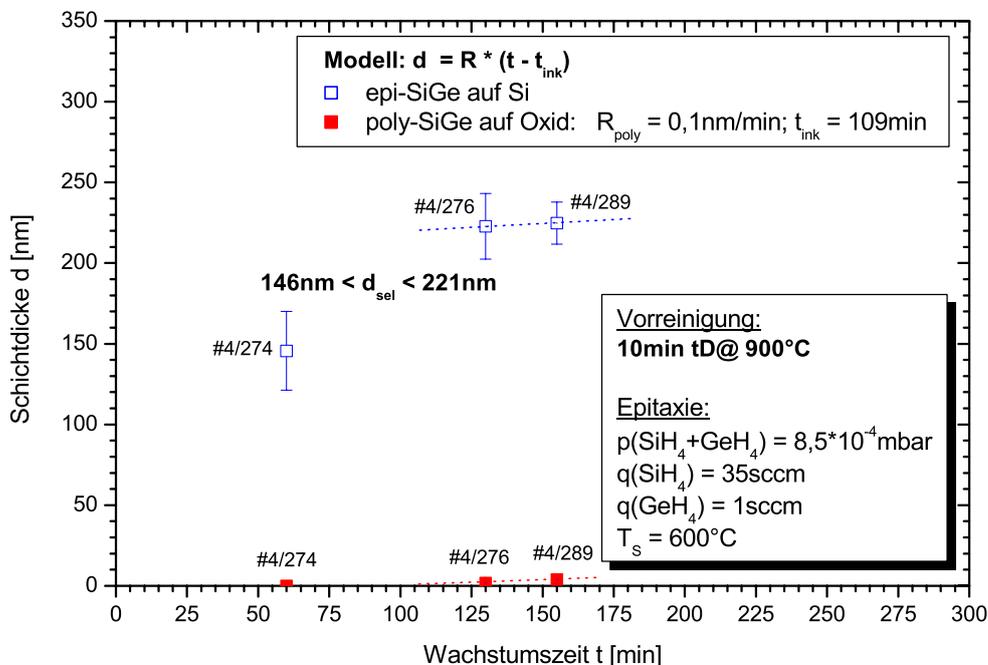
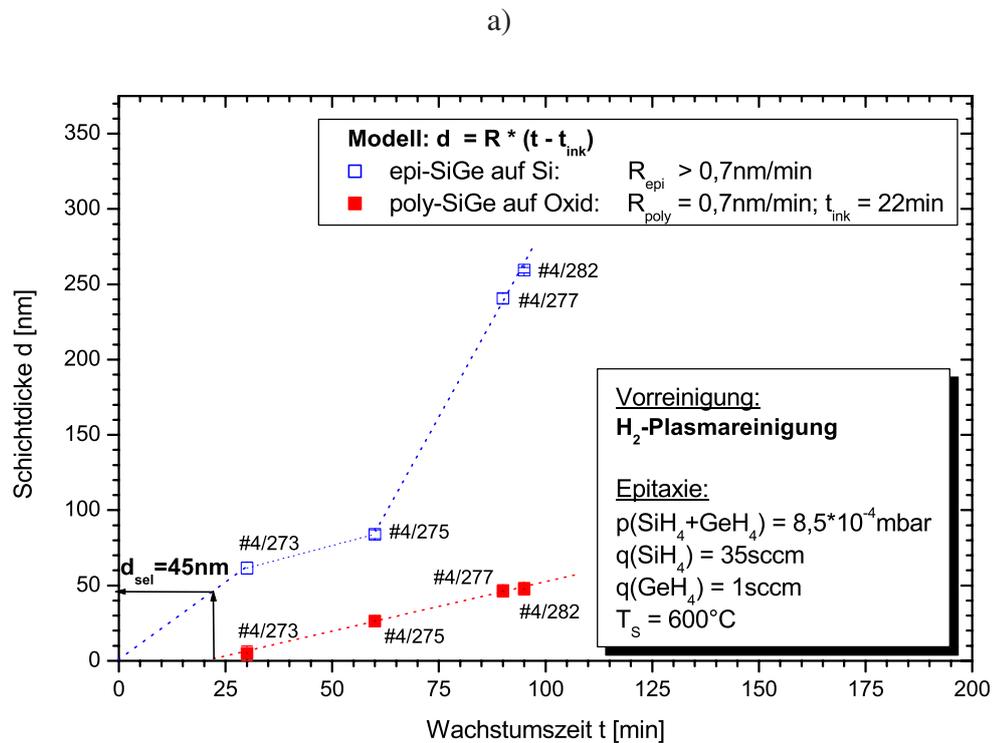


Abbildung 5.44: Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-UHV-CVD bei 600 °C mit thermischer Desorption als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial. Die Schichtdicken wurden mit Profilometrie bestimmt.



b)

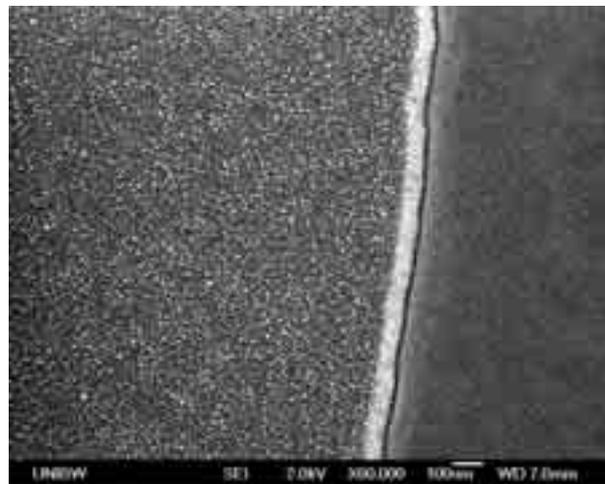


Abbildung 5.45: a) Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-UHV-CVD bei 600 °C mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial. Die Schichtdicken wurden mit Profilometrie bestimmt.

b) Das REM-Bild (Vergrößerung: 60.000) der Probe 04113/2 (#4/273) zeigt eine dichte Verteilung von gleich großen Poly-SiGe-Körnern, die erst durch Aufspüttern von 5 nm Gold deutlich sichtbar werden.

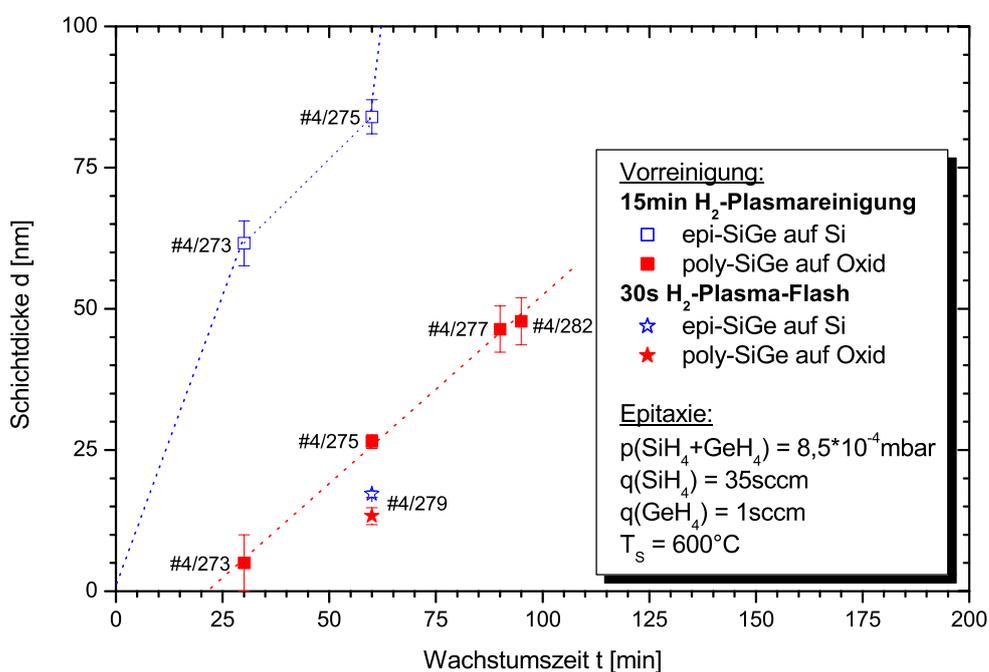


Abbildung 5.46: Poly-SiGe-Wachstum bei SiGe-UHV-CVD in Abhängigkeit der H₂-Plasmareinigungsdauer bei Oxid als Maskenmaterial: Vergleich eines H₂-Plasmaprozesses von 15 min zur vollständigen Entfernung des RCA-Oxids mit einem H₂-Plasma-Flash von 30 s zur Ausbildung von Poly-SiGe-Nukleationszentren.

SiGe-SEG mit LP-CVD bei 600 °C: Um die Frage zu beantworten, ob die H₂-Plasmareinigung mit CVD-Verfahren bei höheren Drücken für die selektive Abscheidung von Si-Ge kombiniert werden kann, wurde für einen Totaldruck der Prekursoren Silan und German $p = 5,8 \cdot 10^{-2}$ mbar die Selektivität untersucht. Abbildungen 5.47 und 5.48 a) belegen, dass weder für thermische Desorption noch für H₂-Plasmareinigung selektive SiGe-Abscheidungen möglich sind.

Während bei der untersuchten Si-SEG mit LP-CVD gemäß der Abbildung 5.29 für vergleichbare Drücke noch eine endliche Selektivität für Temperaturen > 600 °C erzielt werden konnte, ist dies bei SiGe und LP-CVD nicht möglich. Der Versuch durch Temperaturerhöhung die Inkubationszeit zu verlängern scheidet wegen Stressrelaxation des SiGe-Gitters aus.

Zusammenfassung: Bei thermischer Desorption von 10 min bei 900 °C lassen sich bei SiGe-UHV-CVD für Temperaturen kleiner als 600 °C Inkubationszeiten über 100 min erreichen. Durch das Plasmaätzen auf dem Oxid bei der H₂-Plasmareinigung wird das Oxid „aktiviert“, weshalb bei SiGe-UHV-CVD eine homogene Nukleation von Poly-SiGe-Körnern erfolgen kann. Dadurch werden die Inkubationszeiten erheblich reduziert. Durch eine Erniedrigung der Wachstumstemperatur kann die Inkubationszeit erhöht werden. Die erreichbaren maximalen selektiven SiGe-Schichtdicken sind für technologische Anwendungen in planaren MOSFETs als Source/Drain-Anschlussgebiete („source/drain extensions“) bzw. als vertikal erhöhte Source/Drain-Gebiete („raised source/drain“) ausreichend. LP-CVD ist für die Abscheidung selektiver SiGe-Schichten nicht geeignet, weshalb bei industriellen RP-CVD-Prozessen mit noch höheren Prozessgasdrücken SEG nur mit chlorierten Prekursoren bzw. durch Beimischung von HCl als

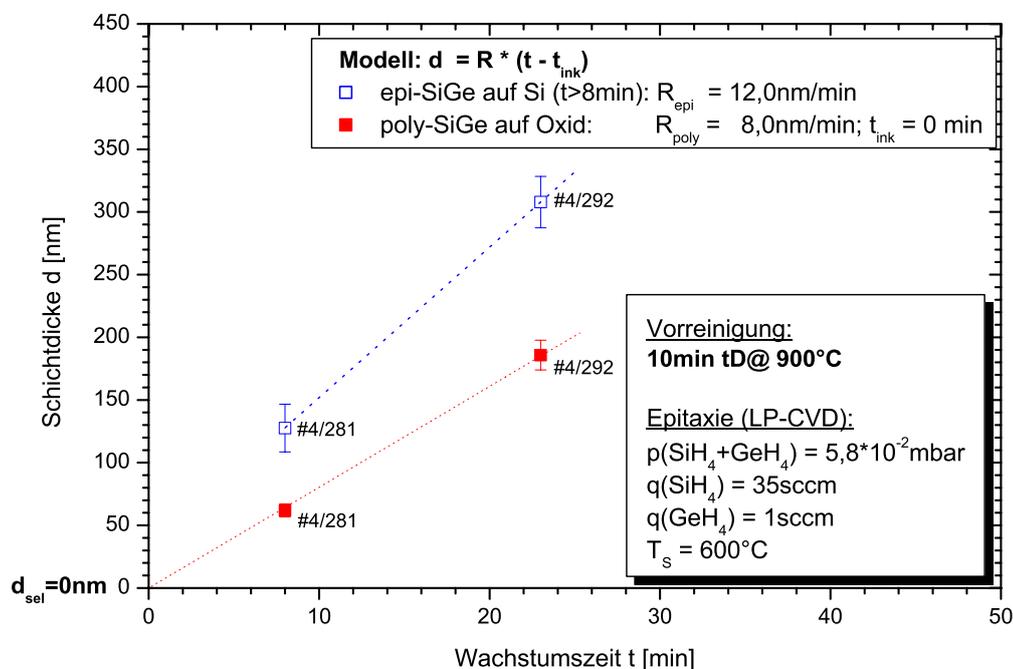


Abbildung 5.47: Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-LP-CVD mit thermischer Desorption als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial. Die Schichtdicken wurden mit Profilometrie bestimmt.

Ätzgas funktioniert. Die Tabelle 5.5 zeigt eine Übersicht der ermittelten Inkubationszeiten und max. selektiven Dicke bei SiGe-UHV-CVD bzw. LP-CVD.

Clean	10 min tD@900 °C		H ₂ -Plasmareinigung	
Druck [mbar]	Temperatur [°C]			
	500	600	500	600
8,5·10 ⁻⁴ (UHV-CVD)	$t_{ink,poly} > 103$ min $d_{sel} > 80$ nm	$t_{ink,poly} = 109$ min $d_{sel} > 146$ nm $d_{sel} < 221$ nm	$t_{ink,poly} < 70$ min $d_{sel} < 32$ nm	$t_{ink,poly} = 22$ min $d_{sel} < 45$ nm
5,8·10 ⁻² (LP-CVD)		$t_{ink,poly} = 0$ min $d_{sel} = 0$ nm		$t_{ink,poly} = 0$ min $d_{sel} = 0$ nm

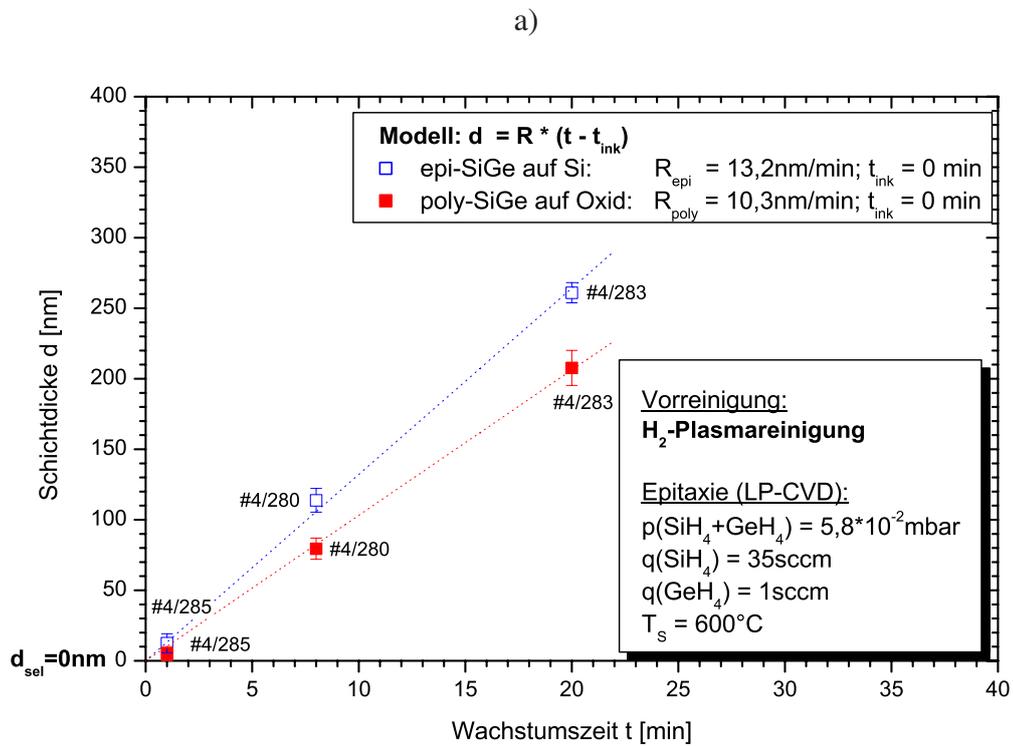
Tabelle 5.5: Übersicht von Inkubationszeiten und max. selektiver Dicke bei SiGe-UHV-CVD bzw. LP-CVD: Inkubationszeiten $t_{ink,poly}$ und max. selektiver Dicke d_{sel} in Abhängigkeit vom Abscheidendruck, Wachstumstemperatur und Vorreinigungsprozess. Das Mischungsverhältnis von $q(\text{GeH}_4) / q(\text{SiH}_4) = 1 \text{ sccm} / 35 \text{ sccm}$ ist konstant, weshalb der Druckbereich nicht unabhängig durchgeföhren werden konnte.

Morphologie von SiGe-Schichten: Abschließend soll untersucht werden, wie die H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung die SiGe-Morphologie beeinflusst.

Ein systematischer Vergleich in Abbildung 5.49 der Oberflächenrauigkeit von SiGe-Schichten nach H₂-Plasmareinigung und thermischer Desorption von 10 min bei 900 °C als Vorreinigung zeigt, dass nur für die Kombination von H₂-Plasmareinigung und SiGe-UHV-CVD bei 500 °C glatte SiGe-Schichten hergestellt werden können. Dazu vergleiche man die Probe mit der besten Morphologie in der Abbildung 5.49 a) mit den Abbildungen b) bis d). Durch RBS-Messungen (siehe Abbildung 5.50) konnte gezeigt werden, dass die bessere Morphologie für H₂-plasmagereinigte SiGe-Schichten weder durch einen unterschiedlichen Ge-Gehalt noch durch eine vergleichsweise dünnere SiGe-Schicht begünstigt wird. Es sei angemerkt, dass sich die mit RBS-bestimmten Schichtdicken erheblich von den profilometrisch (siehe Angaben in Abbildung 5.49) bestimmten SiGe-Schichtdicken unterscheiden.

Die mit LP-CVD hergestellten Proben zeigen kein 3d-Wachstum, haben aber typische „cross-hatch“-Versetzungslinien erzeugt durch Stressrelaxation in den SiGe-Schichten, was in den Abbildungen 5.49 e) und f) ersichtlich ist. Abschließend sei angemerkt, dass sich bei SiGe-LP-CVD die Zeit für die Einstellung eines stabilen Totaldrucks von (5 - 10) s in einem inhomogenen Ge-Profil über die Schicht auswirkt, wie in Abbildung 5.51 gezeigt wird.

Zusammenfassung: SiGe-Schichten mit der besten Morphologie wurden bei 500 °C Wachstumstemperatur mit UHV-CVD und H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung gewachsen. Die entsprechende maximale selektive Schichtdicke ist kleiner als die kritische Schichtdicke für diese Wachstumsparameter. Für dickere SiGe-Schichten bei UHV-CVD geht das Lagenwachstum allerdings in 3d-Wachstum über. Dicke SiGe-Schichten, die mit LP-CVD abgeschieden wurden, zeigen Versetzungslinien aufgrund von Stressrelaxation.



b)



Abbildung 5.48: a) Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-LP-CVD bei 600 °C mit H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial. Die Schichtdicken wurden mit Profilometrie bestimmt.

b) Das REM-Bild (Vergrößerung: 100.000) der Probe 04113/16 (#4/285) zeigt, dass bereits nach 1 min Wachstumszeit Poly-SiGe-Körner unterschiedlicher Größe gewachsen sind. Die Probe wurde mit 5 nm Platin besputtert.

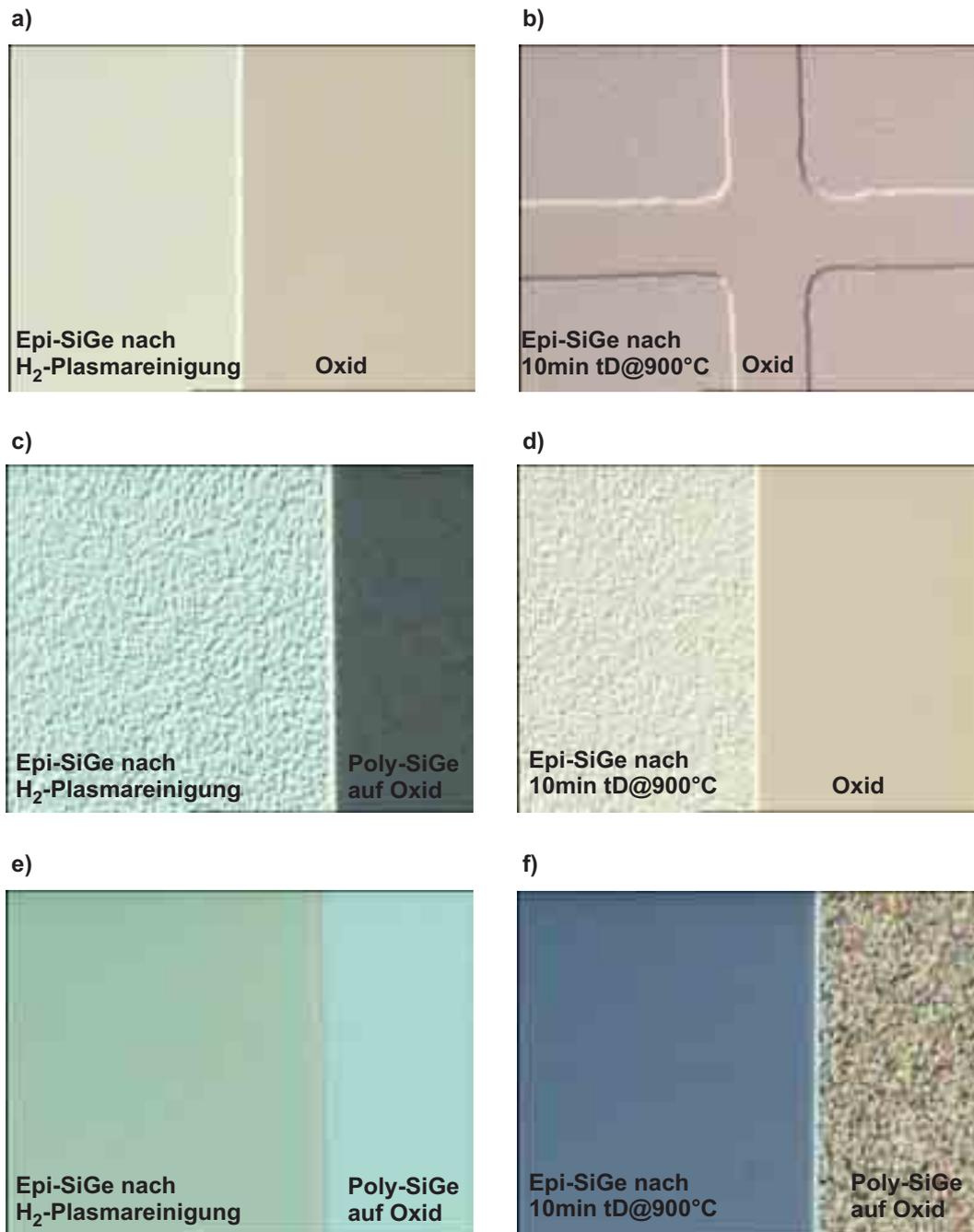


Abbildung 5.49: Morphologie von selektiv gewachsenen SiGe-Schichten mit UHV-CVD und LP-CVD in Abhängigkeit der Vorreinigung und den Wachstumsbedingungen: Die Mikroskopbilder (Vergrößerung: 1.000, Ausschnitt: $48 \cdot 36 \mu\text{m}^2$) zeigen die Epi-SiGe-Oberflächen von

- a) 39 nm $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ der Probe 10063/20 (#4/257) mit H_2 -Plasmareinigung,
- b) 36 nm $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,16}$ der Probe 10063/21 (#4/258) mit 10 min tD@900 °C

als Vorreinigung und gewachsen bei $T_S = 500 \text{ °C}$ und $p = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ (UHV-CVD),

- c) 90 nm $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ der Probe 04113/5 (#4/275) mit H_2 -Plasmareinigung,
- d) 145 nm $\text{Si}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ der Probe 04113/4 (#4/274) mit 10 min tD@900 °C

als Vorreinigung und gewachsen bei $T_S = 600 \text{ °C}$ und $p = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ (UHV-CVD),

- e) 114 nm SiGe der Probe 04113/11 (#4/280) mit H_2 -Plasmareinigung,
- f) 128 nm SiGe der Probe 04113/12 (#4/281) mit 10 min tD@900 °C

als Vorreinigung und gewachsen bei $T_S = 600 \text{ °C}$ und $p = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ (LP-CVD).
Die Ge-Konzentration wurde mit RBS und die SiGe-Schichtdicke mit Profilometrie bestimmt.

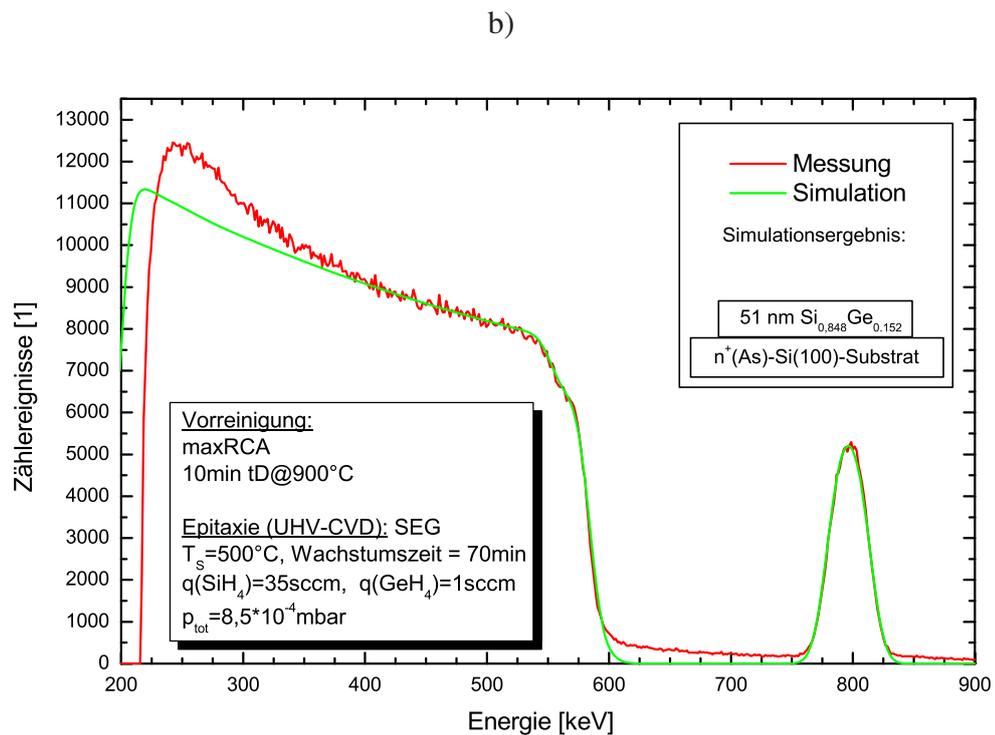
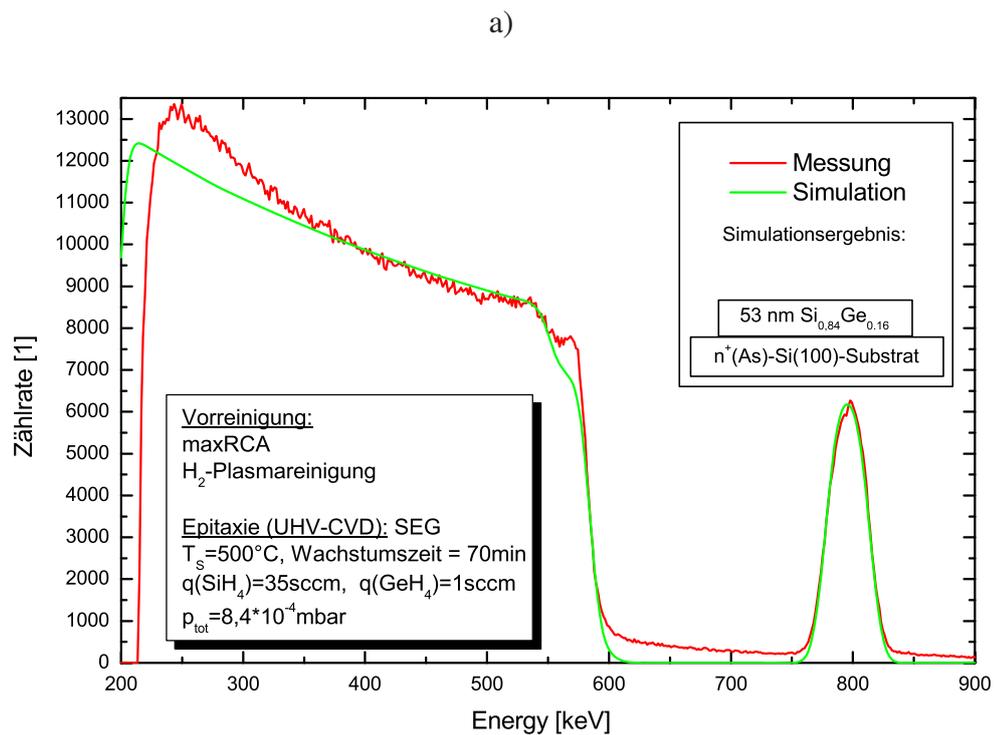


Abbildung 5.50: a) RBS-Spektrum der Probe 04113/1 (#4/271): SiGe-Schicht selektiv gewachsen mit UHV-CVD bei H_2 -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial.
b) RBS-Spektrum der Probe 10063/20 (#4/257): SiGe-Schicht selektiv gewachsen mit UHV-CVD bei thermischer Desorption als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial.

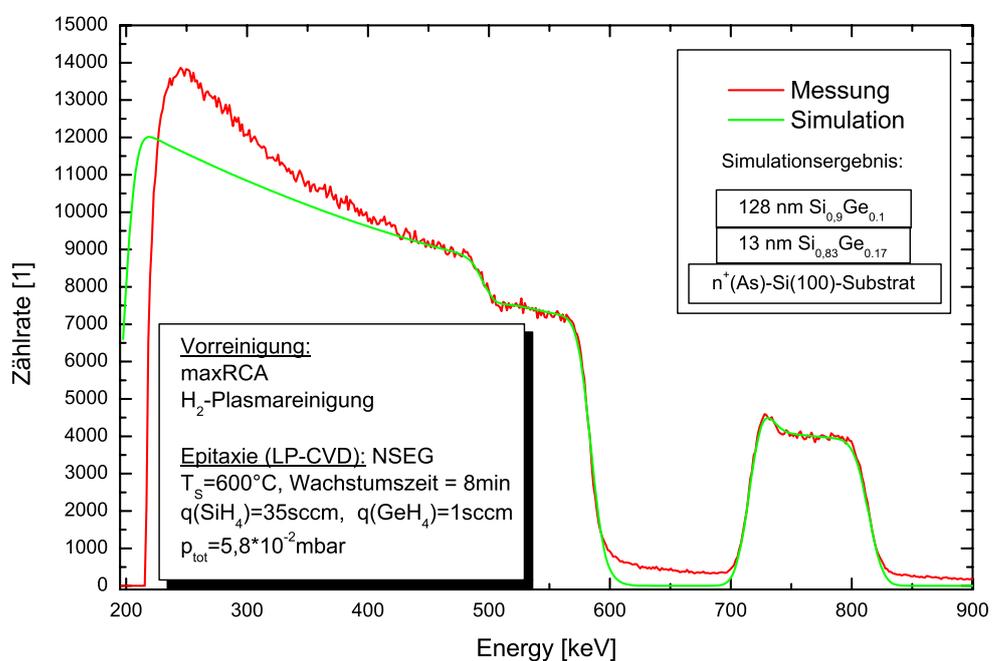


Abbildung 5.51: RBS-Spektrum der Probe 04113/11 (#4/280): SiGe-Schicht gewachsen mit LP-CVD bei H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial.

5.2.11 Freiätzen und selektives Auffüllen von Source/Drain-Extensionengebieten eines 90 nm MOSFETs

Im abschließenden Abschnitt wird nun gezeigt, ob sich in einem kombinierten Prozess von H₂-Plasmareinigung und SiGe-UHV-CVD bei 500 °C die Anschlussgebiete für Source und Drain eines 90 nm MOSFETs zunächst freiätzen lassen, um anschließend durch einkristallines SiGe aufgefüllt zu werden [418]. Für Transistorkanallängen von (50 - 100) nm werden ca. (10 - 15) nm tiefe Extensionengebiete mit einer ca. doppelt so großen lateralen Ausdehnung von ca. (20 - 30) nm angestrebt [9].

Zur Untersuchung des Gesamtprozesses wurde die in der Tabelle 5.6 dargestellte Prozessmatrix gefahren.

Probe	a)	b)	c)	d)
HF-Dip (1:100)	-	-	-	2 min
Oxid-Ätzen mit H ₂ -Plasma	25 min	45 min	15 min	-
Si-Ätzen mit H ₂ -Plasma			10 min	10
erwarteter Si-Abtrag	9 nm	27 nm	9 nm	9 nm
erwartete SiGe-Mesahöhe	-	-	-	(15 - 25) nm
gemessener Si-Abtrag	≈3,1 nm	≈11,6 nm	≈41,4 nm	≈1 nm
gemessene SiGe-Mesahöhe	-	-	-	≈15 nm

Tabelle 5.6: Prozessmatrix für das Freiätzen mit H₂-Plasma und das selektive Auffüllen des Extensiongebietes eines 90 nm MOSFETs mit SiGe-UHV-CVD. Die Dicke des chemischen Oxids der unbehandelten Proben wurde mit ca. 2,5 nm angenommen.

Mit den Proben a) bis c) sollte das Entfernen des präsenten natürlichen Oxids und das Freiätzen der Extensionengebiete mithilfe des H₂-Plasmaprozesses untersucht werden. Die Probe d) diente ausschließlich dem Zweck, das Ätzen des Extensiongebietes mit anschließendem Auffüllen mit SiGe zu analysieren. Deshalb wurde für die Oxidentfernung ein HF-Dip durchgeführt.

Abbildung 5.52 zeigt das jeweilige Ergebnis in einer TEM-Querschnittsaufnahme des MOSFETs. In Bild a) zeigt sich nach 25 min H₂-Plasmaprozess, dass das natürliche Oxid, sowie Silizium geringfügig geätzt wurden. Eine Erhöhung der H₂-Plasmadauer auf 45 min resultiert nach Abbildung 5.52 b) in einem weiteren inhomogenen Si-Ätzen. Da sich während des Plasmaätzens das Substrat nach Abbildung 3.4 erwärmt und andererseits die Si-Ätzrate nach Abbildung 2.14 stark temperaturabhängig ist, lässt sich das inhomogene Ätzverhalten erklären. Ein zu a) vergleichbarer zweistufiger Prozess, der die Substraterwärmung und den Einfluss auf das Ätzen von Oxid bzw. Silizium minimiert, wurde an der Probe c) durchgeführt. Der erwartete Si-Abtrag wurde durch ein Vielfaches übertroffen, da das Si-Ätzen für beide Ätzprozesse jeweils bei Raumtemperatur beginnt. Der Einfluss auf die Morphologie nach dem Si-Ätzen ist ebenfalls deutlich in Abbildung 5.52 c) erkennbar.

Detailaufnahmen der Proben a) bis d) für das interessante Extensiongebiet sind in den Abbildungen 5.53 a) bis d) zusammengefasst.

Die Möglichkeit des selektiven Auffüllens des Extensiongebietes wird in Abbildung 5.53 d) gezeigt. Das Ergebnis zeugt allerdings von 3d-Wachstum der SiGe-Schicht, einer kaum messbaren Si-Ätztiefe und einem Restoxid nahe der Spacer-Kante. Die Ursache liegt vermut-

lich in einem nicht ausreichenden HF-Dip, womit der ursprünglich zum Si-Ätzen vorgesehene H₂-Plasmaprozess für die Restoxidentfernung „missbraucht“ wurde. Da der HF-Dip ohne zusätzliche Ultraschallunterstützung durchgeführt wurde, scheint eine schlechte Benetzung der freiliegenden Extensionengebiete zwischen zwei ca. 400 nm entfernten MOSFETs als mögliche Fehlerursache ebenfalls plausibel. TEM-Analysen an unbehandelten Proben haben gezeigt, dass anstatt des nasschemischen Oxids von ca. 2 nm ein ungewolltes Oxid von ≥ 3 nm durch einen O₂-Plasmaprozess (zum Veraschen von Fotolack nach der Gatestack-Strukturierung) erzeugt wurde. Trotz misslungenem Ätzen des Extensiongebietes, ist als Ergebnis der anschließenden UHV-CVD die Selektivität der SiGe-Abscheidung bzgl. des Spacer-Materials festzuhalten.

Zusammenfassung: Ein sequentielles H₂-Plasmaätzen des Oxids mit anschließendem Si-Ätzen kann zur Herstellung von Extensiongebieten eines MOSFETs der 90 nm Technologie verwendet werden. Das Wiederauffüllen der freigeätzten Extensiongebiete ist aufgrund der gezeigten Selektivität zum Spacer-Material des „gate stacks“ möglich.

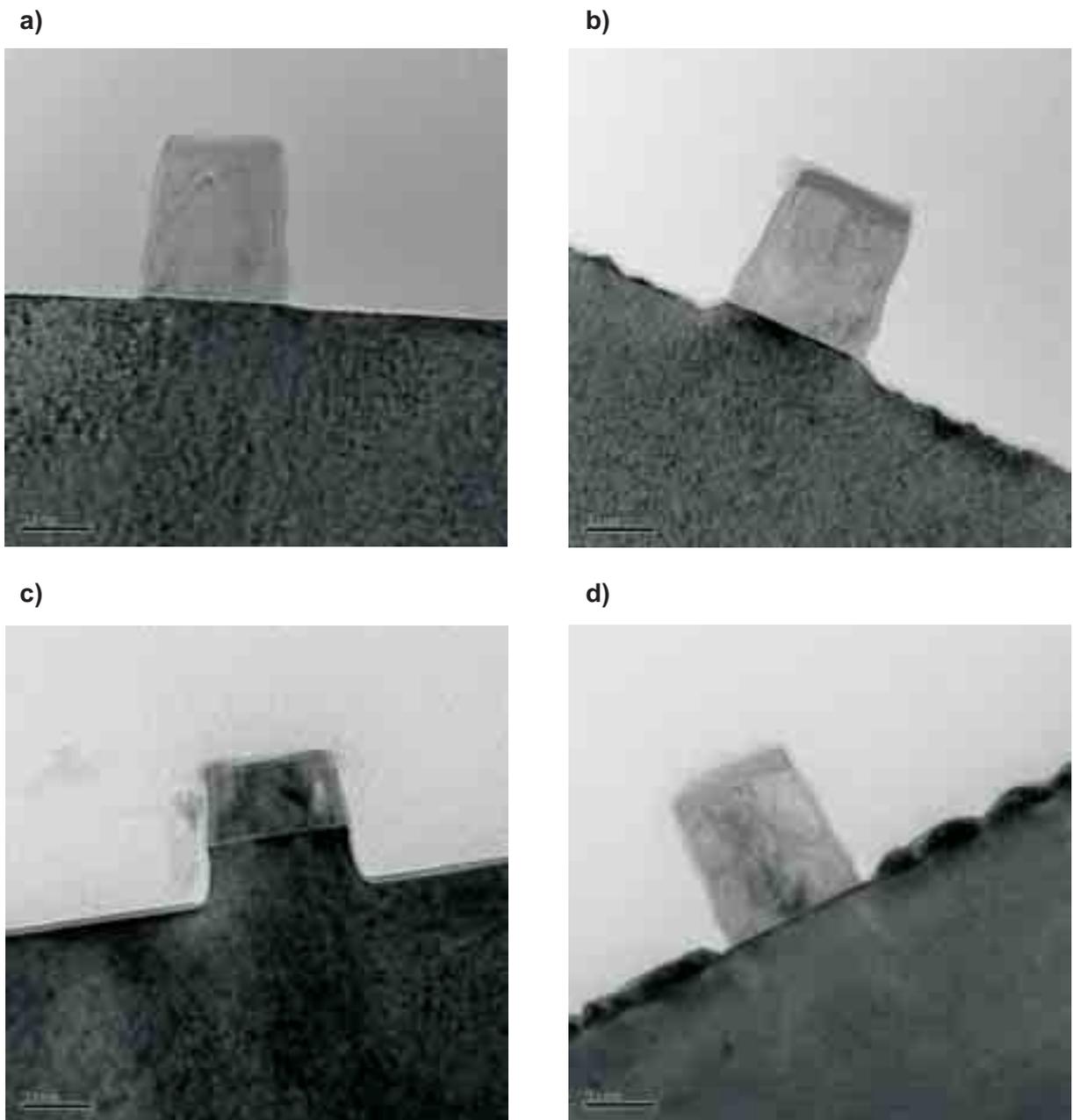


Abbildung 5.52: TEM-Bilder (Vergrößerung: 50.000) von 90 nm MOSFETs mit geätzten bzw. gefüllten Extensiongebieten nach:

- a) 25 min H₂-Plasmaprozess (inkl. Oxid- und Si-Ätzen)
- b) 45 min H₂-Plasmaprozess (inkl. Oxid- und Si-Ätzen)
- c) 15 min H₂-Plasmaprozess (Oxid-Ätzen) + 10 min H₂-Plasmaprozess (Si-Ätzen)
- d) 2 min HF-Dip (Oxid-Ätzen) + 10 min H₂-Plasmaprozess (Si-Ätzen) + Auffüllen mit 15 nm Si_{0,85}Ge_{0,15}-UHV-CVD bei 500 °C.

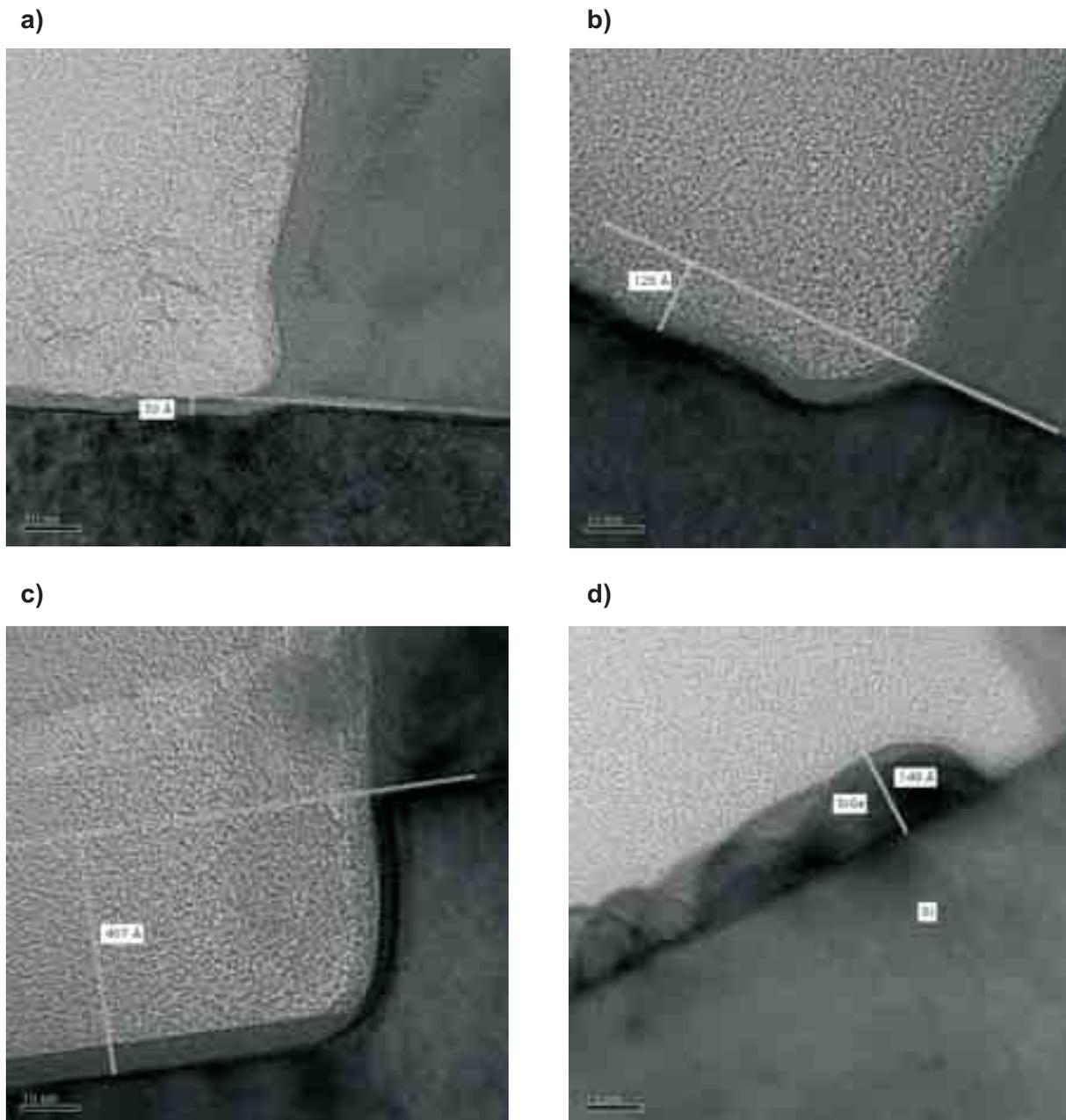


Abbildung 5.53: TEM-Bilder (Vergrößerung: 200.000) von geätzten bzw. gefüllten Extensiongebieten eines 90 nm MOSFETs:

- a) 25 min H_2 -Plasmaprozess (inkl. Oxid- und Si-Ätzen): $\approx 3,0$ nm Si-Abtrag
- b) 45 min H_2 -Plasmaprozess (inkl. Oxid- und Si-Ätzen): $\approx (7 - 13)$ nm Si-Abtrag
- c) 15 min H_2 -Plasmaprozess (Oxid-Ätzen) + 10 min H_2 -Plasmaprozess (Si-Ätzen): ≈ 41 nm Si-Abtrag
- d) 2 min HF-Dip (Oxid-Ätzen) + 10 min H_2 -Plasmaprozess (Si-Ätzen) + Auffüllen mit 15 nm $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ -UHV-CVD bei $500^\circ C$: $\approx 4,1$ nm Si-Abtrag und $\approx (15 - 18)$ nm selektiv gewachsene SiGe-Mesen.

Kapitel 6

Schlussfolgerung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines selektiven LT-Epitaxieprozesses ohne chlorierte Prekursoren in Kombination mit einer in-situ-LT-Reinigung. Der Gesamtprozess sollte in einem Mehrkammersystem (Clustertool) durchgeführt werden können. Die Nutzung des am Institut installierten Ultrahochvakuum-Mehrkammersystems machte es erstmals möglich, in einem Clustertool Wasserstoff-Plasmareinigung zur in-situ-LT-Reinigung von planaren oder vorstrukturierten Substraten mit Gasphasenepitaxie zu kombinieren. Die in diesem Zusammenhang notwendige UHV-Kompatibilität der Prozesse bedeutete eine Limitierung der Prozessdrücke auf maximal ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, und somit die Möglichkeit von GS-MBE, UHV-CVD, VLP-CVD und LP-CVD als CVD-Verfahren. Durch die Verwendung eines $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ -Prekursorengemisches war es möglich, auch ohne Chlorchemie selektive Abscheidung von Silizium und Silizium-Germanium-Legierungen zu gewährleisten. Prozesse zur selektiven Abscheidung (SEG) bei Temperaturen $T \leq 800$ °C mittels Si-UHV-CVD und $T \leq 600$ °C mittels SiGe-UHV-CVD wurden etabliert. Die Anwendbarkeit der Prozesse für das „Kontakt-Engineering“ von Source- und Drain (S/D) für sub-100 nm MOSFETs wurde dadurch in Ansätzen gezeigt. Da ein UHV-Clustertool für die industrielle Nutzung viel zu teuer und wartungsintensiv ist, wurde stets die Übertragbarkeit der gefundenen Ergebnisse und Effekte auf kommerzielle CVD-Anlagen für RP-CVD oder AP-CVD hinterfragt. Durch die alternative Abscheidung von Si-Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie bestand zudem die Möglichkeit der gezielten Untersuchung von temperaturabhängigen Reinigungs- und Rekontaminationseffekten mit SIMS. Im einzelnen ergeben sich dadurch folgende Schlussfolgerungen und offene Fragestellungen, die durch weiterführende Untersuchungen geklärt werden müssen.

Reinigung

Die bei MBE häufig verwendete thermische Desorption von 10 min bei 900 °C zur Entfernung von Oxid wurde im Rahmen eines Diffusionsmodells, das die Notwendigkeit der Löcherbildung fallenlässt, ausgebaut. Die entscheidende Rolle spielt dabei die thermisch aktivierte Diffusion von Silizium durch das Oxid. Die anschließende SiO -Bildung kann deshalb (oxid-)oberflächen-nah erfolgen und ist durch den hohen Dampfdruck von SiO gegenüber Oxid begünstigt. Die Oxidreduktion bei der thermischen Desorption in Inertgasen, z. B. dem industriell häufig eingesetzten H_2 -bake, ist damit zur thermischen Desorption im UHV äquivalent. Insbesondere eröffnet sich dadurch die Möglichkeit, das Prozessfenster für die thermische Reinigung bei niedrigeren Temperaturen zu extrapolieren. Das Modell wurde für den Temperaturbereich von

(820 - 900) °C und einem typischerweise $(1,25 \pm 0,25)$ nm dicken nasschemischen RCA-Oxid entwickelt. Es bleibt zu untersuchen, für welche Oxiddicken und Temperaturen dieses Modell erweitert werden kann und welche zusätzlichen Effekte bei Abweichungen vom Modell eine Rolle spielen könnten.

Mit der Silan-unterstützten thermischen Desorption bei UHV-CVD beim Wachstumsbeginn wurde dieser Ansatz konsequent weiterverfolgt. Suboxide im Submonolagenbereich konnten dadurch in situ für Temperaturen größer als ca. 680 °C vollständig entfernt werden. Der Einsatz eines geringen Prekursorgasflusses beim Hochheizen des Substrats auf die Wachstumstemperatur als (zusätzlichen) Reinigungsschritt erscheint an dieser Stelle für eine Temperaturabsenkung vielversprechend. Es wurde ferner nachgewiesen, dass durch die Verwendung von German als Reaktivgas oder Silizium eines Molekularstrahls als Prekursor nasschemische RCA-Oxide bis auf (2 - 4) % Restoxid entfernt werden können. Das Überwachsen von Oxidinseln zeigt, dass die Oberflächenreaktion für die Bildung von SiO bzw. GeO inhomogen erfolgt, da die Si- bzw. Ge-Diffusion ins Oxid lokal nur durch das Zusammenwirken mit kritischen oder überkritischen Nukliden erfolgen kann. Obwohl die Anwendung dieser Reinigungsverfahren damit für die CMOS-Technologie ungeeignet erscheint, sollte untersucht werden, ob mit einem zweistufigen Prozess mit Si/Ge-Adsorption mit einem sehr hohen Haftkoeffizienten (bei niedrigen Temperaturen oder geeigneter Plasmavorbereitung) und anschließender Aktivierung, wie bei ALD, ein „Monolagen-Peeling“ möglich ist.

Durch umfassende Untersuchungen der H₂-Plasmareinigung wurde gezeigt, dass sie als LT-Reinigung vor der Epitaxie hervorragend geeignet ist. Die Reinigungseffizienz hängt dabei entscheidend von der Reinheit der verwendeten Prozessgase ab, da reaktive Restgasspezies im Plasma zu einer Rekontamination der H-terminierten Si-Oberfläche beitragen können. Suboxide können thermisch bei 700 °C vollständig desorbiert werden. Es bleibt folglich zu klären, ob durch die Verwendung von Prozessgasen mit Reinheiten höher als 6.0 die Maximaltemperatur des Folgeprozesses gesenkt werden kann. Da die Temperatur der anschließenden thermischen Desorption über der maximal gemessenen Substrattemperatur von ca. 225 °C beim Plasmaprozess liegt, erscheint es als sinnvoll, mit dem Einbau einer Substrateheizung zur Temperaturkontrolle einen zusätzlichen Freiheitsgrad zur Ätzratenstabilisierung und Silizium/Oxid-Selektivität zu erreichen. Wichtig für das Verständnis der H₂-Plasmareinigung war die Erkenntnis, dass die Ätzwirkung des Wasserstoffplasmas auf Oxid durch die Sputterwirkung von Ar⁺-Ionen initiiert wird, was auf eine Schädigung von obersten „Si – O“-Bindungen schließen lässt. Dieser Effekt könnte durch eine detaillierte Variation der Plasmaparameter, dem Einsatz von Arbeitsgasen mit unterschiedlichen molaren Massen oder Ionisationswahrscheinlichkeiten oder Deuterium als massereicheres Ätzgas untersucht werden. Eine ausführlichere Analyse des Ätzverhaltens für kurze Zeiten sollte die Sputterwirkung ebenfalls noch genauer erklären können.

Gasphasenepitaxie

Es wurde nachgewiesen, dass sich mit der H₂-Plasmareinigung als prädestinierte LT-Reinigung vor der UHV-CVD intrinsische Si- und SiGe-Schichten mit sehr guter Kristallqualität herstellen lassen. Für die Abscheidung von Silizium mit Si-UHV-CVD hat sich eine Wachstumstemperatur von ca. $T = 800$ °C bewährt, während für die SiGe-Epitaxie mit SiGe-UHV-CVD eine Abscheidetemperatur von ca. $T = 500$ °C für glatte Schichten notwendig ist.

Aufbauend auf den Ergebnissen zur ganzflächigen Epitaxie von Si und SiGe mittels UHV-

CVD wurde die Selektivität bezüglich vorstrukturierter Oxid- und Nitridsubstrate untersucht. Es wurde herausgefunden, dass die Selektivität bei SEG durch die Vorreinigung beeinflusst werden kann. Für Oxid als Maskenmaterial konnte für alle Temperaturen im Temperaturbereich von (600 - 800) °C ein Prozessfenster für den Silanpartialdruck angegeben werden, für das mit Si-UHV-CVD selektive Schichten abgeschieden werden können. Bei der Kombination von H₂-Plasmareinigung mit SEG zeigte sich, dass die „Aktivierung“ der Oxidoberfläche durch Aufbrechen von „Si – O“-Bindungen die Inkubationszeit verkürzt. Die aufgebrochenen Bindungen stellen Nukleationszentren für das Poly-Wachstum dar. Nitridoberflächen nach einer H₂-Plasmareinigung zeigen dagegen einen relativen „Passivierungseffekt“, da sich die Inkubationszeit im Vergleich zur thermischen Desorption leicht erhöht. Mit unbehandelten oder mit thermischer Desorption behandelten Nitridmaskierungen kann im Gegensatz zu Oxid keine selektive Epitaxie erreicht werden. Es stellt sich daher die Frage, inwiefern sich die Inkubationszeiten für H₂-plasmagereinigte Materialien vergrößern lassen. Als Ansatzpunkt dienen erste Ergebnisse der Poly-Dickenabhängigkeit bei konstanten Wachstumszeiten, aber unterschiedlichen Plasmabedingungen bei der Vorreinigung.

Da für LP-CVD die selektive Abscheidung von SiGe-Schichten nicht nachgewiesen werden konnte, bedeutet das für die Übertragung auf industrierelevante RP-CVD-Prozesse mit noch höheren Prozessdrücken, dass SEG ohne chlorierte Prekursoren bzw. einer Beimischung von HCl als Ätzgas nicht möglich ist.

Für SiGe-UHV-CVD bei 500 °C in Kombination mit der H₂-Plasmareinigung als Vorreinigung konnte dagegen gezeigt werden, dass sich glatte SiGe-Schichten mit einer ausreichenden maximalen selektiven Schichtdicke von ca. 30 nm herstellen lassen. Durch diesen UHV-kompatiblen Prozess mit H₂-Plasmareinigung wurde nun die Möglichkeit geschaffen, vertikal erhöhte Source/Drain-Gebiete herzustellen. In einem ersten Versuch wurde ebenfalls die in-situ-Herstellung von epitaktischen Source/Drain-Anschlussgebieten eines MOSFETs untersucht. Während das Wiederauffüllen der freigeätzten S/D-Extensionengebiete aufgrund der gezeigten Selektivität zum Spacer-Material prinzipiell möglich ist, liegt die Schwierigkeit eher im kontrollierten Ätzen der Extensionengebiete. Zur Behebung dieses Problems wurde aufgrund fehlender Temperaturkontrolle beim H₂-Plasmaätzen ein mehrstufiger Ätzschritt vorgeschlagen. Im Hinblick auf die ebenfalls zu kontrollierende Selektivität und das Isotropieverhalten beim Ätzen wird eine Temperaturkontrolle notwendig sein. Die Arbeit beschäftigt ausschließlich mit undotierten Si- bzw. SiGe-Schichten, weshalb für die technologische Relevanz die Selektivität dotierter Schichten für die Anwendung als epitaktisch definierte Extension- bzw. Halogebiete im MOSFET weiter nachgewiesen werden muss.

Ausblick

Der abschließende Ausblick soll die Anwendbarkeit der Prozesse und Ergebnisse auf weitere Anwendungsgebiete, insbesondere in der CMOS-Technologie, deutlich machen. Neue Anwendungen ergeben sich sowohl für die ganzflächige als auch die selektive Epitaxie.

Selektive LT-Epitaxie wird v. a. für das „Substat-Engineering“ (siehe Abbildung 1.2) interessant, was die Herstellung von lokal SOI¹-ähnlichen Substratstrukturen oder lateralen SON²-Strukturen beinhaltet [16]. Dabei wird zunächst eine SiGe-Opferschicht selektiv aufgewachsen. Anschließend erfolgt die selektive Abscheidung einer dünnen i-Si-Schicht, die später das Ka-

¹ Silicon-On-Insulator

² Silicon-On-Nothing

nalgebiet definieren soll. Die SiGe-Schicht wird im Laufe der weiteren Prozessierung unterhalb des Kanalgebietes entfernt, womit eine Eliminierung von parasitären Bulk-Effekten durch vollständige Ausräumung der Majoritätsladungsträger des intrinsischen Kanals bewirkt werden soll [419]. Am Institut wird derzeit untersucht, ob sich durch konforme Abscheidung von i-Si mittels UHV-CVD auf geätzten Si/SiGe/Si-Mesen das Kanalgebiet auf der vertikalen Mesafläche herstellen lässt. Der Vorteil läge in der Möglichkeit, die Kanallänge durch die SiGe-Opferschicht zu definieren. Grundlage für die Herstellung von sog. VFDSO_NFET³s ist daher ein konformer CVD-Prozess bei niedrigen Temperaturen, um keine SiGe-Relaxation zu bekommen.

Da durch Plasmaeinwirkung die Inkubationszeit bei Poly-Abscheidung reduziert wird, eröffnet sich durch geeignete Plasmavorbehandlung von Dielektrika die Möglichkeit, polykristallines Silizium-Germanium als Gateelektrode mit UHV-CVD abzuscheiden. Dies ist insbesondere auch für LP-CVD-Abscheidung von Poly-SiGe auf Oxid interessant, da bei niedrigen Temperaturen auch bei LP-CVD verzögertes Wachstum auftritt, was die Prozesskontrolle erschwert [327, 420]. Eine Verkürzung der Inkubationszeit erlaubt bei konstanter Wachstumsrate eine bessere Schichtdickenkontrolle. Auch auf die in der Literatur [331, 399, 421, 422] beschriebene Abscheidung einer amorphen Keimschicht („seeding layer“) kann dann verzichtet werden.

Auch der „seeding“-Prozess für das Auskleiden von DRAM-Trenches [289] mittels HSG könnte durch Vorreinigung in einem H₂-Plasma eliminiert werden, wie erste Untersuchungen zum HSG-förmigen Wachstum mit anschließender UHV-CVD gezeigt haben.

³ Vertical Fully Depleted SON-MOSFET

Anhang A

Berechnungen und physikalische Konstanten

A.1 Verwendete physikalische Konstanten

Konstante	Symbol	Wert	Einheit
Boltzmann-Konstante	k_B	$1,38066 \cdot 10^{-23}$	$\frac{J}{K}$
Avogadro-Konstante	N_A	$6,02205 \cdot 10^{23}$	$\frac{1}{mol}$
molare Gaskonstante	$R = k_B N_A$	8,3143	$\frac{J}{K mol}$
atomare Masseneinheit	$u = \frac{1}{12} m(^{12}C)$	$1,66055 \cdot 10^{-27}$	kg
Elementarladung	e	$1,602189 \cdot 10^{-19}$	C

Tabelle A.1: Übersicht der verwendeten physikalischen Konstanten [233].

A.2 Berechnung / Umrechnung von Aktivierungsenergien

Im praktischen Fall wird die inverse Temperatur $\frac{1}{T}$ anstatt in der Einheit K^{-1} besser in der Einheit $10^{-3} K^{-1}$ aufgetragen, was gleichbedeutend mit der Auftragung der Größe $\frac{1000}{T}$ ist. Somit ergibt sich für den exponentiellen Abfall der Wachstumsrate mit der inversen Temperatur in der Arrhenius-Darstellung die konstante Steigung m , woraus sich aus experimentellen Daten nach Gleichung A.2 die Aktivierungsenergie E_A bestimmen lässt.

$$m = \frac{\Delta \log R}{\Delta \frac{1000}{T}} = 5,04 \text{ K} \left(\frac{E_A}{\text{eV}} \right) \quad (\text{A.1})$$

$$\Rightarrow E_A [\text{eV}] = \frac{m}{5,04 \text{ K}} \quad (\text{A.2})$$

Da in der Literatur häufig die Aktivierungsenergien bezogen auf die Stoffmenge angegeben werden, sind in den Gleichungen A.3 und A.4 die einfachen Umrechnungen für die Aktivierungsenergien pro Teilchen angegeben.

$$1 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 1,0364 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (\text{A.3})$$

$$1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 4,34 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \quad (\text{A.4})$$

A.3 Eigenschaften von Silizium, Germanium und Oxid

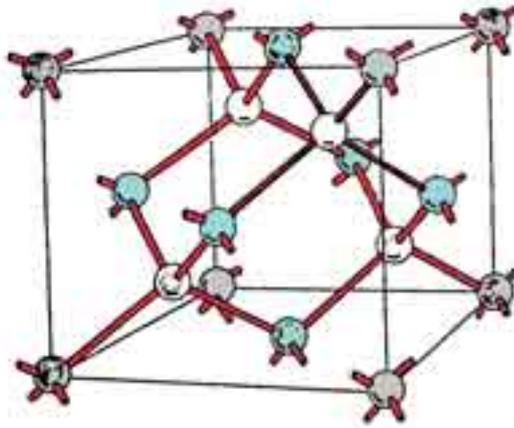


Abbildung A.1: Einheitszelle von Silizium bzw. Germanium mit der typischen tetraedrischen Bindungsanordnung der Gitteratome im sog. Diamantgitter.

Das sog. Diamantgitter¹ besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten (fcc) Gittern in der Abbildung A.1, die um ein Viertel entlang der Raumdiagonalen versetzt sind [423]. Die sog. nichtprimitive Einheitszelle des Silizium- bzw. Germaniumkristalls hat die Gitterkonstante a_{Si} bzw. a_{Ge} (siehe Tabelle A.2).

Die Einheitszelle von Silizium bzw. Germanium (siehe Abbildung A.1) besteht aus den 8 (grau/hell markierten) Atomen (zu jeweils einem Anteil von $\frac{1}{8}$) an den Ecken der würfelförmigen Einheitszelle, den 6 (blau/dunkel markierten) flächenzentrierten Atomen (zu jeweils einem Anteil von $\frac{1}{2}$) in den quadratischen Si(100)-Seitenflächen und den 4 (weiß markierten) Atomen innerhalb der Einheitszelle (als Ganzes). Jedes dieser vier letztgenannten Atome ist - wie natürlich alle anderen Si-Atome des periodischen Siliziumgitters auch - das Zentralatom eines Tetraeders mit einem Eckatom der Einheitszelle und drei flächenzentrierten Si-Atomen, die zusammen eine Si(111)-Fläche aufspannen. Die nichtprimitive Einheitszelle besteht also aus vier solchen Tetraederanordnungen.

Die Atomdichte n_{Si} von Si bzw. n_{Ge} von Ge lässt sich wie folgt berechnen:

$$n_{Si} = \frac{8}{a_{Si}^3} = \frac{8}{(0,54307 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 4,997 \cdot 10^{22} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3} \quad (\text{A.5})$$

$$n_{Ge} = \frac{8}{a_{Ge}^3} = \frac{8}{(0,56575 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 4,417 \cdot 10^{22} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3} \quad (\text{A.6})$$

Die Flächendichte für eine Si(100)-Fläche bzw. Ge(100)-Fläche ergibt sich aus den effektiv 2 Atomen pro Einheitszellenquadrat. Für die (111)-Flächen ergibt sich die höchste Flächendichte.

¹ Kohlenstoff nimmt beim Diamant die identischen Gitterplätze ein.

Die wichtigsten strukturellen Eigenschaften des Si- bzw. Ge-Kristallgitters sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Kenngröße	Einheit	Silizium	Germanium	SiO ₂
atomare Ordnungszahl		14	32	-
atomare / molekulare Massenzahl	u	28,09	72,59	60,08
Gitterkonstante (bei RT)	nm	0,54307	0,56575	-
Atome pro Einheitszelle		8	8	-
Dichte	$\frac{g}{cm^3}$	2,328	5,323	2,19
Volumendichte	$\frac{1}{cm^3}$	$4,997 \cdot 10^{22}$	$4,417 \cdot 10^{22}$	$2,20 \cdot 10^{22}$
Flächendichte	$\frac{1}{cm^2}$	$6,783 \cdot 10^{14}$	$6,247 \cdot 10^{14}$	-
Schmelzpunkt	°C	1412	937	≈1700
Brechungsindex		3,44	3,97	1,46

Tabelle A.2: Eigenschaften von Halbleitern (Silizium und Germanium) und Isolatoren (SiO₂) [340, 424].

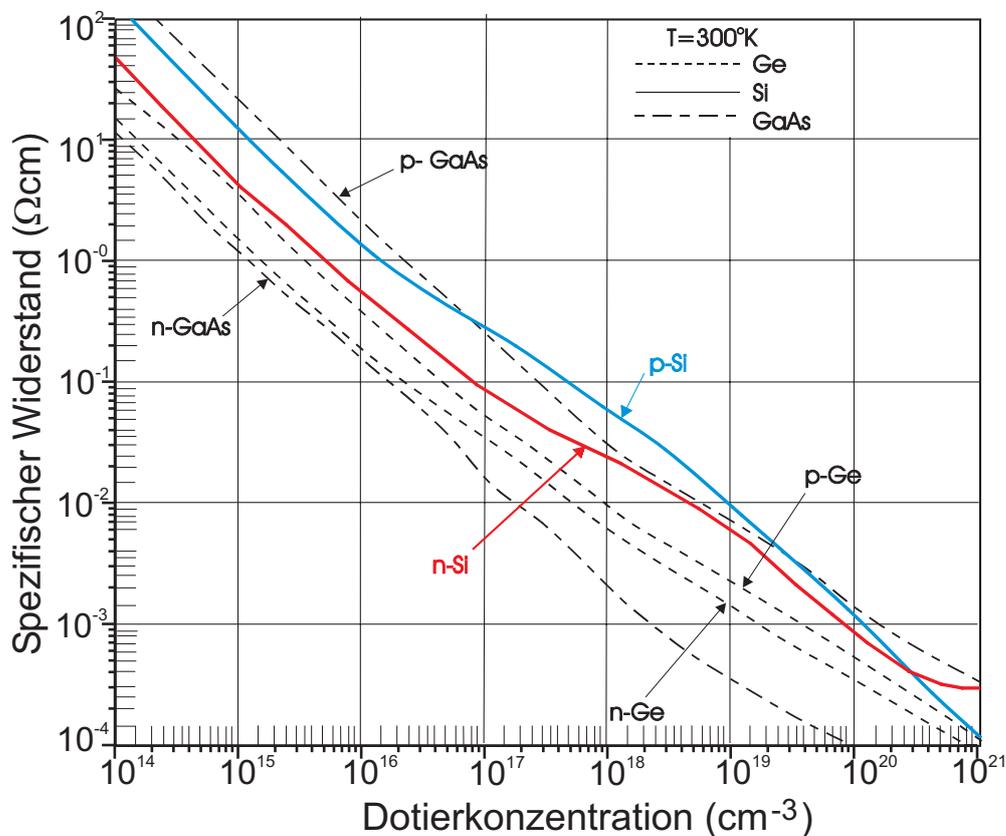


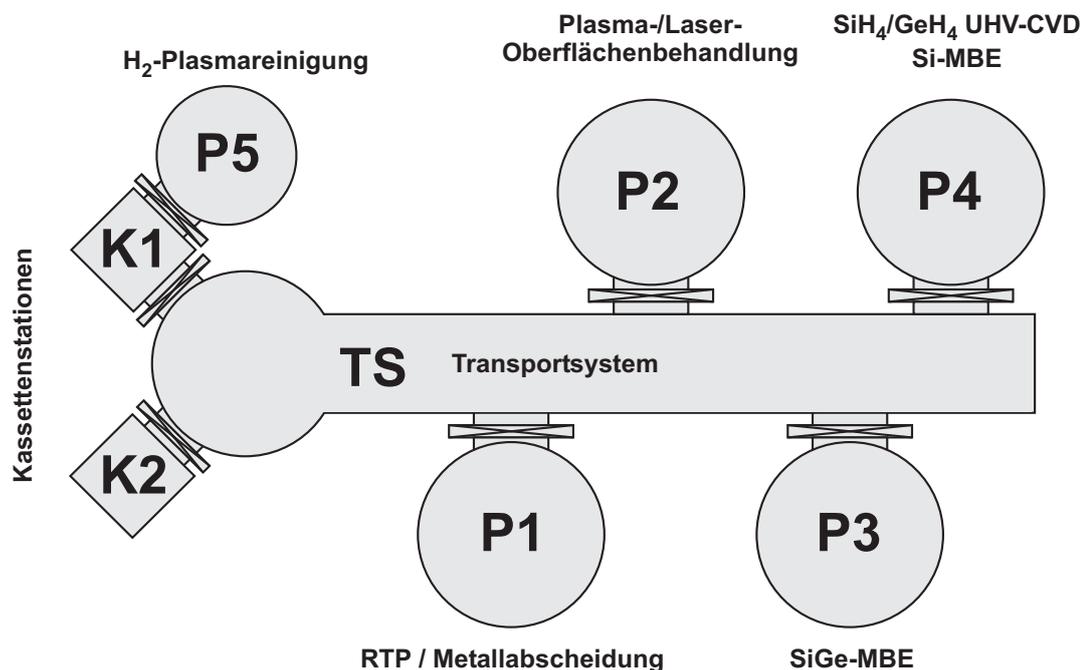
Abbildung A.2: Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Dotierstoffkonzentration [8, 352].

Anhang B

Ausstattung und Prozesse der MUM-Kammern

B.1 Modulübersicht

Zur Übersicht ist die MUM 545 der Fa. *Balzers AG* schematisch dargestellt. Die Abbildung ist identisch mit Abbildung 3.1 aus Kapitel 3.



In den Übersichtstabellen [B.1](#) und [B.2](#) sind die Ausstattungen der einzelnen MUM-Kammern stichwortartig aufgeführt und geben einen Überblick über mögliche Einzelprozesse und Prozesskombinationen für die Herstellung von Halbleiterbauelementen im Mikro- und Nanometerbereich. Eine aktuelle Version der Anlagenausstattung und Prozessübersicht finden sich unter [\[425\]](#).

B.2 Detailausstattung und Prozesse der Kammern

Bez.	Bild	Ausstattung	Prozesse
P1		<ul style="list-style-type: none"> • Nb ESV • Ti ESV • NH₃/N₂/O₂-Gassystem • RTP-Lampenheizung 	<ul style="list-style-type: none"> • Nb/Ti/NbN/TiN-Metallabscheidung • RTP
P2		<ul style="list-style-type: none"> • Excimer-Laser • O₂/O₃/H₂-Gassystem • Remote-Plasmaquelle 	<ul style="list-style-type: none"> • Sauerstoff-Oberflächenbehandlung • Stickstoff-Oberflächenbehandlung • Laser-unterstützte Oxidation
P3		<ul style="list-style-type: none"> • Si ESV • Ge ESV • P Effusionszelle • B Effusionszelle • Strahlungssofen 	<ul style="list-style-type: none"> • Si(Ge)-MBE • Delta-Dotierung mit P und B • Homogene Dotierung mit P und B • poly-Si(Ge)-MBE

Tabelle B.1: Übersicht der Ausstattung und Prozesse der MUM-Kammern (P1, P2, P3).

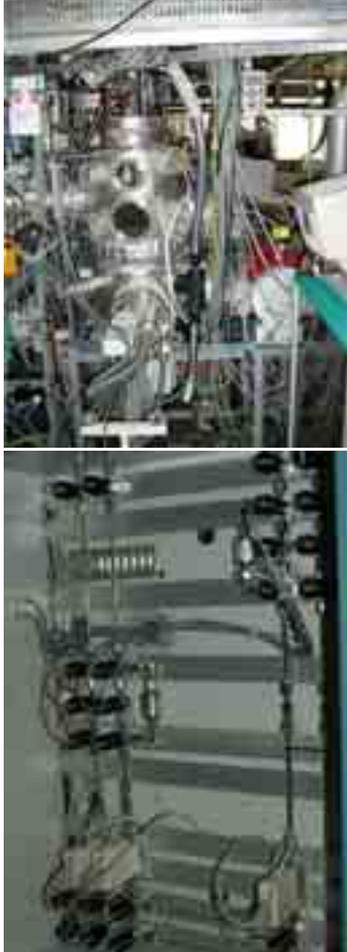
Bez.	Bild	Ausstattung	Prozesse
P4		<ul style="list-style-type: none"> • 4-Tiegel-ESV mit i-/p⁺(B)-Si-Tiegelmaterial • GeH₄/SiH₄/H₂/N₂-Gasmischsystem • LT-Gasinjektor (Option: HT) • Strahlungssofen 	<ul style="list-style-type: none"> • Si-GSMBE • Si-UHV-CVD • selektive Epitaxie (SEG) • konformes Überwachsen
P5		<ul style="list-style-type: none"> • Ar/H₂ DC-Plasmaquelle • H₂/Ar/N₂-Gassystem 	<ul style="list-style-type: none"> • Wasserstoff-Plasmareinigung

Tabelle B.2: Übersicht der Ausstattung und Prozesse der MUM-Kammern (P4, P5).

B.3 Reinheit der verwendeten Gase

Die Reinheiten der verwendeten Gase sind in der Tabelle B.3 mit den spezifizierten Nebenbestandteilen in Tabelle B.4 (laut Herstellerangaben) aufgelistet. Die Prozessgase für die Anlagen P4 und P5 können durch den optionalen Einsatz von POU-Purifiern auf 9.0-Gasqualität gereinigt werden.

Gas(Gasqualität)	MUM P4	MUM P5	MUM TS
Ar(5.0)		X	X
Ar(6.0)		X	
H ₂ (5.0)		X	
D ₂ (4.0)		X	
H ₂ (6.0)	X	X	
N ₂ (5.0)	X		
N ₂ (6.0)	X	X	
SiH ₄ (5.0)	X		
GeH ₄ (4.0)	X		

Tabelle B.3: Übersicht der verwendeten Prozessgase (Gasqualität).

Restgase [vppm]	O ₂	N ₂	H ₂ O	C _n H _m	CO + CO ₂	Ar	H ₂	SiH _x Cl _y
Ar(5.0)	≤2	≤5	≤3	≤0,2	k.A.	-	k.A.	k.A.
Ar(6.0)	≤0,3	≤0,5	≤0,5	≤0,1	k.A.	-	k.A.	k.A.
H ₂ (5.0)	≤2	≤3	≤5	≤0,5	k.A.	k.A.	-	k.A.
H ₂ (6.0)	≤0,3	≤0,5	≤0,5	≤0,1	k.A.	k.A.	-	k.A.
N ₂ (5.0)	≤	-	≤	≤	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
N ₂ (6.0)	≤0,3	-	≤0,5	≤0,1	≤0,1	≤0,5	k.A.	k.A.
SiH ₄ (5.0)	≤1	≤3	≤1	≤0,5	≤1	k.A.	≤50	≤0,5
GeH ₄ (4.0)	≤1	≤10	≤20	≤20	≤3	k.A.	≤50	k.A.

Tabelle B.4: Verwendete Prozessgase und deren Verunreinigungen entsprechend der Gasqualität laut Herstellerspezifikation.

Anhang C

Beschreibung der Maskensätze

C.1 Maskensatz für PIN-Dioden (PIN 98)

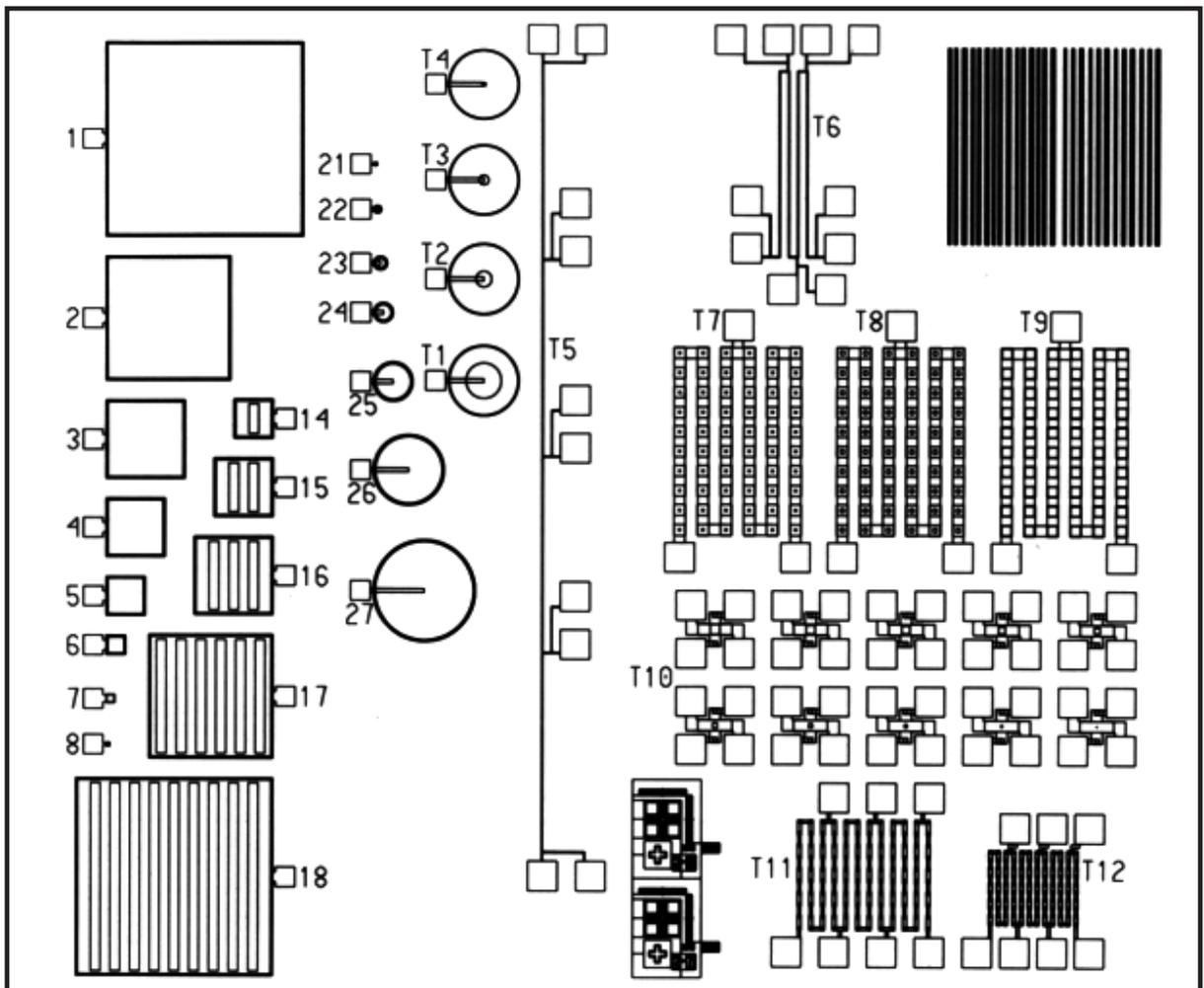
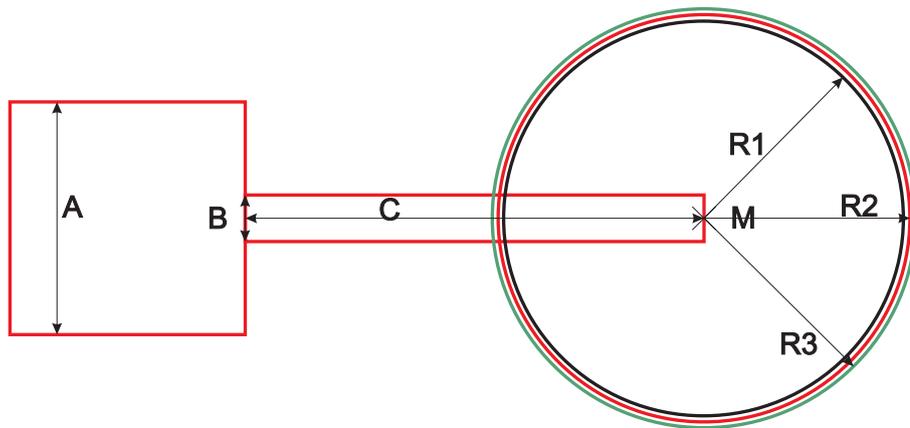


Abbildung C.1: Chip-Layout des Maskensatzes PIN98: Die Strukturen 1 - 8 sind quadratische pin-Dioden und die Strukturen 21 - 27 sind kreisförmige pin-Dioden [426].

a) kreisförmige pin-Dioden



b) quadratische pin-Dioden

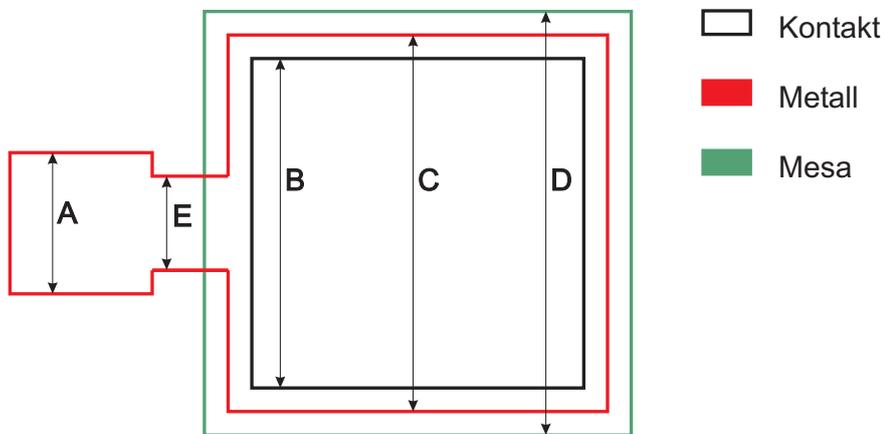


Abbildung C.2: Größenabmessungen der a) kreisförmigen und b) quadratischen pin-Dioden beim Maskensatz PIN98.

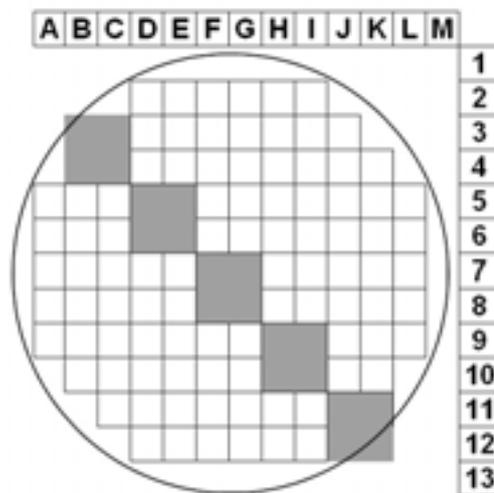


Abbildung C.3: 4-Zoll-Wafermap für Testchip PIN98: Die dunkel markierten Chipflächen entlang der Wafer-Diagonale sind für SIMS-Messungen vorgesehen.

kreisförmige Dioden								
Maske	Metall	Metall	Metall	Kontakt	Metall	Mesa	berechnet	
Nr.	A	B	C	R1	R2	R3	Umfang	Fläche
27	100	20	275	240	245	250	1571	$1,96 \cdot 10^5$
26	100	20	195	170	175	180	1131	$1,02 \cdot 10^5$
25	100	20	115	90	95	100	628	$3,14 \cdot 10^4$
24	100	20	65	40	45	50	314	$7,85 \cdot 10^3$
23	100	20	50	25	30	35	220	$3,85 \cdot 10^3$
22	100	20	35	10	15	20	126	$1,26 \cdot 10^3$
21	100	8	23	5	5	10	63	$3,14 \cdot 10^2$

Tabelle C.1: Größenabmessungen der kreisförmigen pin-Dioden inkl. der berechneten Umfänge und Flächen.

quadratische Dioden							
Maske	Metall	Kontakt	Metall	Mesa	Metall	berechnet	
Nr.	A	B	C	D	E	Umfang	Fläche
1	100	980	990	1000	50	4000	$1,00 \cdot 10^6$
2	100	610	620	630	50	2520	$3,97 \cdot 10^5$
3	100	380	390	400	50	1600	$1,60 \cdot 10^5$
4	100	280	290	300	50	1200	$9,00 \cdot 10^4$
5	100	180	190	200	50	800	$4,00 \cdot 10^4$
6	100	80	90	100	50	400	$1,00 \cdot 10^4$
7	100	35	35	45	35	180	$2,03 \cdot 10^3$
8	100	10	10	20	10	80	$4,00 \cdot 10^2$

Tabelle C.2: Größenabmessungen der quadratischen pin-Dioden inkl. der berechneten Umfänge und Flächen.

C.2 Maskensatz für SEG-Substrate (MESAGOX)

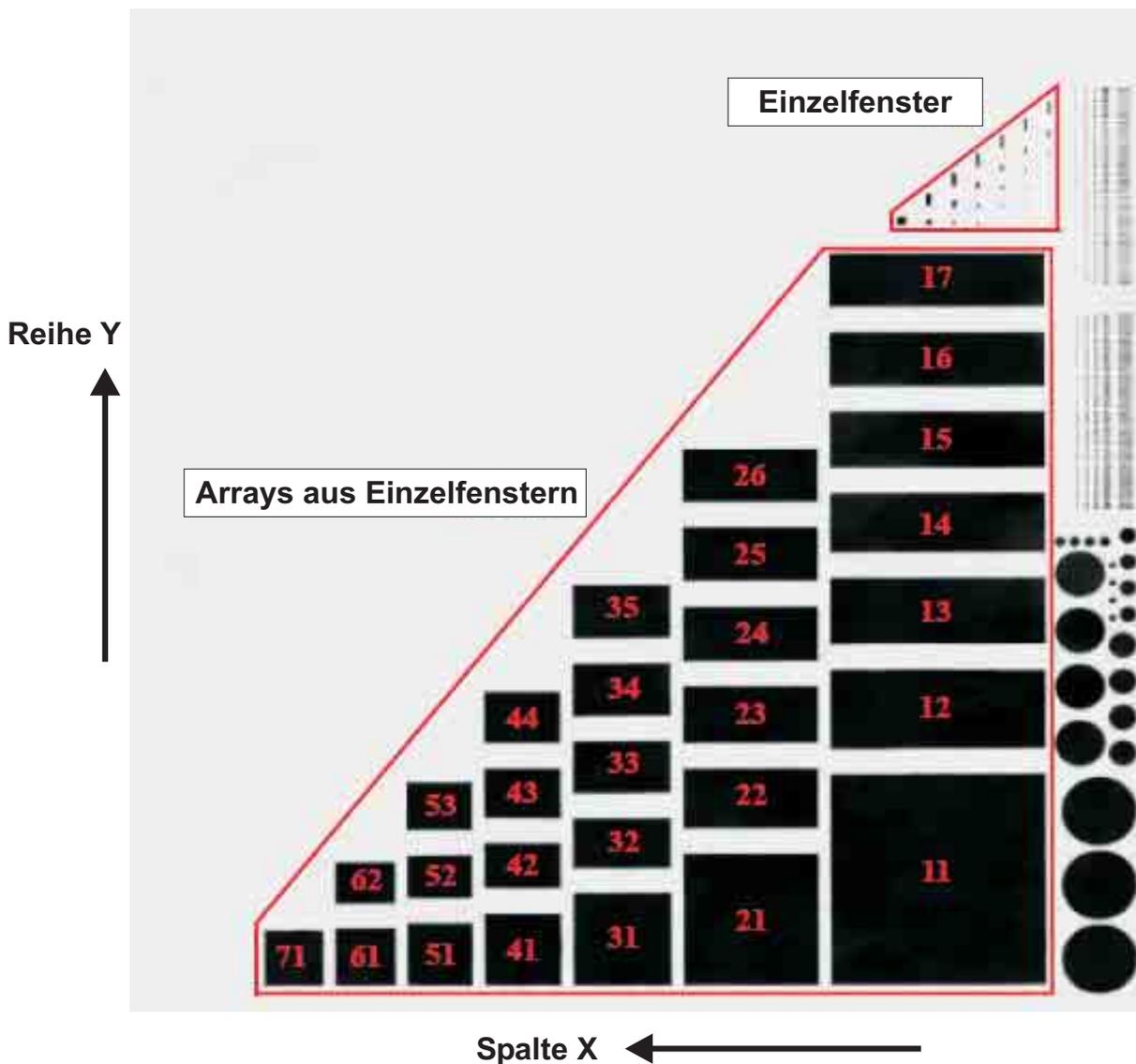


Abbildung C.4: Anordnung der Array-Strukturen und FET-Strukturen der MESAGOX-Maske „FOX“ [427]. Die Array-Strukturen sind in der Form „XY“ bezeichnet. X gibt die Spalte an, die mit der Größe der quadratischen Einzelfenster (Quadratseite = $2^X \mu\text{m}$) in den Array-Strukturen der ersten Array-Reihe ($Y=1$) bzw. allgemein mit der Breite der Einzelfenster in der X-ten Spalte und Reihe Y korrespondiert. Arrays der Reihe Y haben stets die gleiche Gesamtfläche, weshalb die Anzahl der Einzelfenster entsprechend angepasst ist.

X	$a=\frac{W}{L}$	L=2 ^X [μm]	W=a·L [μm]	L·W [μm ²]	ΔL [μm]	ΔW [μm]	K(L)	K(W)	L _{eff} [μm]	W _{eff} [μm]	L _{eff} ·W _{eff} [μm ²]
7	1	128	128	16384	6	6	8	8	1024	1024	1048576
6	1	64	64	4096	6	6	16	16	1024	1024	1048576
6	3	64	192	12288	6	6	16	4	1024	768	786432
5	1	32	32	1024	6	6	32	32	1024	1024	1048576
5	3	32	96	3072	6	6	32	8	1024	768	786432
5	7	32	224	7168	6	6	32	4	1024	896	917504
4	1	16	16	256	6	6	64	64	1024	1024	1048576
4	3	16	48	768	6	6	64	16	1024	768	786432
4	7	16	112	1792	6	6	64	8	1024	896	917504
4	15	16	240	3840	6	6	64	4	1024	960	983040
3	1	8	8	64	6	6	128	128	1024	1024	1048576
3	3	8	24	192	6	6	128	32	1024	768	786432
3	7	8	56	448	6	6	128	16	1024	896	917504
3	15	8	120	960	6	6	128	8	1024	960	983040
3	31	8	248	1984	6	6	128	4	1024	992	1015808
2	1	4	4	16	6	6	256	256	1024	1024	1048576
2	3	4	12	48	6	6	256	64	1024	768	786432
2	7	4	28	112	6	6	256	32	1024	896	917504
2	15	4	60	240	6	6	256	16	1024	960	983040
2	31	4	124	496	6	6	256	8	1024	992	1015808
2	63	4	252	1008	6	6	256	4	1024	1008	1032192
1	1	2	2	4	6	6	512	512	1024	1024	1048576
1	3	2	6	12	6	6	512	128	1024	768	786432
1	7	2	14	28	6	6	512	64	1024	896	917504
1	15	2	30	60	6	6	512	32	1024	960	983040
1	31	2	62	124	6	6	512	16	1024	992	1015808
1	63	2	126	252	6	6	512	8	1024	1008	1032192
1	127	2	254	508	6	6	512	4	1024	1016	1040384

Tabelle C.3: Dimensionen der Array- und FET-Strukturen der MESAGOX-Maske „FOX“.



Abbildung C.5: Mit der Dunkelfeldmaske „FOX“ des Maskensatzes MESAGOX ist es möglich das 1. Justierkreuz (links unten) nach Drehung der Maske um 180° auf das 2. Justierkreuz (rechts oben) zu justieren. Damit kann (bei Verwendung von Positivlacken) die maskierte Fläche in der linken oberen Dreieckshälfte des Testchips in einem 2. Lithographieschritt für Strukturierungen zur profilometrischen Schichtdickenbestimmung verwendet werden.

Anhang D

Kalibrierkurven der MBE/CVD-Epitaxieanlage

D.1 Kalibrierung des Substratheizers mittels TC-Wafer

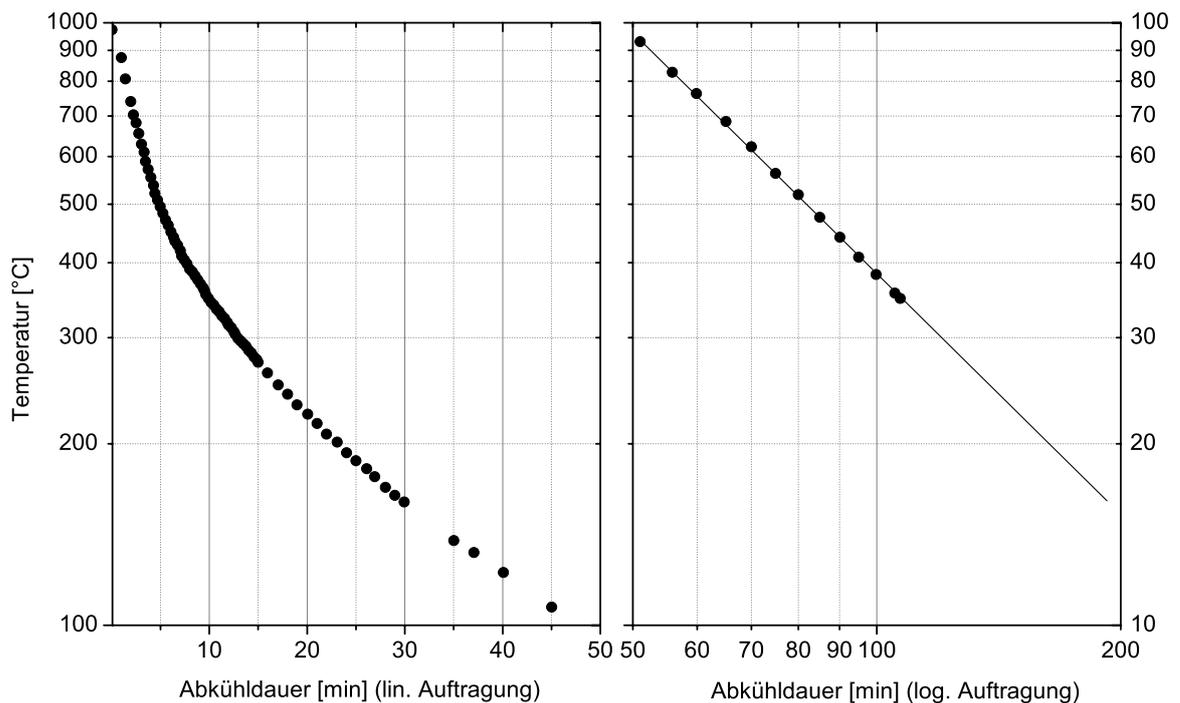


Abbildung D.1: Abkühlkurve eines Si-Substrats nach Ausschalten des Substratheizers von ca. 1000 °C auf fast Raumtemperatur. Die Abkühlung erfolgt unter 100 °C langsamer als exponentiell und ist deshalb im rechten Diagramm im Unterschied zum Temperaturbereich $T \geq 100$ °C für $T < 100$ °C in einer doppeltlogarithmischen Darstellung aufgetragen.

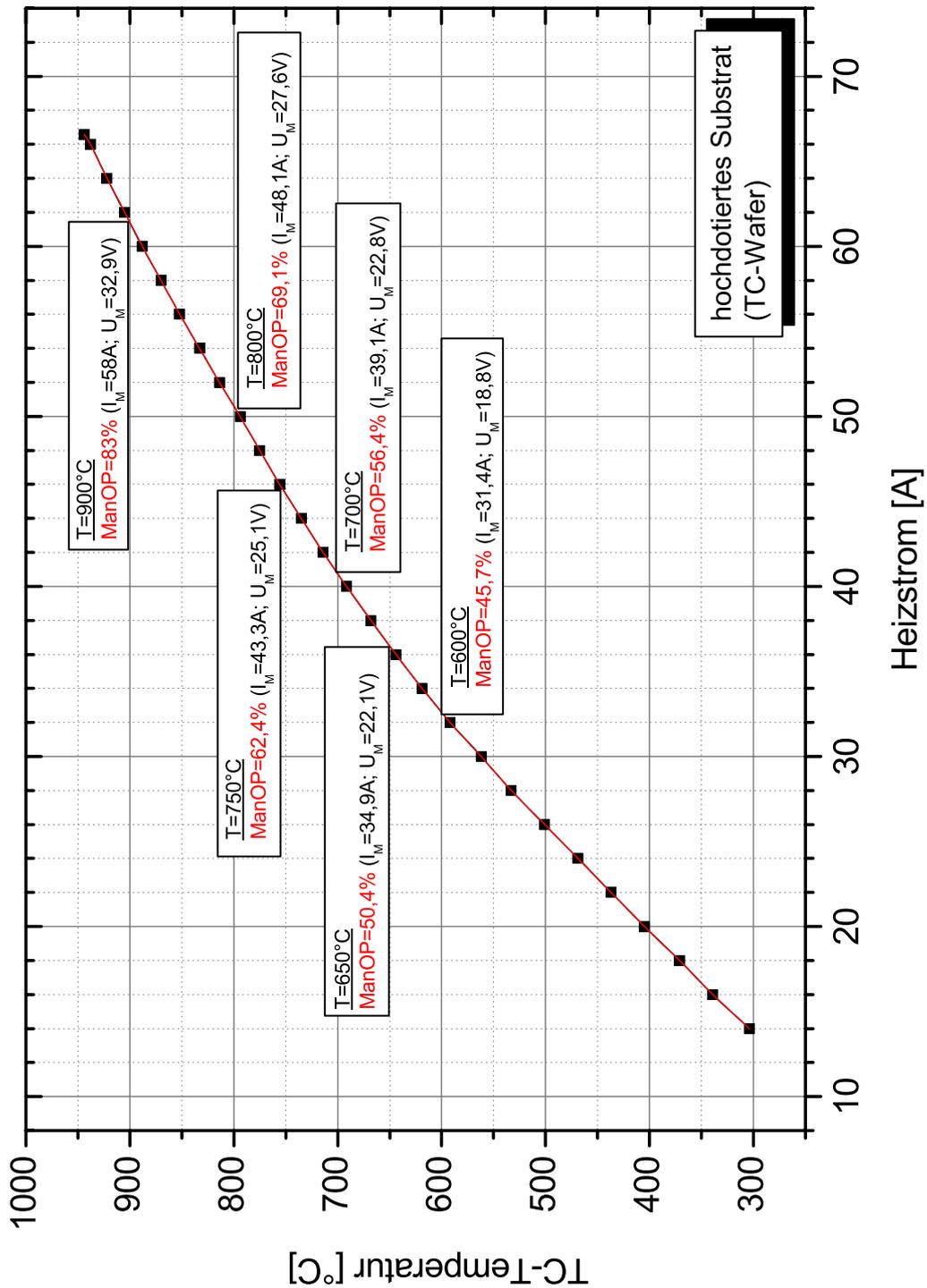


Abbildung D.2: Kalibrierkurve des Substratheizers: Abhängigkeit der Substrat-Temperatur (gemessen mit einem hochdotierten TC-Wafer) vom Heizstrom.

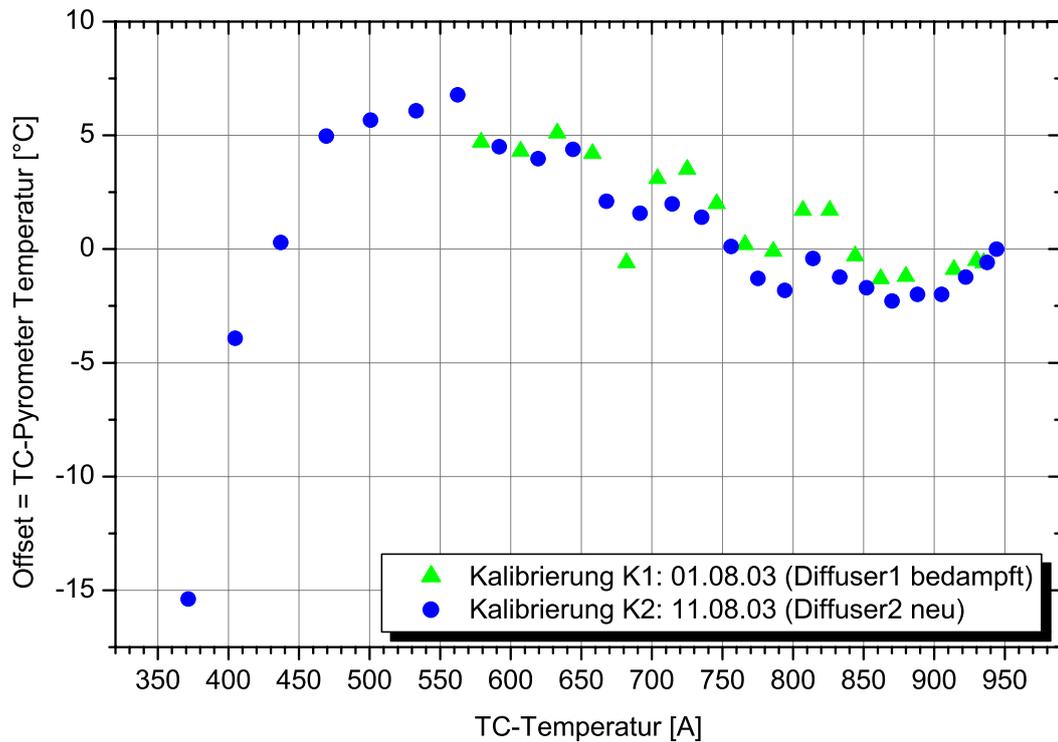


Abbildung D.3: Der Temperaturunterschied zwischen TC- und Pyrometermessung für den Temperaturbereich $> 400\text{ °C}$ liegt zwischen ca. -3 °C bis $+7\text{ °C}$.

TC-Temperatur [°C]	Heizstrom [A]	TC-Temperatur [°C]	Heizstrom [A]
300	13,7	625	34,5
325	15,2	650	36,5
350	16,7	675	38,6
375	18,3	700	40,8
400	19,7	725	43,1
425	21,3	750	45,4
450	22,8	775	48,0
475	24,4	800	50,6
500	25,9	825	53,2
525	27,5	850	55,8
550	29,2	875	58,6
575	30,9	900	61,4
600	23,6	925	64,4

Tabelle D.1: Standard-Heizströme des Substratheizers für Standard-Temperaturen bei Prozessen in der Epitaxieanlage P4.

D.2 MBE-Wachstumsraten-Kalibrierung mittels QMG

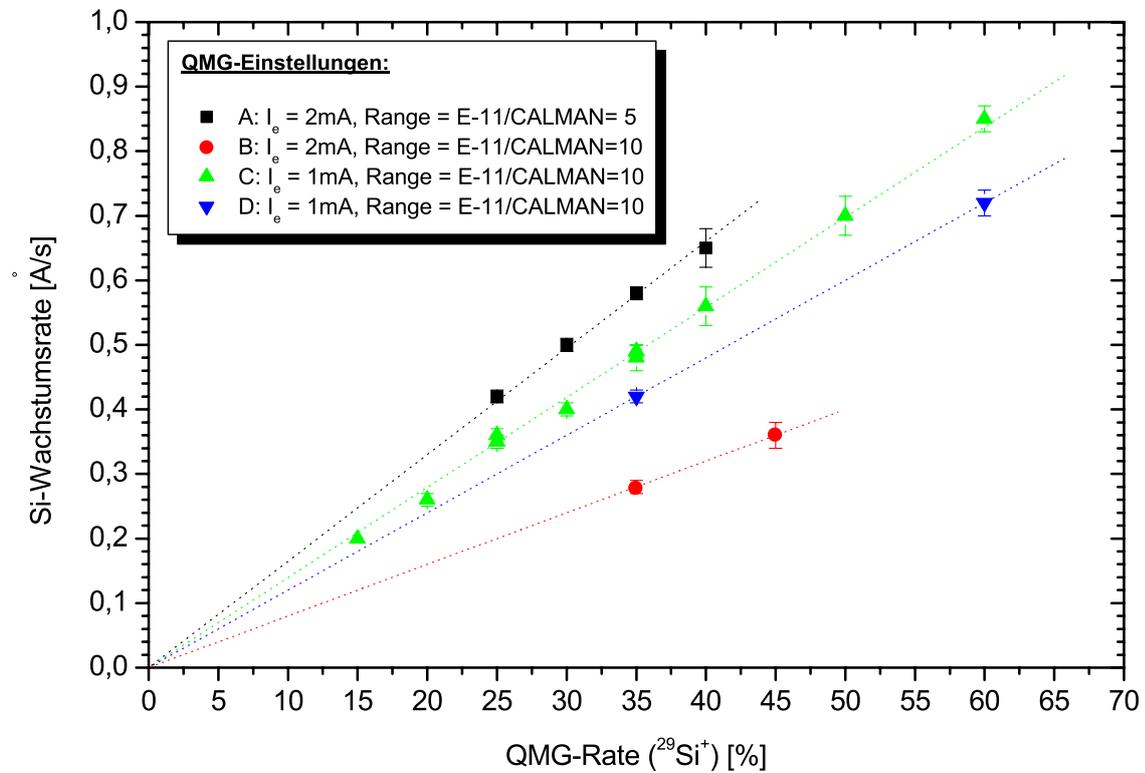


Abbildung D.4: Kalibrierkurve für MBE-Abscheidung: Abhängigkeit der MBE-Wachstumsrate von der QMG-Rate für verschiedene QMG-Einstellungen (A - D) und Verwendung von Filament #2. Die Kalibrierung D gilt ab Probe #4/176.

Anhang E

Verwendete nasschemische Lösungen

E.1 RCA-Reinigung

Teile	Chemikalie	Temperatur	Ätzrate/Dauer	Bemerkung
1	NH ₄ OH (≥ 25 %)	65 °C	10 min	SC-1 entfernt Partikel und Organika
1	H ₂ O ₂ (31 %)			
7	H ₂ O			
1	HCl (37 %)	65 °C	10 min	SC-2 entfernt Ionen und Schwermetalle
1	H ₂ O ₂ (31 %)			
7	H ₂ O			

Tabelle E.1: Zusammensetzungen der Lösungen des RCA-Cleans zur Entfernung von organischen Verunreinigungen und Partikeln (SC-1) und von Alkalimetallionen und Schwermetallen durch Komplexbildung (SC-2).

E.2 Caro'sche Reinigung

Teile	Chemikalie	Temperatur	Ätzrate/Dauer	Bemerkung
6	H ₂ SO ₄ (40 %)	(80 - 100) °C	(5 - 10) min	Bildung von Caro'scher Säure H ₂ SO ₅
1	H ₂ O ₂ (31 %)			
1	H ₂ O			
6	H ₂ SO ₄ (40 %)	RT bzw. lösungs- warm	≥ 1 h	kaum Bildung von Caro'scher Säure H ₂ SO ₅
1	H ₂ O ₂ (31 %)			
1	H ₂ O			

Tabelle E.2: Zusammensetzung der Lösung für Caro'sche Reinigung zur Entfernung von organischen Verunreinigungen, z. B. von Fotolackresten. Die zweite Variante kommt ohne zusätzliche Temperierung der Lösung aus und ist nicht so effektiv.

E.3 Nitrid-Ätzen

Teile	Chemikalie	Temperatur	Ätzrate/Dauer	Bemerkung
1	H ₃ PO ₄ (85 %)	(150 - 165) °C	6 $\frac{nm}{min}$	-

Tabelle E.3: Nasschemisches Nitridätzen mit heißer Phosphorsäure.

E.4 Oxid-Ätzen

Teile	Chemikalie	Temperatur	Ätzrate/Dauer	Bemerkung
1	HF (49 %)	RT	ca. 25 $\frac{nm}{min}$	entfernt dickes
10	H ₂ O			Opferoxid

Tabelle E.4: Zusammensetzung der Standard-HF-Lösung zum Entfernen von thermischem Oxid der Dicke (70 - 280) nm, das als Opferoxid vor der RCA-Reinigung dient.

Teile	Chemikalie	Temperatur	Ätzrate/Dauer	Bemerkung
1	HF (49 %)	RT	35 s	entfernt das (1 - 3) nm
100	H ₂ O			dicke natürliche Oxid

Tabelle E.5: Zusammensetzung der verdünnten HF-Lösung zum Entfernen des natürlichen Oxids mit „HF-Dip“.

Teile	Chemikalie	Temperatur	Ätzrate/Dauer	Bemerkung
44	NH ₄ F (40 %)	RT	(40 - 50) $\frac{nm}{min}$	verringert
4	HF (49 %)			das Anätzen
26	H ₂ O			von Fotolack

Tabelle E.6: Zusammensetzung der Lösung für BHF zur Strukturierung von thermischem Oxid (selektiv zu Silizium) mit einer Fotolackmaske.

E.5 Poly-Si/SiGe-Ätzen

Teile	Chemikalie	Temperatur	Ätzrate/Dauer	Bemerkung
15	HNO ₃ (70 %)	RT	5000 $\frac{nm}{min}$	„Planar-Ätze“
5	HF (49 %)			
2	CH ₃ COOH			
126	HNO ₃ (70 %)	RT oder	300 $\frac{nm}{min}$	„trilog etch“ i-Si ätzt langsamer (1 - 2) % Selektivität zu SiO ₂
60	H ₂ O	lösungs-		
5	NH ₄ F (40 %)	warm		

Tabelle E.7: Zusammensetzung der Lösungen für Poly-Si/SiGe-Ätzen mit einer Fotolackmaske [428, 429].

Abbildungsverzeichnis

1.1	MOSFET-Skalierung: Transistoreffekte und CMOS-Technologieentwicklung	2
1.2	Technologische Ansätze und Entwicklungen bei der state-of-the-art CMOS-Technologie mithilfe von Epitaxie	4
2.1	Übersicht über Oberflächenmodifikationen von Silizium	10
2.2	Rekonstruktion und Dimerbildung bei Si(100)	12
2.3	Terrassenmodell der Si(100)-Oberfläche mit 2×1 - bzw. 1×2 -Terrassen	13
2.4	Wasserstoff-Terminierung und Oberflächenrekonstruktionen	14
2.5	TPD-Spektren einer H-gesättigten Si(100)-Oberfläche	15
2.6	Mögliche Phasenumwandlungen von H-Oberflächenphasen über- bzw. unterhalb der H_2 -Desorptionstemperaturen	18
2.7	Abhängigkeit der H-Bedeckung vom H_2 -Partialdruck	19
2.8	Phasendiagramm für oxidfreies und oxidbedecktes Silizium Si(100)	23
2.9	Unterscheidungsmerkmale von Reinigungen und Mischformen	24
2.10	Vergleich einer RCA-gereinigten Si-Oberfläche mit einer Epi-Si-Schicht	26
2.11	Oxidwachstum eines RCA-Oxids bei Lagerung an Luft	27
2.12	Segregationsverhalten bei thermischer (Opfer-)Oxidation	29
2.13	Reaktionsschema für das Si-Ätzen mit H-Radikalen	32
2.14	Ätzraten von Si und SiO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur	33
2.15	SiO -Bildung durch aktive Oxidation und thermische Desorption	34
2.16	Oxidationsmodell für RTP-Oxide	36
2.17	Arrhenius-Diagramm des Oxidationsmodells für RTP-Oxide	37
2.18	Versetzungsdichte, Oxiddicke und Verunreinigungskonzentration in Abhängigkeit von thermischer Desorptionszeit	39
2.19	SEM-Bilder: Löcherformation durch thermische Desorption im UHV	40
2.20	Reduktion von dickem Oxid in H_2 -Atmosphäre	44
2.21	Reduktion von dünnem Oxid in H_2 -Atmosphäre (H_2 -bake)	44
2.22	Vergleich von Si- und SiO_2 -Ätzraten in H_2 -Atmosphäre	45
2.23	Schematische Darstellung der fundamentalen Prozesse beim epitaktischen Wachstum	47
2.24	Konzept des kritischen Nukleus	47
2.25	Nukleationsmodell: Bildung von stabilen Nukliden durch Wachstum kritischer Nuklide	49
2.26	Typische Klassifizierung der Wachstumsmodi bei Epitaxie	51
2.27	Grundprinzip der Epitaxieverfahren CVD und MBE	53
2.28	Übersicht von Si-Epitaxieprozessen (Prozessfenster für Wachstumstemperatur und Prozessdruck)	54

2.29	Kritische Schichtdicke in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur	57
2.30	TEM-Bild: Schattenmasken-Mesastruktur	58
2.31	Prinzip der CVD-Abscheidung	60
2.32	Arrhenius-Diagramm und limitierende Prozesse bei LP-CVD	64
2.33	Kritische Schichtdicke von SiGe in Abhängigkeit vom Ge-Gehalt	71
2.34	Unterscheidungsmerkmale von selektiven Siliziumabscheidetechniken	73
2.35	Schematische Übersicht von Festkörperanalysemethoden	78
2.36	Prinzip eines Spektralellipsometers mit rotierendem Polarisator und festem Analysator	80
2.37	Prinzip der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)	81
2.38	Prinzip von Rutherford-Backscattering-Spektroskopie und Auswertung von RBS-Spektren	84
2.39	Kristalldefekte im kubischen Si-Gitter (schematisch)	86
2.40	Strom/Spannungs-Charakteristik von pin-Dioden	87
2.41	Sperrstromdichte/Diodenfläche-Diagramm zur Bestimmung der Epi-Defektdichte	89
3.1	UHV-Mehrkammersystem	92
3.2	Schematische Darstellung der Wasserstoff-Plasmareinigungskammer	93
3.3	Temperaturverhalten des Substrats beim Plasmaprozess	97
3.4	Anstieg der Temperatur beim Plasmaprozess	98
3.5	Schematische Darstellung der MBE-Anlage	101
3.6	Restgaspartialdrücke und Totaldruck beim Betrieb des Mäanderofens	104
3.7	Schematischer Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers zur Erzeugung eines Siliziummolekularstrahls	105
3.8	Schematische Darstellung der UHV-CVD-Anlage	107
3.9	Schematische Darstellung des Gasmischsystems für die UHV-CVD-Anlage . .	109
4.1	TEM-Aufnahme eines chemisches Oxids	112
4.2	SIMS-Spektrum: RCA-Oxid mit 100 nm Silizium bei 400 °C mittels MBE über- wachsen	113
4.3	AES-Spektren: Kohlenstoffkontamination vor und nach thermischer Desorption	114
4.4	Oberflächenmorphologie nach thermischer Desorption	114
4.5	HRTEM-Querschnittsaufnahme eines kristallinen SiC-Präzipitats	115
4.6	STM-Bild der Si(100)-2×1-Rekonstruktion	116
4.7	SIMS-Spektrum: maxRCA + thermische Desorption im UHV vor MBE	119
4.8	SIMS-Spektrum: maxRCA + thermische Desorption im UHV vor CVD	119
4.9	SIMS-Spektrum: kein RCA/maxRCA + thermische Desorption im UHV vor MBE	121
4.10	SIMS-Spektrum: RCA + thermische Desorption im UHV vor MBE	121
4.11	SIMS-Spektrum: Bor-Peak an MBE-Grenzschicht nach thermischer Desorption im UHV	122
4.12	SIMS-Spektrum: maxRCA + H ₂ -Plasmareinigung + thermische Desorption im UHV vor MBE	124
4.13	SIMS-Spektrum: kein RCA/maxRCA + thermische Desorption im UHV vor MBE	127
4.14	SIMS-Spektrum: kein RCA/maxRCA + thermische Desorption im UHV vor CVD	129
4.15	Rekontamination im UHV nach thermischer Desorption	130
4.16	Desorptionszeit/Temperatur-Diffusionsmodell für thermische Desorption	133
4.17	Glättung von Si-Oberflächen durch Tempern	135

4.18	Absolute Homogenität der SiO ₂ -Ätzrate bei H ₂ -Plasmareinigung	139
4.19	Relative Homogenität der SiO ₂ -Ätzrate bei H ₂ -Plasmareinigung	140
4.20	Abhängigkeit der Oxidätzrate vom H ₂ -Fluss	141
4.21	Abhängigkeit der Oxidätzrate von der Ätzzeit bzw. der Temperatur	142
4.22	Abhängigkeit des Oxidätzverhaltens von Verunreinigungen im Prozessgas . . .	144
4.23	Schematische Erklärung der Oxidätzratenabhängigkeit von Verunreinigungen im Prozessgas	145
4.24	Zeitliches Ätzverhalten von Oxid im H ₂ -Plasma für kleine Ätzzeiten	148
4.25	Einfluss des Transports im UHV nach thermischer Desorption des Oxids	151
4.26	Rekontamination von Silizium durch Argon- und Argon/H ₂ -Plasmaprozesse . .	152
4.27	Berechnung der O-Flächendichte von Sauerstoff-Peaks	154
4.28	Rekontamination im UHV nach H ₂ -Plasmareinigung	155
4.29	Abhängigkeit der O-Flächendichte von der Desorptionstemperatur nach H ₂ - Plasmareinigung	156
4.30	Thermische Desorption und Adsorption von Sauerstoff nach H ₂ -Plasmareinigung	157
4.31	Aktivierungsenergien für thermische Desorption und Adsorption von Sauerstoff nach H ₂ -Plasmareinigung	158
4.32	Einfluss von Kohlenstoffkontamination auf thermische Desorption von Sub- ML-Oxiden	159
4.33	Si-Molekularstrahl-unterstützte thermische Desorption von Suboxiden nach H ₂ - Plasmareinigung	162
4.34	Desorption von Stickstoff nach H ₂ -Plasmareinigung mit thermischer Desorption	163
4.35	Silan-unterstützte thermische Desorption von Suboxiden	164
4.36	In-situ-Silan-unterstützte thermische Desorption von Suboxiden bei UHV-CVD	165
4.37	Silan-unterstützte thermische Desorption von RCA-Oxid	167
4.38	German-unterstützte thermische Desorption	169
4.39	Nachweis von Germanium am Interface bei German-unterstützter thermischer Desorption	171
4.40	Kohlenstoffentfernung mit O ₂ -Tempern	173
5.1	SIMS-Spektrum: Interface-Kontamination einer Si-UHV-CVD-Schicht gewach- sen bei 800 °C	176
5.2	Kohlenstoffsegregation bei LT-UHV-CVD	177
5.3	Defekte bei LT-UHV-CVD nach thermischer Desorption	178
5.4	Ausnutzung der Kohlenstoffsegregation für UHV-CVD	179
5.5	Arrhenius-Diagramm für die Wachstumsrate von SiGe	181
5.6	SIMS- und RBS-Spektrum einer SiGe-Schicht im Vergleich	182
5.7	Abhängigkeit des Ge-Gehalts bei SiGe-UHV-CVD von Temperatur und Gas- mischung	184
5.8	AFM-Aufnahme einer Si _{0,845} Ge _{0,155} -Schicht gewachsen mit UHV-CVD bei 500 °C	185
5.9	Schematische Darstellung einer nip-Diode mit ganzflächig gewachsener i-Si-Zone	186
5.10	TEM- und HRTEM-Bild einer gewachsenen Schicht bei 800 °C nach 10 min tD@900 °C als Vorreinigung	188
5.11	TEM-Bild einer nip-Diode im Querschnitt	189

5.12 Sperrstromdichten von (un)getemperten nip-Dioden mit 100 nm i-Si-Zone gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach 10 min thermischer Desorption bei 900 °C als Vorreinigung	190
5.13 SIMS-Spektrum einer nip-Diode mit 100 nm i-Si-Zone planar gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach 10 min thermischer Desorption bei 900 °C	191
5.14 Sperrstromdichten von ungetemperten nip-Dioden mit 30 nm i-Si-Zone gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach 10 min thermischer Desorption bei 900 °C	192
5.15 SIMS-Spektrum einer pin-Diode mit 30 nm i-Si-Zone planar gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach 10 min thermischer Desorption bei 900 °C als Vorreinigung	193
5.16 SIMS-Spektrum nip-Diode mit 100 nm i-Si-Zone planar gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung	194
5.17 Sperrstromdichten von getemperten nip-Dioden mit 100 nm i-Si-Zone gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung	195
5.18 Schichtmodelle zur Bestimmung von Poly-Si/SiGe-Schichtdicken mittels Spektrellellipsometrie	198
5.19 Schichtdickenbestimmung von Poly-Si und Epi-Si bei Proben mit nichtselektivem Wachstum	200
5.20 Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei Si-UHV-CVD mit 10 min tD@900 °C als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	202
5.21 Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei Si-UHV-CVD mit 10 min tD@900 °C als Vorreinigung und Nitrid als Maskenmaterial	203
5.22 Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei Si-UHV-CVD mit Oxid als Maskenmaterial (Variation: Vorreinigung)	204
5.23 TEM- und REM-Bilder der Poly-Si-Nukleation auf Oxid bei UHV-CVD nach H ₂ -Plasmareinigung	206
5.24 Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei Si-UHV-CVD mit H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung (Variation: Maskenmaterial)	207
5.25 TEM- und REM-Bilder der Poly-Si-Nukleation auf Nitrid bei UHV-CVD nach H ₂ -Plasmareinigung	208
5.26 Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei Si-UHV-CVD mit H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial (Variation: Plasma-parameter)	209
5.27 Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei Si-VLP-CVD mit H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial (Variation: Silanpartialdruck)	210
5.28 TEM- und REM-Bilder der Poly-Si-Nukleation auf Oxid bei VLP-CVD nach H ₂ -Plasmareinigung	211
5.29 Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei Si-LP-CVD mit 10 min tD@900 °C als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	213
5.30 Arrhenius-Diagramm der Inkubationszeit bei Si-CVD mit 10min tD@900 °C als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial in Abhängigkeit vom Silanpartialdruck	214
5.31 Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei Si-UHV-CVD mit H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial (Variation: Temperatur)	215
5.32 Chemischer „Loading“-Effekt an Si-Fenster/Oxidkanten	216

5.33	Loading-Effekte bei selektiver Abscheidung von SiGe mit UHV-CVD bei 600 °C nach thermischer Desorption als Vorreinigung	218
5.34	Draufsicht-REM-Bild bei nichtselektivem Wachstum entlang der Oxidkante eines Si-Fenster eines vorstrukturierten Oxidsubstrats	219
5.35	TEM-Bilder von facettierten Si-Mesen im Si-Fenster eines vorstrukturierten Oxidsubstrats	222
5.36	TEM-Bilder von facettierten Si-Mesen im Si-Fenster eines vorstrukturierten Oxidsubstrats mit Oxidkontamination	223
5.37	Schematische Darstellung einer nip-Diode mit selektiv gewachsener i-Si-Zone	224
5.38	SIMS-Spektrum einer nip-Diode mit 30 nm i-Si-Zone selektiv gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach 10min tD@900 °C als Vorreinigung	224
5.39	Sperrstromdichten einer ungetemperten nip-Diode mit 30 nm i-Si-Zone selektiv gewachsen mit UHV-CVD	225
5.40	Sperrstromdichten einer getemperten nip-Diode mit 30 nm i-Si-Zone selektiv gewachsen mit UHV-CVD bei 800 °C nach bei 800 °C nach 10 min tD@900 °C als Vorreinigung	225
5.41	TEM-Bilder einer getemperten und ungetemperten nip-Diode mit 30 nm i-Si-Zone selektiv gewachsen mit UHV-CVD	226
5.42	Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-UHV-CVD bei 500 °C mit thermischer Desorption als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	228
5.43	Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-UHV-CVD bei 500 °C mit H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	229
5.44	Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-UHV-CVD bei 600 °C mit thermischer Desorption als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	230
5.45	Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-UHV-CVD bei 600 °C mit H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	231
5.46	Poly-SiGe-Wachstum bei SiGe-UHV-CVD bei 600 °C in Abhängigkeit der H ₂ -Plasmareinigungsdauer bei Oxid als Maskenmaterial	232
5.47	Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-LP-CVD bei 600 °C mit thermischer Desorption als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	233
5.48	Schichtdicke/Wachstumszeit-Abhängigkeit bei SiGe-LP-CVD bei 600 °C mit H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	235
5.49	Morphologie von selektiv gewachsenen SiGe-Schichten mit UHV-CVD und LP-CVD in Abhängigkeit der Vorreinigung	236
5.50	RBS-Spektrum einer SiGe-Schicht selektiv gewachsen mit UHV-CVD und Oxid als Maskenmaterial	237
5.51	RBS-Spektrum einer SiGe-Schicht gewachsen mit LP-CVD bei H ₂ -Plasmareinigung als Vorreinigung und Oxid als Maskenmaterial	238
5.52	TEM-Bilder von 90 nm MOSFETs mit geätzten bzw. gefüllten Extensiongebieten	241
5.53	TEM-Bilder von geätzten bzw. gefüllten Extensiongebieten eines 90 nm MOSFETs	242
A.1	Einheitszelle von Silizium bzw. Germanium im sog. Diamantgitter	249
A.2	Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Dotierstoffkonzentration	250
C.1	Chip-Layout des Maskensatzes PIN98	255
C.2	Größenabmessungen der pin-Dioden	256

C.3	4-Zoll-Wafermap für Testchip PIN98	256
C.4	Anordnung der Array-Strukturen und FET-Strukturen der MESAGOX-Maske FOX	258
C.5	Dunkelfeldmaske FOX des Maskensatzes MESAGOX	260
D.1	Abkühlkurve eines Si-Substrats nach Ausschalten des Substrateizers	261
D.2	Kalibrierkurve des Substrateizers	262
D.3	Offset zwischen TC- und Pyrometertemperaturmessung	263
D.4	Abhängigkeit der MBE-Wachstumsrate von der QMG-Rate	264

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht von H-Oberflächenphasen	14
2.2	Aktivierungsenergien ΔE und Vorfaktoren p_0 der Arrhenius-Gleichung für den kritischen Partialdruck	21
2.3	Literaturübersicht von Prozessen zur Hydridegas-unterstützten Oxidreduktion	42
2.4	Nomenklatur/Abkürzungen und Unterscheidungsmerkmale von Epitaxieprozessen	54
2.5	Strömungsarten bei verschiedenen CVD-Prozessen	59
2.6	Verwendete (willkürliche) Referenzwerte für Relativmessungen der (C,N,O)-Kontaminationen	82
2.7	Reale und ideale Nachweisgrenzen der Elemente C, N, O und H	83
3.1	Übersicht typischer Wasserstoffplasma-Ätzraten ohne Verwendung eines Anodenrings	96
3.2	Tiegelbelegung des ESVs mit Verdampfungsmaterial (Targetmaterial)	106
3.3	Übersicht der MFC-Regelbereiche	108
4.1	Bausteine von UHV-kompatiblen Reinigungssequenzen	117
4.2	Übersicht typischer Ar-Plasma-Sputterraten	137
4.3	Modellierung von Oxid bei Spektralellipsometermessung	138
4.4	Prozessmatrix zur Untersuchung der Abhängigkeit der Oxidätzrate von Prozessgasverunreinigungen	143
4.5	Dissoziationsenergien von Gasmolekülen	147
4.6	Kontaminationsquellen bei Wasserstoff-Plasmareinigung	150
4.7	Prozessmatrix für German-unterstützte thermische Desorption	170
5.1	Morphologie von SiGe-Schichten gewachsen mit UHV-CVD in Abhängigkeit von Temperatur und Ge-Gehalt	180
5.2	Übersicht über verwendete Charakterisierungsmethoden für die Inkubationszeitbestimmung	197
5.3	Prozessmatrix zur Untersuchung des Poly-Inkubationszeitverhaltens in Abhängigkeit der Temperatur und Variation des Silanpartialdrucks	212
5.4	Prozessmatrix für selektive Epitaxie bei SiGe-Legierungen	227
5.5	Übersicht von Inkubationszeiten und max. selektiver Dicke bei SiGe-UHV-CVD bzw. LP-CVD	234
5.6	Prozessmatrix für das Freiätzen und selektive Auffüllen des Extensiongebietes eines 90 nm MOSFETs	239
A.1	Übersicht der verwendeten physikalischen Konstanten	247

A.2	Eigenschaften von Halbleitern (Silizium und Germanium) und Isolatoren (SiO ₂)	250
B.1	Übersicht der Ausstattung und Prozesse der MUM-Kammern (P1, P2, P3)	252
B.2	Übersicht der Ausstattung und Prozesse der MUM-Kammern (P4, P5)	253
B.3	Übersicht der verwendeten Prozessgase (Gasqualität)	254
B.4	Verunreinigungen der Prozessgase abhängig von der Gasqualität	254
C.1	Größenabmessungen der kreisförmigen pin-Dioden	257
C.2	Größenabmessungen der quadratischen pin-Dioden	257
C.3	Dimensionen der Array- und FET-Strukturen der MESAGOX-Maske „FOX“	259
D.1	Standard-Heizströme für Standard-Temperaturen	263
E.1	Lösungen der RCA-Reinigung	265
E.2	Caro'sche-Reinigung	265
E.3	Ätzen von Nitrid mit Phosphorsäure	266
E.4	Ätzen mit Standard-HF (SHF)	266
E.5	Ätzen mit Diluted HF (DHF)	266
E.6	Ätzen von Oxid mit Buffered HF (BHF)	266
E.7	Ätzen von Poly-Si/SiGe	266

Literaturverzeichnis

- [1] BARDEEN, J. und W. H. BRATTAIN: *The Transistor, A Semi-Conductor Triode*. Physical Review, 74(2):230–231, 1948. [1](#)
- [2] PIRTLE, C.: *Engineering the world: Stories from the first 75 years of Texas Instruments*. Southern Methodist University Press, Dallas, 1 Auflage, 2005. [1](#)
- [3] SIFFERT, P. und E. KRÜMMEL: *Silicon - Evaluation and Future of a Technology*. Springer Verlag, Berlin, 1 Auflage, 2004. [1](#), [288](#)
- [4] PINTO, M. R., W. F. Brinkman und W. W. TROUTMAN: *The Transistor's Discovery and What's Ahead*. In: *ESSDERC*, 1997. [1](#)
- [5] BRINKMAN, W. F., D. E. Haggan und W. W. TROUTMAN: *A History of the Invention of the Transistor and Where It Will Lead Us*. IEEE Journal of Solid-State-Circuits, 32(12):1858–1865, 1997. [1](#)
- [6] KAHNG, D. und M. M. ATALLA: *Silicon-Silicon-Dioxide Field Induced Surface Devices*. In: *Solid State Device Research Conference*, Pittsburgh, 1960. [1](#)
- [7] *International Technology Roadmap for Semiconductors 2003*, 2003. [1](#), [3](#)
- [8] EISELE, I.: *Grundlagen der Silizium-Halbleitertechnologie*, 2003. [1](#), [2](#), [3](#), [19](#), [25](#), [26](#), [27](#), [28](#), [29](#), [30](#), [36](#), [52](#), [85](#), [86](#), [123](#), [220](#), [221](#), [250](#)
- [9] SCHULZE, J.: *Konzepte siliziumbasierter MOS-Bauelemente*, Band 23 der Reihe *Halbleiter-Elektronik*. Springer Verlag, Berlin, 2005. [1](#), [2](#), [3](#), [239](#)
- [10] SCHRÜFER, K.: *CMOS Scaling and Non-Classical Structures*. Technischer Bericht, Infineon Technologies AG, 2003. [1](#), [2](#)
- [11] KING, T. J.: *Silicon-Germanium: from Microelectronics to Micromechanics*, 2002. [1](#)
- [12] SCUDDER, L. und A. AL-BAYATI: *Selective silicon processing for advanced ultra shallow junction engineering*. In: *Proceedings of the 14th International Conference on Ion Implantation Technology*, Seiten 91–95, 2002. [3](#)
- [13] TAYLOR, W. J., M. J. Rendon, E. Verret, J. Jiang, C. Capasso, D. Sing, J.-Y. Nguyen, J. Smith, E. Luckowski, A. Martinez, J. Schaeffer und P. TOBIN: *Materials Challenges for CMOS Junctions*. In: PICHLER, P., A. Claverie, R. Lindsay, M. M. Orlowski und WINDL W. (Herausgeber): *Proceedings of Silicon Front-End Junction Formation — Physics and Technology Symposium*, Band 810, Seiten C1.1.1–C1.1.12, Boston, MA, USA, 2004. Mat. Res. Soc. [3](#)
- [14] WONG, S.S., D.R. Bradbury, D.C. Chen und K.Y. CHIU: *Elevated source/drain MOSFET*. In: *International Electron Devices Meeting*, Band 30, Seiten 634–637, 1984. [3](#)
- [15] YAMASHIRO, T., T. Kikuchi, M. Ishii, F. Honma, M. Sakuraba, T. Matsuura, J. Murota und T. TSUCHIYA: *Super self-aligned technology of ultra-shallow junction in MOSFETs using selective Si_{1-x}Ge_x CVD*. Mater. Sci. Eng. B, 89:120–124, 2002. [3](#)

- [16] DUTARTRE, D.: *Silicon Epitaxy: New Applications*. In: CRIPPA, D. et al. [430], Seiten 397–457. 3, 5, 53, 245
- [17] MEYER, D. J.: *Si-Based Alloys: SiGe and SiGe:C*. In: CRIPPA, D. et al. [430], Seiten 345–395. 3, 5, 22, 43, 44
- [18] WAITE, A. M., N. S. Lloyd, K. Osman und W. ZHANG: *Raised source/drains for 50 nm MOSFETs using a silane/dichlorosilane mixture for selective epitaxy*. *Solid State Electronics*, 49:529–534, 2005. 3
- [19] PFIESTER, J.R., R.D. Sivan, H.M. Liaw, C.A. Seelbach und C.D. GUNDERSON: *A self-aligned elevated source/drain MOSFET*. *IEEE Electron Device Lett.*, 11(9):365–367, 1990. 3
- [20] CHOI, YANG-KYU, Daewon Ha, Tsu-Jae King und CHENMING HU: *Nanoscale ultrathin body PMOSFETs with raised selective germanium source/drain*. *IEEE Electron Device Lett.*, 22(9):447–448, 2001. 3
- [21] SAMAVEDAM, S. B., A. Dip, A. M. Phillips, J. Smith, J. M. Grant, W. J. Taylor und P. J. TOBIN: *Selective epitaxial Si and SiGe for elevated source drain MOSFETs*. In: *197th Electrochem. Soc. Meeting 2000*, Toronto, Canada, 2000. 3
- [22] HOKAZONO, A., K. Ohuchi, K. Miyano, I. Mizushima, Y. Tsunashima und Y. TOYOSHIMA: *Source/drain engineering for sub-100 nm CMOS using selective epitaxial growth technique*. In: *IEDM*, Seiten 243–6. IEEE, 2000. 3
- [23] SAMAVEDAM, S. B., A. Dip, A. M. Phillips, P. J. Tobin, T. Mihopolous, W. J. Taylor und O. ADETUTU: *Elevated source drain devices using silicon selective epitaxial growth*. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18(3):1244–1250, 2000. 3
- [24] HARTMANN, J. M., L. Clavelier, C. Jahan, P. Holliger, G. Rolland, T. Billon und C. DEFRANOUX: *Selective epitaxial growth of boron- and phosphorus-doped Si and SiGe for raised sources and drains*. *J. Cryst. Growth*, 264(1-3):36–47, 2004. 3
- [25] GANNAVARAM, S., N. Pesovic und C. OZTURK: *Low temperature (800°C) recessed junction selective silicon-germanium source/drain technology for sub-70 nm CMOS*. In: *Technical Digest International Electron Devices Meeting*, Seiten 437–440, 2000. 5
- [26] ÖZTÜRK, M.C., Jing Liu, Hongxiang Mo und N. PESOVIC: *Advanced Si_{1-x}Ge_x source/drain and contact technologies for sub-70 nm CMOS*. In: *IEDM*, Seiten 375–378, 2002. 5
- [27] ÖZTÜRK, M.C., N. Pesovic, I. Kang, J. Liu, H. Mo und S. GANNAVARAM: *Ultra-shallow source/drain junctions for nanoscale CMOS using selective silicon-germanium technology*. In: *Extended Abstracts of the Second International Workshop on Junction Technology (IWJT)*, Seiten 77–82, Tokyo Japan, 2001. 5
- [28] ISHEDEN, C., P. E. Hellstrom, H. H. Radamson, S. L. Zhang und M. OSTLING: *MOSFETs with recessed SiGe source/drain junctions formed by selective etching and growth*. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7(4):G53–5, 2004. 5, 6
- [29] ISHEDEN, C., H. H. Radamson, E. Suvar, P. E. Hellstrom und M. OSTLING: *Formation of shallow junctions by HCl-based Si etch followed by selective epitaxy of B-doped Si_{1-x}Ge_x in RPCVD*. *J. Electrochem. Soc.*, 151(6):C365–8, 2004. 5, 6
- [30] SAMOILOV, A. V., D. Du Bois, P. B. Comita und D. CARLSON: *Dedicated Pre-Clean Reduces Epi's Thermal Budget*. *Semiconductor International*, 11:73–78, 11/00 2000. 5, 43
- [31] REN, X., M. C. Öztürk, G. Harris, D. Batchelor und D. M. MAHER: *Oxide removal on silicon by rapid thermal processing using SiH₂Cl₂ and H₂*. In: WORTMAN, J. J., J. C. Gelpey, M. L. Green, S. R. J. Brueck und F. ROOZEBOOM (Herausgeber): *Rapid Thermal and Integrated Processing III Symposium*, Band 342, Seiten 243–248, San Francisco, CA, USA, 1994. *Mat. Res. Soc.* 5, 42

- [32] GAYNOR, W., C.G. Takoudis und G.W. NEUDECK: *Process-property relationships between silicon selective epitaxial growth ambients and degradation of insulators*. J. Vac. Sci. Technol. A, 14(6):3224–7, 1996. [5](#), [6](#), [42](#)
- [33] GALEWSKI, C.J., J.-C. Lou und W.G. OLDHAM: *Silicon wafer preparation for low-temperature selective epitaxial growth*. IEEE Trans. Semiconduct. Manufact., 3(3):93–98, 1990. [5](#)
- [34] COMITA, P. B., J. Vatus, L. Washington, A. Thilderkvist, Y. Kim und N. LIANG: *Low Temperature Si and SiGe Epitaxy for sub 0.1 μm Technology*. In: HOUGHTON, D. C. [365], Seiten 68–70. [6](#)
- [35] GRANT, J. M., M. Ang und L. R. ALLEN: *Selective deposition of silicon and silicon-germanium alloys by rapid thermal chemical vapor deposition*. In: GELPEY, J. C., M. C. Öztürk, R. P. S. Thakur, A. T. Fiory und F. ROOZEBOOM (Herausgeber): *Rapid Thermal and Integrated Processing V Symposium*, Band 429, Seiten 349–354, San Francisco, CA, USA, 1996. Mat. Res. Soc. [6](#)
- [36] BASHIR, R., S. Kim, N. Qadri, D. Jin, G.W. Neudeck, J.P. Denton, G. Yeric, K. Wu und A. TASCH: *Degradation of insulators in Silicon Selective Epitaxial Growth (SEG) ambient*. IEEE Electron Device Lett., 16(9):382–384, 1995. [6](#)
- [37] FRIEDRICH, J. A. und G. W. NEUDECK: *Oxide degradation during selective epitaxial growth of silicon*. J. Appl. Phys., 64(7):3538–3541, 1988. [6](#)
- [38] UNNIKRISHNAN, S., B.Y. Kim, C.L. Wang, Y.K. Wu, D.L. Kwong und A.F. TASCH: *Degradation of thin SiO₂ sidewall spacers during the selective epitaxial growth for the fabrication of raised source/drain MOS-FETs*. In: *Proc. of the SPIE: Conference on Microelectronic Manufacturing Yield, Reliability, and Failure Analysis*, Band 2635, Seiten 246–255, Austin, TX, USA, 1995. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. [6](#)
- [39] YANG CHIN, SHIH, Zhang Guobiao, Hu Chenming und W. G. OLDHAM: *Thin dielectric degradation during silicon selective epitaxial growth process*. Appl. Phys. Lett., 67(14):2040–2, 1995. [6](#)
- [40] AHMED, S.S., T. Su, J.P. Denton und G.W. NEUDECK: *Nitrided thermal SiO₂ for thin buried gate insulators in dual gate SOI-MOSFET*. In: *University/Government/Industry Microelectronics Symposium, 1999. Proceedings of the Thirteenth Biennial*, Seiten 43–46, 1999. [6](#)
- [41] OH, CHANG BONG, Myoung Hwan Oh, Hee Sung Kang, Chang Hyun Park, Byung Jun Oh, Yoon Hae Kim, Hwa Sung Rhee, Young Wug Kim und KWANG PYUK SUH: *Double raised source/drain transistor with 50 nm gate length on 17 nm UTF-SOI for 1.1 μm² embedded SRAM technology*. In: *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International*, Seiten 2.3.1–2.3.4, 2003. [6](#)
- [42] VANDOOREN, A., S. Egle, M. Zavala, A. Franke, A. Barr, T. White, S. Samavedam, L. Mathew, J. Schaeffer, D. Pham, J. Conner, S. Dakshina-Murthy, B.-Y. Nguyen, B. White, M. Orlowski und J. MOGAB: *Ultra-thin body fully-depleted SOI devices with metal gate (TaSiN) gate, high K (HfO₂) dielectric and elevated source/drain extensions*. In: *Int. SOI Conference*, Seiten 205–206. IEEE, 2002. [6](#)
- [43] SULIMA, T.: *Modifikationen von Silizium-Grenzflächen für die MOS-Technologie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2003. [9](#), [20](#), [31](#), [89](#), [91](#), [114](#), [125](#), [147](#), [148](#)
- [44] KOBAYASHI, Y. und K. SUGII: *Thermal decomposition of very thin oxide layers on Si(111)*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):2308–13, 1992. [9](#), [38](#), [131](#)
- [45] LIFSHITS, V. G.: *Surface phases on silicon: preparation, structures, and properties*. Wiley, Chichester, 1994. [11](#), [12](#), [16](#), [17](#), [19](#), [20](#), [69](#)
- [46] SCHULZE, J.: *Bor-Oberflächenphasen in vertikalen Si- und SiGe-Schichtstrukturen*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2000. [11](#), [85](#), [88](#), [91](#)
- [47] DABROWSKI, J.: *Adsorption on Silicon Surfaces*. In: J., DABROWSKI und H.-J. MÜSSIG (Herausgeber): *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces*, Basic Science in the Industrial World, Seiten 262–343. World Scientific Publishing, 2000. [11](#), [12](#), [18](#), [69](#)

- [48] STIMPEL, T.: *Existenz der Si(111)-1×1-Oberflächenrekonstruktion*, 22.10. 2003. [11](#)
- [49] STIMPEL, T.: *Selbstorganisiertes Wachstum von C₆₀-Fullerenen auf rekonstruierten Silizium-Oberflächen*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2003. [12](#), [112](#), [134](#), [178](#)
- [50] ZIELASEK, V., F. Lui und M.G. LAGALLY: *Structure of clean silicon surfaces: vicinal Si(001) and Si(111) surfaces*. In: HULL, R. [[431](#)]. [11](#), [13](#)
- [51] SCHRAUFSTETTER, M.: *Untersuchung der Si(100)-2×1-Rekonstruktion*. Studienarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2001. [12](#)
- [52] ZHANG, Z.: *Silicon Surface Structures and Homoepitaxy Studied by Scanning Tunneling Microscopy*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1997. [12](#)
- [53] RAUSCHER, H.: *The interaction of silanes with silicon single crystal surfaces: microscopic processes and structures*. Surf. Sci. Rep., 42(6-8):207–328, 2001. [12](#), [16](#), [54](#), [60](#), [67](#), [68](#), [69](#), [70](#)
- [54] GMELIN, L.: *Silizium*, Band 15, Erg.-Bd. B1 der Reihe *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*. Springer, Berlin, 1982. [13](#), [19](#)
- [55] ABREFAH, J. und D. R. OLANDER: *Reaction of atomic hydrogen with crystalline silicon*. Surf. Sci., 209(3):291–313, 1989. [13](#), [15](#), [16](#), [32](#)
- [56] BANERJEE, S., 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: NEMANICH, R.J. et al. [[432](#)], Seiten 43–54. [13](#), [31](#)
- [57] CHENG, C.C. und JR. YATES, J.T.: *H-induced surface restructuring on Si(100): formation of higher hydrides*. Physical Review B (Condensed Matter), 43(5):4041–5, 1991. [13](#), [15](#), [16](#), [18](#)
- [58] BUTZ, R., E.M. Oellig, H. Ibach und H. WAGNER: *Mono- and dihydride phases on silicon surfaces—a comparative study by EELS and UPS*. Surf. Sci., 147(2-3):343–8, 1984. [13](#), [14](#), [15](#)
- [59] WAGNER, H., R. Butz, U. Backes und D. BRUCHMANN: *Hydrogen vibrations on Si(111)*. Solid State Commun., 38(12):1153–7, 1981. [13](#), [15](#)
- [60] GATES, S.M., R.R. Kunz und C.M. GREENLIEF: *Silicon hydride etch products from the reaction of atomic hydrogen with Si(100)*. Surf. Sci., 207(2-3):364–84, 1989. [13](#), [15](#), [16](#), [17](#), [32](#)
- [61] CHABAL, Y. J. und KRISHNAN RAGHAVACHARI: *New ordered structure for the H-saturated Si(100) surface: The (3 × 1) phase*. Phys. Rev. Lett., 54(10):1055–1058, 1985. [13](#), [16](#), [18](#)
- [62] BOLAND, J.J.: *Structure of the H-saturated Si(100) surface*. Phys. Rev. Lett., 65(26):3325–8, 1990. [14](#)
- [63] CHABAL, Y. J.: *Infrared study of the chemisorption of hydrogen and water on vicinal Si(100) 2×1 surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A, 3(3):1448–1451, 1985. [14](#)
- [64] OKADA, Y., H. Shimomura und M. KAWABE: *Atomic image observation of hydrogen-saturated Si(100) prepared by atomic hydrogen irradiation*. Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 31(8A):L1121–3, 1992. [16](#)
- [65] BOLAND, J. J.: *Structure of the H-saturated Si(100) surface*. Phys. Rev. Lett., 65(26):3325–8, 1990. [16](#)
- [66] NAKAZAWA, H., M. Suemitsu und N. MIYAMOTO: *Role of hydrogen prepairing in the hydrogen desorption kinetics from Si(100)-2×1: effects of hydrogenating-gas and thermal history*. Surf. Sci., 465(1-2):177–85, 2000. [17](#)
- [67] STRASS, A.: *Plasmaunterstützte Substratreinigung und Schichtherstellung für die Silizium-Nanoelektronik*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1998. [17](#), [31](#), [32](#), [33](#), [85](#), [87](#), [88](#), [91](#), [93](#), [94](#), [96](#), [99](#), [101](#), [102](#), [104](#), [106](#), [136](#), [137](#), [138](#), [141](#), [142](#), [145](#)

- [68] GRÜTZMACHER, D.A., T.O. Sedgwick, L. Scandella, A. Zaslavsky, A.R. Powell und S.S. IYER: *SiGe/Si quantum wells with abrupt interfaces grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition*. Vacuum, 46(8-10):947–50, 1995. [18](#), [19](#)
- [69] GRÜTZMACHER, D. A: *A Material Science Endeavour of Low Dimensional Si-Ge-C Structures: Technology, Physics and Devices*. Habilitation, Laboratory of Micro- and Nanotechnology (Paul-Scherrer-Institute), 2002. [18](#), [19](#), [22](#)
- [70] KOMEDA, T. und Y. KUMAGAI: *Si(001) surface variation with annealing in ambient H₂*. Physical Review B (Condensed Matter), 58(3):1385–91, 1998. [18](#)
- [71] ANGERMANN, H., W. Henrion, M. Rebien und A. ROSELER: *Effect of preparation-induced surface morphology on the stability of H-terminated Si(111) and Si(100) surfaces*. Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena), 92:179–82, 2003. [19](#)
- [72] JITSCHIN, W.: *Vakuum-Lexikon - Begriffe, Formeln, Daten und mehr*, 1999. [19](#), [52](#), [55](#), [59](#), [77](#), [101](#), [104](#)
- [73] LANDER, J. J. und J. MORRISON: *Low Voltage Electron Diffraction Study of the Oxidation and Reduction of Silicon*. J. Appl. Phys., 33(6):2089–2091, 1962. [20](#), [168](#)
- [74] SMITH, F. W. und G. GHIDINI: *Reaction of Oxygen with Si(111) and Si(100): Critical Conditions for the Growth of SiO₂*. J. Electrochem. Soc., 129(6):1300–1306, 1982. [20](#), [21](#), [23](#), [37](#), [66](#), [132](#)
- [75] GHIDINI, G. und F. W. SMITH: *Interaction of H₂O with Si(111) and Si(100): Critical Conditions for the Growth of SiO₂*. J. Electrochem. Soc., 131(12):2924–2928, 1984. [20](#), [21](#), [23](#), [66](#)
- [76] RACANELLI, M., D. W. Greve, M. K. Hatalis und L. J. VAN YZENDOORN: *Alternate Surface Cleaning Approaches for Ultra High Vacuum CVD*. J. Electrochem. Soc., 138(12):3783–3789, 1991. [20](#), [22](#), [42](#), [130](#)
- [77] IBACH, H., H. Wagner und D. BRUCHMANN: *Dissociative chemisorption of H₂O on Si (100) and Si (111)-a vibrational study*. Solid State Commun., 42(6):457–9, 1982. [20](#), [156](#)
- [78] ANDERSOHN, L. und U. KOHLER: *In situ observation of water adsorption on Si(100) with scanning tunneling microscopy*. Surf. Sci., 284(1-2):77–90, 1993. [20](#)
- [79] GREVE, D. W.: *Gas-source MBE of c-Si and related materials*. In: HULL, R. [431], Seiten 69–76. [22](#), [54](#), [69](#)
- [80] GRASBY, T.J., T.E. Whall und E.H.C. PARKER: *SiGe(C) epitaxial technologies-issues and prospectives*. Thin Solid Films, 412(1-2):44–9, 2002. [22](#), [53](#)
- [81] MEYERSON, B.S., E. Ganin, D.A. Smith und T.N. NGUYEN: *Low temperature silicon epitaxy by hot wall ultrahigh vacuum low pressure chemical vapor deposition techniques: surface optimization*. J. Electrochem. Soc., 133(6):1232–5, 1986. [22](#), [65](#), [66](#)
- [82] MEYERSON, B.S.: *Low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett., 48(12):797–9, 1986. [22](#), [65](#)
- [83] SHKLYAEV, A.A. und T. SUZUKI: *Kinetics of initial oxidation of the Si(111)-7×7 surface near the critical conditions*. Surf. Sci., 357-358:729–32, 1996. [22](#)
- [84] OLDHAM, W.G. und R. HOLMSTROM: *The Growth and Etching fo Si through Windows in SiO₂*. J. Electrochem. Soc., 114(4):381–387, 1967. [22](#)
- [85] CHEN, C.-C., D.L. Smith, G. Anderson und S.B. HAGSTROM: *Low temperature epitaxy on H-passivated Si(100) by sputter deposition*. In: NEMANICH, R.J. et al. [432], Seiten 443–8. [22](#), [58](#)
- [86] MEYERSON, B. S., F. J. Himpsel und K. J. URAM: *Bistable conditions for low-temperature silicon epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 57(10):1034–1036, 1990. [22](#)

- [87] JUNG, T.-G., C.-Y. Chang, T.-C. Chang, H.-C. Lin, T. Wang, W.-C. Tsai, G.-W. Huang und P. J. WANG: *Low-Temperature Epitaxial Growth of Silicon and Silicon-Germanium Alloy by Ultrahigh-Vacuum Chemical Vapor Deposition*. Jpn. J. Appl. Phys., 33(Part1, No. 1A):240–246, 1994. [22](#)
- [88] AGNELLO, P. D. 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. [22](#)
- [89] AGNELLO, P.D. und T.O. SEDGWICK: *Inhibition of silicon oxidation during low temperature epitaxial growth*. J. Electrochem. Soc., 139(4):1140–6, 1992. [22](#)
- [90] SEDGWICK, T.O. und D.A. GRÜTZMACHER: *Low temperature atmospheric pressure chemical vapor deposition for epitaxial growth of SiGe bipolar transistors*. J. Electrochem. Soc., 142(7):2458–63, 1995. [22](#)
- [91] GRÜTZMACHER, D. A., T. O. Sedgwick, A. Powell, M. Tejwani, S. S. Iyer, J. Cotte und F. CARDONE: *Ge segregation in SiGe/Si heterostructures and its dependence on deposition technique and growth atmosphere*. Appl. Phys. Lett., 63(18):2531–2533, 1993. [22](#)
- [92] SEDGWICK, T.O. und P.D. AGNELLO: *Atmospheric pressure chemical vapor deposition of Si and SiGe at low temperatures*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):1913–19, 1992. [22](#), [54](#)
- [93] LIU, S. T., L. Chan und J. O. BORLAND: *Reaction kinetics of SiO₂/Si(100) interface in H₂ ambient in reduced pressure epitaxial reactor*. In: CULLEN, G.W. und JR. BLOCHER, J.M. [433], Seiten 428–434. [22](#), [43](#), [45](#)
- [94] HATTORI, T.: *Ultraclean surface processing of silicon wafers - Secrets of VLSI manufacturing*. Springer Verlag, 1998. [24](#), [25](#), [26](#), [27](#), [30](#), [45](#)
- [95] HULL, R. und J. C. BEAN: *Principles and Concepts of Strained-Layer Epitaxy*. In: PEARSALL, T. P. (Herausgeber): *Strained-Layer Superlattices: Materials Science and Technology*, Band 33 der Reihe SEMI-CONDUCTORS AND SEMIMETALS, Seiten 1–72. Academic Press, San Diego, 1991. [24](#)
- [96] KERN, W.: *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*. RCA Review, 31(2):187–206, 1970. [25](#)
- [97] TOLKSDORF, C.: *Cleaning Silicon Wafers*. Seminarvortrag, Universität der Bundeswehr München, 29.08.01 2001. [25](#)
- [98] MUSCAT, A. J.: *Silicon Surface Preparation*, 2001. [25](#), [26](#)
- [99] CELLER, G. K., D. L. Barr und J. M. ROSAMILIA: *Etching of Silicon by the RCA Standard Clean 1*. Electrochem. Solid-State Lett., 3(1):47–49, 2000. [26](#)
- [100] ACOCK, D. R., J. A. Smythe, J. J. Rosato, E. G. Baiya und J. A. FAHRENKRUG: *Optimized Surface Preparation Technologies for Improved Gate Oxide Integrity in Thin Nitrided-Oxides*. Future Fab Intl., 11, 2001. [26](#)
- [101] *Veeco NanoTheatre - Semiconductors* (<http://www.veeco.com/library/nanotheater.php>). Veeco Instruments Inc., 2005. [26](#)
- [102] PALERMO, V. und D. JONES: *Morphological changes of the Si [100] surface after treatment with concentrated and diluted HF*. Mater. Sci. Semicond. Process., 4(5):437–41, 2001. [27](#), [28](#)
- [103] WILLIAMS, K. R. und R. S. MULLER: *Etch rates for micromachining processing*. J. Microelectromech. Syst., 5(4):256–269, 1996. [27](#), [28](#), [187](#)
- [104] WATANABE, M., M. Hamano und M. HARAZONO: *The role of atmospheric oxygen and water in the generation of water marks on the silicon surface in cleaning processes*. Mater. Sci. Eng. B, Seiten 401–5, 1989. [28](#)

- [105] MORITA, M. und T. OHMI: *In situ control of native oxide growth for semiconductor processes*. In: NEMANICH, R.J. et al. [432], Seiten 19–29. 28, 42, 156
- [106] BENDER, H., S. Verhaverbeke und M. M. HEYNS: *Hydrogen passivation of HF-last cleaned (100) silicon surfaces investigated by multiple internal reflection infrared spectroscopy*. J. Electrochem. Soc., 141(11):3128–36, 1994. 28
- [107] WILLIAMS, K. R., K. Gupta und M. WASILIK: *Etch rates for micromachining processing-Part II*. J. Microelectromech. Syst., 12(6):761–778, 2003. 28, 187
- [108] KIKUYAMA, H., N. Miki, K. Saka, J. Takano, I. Kawanabe, M. Miyashita und T. OHMI: *Principles of wet chemical processing in ULSI microfabrication*. IEEE Trans. Semiconduct. Manufact., 4(1):26–35, 1991. 28
- [109] BOWMAN, R., J. Griffin, D. Potter und R. SKINNER: *Advanced VLSI Fabrication*. Integrated Circuit Engineering Corporation, 1995. 28, 30
- [110] SCHMIDT, M.: *Anorganische Chemie - Band 1*, Band 86 der Reihe *B.I. Hochschultaschenbücher*. B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1988. 28
- [111] PALERMO, V., E. Susi und D. JONES: *Morphological and electrical characterization of etched Si wafers*. J. Electrochem. Soc., 151(9):G554–8, 2004. 28
- [112] JEON, J. S., C. Wong, S. Ohsiek, H. S. Kim und B. OGLE: *Evaluation of organic contamination on Si wafers in Fab environments*. Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena), 92:125–8, 2003. 29
- [113] FEHLAUER, G.: *Gitterangepasstes ternäres Silizid für die Silizium-Technologie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1997. 29, 85, 91, 102, 103, 120
- [114] SEAH, M.P. und S.J. SPENCER: *Ultrathin SiO₂ on Si. I. Quantifying and removing carbonaceous contamination*. J. Vac. Sci. Technol. A, 21(2):345–52, 2003. 29
- [115] SEDLMAIER, S.: *Vertikaler Tunnel-Feldeffekttransistor auf Silizium*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2003. 29, 220
- [116] KASI, S.R. und M. LIEHR: *Preoxidation Si cleaning and its impact on metal oxide semiconductor characteristics*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):795–801, 1992. 29
- [117] MA, YI, T. Yasuda, S. Habermehl und G. LUCOVSKY: *Si/SiO₂ interfaces formed by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ on plasma-processed Si substrates*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):781–787, 1992. 30, 172
- [118] TABE, M.: *UV ozone cleaning of silicon substrates in silicon molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 45(10):1073–5, 1984. 30
- [119] LYNN, R. A., J. M. Grant, T. Nguyen, K. Valiev, L. Velikov und B. MESHMAN: *Vacuum ultraviolet substrate cleaning and etching*. Solid State Technology, 5:77–80, 1995. 30
- [120] LIPPERT, G.: *Verunreinigung in der Siliziummolekularstrahlepitaxie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1995. 30, 42, 160, 172
- [121] HEYNS, M. M., T. Bearda, I. Cornelissen, S. De-Gendt, R. Degraeve, G. Groeseneken, C. Kenens, D. M. Knotter, L. M. Loewenstein, P. W. Mertens, S. Mertens, M. Meuris, T. Nigam, M. Schaeckers, I. Teerlinck, W. Vandervorst, R. Vos und K. WOLKE: *Cost effective cleaning and high quality thin gate oxides*. IBM J. Res. Dev., 43(3):339–50, 1999. 30
- [122] THOMAS, R. E., M. J. Mantini, R. A. Rudder, D. P. Malta, S. V. Hattangady und R. J. MARKUNAS: *Carbon and oxygen removal from silicon (100) surfaces by remote plasma cleaning techniques*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):817–822, 1992. 31, 36, 151, 153, 157, 166

- [123] LAMBERT, A. D., B. M. McGregor, R. J. H. Morris, C. P. Parry, D. P. Chu, G. A. Cooke, P. J. Phillips, T. E. Whall und E. H. C. PARKER: *Contamination issues during atomic hydrogen surfactant mediated Si MBE*. *Semicond. Sci. Technol.*, 2:L1–L4, 1999. [31](#)
- [124] ANTHONY, B., T. Hsu, L. Breaux, R. Qian, S. Banerjee und A. TASCH: *Very low defect remote hydrogen plasma clean of Si(100) for homoepitaxy*. *J. Electron. Mater.*, 19(10):1027–1032, 1990. [31](#), [149](#), [172](#)
- [125] SCHNEIDER, T. P., D. A. Aldrich, J. Cho und R. J. NEMANICH: *Low temperature hydrogen plasma cleaning processes of Si(100), Ge(100), and Si_xGe_{1-x}(100)*. In: BEAN, J. C. et al. [434], Seiten 21–6. [31](#)
- [126] FOUNTAIN, G. G., S. V. Hattangady, R. A. Rudder, J. B. Posthill und R. J. MARKUNAS: *300 °C processing of Si using remote plasma techniques for in situ cleaning, epitaxy, and oxide/nitride/oxide depositions*. In: HODUL, D., J. C. Gelpey, M. L. Green und T. E. SEIDEL (Herausgeber): *Rapid Thermal Annealing/Chemical Vapor Deposition and Integrated Processing Symposium*, Band 146, Seiten 139–145, San Diego, CA, USA, 1989. *Mat. Res. Soc.* [31](#)
- [127] MONTGOMERY, J. S., T. P. Schneider, R. J. Carter, J. P. Barnak, Y. L. Chen, J. R. Hauser und R. J. NEMANICH: *Morphology of Si(100) surfaces exposed to a remote H plasma*. *Appl. Phys. Lett.*, 67(15):2194–6, 1995. [31](#)
- [128] CARTER, R. J., T. P. Schneider, J. S. Montgomery und R. J. NEMANICH: *In situ remote H-plasma cleaning of patterned Si-SiO₂ surfaces*. *J. Electrochem. Soc.*, 141(11):3136–40, 1994. [31](#)
- [129] FUKUDA, K., J. Murota, S. Ono, T. Matsuura, H. Uetake und T. OHMI: *Electron-cyclotron-resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition of epitaxial Si without substrate heating by ultraclean processing*. *Appl. Phys. Lett.*, 59(22):2853–5, 1991. [31](#)
- [130] HIRAYAMA, H. und T. TATSUMI: *Hydrogen passivation effect in Si molecular beam epitaxy*. *Appl. Phys. Lett.*, 54(16):1561–3, 1989. [31](#)
- [131] YUH, H. K., J. W. Park, K. H. Hwang, E. Yoon und K. W. WHANG: *Hydrogen plasma cleaning of oxide-patterned Si wafers for low temperature Si epitaxy*. In: RUZYLLLO, J., R. E. Novak, C. M. Appel, T. Hattori und M. HEYNS (Herausgeber): *Proceedings of the Fifth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Seiten 307–14, 1998. [31](#)
- [132] TSAI, W., M. Delfino, M. E. Day, T. Sheng, B. C. Chung und S. SALIMIAN: *Correlation of plasma and surface chemistry during electron cyclotron resonance hydrogen etching of native silicon oxide*. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(5):2525–2529, 1993. [31](#)
- [133] RAMM, J., E. Beck und A. ZUEGER: *Low temperature in-situ processing for Si-MBE*. In: BEAN, J. C. et al. [434], Seiten 15–20. [31](#), [96](#)
- [134] RAMM, J., E. Beck, A. Zueger, A. Dommann und R. E. PIXLEY: *Low-temperature in situ cleaning of silicon wafers with an ultra high vacuum compatible plasma source*. *Thin Solid Films*, 222:126–131, 1992. [31](#), [99](#), [149](#)
- [135] RAMM, J., E. Beck, A. Zueger, A. Dommann und R.E. PIXLEY: *Hydrogen cleaning of silicon wafers. Investigation of the wafer surface after plasma treatment*. *Thin Solid Films*, 228(1-2):23–6, 1993. [31](#), [149](#)
- [136] KORNER, N., E. Beck, A. Dommann, N. Onda und J. RAMM: *Hydrogen plasma cleaning of metallic substrates and silicon wafers*. *Surf. Coat. Technol.*, 76-77:731–737, 1995. [31](#), [93](#), [94](#), [95](#)
- [137] RAMM, J., E. Beck, F.-P. Steiner, R.E. Pixley und I. EISELE: *Single step low temperature in-situ substrate cleaning for silicon processing*. In: NEMANICH, R.J. et al. [432], Seiten 249–254. [31](#)
- [138] HAMMERL, E., W. Hansch, W. Kiunke, I. Eisele, J. Ramm und E. BECK: *Silicon MBE on Hydrogen Plasma Cleaned Substrates*. *Extended Abstracts of the 1993 International Conference on SSDM*, Seiten 204–206, 1993. [31](#)

- [139] HAMMERL, E., W. HANSCH, W. KIUNKE, I. EISELE, J. RAMM und E. BECK: *Silicon MBE on Hydrogen Plasma Cleaned Substrates*, 1998. [31](#), [32](#), [33](#)
- [140] RAMM, J., E. BECK, A. DOMMANN, I. EISELE, D. KRUGER und G. LIPPERT: *Dry cleaning of silicon wafers in a low energy hydrogen plasma*. Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena), 32-33:111–16, 1993. [31](#), [149](#)
- [141] RAMM, J., E. BECK, I. EISELE, W. HANSCH, B.-U. KLEPSEK und H. SENN: *Dry hydrogen plasma cleaning for local epitaxial growth*. In: HIGASHI, G.S., E.A. Irene und T. OHMI (Herausgeber): *Surface Chemical Cleaning and Passivation for Semiconductor Processing Symposium*, Band 315, Seiten 91–96, San Francisco, CA, USA, 1993. Mat. Res. Soc. [31](#), [95](#)
- [142] HANSCH, W., 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(Part 1, No. 4B):2263–2267, 1994. [31](#), [91](#), [94](#), [95](#)
- [143] HANSCH, W., I. EISELE, H. KIBBEL, U. KOENIG und J. RAMM: *Device quality of in situ plasma cleaning for silicon molecular beam epitaxy*. J. Cryst. Growth, 157(1-4):100–4, 1995. [31](#), [85](#)
- [144] HANSCH, W., I. EISELE, H. KIBBEL und U. KONIG: *Device quality of hydrogen plasma cleaning for silicon molecular beam epitaxy*. In: LIEHR, M., M. Heyns, M. Hirose und H. PARKS (Herausgeber): *Ultraclean Semiconductor Processing Technology and Surface Chemical Cleaning and Passivation Symposium*, Band 386, Seiten 345–50, San Francisco, CA, USA, 1995. Mat. Res. Soc. [31](#), [85](#)
- [145] KAFADER, U., H. SIRRINGHAUS und H. VON KANEL: *In situ DC-plasma cleaning of silicon surfaces*. Appl. Surf. Sci., 90(3):297–302, 1995. [31](#)
- [146] RAMM, J.: *Low Energy Plasma Processing for Hetero CMOS in a 300mm Single Wafer Cluster Tool*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 5:24–26, 07/2001 2001. [31](#), [55](#), [94](#), [149](#)
- [147] BARTHOLET, P., W. BISCHOF, A. ERHART, S. ERNST, Y. GOEGGEL, S. WILTSCHKE und J. RAMM: *LEPP 300 - The extension of the CLUSTERLINE 300 concept for PECVD processing*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 6:27–29, Januar 2002. [31](#), [55](#)
- [148] BARTHOLET, P., W. BISCHOF, A. ERHART, S. ERNST, Y. GOEGGEL, S. WILTSCHKE und J. RAMM: *Extending silicon speed*. OptoMEM, Seiten 11–15, Spring 2002. [31](#), [93](#), [94](#)
- [149] BIERINGER, P.: *Entwicklung einer in situ-Plasmareinigung für die Molekularstrahlepitaxie*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 1994. [31](#), [91](#), [93](#)
- [150] FISCHER, A.: *Entwicklung und Charakterisierung von Prozessen zum Überwachsen dreidimensionaler Halbleiterstrukturen im UHV*. Diplomarbeit, Universität der Bundeswehr München, 1997. [31](#), [91](#), [93](#), [94](#)
- [151] HANSCH, W., J. BARTHEL, P. BIERINGER, H. GOSSNER, W. KIUNKE, J. LECHNER, F. KAESER, R. MASCHKE, J. MESSAROSCH, A. NEUBECKER, T. RUPP, F. WITTMANN und I. EISELE: *H₂-Plasma-Reinigung in einem Modularen UHV-Mehrkammersystem für Si-MBE*. Abschlussbericht, Institut für Physik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Universität der Bundeswehr München, Februar 1995. [31](#), [91](#)
- [152] STRASS, A.: *Plasmaunterstützte Substratreinigung und Schichtherstellung für die Silizium-Nanoelektronik*, 27.11.1998 1998. [31](#), [87](#)
- [153] WANG, C.: *Etching of single crystalline silicon by hydrogen plasma and silicon deposition from Si₂H₆ and SiH₄ for low temperature silicon epitaxy*. Dissertation, Technische Universität München, 1993. [32](#), [136](#), [142](#)
- [154] GREEN, M. L., E. P. GUSEV, R. DEGRAEVE und E. L. GARFUNKEL: *Ultrathin (≈ 4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits*. J. Appl. Phys., 90(5):2057–121, 2001. [32](#), [33](#)

- [155] WALKUP, R.E. und S.I. RAIDER: *In situ measurements of SiO(g) production during dry oxidation of crystalline silicon*. Appl. Phys. Lett., 53(10):888–90, 1988. [32](#), [33](#), [34](#)
- [156] ENGEL, T.: *The interaction of molecular and atomic oxygen with Si(100) and Si(111)*. Surf. Sci. Rep., 18(4):91–144, 1993. [33](#), [36](#), [38](#), [40](#), [131](#), [157](#)
- [157] RAIDER, S.I., S.R. Herd und R.E. WALKUP: *SiO₂ film decomposition reaction initiated by carbon impurities located at a Si-SiO₂ interface*. Appl. Phys. Lett., 59(19):2424–6, 1991. [33](#), [36](#), [131](#)
- [158] LUDSTECK, A., J. Schulze, I. Eisele, W. Dietl und Z. NENYEI: *Growth model for thin oxides and oxide optimization*. J. Appl. Phys., 95(5):2827–31, 2004. [33](#), [35](#), [36](#), [37](#), [131](#)
- [159] HOFMANN, K., G. W. Rubloff und D. R. YOUNG: *Role of oxygen in defect-related breakdown in thin SiO₂ films on Si (100)*. J. Appl. Phys., 61(9):4584–8, 1987. [34](#)
- [160] RUBLOFF, G.W.: *Defect microchemistry in SiO₂/Si structures*. J. Vac. Sci. Technol. A, 8(3):1857–63, 1990. [34](#), [36](#)
- [161] HOFMANN, K., D. R. Young und G. W. RUBLOFF: *Hole trapping in SiO₂ films annealed in low-pressure oxygen atmosphere*. J. Appl. Phys., 62(3):925–30, 1987. [34](#)
- [162] HOFMANN, K., G. W. Rubloff, M. Liehr und D. R. YOUNG: *High temperature reaction and defect chemistry at the Si/SiO₂ interface*. Appl. Surf. Sci., 30(1-4):25–31, 1987. [34](#)
- [163] RUBLOFF, G. W., K. Hofmann, M. Liehr und D. R. YOUNG: *Defect microchemistry at the SiO₂/Si interface*. Phys. Rev. Lett., 58(22):2379–82, 1987. [34](#)
- [164] DEAL, B. E. und A. S. GROVE: *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*. Journal of Applied Physics, 36(12):3770–3778, 1965. [34](#)
- [165] EISELE, I., A. Ludsteck, J. Schulze und Z. NENYEI: *Growth modes and characterization of thin RTP silicon oxides*. In: GELPEY, J., B. Lojek, Z. Nenyeyi und R. SINGH (Herausgeber): *10th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors - RTP 2002*, Seiten 11–14, Vancouver, BC, Canada, 2002. IEEE. [35](#), [36](#), [37](#), [131](#)
- [166] LUDSTECK, A., J. Schulze, I. Eisele und Z. NENYEI: *Rapid Thermal Growth of Silicon Nitride Films*, 2003. [35](#), [36](#), [37](#)
- [167] MOHADJERI, B., M. R. Baklanov, E. Kondoh und K. MAEX: *Oxidation and roughening of silicon during annealing in a rapid thermal processing chamber*. J. Appl. Phys., 83(7):3614–3619, 1998. [35](#)
- [168] LUDSTECK, A.: *Optimierung von Gate-Dielektrika für die MOS-Technologie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2005. [37](#), [131](#), [134](#)
- [169] SAYAN, S., E. Garfunkel, T. Nishimura, W. H. Schulte, T. Gustafsson und G. D. WILK: *Thermal decomposition behavior of the HfO₂/SiO₂/Si system*. J. Appl. Phys., 94(2):928–934, 2003. [35](#)
- [170] COPEL, M.: *Selective desorption of interfacial SiO₂*. Appl. Phys. Lett., 82(10):1580–1582, 2003. [35](#)
- [171] MIKATA, Y., T. Inoue, S. Takasu, T. Usami, T. Ohta und H. HIRANO: *Thermal cleaning of Si surface in ultra high vacuum*. In: BEAN, J. C. et al. [[435](#)], Seiten 45–56. [35](#)
- [172] ISHIZAKA, A. und Y. SHIRAKI: *Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE*. J. Electrochem. Soc., 133(4):666–71, 1986. [35](#), [36](#), [39](#), [118](#)
- [173] SHIRAKI, Y.: *Epitaxial Growth Techniques: Molecular Beam Epitaxy*. In: CRIPPA, D. et al. [[430](#)], Seiten 151–183. [35](#), [36](#), [39](#), [153](#)
- [174] LUDSTECK, A., J. Schulze, I. Eisele und Z. NENYEI: *Rapid thermal growth of silicon nitride films*. In: *11th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors. RTP*, Seiten 45–8, 2003. [36](#)

- [175] LIEHR, M., J.E. Lewis und G.W. RUBLOFF: *Kinetics of high temperature thermal decomposition of SiO₂ on Si(100)*. J. Vac. Sci. Technol. A, 5(4):1559–62, 1987. [36](#), [40](#), [131](#)
- [176] NAKAHATA, T., K. Yamamoto, J. Tanimura, T. Inagaki, T. Furukawa, S. Maruno, Y. Tokuda, A. Miyamoto, S. Satoh und H. KIYAMA: *Low thermal budget surface cleaning after dry etching for selective silicon epitaxial growth*. J. Cryst. Growth, 226:443–450, 2001. [36](#)
- [177] STIMPEL, T.: *Thermal Flattening of Si Surfaces*. Internal Report, Universität der Bundeswehr München, 2003. [36](#), [112](#), [114](#), [118](#), [134](#), [135](#)
- [178] PRUTTON, M.: *Introduction to Surface Physics*. Oxford Science Publications, Oxford, 1994. [36](#)
- [179] HOFMANN, K., G. W. Rubloff und R. A. MCCORKLE: *Defect formation in thermal SiO₂ by high-temperature annealing*. Appl. Phys. Lett., 49(22):1525–7, 1986. [36](#)
- [180] FUJITA, KEN, Heiji Watanabe und MASAKAZU ICHIKAWA: *Scanning tunneling microscopy study on void formation by thermal decomposition of thin oxide layers on stepped Si surfaces*. J. Appl. Phys., 83(8):4091–4095, 1998. [36](#)
- [181] KASPER, E., M. Bauer und M. OEHME: *Quantitative secondary ion mass spectrometry analysis of SiO₂ desorption during in situ heat cleaning*. Thin Solid Films, 321(1-2):148–52, 1998. [36](#), [120](#)
- [182] SUN, Y.-K., D.J. Bonser und T. ENGEL: *Thermal decomposition of ultrathin oxide layers on Si(100)*. J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4):2314–21, 1992. [38](#)
- [183] JOYCE, B. A. und R. R. BRADLEY: *A Study of Nucleation in Chemically Grown Epitaxial Silicon Films using Molecular Beam Techniques, III. Nucleation Rate Measurements and the Effect of Oxygen on Initial Growth Behaviour*. Phil. Mag., 15:1167–1187, 1967. [41](#)
- [184] JOYCE, B. A. und R. R. BRADLEY: *A Study of Nucleation in Chemically Grown Epitaxial Silicon Films using Molecular Beam Techniques, IV. Additional Confirmation of the Induction Period and Nucleation Mechanisms*. Phil. Mag., 16:1163–1167, 1967. [41](#)
- [185] HIRAYAMA, H., T. Tatsumi, A. Ogura und N. AIZAKI: *Gas source silicon molecular beam epitaxy using silane*. Appl. Phys. Lett., 51(26):2213–2215, 1987. [41](#), [42](#)
- [186] WRIGHT, STEVE und HERBERT KROEMER: *Reduction of oxides on silicon by heating in a gallium molecular beam at 800°C*. Appl. Phys. Lett., 36(3):210–211, 1980. [41](#)
- [187] TABE, M., K. Arai und H. NAKAMURA: *Effect of growth temperature on Si MBE film*. Jpn. J. Appl. Phys., 20(4):703–8, 1981. [41](#)
- [188] TABE, M.: *Etching of SiO₂ Films by Si in Ultra-High Vacuum*. Jpn. J. Appl. Phys., 21(3):534–538, 1982. [41](#), [75](#), [132](#), [160](#)
- [189] HARDEMAN, R. W., D. J. Robbins, D. B. Gasson und A. DAW: *Oxide removal from silicon wafers studied by transient mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy*. In: BEAN, J. C. et al. [435], Seiten 16–26. [41](#)
- [190] KUGIMIYA, K., Y. Hirofuji und N. MATSUO: *Self cleaning of the Si surface in molecular beam epitaxy*. In: BEAN, J. C. et al. [435], Seiten 35–44. [41](#), [160](#)
- [191] LUNDSGAARD HANSEN, J., S.Y. Shiryaev und E.V. THOMSEN: *Improvement of the morphological quality of the Si surface using an optimised in-situ oxide removal procedure prior to MBE growth*. J. Cryst. Growth, 157(1-4):317–22, 1995. [41](#), [118](#)
- [192] WILK, G. D., Yi Wei, Hal Edwards und R. M. WALLACE: *In situ Si flux cleaning technique for producing atomically flat Si(100) surfaces at low temperature*. Appl. Phys. Lett., 70(17):2288–2290, 1997. [41](#)

- [193] SANGANERIA, M. K., K. E. Violette, M. C. Öztürk, G. Harris, C. A. Lee und D. M. MAHER: *Cleaning during initial stages of epitaxial growth in an ultra-high vacuum rapid thermal chemical vapor deposition reactor*. In: MOUNTZIARIS, T. J., G. R. Paz-Pujalt, F. T. J. Smith und P. R. WESTMORELAND (Herausgeber): *Gas Phase and Surface Chemistry in Electronic Materials Processing Symposium*, Band 334, Seiten 463–468. Mat. Res. Soc., 1994. [41](#), [42](#), [158](#), [166](#), [167](#)
- [194] SUZUKI, S. und T. ITOH: *Effect of Si-Ge buffer layer for low-temperature Si epitaxial growth on Si substrate by RF plasma chemical vapor deposition*. J. Appl. Phys., 54(3):1466–70, 1983. [42](#)
- [195] SUZUKI, S. und T. ITOH: *Epitaxial growth of Si-Ge layers on Si substrates by plasma dissociation of SiH₄ and GeH₄ mixture*. J. Appl. Phys., 54(11):6385–9, 1983. [42](#)
- [196] MORAR, J.F., B.S. Meyerson, U.O. Karlsson, F.J. Himpsel, F.R. McFeely, D. Rieger, A. Taleb-Ibrahimi und J.A. YARMOFF: *Oxygen removal from Si via reaction with adsorbed Ge*. Appl. Phys. Lett., 50(8):463–5, 1987. [42](#)
- [197] ZHANG, XIANG-JIU, Hong-qiang Lu, Da-wai Gong, Xue-kun Lu, Xiang-jun Chen, Ji-huang Hu, Wei-ning Huang, Yong-liang Fan und XUN WANG: *Molecular beam epitaxy growth of Ge on Si(111) substrates covered by a SiO₂ mask*. J. Cryst. Growth, 150(1-4):964–968, 1995. [42](#)
- [198] LOU, JEN-CHUNG, W.G. Oldham, H. Kawayoshi und P. LING: *The surface morphology of selectively grown epitaxial silicon*. J. Appl. Phys., 70(2):685–92, 1991. [42](#)
- [199] LEE, I.-M., W.-C. Wang, M.T.K. Koh, J.P. Denton, C.G. Takoudis, E.P. Kram und G.W. NEUDECK: *Selective epitaxial growth of SiGe films in LPCVD reactor systems-characterization of SiGe films by ellipsometry*. In: ALLENDORF, M.D. und C. BERNARD (Herausgeber): *Fourteenth International Conference on Chemical Vapor Deposition (CVD XIV) and EUROCVI-11*, Seiten 1348–55, Paris, France, 1997. Electrochem. Soc. [42](#)
- [200] SANGANERIA, M. K., M. C. Öztürk, K. E. Violette, G. Harris, C. A. Lee und D. M. MAHER: *Low thermal budget insitu removal of oxygen and carbon on silicon for silicon epitaxy in an ultrahigh vacuum rapid thermal chemical vapor deposition reactor*. Appl. Phys. Lett., 66(10):1255–1257, 1995. [42](#)
- [201] YAMADA, K., M. Morita, C. M. Soh, H. Suzuki und T. OHMI: *Low-temperature silicon epitaxy using gas molecular-flow preshowering*. J. Electrochem. Soc., 140(2):371–7, 1993. [42](#)
- [202] YAMADA, K., T. Ohmi, M. Morita, H. Suzuki und C. M. SOH: *Cleaning effects of molecular pre-showing onto silicon surface on low-temperature Si epitaxy*. Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, Seiten 437–44, 1992. [42](#)
- [203] MIENO, F., H. Miyata, A. Tsukune, Y. Furumura und H. TSUCHIKAWA: *Novel dry cleaning using trisilane with a new single-wafer reactor*. In: *IEDM*, Seiten 413–416. IEEE, 1990. [42](#)
- [204] TAKAHASI, Y., H. Ishii und K. FUJINAGA: *Reduction reaction of native oxide at the initial stage of GeH₄ chemical vapor deposition on (100)Si*. Appl. Phys. Lett., 57(6):599–601, 1990. [42](#), [168](#)
- [205] MOSLEHI, M.M. und C.J. DAVIS: *Advanced epitaxial Si and Ge_xSi_{1-x} multiprocessing for semiconductor device technologies*. J. Mater. Res., 5(6):1159–62, 1990. [42](#), [168](#)
- [206] MOSLEHI, M.M.: *Low-temperature in-situ dry cleaning process for epitaxial layer multiprocessing*. In: *Proc. of the SPIE: Conference on Rapid Thermal and Related Processing Techniques*, Band 1393 der Reihe *Proc. of the SPIE*, Seiten 90–108, Santa Clara, CA, USA, 1991. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. [42](#), [168](#)
- [207] WANG, C.-L., S. Unnikrishnan, B.-Y. Kim, D.-L. Kwong und A.F. TASCH: *The viability of GeH₄-based in situ clean for low temperature silicon epitaxial growth*. J. Electrochem. Soc., 143(7):2387–91, 1996. [42](#), [168](#)
- [208] ALEXANDER, E. G. und W. R. RUNYAN: *A Study of Factors Affecting Silicon Growth on Amorphous SiO₂ Surfaces*. Trans. Metal. Soc. of AIME, 236:284, 1966. [43](#)

- [209] ODA, K. und Y. KIYOTA: *H₂ Cleaning of Silicon Wafers before Low-Temperature Epitaxial Growth by Ultrahigh Vacuum/Chemical Vapor Deposition*. J. Electrochem. Soc., 143(7):2361–2364, 1996. 43
- [210] KUMAGAI, Y., A.K. Namba, T. Komeda und Y. NISHIOKA: *Formation of periodic step and terrace structure on Si(100) surface during annealing in hydrogen diluted with inert gas*. J. Vac. Sci. Technol. A, 16(3):1775–8, 1998. 43
- [211] HABUKA, H., T. Otsuka und M. KATAYAMA: *Haze generation on silicon surface heated in hydrogen ambient at atmospheric pressure*. J. Electrochem. Soc., 144(9):3261–5, 1997. 43, 45
- [212] MAYUSUMI, M., M. Imai, S. Nakahara, K. Inoue und H. HABUKA: *Morphology of silicon oxide film on silicon wafer surface during its removal process in a hydrogen ambient*. Jpn. J. Appl. Phys., 40(11):6556–60, 2001. 43
- [213] MOHR, TH. O.: *Silicon and Silicon-dioxide Processing for High-frequency MESFET Preparation*. IBM J. Res. Dev., 14(2):142–147, 1970. 43
- [214] WANG, C.L., S. Unnikrishnan, B.Y. Kim, D.L. Kwong und A.F. TASCH: *Issues on the in-situ cleaning of the silicon surface and the process conditions for epitaxial silicon growth in an RTP CVD system*. In: BESMANN, T.M., M.D. Allendorf, McD. Robinson und R.K. ULRICH (Herausgeber): *Thirteenth International Conference on Chemical Vapor Deposition (CVD XIII)*, Seiten 306–11, Los Angeles, CA, USA, 1996. Electrochem. Soc. 43
- [215] WANG, C. L., S. Unnikrishnan, B. Y. Kim, D. L. Kwong und A. F. TASCH: *Evolution of silicon surface morphology during H₂ annealing in a rapid thermal chemical vapor deposition system*. Appl. Phys. Lett., 68(1):108–110, 1996. 43
- [216] ABBADIE, A., J. M. Hartmann, P. Holliger, M. N. Semeria, P. Besson und P. GENTILE: *Low thermal budget surface preparation of Si and SiGe*. Appl. Surf. Sci., 225(1-4):256–66, 2004. 43
- [217] HABUKA, H., H. Tsunoda, M. Mayusumi, N. Tate und M. KATAYAMA: *Roughness of silicon surface heated in hydrogen ambient*. J. Electrochem. Soc., 142(9):3092–8, 1995. 43
- [218] YAMAUCHI, S., Y. Urakami, N. Tuji und H. YAMAGUCHI: *Defect-less trench filling of epitaxial Si growth by H₂ annealing*. In: *Power Semiconductor Devices and ICs, 2002. Proceedings of the 14th International Symposium on*, Seiten 133–136, 2002. 43
- [219] HSIEH, T. Y., K. H. Jung, D. L. Kwong, T. H. Koschmieder und J. C. THOMPSON: *Characterization of preclean induced surface damage by rapid thermal processing*. In: GELPEY, J. C. et al. [436], Seiten 279–284. 45
- [220] GARVERICK, L. M., J. H. Comfort, T. R. Yew, R. Reif, F. A. Baiocchi und H. S. LUFTMAN: *Silicon surface cleaning by low dose argon-ion bombardment for low-temperature (750°C) epitaxial deposition. II. Epitaxial quality*. J. Appl. Phys., 62(8):3398–3404, 1987. 45
- [221] COMFORT, J. H., L. M. Garverick und R. REIF: *Silicon surface cleaning by low dose argon-ion bombardment for low-temperature (750°C) epitaxial silicon deposition. I. Process considerations*. J. Appl. Phys., 62(8):3388–3397, 1987. 45
- [222] KIM, J. C., J. Y. Ji, J. S. Kline, J. R. Tucker und T. C. SHEN: *Preparation of atomically clean and flat Si(100) surfaces by low-energy ion sputtering and low-temperature annealing*. Appl. Surf. Sci., 220(1-4):293–7, 2003. 45
- [223] LE-ROUX, V., G. Machicoane, S. Kerdiles, R. Laffitte, N. Bechu, L. Vallier, G. Borsoni, M. L. Korwin-Pawlowski, P. Roman, C. T. Wu und J. RUZYLLLO: *Etching of silicon native oxide using ultraslow multicharged Ar^{q+} ions*. J. Electrochem. Soc., 151(1):G76–79, 2004. 45

- [224] HAMMOND, M. L.: *Silicon Epitaxy by Chemical Vapor Deposition*. In: SCHUEGRAF, K. K. (Herausgeber): *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications*, Materials Science and Process Technology Series, Seiten 26–79. Noyes Publications, Park Ridge, 1988. [46](#)
- [225] VOIGTLÄNDER, B.: *Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth*. Surf. Sci. Rep., 43(5-8):127–254, 2001. [46](#), [47](#), [53](#)
- [226] KÜRTEH, H.: *Selektive Silizium-Niederdruck-Gasphasenepitaxie*. Dissertation, RTWH Aachen, 1991. [46](#), [52](#), [203](#), [217](#)
- [227] ANDERSON, L., T. Berke, U. Kohler und B. VOIGTLÄNDER: *Nucleation behavior in molecular beam and chemical vapor deposition of silicon on Si(111)-(7x7)*. J. Vac. Sci. Technol. A, 14(2):312–18, 1996. [46](#)
- [228] EISELE, I., J. Schulze und E. KASPER: *Films by Molecular Beam Epitaxy*. In: SIFFERT, P. und E. KRÜMMEL [3], Seiten 95–119. [46](#), [54](#), [57](#), [71](#)
- [229] ALLEN, L. R. und E. KASPER: *Models of Silicon Growth and Dopant Incorporation*. In: KASPER, E. und J. C. BEAN (Herausgeber): *Silicon-Molecular Beam Epitaxy*, Band 1, Seiten 65–102. CRC Press, 1998. [46](#)
- [230] AUTORENKOLLEKTIV: *Lehrbuch der Chemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 4. Auflage, 1986. [46](#)
- [231] BEAN, J.C.: *c-Si MBE: sources, doping, growth rate, uniformity*. In: HULL, R. [431], Seiten 55–68. [46](#), [54](#), [57](#)
- [232] HERMAN, M.A. und H. SITTEH: *Molecular Beam Epitaxy*, Band 7 der Reihe *Springer Series in Material Science*. Springer-Verlag, Berlin, 1989. [48](#), [67](#)
- [233] GERTHSEN, C., H. O. Kneser und H. VOGEL: *Physik - ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen*. Springer-Verlag, Berlin, 16. Auflage, 1989. [48](#), [55](#), [61](#), [80](#), [99](#), [102](#), [247](#)
- [234] HOLLEMAN, J.: *SELECTIVE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*. In: PAULEAU, Y. (Herausgeber): *Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies*, Band 55 der Reihe *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, Seiten 171–198. Kluwer, Berlin, 2002. [48](#), [49](#), [50](#), [71](#), [74](#), [75](#)
- [235] WALTON, D.: *Nucleation of Vapor Deposits*. J. Chem. Phys., 37:2182–2188, 1962. [49](#), [50](#), [74](#)
- [236] BLOEM, J. und L. J. GILING: *Mechanisms of the Chemical Vapour Deposition of Silicon*. In: KALDIS, E. (Herausgeber): *Current Topics in Materials*, Band 1 der Reihe *Current Topics in Materials*, Seiten 147–342. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1984. [49](#), [61](#), [62](#), [63](#), [64](#), [75](#)
- [237] CLAASSEN, W.A.P.: *Kinetic studies on the nucleation and growth of silicon vial chemical vapour deposition*. Dissertation, Katholieke Universiteit te Nijmegen, 1981. [49](#), [50](#), [74](#), [75](#), [166](#), [203](#), [210](#)
- [238] VENABLES, J. A.: *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*. Phil. Mag., 27:697–738, 1973. [50](#), [74](#)
- [239] SCHEEL, H.J.: *Historical aspects of crystal growth technology*. J. Cryst. Growth, 211(1-4):1–12, 2000. [50](#), [51](#), [63](#)
- [240] SAVAGE, D. E., F. Liu, V. Zielasek und M. G. LAGALLY: *Fundamental Mechanisms of Film Growth*. In: HULL, R. und J. C. BEAN [437], Seiten 49–100. [50](#)
- [241] TSANG, W.T.: *From chemical vapor epitaxy to chemical beam epitaxy*. J. Cryst. Growth, 95:121–131, 1989. [52](#)
- [242] GRONET, C.M., J.C. Sturm, K.E. Williams und J.F. GIBBONS: *Limited reaction processing of silicon: oxidation and epitaxy*. In: SEDGWICK, T.O., T.E. Seidel und B.-Y. TSAUR (Herausgeber): *Rapid Thermal Processing*, Band 52, Seiten 305–12, Boston, MA, USA, 1986. Mat. Res. Soc. [52](#)

- [243] GRONET, C.M., J.C. Sturm, K.E. Williams und J.F. GIBBONS: *Thin, highly doped layers of epitaxial silicon deposited by limited reaction processing*. Appl. Phys. Lett., 48(15):1012–14, 1986. [52](#)
- [244] HOYT, J.L., C.A. King, D.B. Noble, C.M. Gronet, J.F. Gibbons, M.P. Scott, S.S. Laderman, S.J. Rosner, K. Nauka, J. Turner und T.I. KAMINS: *Limited reaction processing: growth of $Si_{1-x}Ge_x/Si$ for heterojunction bipolar transistor applications*. Thin Solid Films, 184:93–106, 1990. [52](#)
- [245] WERNER, K., A. Storm, S. Butzke, J.W. Maes, M. van Rooy, P. Alkemade, E. Algra, M. Somers, B. de Lange, E. van der Drift, T. Zijlstra und S. RADELAAR: *Gas source MBE growth of Si/SiGe device materials*. J. Cryst. Growth, 164(1-4):223–234, 1996. [53](#), [72](#)
- [246] REGOLINI, J. L., D. Bensahel und J. MERCIER: *Epitaxial silicon chemical vapor deposition below atmospheric pressure*. Mater. Sci. Eng. B, B4(1-4):407–15, 1989. [53](#), [217](#)
- [247] HARTMANN, J.M., V. Loup, G. Rolland, P. Holliger, F. Laugier, C. Vannuffel und M.N. SEMRIA: *SiGe growth kinetics and doping in reduced pressure-chemical vapor deposition*. J. Cryst. Growth, 236(1-3):10–20, 2002. [53](#), [54](#), [70](#), [181](#)
- [248] GREVE, D. W.: *UHV/CVD and related growth techniques for Si and other materials*. In: HULL, R. [431]. [54](#), [60](#), [65](#), [69](#), [70](#), [130](#)
- [249] MEYERSON, B.S.: *UHV/CVD growth of Si and Si:Ge alloys: chemistry, physics, and device applications*. Proc. of the IEEE, 80(10):1592–608, 1992. [54](#), [65](#)
- [250] DONAHUE, T.J. und R. REIF: *Low temperature silicon epitaxy deposited by very low pressure chemical vapor deposition. I. Kinetics*. J. Electrochem. Soc., 133(8):1691–7, 1986. [54](#)
- [251] DONAHUE, T.J. und R. REIF: *Low temperature silicon epitaxy deposited by very low pressure chemical vapor deposition. II. Autodoping*. J. Electrochem. Soc., 133(8):1697–701, 1986. [54](#)
- [252] DONAHUE, T.J. und R. REIF: *Low temperature silicon epitaxy deposited by very low pressure chemical vapor deposition. III. Pattern transfer*. J. Electrochem. Soc., 133(8):1701–5, 1986. [54](#)
- [253] MUROTA, J.: *Epitaxial Growth Techniques: Low-Temperature Epitaxy*. In: CRIPPA, D. et al. [430], Seiten 127–149. [54](#)
- [254] HSIEH, T.Y., K.H. Jung, D.L. Kwong und S.K. LEE: *Silicon homoepitaxy by rapid thermal processing chemical vapour deposition (RTCVD)-a review*. J. Electrochem. Soc., 138(4):1188–207, 1991. [54](#)
- [255] DE-BOER, W. B., M. J. J. Theunissen und R. H. J. VAN-DER LINDEN: *The necessity of RTCVD in advanced epitaxial growth of Si and SiGe*. In: BRUECK, S. R. J., J. C. Gelpey, A. Kermani, J. L. Regolini und J. C. STURM (Herausgeber): *Rapid Thermal and Integrated Processing IV Symposium*, Band 387, Seiten 287–98, San Francisco, CA, USA, 1995. Mat. Res. Soc. [54](#)
- [256] ROSENBLAD, C., H.R. Deller, M. Doebeli, E. Mueller und H. VON KAENEL: *Low-temperature heteroepitaxy by LEPECVD*. Thin Solid Films, 318(1-2):11–14, 1998. [54](#), [55](#)
- [257] KUMMER, M., C. Rosenblad, A. Dommann, T. Hackbarth, G. Hock, M. Zeuner, E. Muller und H. VON KANEL: *Low energy plasma enhanced chemical vapor deposition*. Mater. Sci. Eng. B, B89(1-3):288–95, 2002. [54](#), [55](#), [94](#)
- [258] REGOLINI, J. L., D. Bensahel und J. MERCIER: *Reduced pressure and temperature epitaxial silicon CVD kinetics and applications*. J. Electron. Mater., 19(10):1075–1081, 1990. [54](#)
- [259] BUSCHBECK, H. M. und J. RAMM: *High Speed Silicon technologies*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 3:21–23, 06/2000 2000. [53](#)
- [260] ROSENBLAD, C., T. Graf, J. Stangl, Y. Zhuang, G. Bauer, J. Schulze und H. VON KANEL: *Epitaxial growth at high rates with LEPECVD*. Thin Solid Films, 336(1-2):89–91, 1998. [55](#)

- [261] ROSENBLAD, C., H.R. Deller und H. VON KANEL: *Influence of hydrogen desorption on the generation of defects in LEPECVD*. Mater. Sci. Eng. B, 58(1-2):76–80, 1999. [55](#)
- [262] HACKBARTH, T., H.-J. Herzog, M. Zeuner, G. Hock, E.A. Fitzgerald, M. Bulsara, C. Rosenblad und H. VON KANEL: *Alternatives to thick MBE-grown relaxed SiGe buffers*. Thin Solid Films, 369(1-2):148–51, 2000. [55](#)
- [263] ROSENBLAD, C., H. von Kanel, M. Kummer, A. Dommann und E. MULLER: *A plasma process for ultrafast deposition of SiGe graded buffer layers*. Appl. Phys. Lett., 76(4):427–9, 2000. [55](#)
- [264] HACKBARTH, T. und H. VON KAENEL: *Virtual SiGe Substrates - High Electron Mobility Transistors on LEPECVD Grown Virtual SiGe Substrates*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 5:29–31, 07/2001 2001. [55](#)
- [265] ROSENBLAD, C.: *LEPECVD - Breaking all records in SiGe epitaxy*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 4:24–27, 02/2001 2001. [55](#)
- [266] ERHART, A., Y. Goeggel, M. Kummer, C. Rosenblad, S. Wiltsche, J. Ramm und M. DOEBELI: *LEPP 300 - SiGe Process Development Part I*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 7:38–41, 07/2002 2002. [55](#)
- [267] HACKBARTH, T., M. Zeuner und U. KÖNIG: *The Future of SiGe Beyond HBT Applications*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 7:32–35, 07/2002 2002. [55](#)
- [268] KUMMER, M.: *LEPECVD Provides High-Quality Virtual Substrates for Ge-rich SiGe p-MOSFETs*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 6:24–26, 01/2002 2002. [55](#)
- [269] RAMM, J.: *LEPP 300 - SiGe Process Development Part II*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 8:17–18, 03/2003 2003. [55](#)
- [270] KAMINS, T. I.: *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuits and Displays*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2 Auflage, 1998. [55](#), [59](#), [60](#), [61](#), [62](#), [63](#), [196](#), [205](#)
- [271] KAMINS, T. I.: *Course: Chemical Vapor Deposition (CVD) for Integrated Circuits*. In: KAMINS, T. I. (Herausgeber): *SEMICON Europe 99*, Munich, 1999. SEMI. [55](#), [59](#), [60](#)
- [272] EAGLESHAM, D. J., H. J. Gossmann und M. CERULLO: *Limiting thickness hepi for epitaxial growth and room-temperature Si growth on Si(100)*. Phys. Rev. Lett., 65(10):1227–30, 1990. [57](#)
- [273] GOSSMANN, H. J.: *Low temperature MBE of Silicon*. In: SCHUBERT, E. (Herausgeber): *Delta-Doping of Semiconductors*, Seite 616. Cambridge University Press, Cambridge, 1996. [57](#)
- [274] SAKAMOTO, K., H. Matsuhata, K. Miki und T. SAKAMOTO: *Adsorption and desorption of atomic hydrogen on Si(001) and its effects on Si MBE*. J. Cryst. Growth, 157(1-4):295–9, 1995. [57](#), [153](#)
- [275] EAGLESHAM, D.J., F.C. Unterwald und H. LUFTMAN: *Si MBE on H-passivated Si(100)*. In: NEMANICH, R.J. et al. [[432](#)], Seiten 439–42. [57](#), [153](#)
- [276] FEHRENBACHER, M., J. Spitzmuller, M. Pitter, H. Rauscher und R. J. BEHM: *Structures on Si(100)-2×1 at the initial stages of homoepitaxy by SiH₄ decomposition*. Jpn. J. Appl. Phys., 36(6B):3804–3809, 1997. [57](#), [68](#), [69](#)
- [277] ADAMS, D.P., S.M. Yalisove und D.J. EAGLESHAM: *Effect of hydrogen on surface roughening during Si homoepitaxial growth*. Appl. Phys. Lett., 63(26):3571–3, 1993. [58](#), [153](#)
- [278] HAMMERL, E., F. Wittmann, J. Messarosch, I. Eisele, V. Huber und H. OPPOLZER: *High definition mesa growth by silicon MBE*. In: BEAN, J. C. et al. [[434](#)], Seiten 27–33. [58](#)
- [279] HAMMERL, E.: *Lokale Epitaxie für die Silizium-Nanoelektronik*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1992. [58](#), [112](#), [115](#)

- [280] HAMMERL, E., F. Wittmann, I. Eisele, T. Heinzl, S. Kühn, H. Lorenz und J. P. KOTTHAUS: *Nanometer Scale Local Epitaxy with Silicon MBE*. J. Cryst. Growth, 127(1-4):447–450, 1993. 58
- [281] GOSSNER, H., H. Baumgärtner, E. Hammerl, F. Wittmann, I. Eisele, T. Heinzl und H. LORENZ: *Self-organizing growth of nanometer mesa structures on silicon (100) substrates*. Jpn. J. Appl. Phys., 33(4B):2268–71, 1994. 58
- [282] AVRUTIN, V.S., N.F. Izumskaya, A.F. Vyatkin und V.A. YUNKIN: *Silicon molecular beam epitaxial growth on ultra-small mesa structures*. J. Cryst. Growth, 157(1-4):276–279, 1995. 58
- [283] GEIGER, H.: *Lokale Molekularstrahlepitaxie zur Herstellung von Siliziumspitzen*, 1999. 58
- [284] GOSSNER, H.: *Feldefektgesteuerte Siliziumbauelemente in Nanometerdimensionen*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1994. 58, 112
- [285] GOSSNER, H., T. Rupp und I. EISELE: *Influence of self-assembling growth on the shape and the orientation of silicon nanostructures*. J. Cryst. Growth, 157(1-4):308–11, 1995. 58
- [286] BAUMGÄRTNER, H., F. Kaesen, H. Gossner und I. EISELE: *Formation of single-crystalline silicon nanostructures by self-assembling growth with molecular beam epitaxy*. Appl. Surf. Sci., 130-132:747–54, 1998. 58
- [287] EISELE, I., H. Baumgärtner und W. HANSCH: *Silicon nanostructure devices*. J. Cryst. Growth, 157(1-4):248–54, 1995. 58
- [288] GEIGER, H.: *Feldemissions-Bauelemente für die Vakuum-Mikroelektronik*, 1999. 58
- [289] GRASSL, A.: *Chemical Vapour Deposition (CVD) für zukünftige Technologien in einem Cluster-Tool*. Berichte aus der Halbleitertechnik. Shaker Verlag, Aachen, 2002. 59, 61, 62, 196, 205, 246
- [290] MEAKIN, D., K. Papadopoulou, S. Friligkos, J. Stoemenos, P. Migliorato und N.A. ECONOMOU: *Pressure dependence of the growth of polycrystalline silicon by low-pressure chemical-vapour deposition*. J. Vac. Sci. Technol. B, 5(6):1547–50, 1987. 59
- [291] CAVALLOTTI, C. und M. MASI: *Epitaxial Growth Theory: Vapor-Phase and Surface Chemistry*. In: CRIPPA, D. et al. [430], Seiten 51–88. 62
- [292] STADTMÜLLER, M.: *Charakterisierung aus der Gasphase abgeschiedener Dielektrika für die Halbleitertechnologie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1993. 63, 64
- [293] ICKERT, L. und H. G. SCHNEIDER: *Wachstum einkristalliner Schichten: Physikalisch-chemische Grundlagen der Epitaxie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982. 63
- [294] GREVE, D.W., R. Misra, R. Strong und T.E. SCHLESINGER: *Ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition epitaxy of silicon and germanium-silicon heterostructures*. J. Vac. Sci. Technol. A, 12(4):979–85, 1994. 65, 69
- [295] FRIEDRICH, J. A., G. W. Neudeck und S. T. LIU: *Limitations in low-temperature silicon epitaxy due to water vapor and oxygen in the growth ambient*. Appl. Phys. Lett., 53(25):2543–2545, 1988. 66
- [296] SEDGWICK, T.O., P.D. Agnello, M. Berkenblit und T.S. KUAN: *Growth of facet-free selective silicon epitaxy at low temperature and atmospheric pressure*. J. Electrochem. Soc., 138(10):3042–3047, 1991. 66
- [297] SEDGWICK, T.O., M. Berkenblit und T.S. KUAN: *Low-temperature selective epitaxial growth of silicon at atmospheric pressure*. Appl. Phys. Lett., 54(26):2689–91, 1989. 66
- [298] AGNELLO, P.D. und T.O. SEDGWICK: *The use of gas monitors to characterize a low-temperature atmospheric-pressure epitaxial system*. J. Electrochem. Soc., 138(9):2785–9, 1991. 66, 108
- [299] ACERBONI, S.: *Epitaxy on Patterned Wafers*. In: CRIPPA, D. et al. [430], Seiten 295–343. 66

- [300] PIDDUCK, A. J., D. J. Robbins, A. G. Cullis, D. B. Gasson und J. L. GLASPER: *In situ laser light scattering. I. Detection of defects formed during silicon molecular beam epitaxy*. J. Electrochem. Soc., 136(10):3083–3088, 1989. 66, 85
- [301] NISHIZAWA, J., A. Murai, T. Ohizumi, T. Kurabayashi, K. Ohtsuka und T. YOSHIDA: *Observation and control of surface reaction during Si molecular layer growth*. J. Cryst. Growth, 209:327–330, 2000. 66
- [302] NISHIZAWA, J., A. Murai, T. Oizumi, T. Kurabayashi, K. Kanamoto und T. YOSHIDA: *Surface morphology investigation of Si thin film grown by temperature modulation Si molecular-layer epitaxy*. J. Cryst. Growth, 226:39–46, 2001. 66
- [303] AGNELLO, P. D.: *Process requirements for continued scaling of CMOS - the need and prospects for atomic-level manipulation*. IBM J. Res. Dev., 46(2/3):317–338, 2002. 67
- [304] KIM, K. J., M. Suemitsu und N. MIYAMOTO: *Silicon shot gas epitaxy: dose-controlled digital epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. A, 12(4):986–989, 1994. 67
- [305] GREENLIEF, C. M., S. M. Gates und P. A. HOLBERT: *Absolute Coverage and Decomposition Kinetics of Mono-, Di-, and Trihydride Phases on Si(111)-(7×7)*. Chem. Phys. Lett., 159:202–206, 1989. 67
- [306] SUEMITSU, M., H. Nakazawa und N. MIYAMOTO: *H₂-TPD study on the difference in the growth kinetics between SiH₄- and Si₂H₆-GSMBE*. Surf. Sci., 357-358:555–559, 1996. 67, 68, 70
- [307] GREENLIEF, C. M. und M. ARMSTRONG: *Hydrogen desorption from Si: How does this relate to film growth?* J. Vac. Sci. Technol. B, 13(4):1810–1815, 1995. 67
- [308] GATES, S. M.: *Kinetics and mechanisms of surface reactions in epitaxial growth of Si from SiH₄ and Si₂H₆*. J. Cryst. Growth, 120:269–274, 1991. 67, 68, 69
- [309] GATES, S. M., C. M. Greenlief, S. K. Kulkarni und H. H. SAWIN: *Surface reactions in Si chemical vapor deposition from silane*. J. Vac. Sci. Technol. A, 8(3):2965–2969, 1990. 67
- [310] HIRAOKA, Y. S.: *Quantum chemical study of silane decomposition on hydrogen-terminated Si(001) surfaces*. Jpn. J. Appl. Phys., 38(5A):2745–6, 1999. 67
- [311] SHINOHARA, M., Y. Kimura, M. Saito und M. NIWANO: *Infrared spectroscopy study of adsorption of silane on Si(001)*. Surf. Sci., 502-503:96–101, 2002. 68
- [312] GREVE, D. W. und M. RACANELLI: *Growth rate of doped and undoped silicon by ultra-high vacuum chemical vapor deposition*. J. Electrochem. Soc., 138(6):1744–8, 1991. 69
- [313] SUEMITSU, M., Kim Ki Joon, H. Nakazawa und N. MIYAMOTO: *A model for the temperature-dependent adsorption kinetics of SiH₄ on Si(100)*. Appl. Surf. Sci., 107:81–4, 1996. 69
- [314] HOFMANN, P.: *Lecture Notes on Surface Science* (http://whome.phys.au.dk/~philip/q1_05/surflec/surflec.html). Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO), University of Århus, 2004. 70
- [315] LIE, D. Y. C. und K. L. WANG: *SiGe/Si Processing*. In: WILLARDSON, R. K. und H. S. NALWA (Herausgeber): *Processing and Properties of Compound Semiconductors*, Band 73 der Reihe SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS, Seiten 151–197. Academic Press, San Diego, 2001. 70
- [316] BEAN, J.C.: *Growth Techniques and Procedures*. In: HULL, R. und J.C. BEAN [437], Seiten 1–48. 70
- [317] GOULDING, M.R.: *The selective epitaxial growth of silicon*. Mater. Sci. Eng. B, B17(1-3):47–67, 1993. 71, 74
- [318] BORLAND, J. O. und I. BEINGLASS: *Selective Silicon Deposition for the Megabit Age*. Solid State Technology, 33(1):73–78, January 1990. 71

- [319] JOYCE, B.D. und J.A. BALDREY: *Selective Epitaxial Deposition of Silicon*. Nature, 195(4840):485–486, 1962. 72
- [320] BORLAND, J.O.: *Historical review of SEG and future trends in silicon epi technology*. In: CULLEN, G.W. und JR. BLOCHER, J.M. [433], Seiten 307–16. 72
- [321] ROSENBLAD, C., T. Buschbaum und H. M. BUSCHBECK: *Differential Growth by UHV-CVD*. Chip (Business & Technical news from Unaxis Semiconductors), 7:36–37, 2002. 74, 212
- [322] BLOEM, J. und W.A.P. CLAASSEN: *Nucleation and growth of silicon films by chemical vapour deposition*. Philips Technical Review, 41(2):60–69, 1984. 74, 203
- [323] RATSCH, C. und J. A. VENABLES: *Nucleation Theory and the Early Stages of Thin Film Growth*. J. Vac. Sci. Technol. A, 21:96, 2003. 74
- [324] REM, J. B., C. Salm, J. H. Klootwijk, M. H. H. Weusthof, J. Holleman und J. F. VERWEIJ: *Initial growth of polycrystalline Si and GeSi alloys in an RTP system*. In: RILEY, T.J. et al. [438], Seiten 323–8. 74
- [325] REM, J. B., J. Holleman und J. F. VERWEIJ: *Incubation time measurements in thin-film deposition*. J. Electrochem. Soc., 144(6):2101–6, 1997. 74, 75
- [326] REM, J. B., J. Holleman und J. F. VERWEIJ: *Nucleation control for high quality polycrystalline Ge_xSi_{1-x} thin film transistors*. Proceedings of the European Solid State Device Research Conference (ESSDERC '95), Seiten 683–6, 1995. 74
- [327] REM, J. B.: *Low thermal budget technology for poly-(Ge)Si thin film transistors*. Dissertation, University of Twente, 1997. 74, 75, 246
- [328] CHEN, RONG, Hyounsub Kim, Paul C. McIntyre, David W. Porter und STACEY F. BENT: *Achieving area-selective atomic layer deposition on patterned substrates by selective surface modification*. Appl. Phys. Lett., 86(19):191910, 2005. 75
- [329] SMITH, L. L., W. W. Read, C. S. Yang, E. Srinivasan, C. H. Courtney, H. H. Lamb und G. N. PARSONS: *Plasma enhanced selective area microcrystalline silicon deposition on hydrogenated amorphous silicon: Surface modification for controlled nucleation*. J. Vac. Sci. Technol. A, 16(3):1316–20, 1998. 75
- [330] VIOLETTE, K.E., R. Wise, C.-P. Chao und S. UNNIKRISHNAN: *Facet free selective silicon epitaxy by rapid thermal chemical vapor deposition*. In: ÖZTÜRK, M.C., F. Roozeboom, P.J. Timans und S.H. PAS (Herausgeber): *Rapid Thermal and Integrated Processing VII Symposium*, Band 525, Seiten 289–94, San Francisco, CA, USA, 1998. Mat. Res. Soc. 75
- [331] ÖZTÜRK, M. C., D. T. Grider, S. P. Ashburn, M. Sanganeria und J. J. WORTMAN: *Rapid thermal chemical vapor deposition of germanium and germanium/silicon alloys on silicon: new applications in the fabrication of MOS transistors*. In: GELPEY, J. C. et al. [436], Seiten 223–234. 75, 246
- [332] BIERINGER, P.: *Stöchiometrieuntersuchungen von Schichtsystemen für die Nanoelektronik*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2000. 77, 81, 82, 84
- [333] CHU, PAUL K.: *Instrumental Methods of Analysis* (<http://personal.cityu.edu.hk/~appkchu/AP5301/Notes.htm>). Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong, 2004. 77, 78
- [334] HARTMANN, E.: *Theory of Spectroscopic Ellipsometry*, 2003. 80
- [335] HARTMANN, E.: *Analysis of Spectroscopic Ellipsometric Measurements*, 2003. 80
- [336] PETRIK, P.: *Characterization of polysilicon thin films using in situ and ex situ spectroscopic ellipsometry*. Dissertation, Technical University of Budapest, 1999. 80, 84, 137, 196, 198

- [337] FELDMAN, L. V. und J. W. MAYER: *Fundamentals Of Surface And Thin Film Analysis*. Elsevier Science Publishing, New York, 1986. 81
- [338] GNASER, H.: *Greatly enhanced detection sensitivity for carbon, nitrogen, and oxygen in silicon by secondary-ion-mass spectrometry*. Appl. Phys. Lett., 79(4):497–9, 2001. 82, 83
- [339] SCHRODER, D. K.: *Semiconductor material and device characterization*. Wiley, 1 Auflage, 1990. 84, 85
- [340] RUPP, T.: *Silizium-Germanium-Heterostrukturbauelemente für die Nanoelektronik*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1996. 84, 85, 88, 91, 102, 103, 112, 250
- [341] PIDDUCK, A. J., D. J. Robbins, D. B. Gasson, C. Pickering und J. L. GLASPER: *In situ laser light scattering. II. Relationship to silicon surface topography*. J. Electrochem. Soc., 136(10):3088–3094, 1989. 85
- [342] FÖLL, H.: *Hyperscript: Defects in Crystals* (http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/). Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft, Technische Fakultät, Universität Kiel, 2004. 85, 86
- [343] RAUH, H.: *Wacker's Atlas for Characterization of Defects in Silicon*. Wacker Siltronic Burghausen, Burghausen, 1995. 85, 86
- [344] SHAFFNER, T. J. und D. K. SCHRODER: *Characterization Techniques for Oxygen in Silicon*. In: SHIMURA, F. (Herausgeber): *Oxygen in Silicon*, Band 42 der Reihe SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS, Seiten 53–93. Academic Press, San Diego, 1994. 85
- [345] SENG, H. L., T. Osipowicz, T. C. Sum, E. S. Tok, G. Breton, N. J. Woods und J. ZHANG: *Probing the SiGe virtual substrate by high-resolution channeling contrast microscopy*. Appl. Phys. Lett., 80(16):2940–2, 2002. 85
- [346] WASER, R.: *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley-VCH, Berlin, 2 Auflage, 2005. 85
- [347] SMITH, D. W., R. F. Houghton, E. H. C. Parker und T. E. WHALL: *The p-n diode as a diagnostic tool for silicon molecular beam epitaxy*. Thin Solid Films, 184:177–183, 1990. 85
- [348] LIU, X. F., J. P. Liu, Y. T. Wang, L. Y. Li, D. Z. Sun, M. Y. Kong und L. Y. LIN: *Influence of crystal perfection on the reverse leakage current of the SiGe/Si p-n heterojunction diodes*. J. Cryst. Growth, 201/202:551–555, 1999. 85
- [349] PFAFFENDORF, M.: *Entwurf von Teststrukturen und Aufbau einer rechnergestützten Qualitätskontrolle für die Nanotechnologie*. Diplomarbeit, Universität der Bundeswehr München, 1996. 85, 88
- [350] FINK, C.: *Vertikale Leistungs-MOSFETs mit Delta Dotierung*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2000. 85, 88, 120, 195
- [351] KAESEN, F.: *MOS-Transistoren mit Abmessungen im Nanometerbereich*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1998. 85, 88
- [352] SZE, S. M.: *Semiconductor Devices - Physics and Technology*. John Wiley&Sons, New York, 10. Auflage, 1985. 85, 86, 88, 103, 220, 250
- [353] BASHIR, R., G.W. Neudeck, Y. Haw, E.P. Kvam und J.P. DENTON: *Characterization of sidewall defects in selective epitaxial growth of silicon*. J. Vac. Sci. Technol. B, 13(3):923–927, 1995. 89, 221
- [354] BECK, A.: *Siliziumepitaxie im Ultrahochvakuum*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1984. 91
- [355] NEUBECKER, A.: *Ultrahochvakuum (UHV)-kompatible Herstellung von Niedertemperaturoxiden für die Mikroelektronik*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1998. 91, 94

- [356] JIANG, W.: *Laser-induced chemical etching of silicon at wavelength of 248nm in chlorine atmosphere*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1995. 91
- [357] WANG, Y.: *Eximer Laser unterstützte Prozesse für die Siliziumtechnologie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2002. 91
- [358] NEUBECKER, A.: *Prozessentwicklung und Charakterisierung von Niederenergie-Plasmaoxiden (PEE - Plasma Enhanced Evaporation)*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 1993. 91, 93
- [359] ZOHRM, H.: *Plasmaphysik*, 2001. 94
- [360] RAMM, J.: Vortrag „New processes and materials for future MOS technology“, 14.05.02 2002. 94
- [361] *Sputter Threshold Energies* (http://www.oxfordplasma.de/data/thres_en.htm). Oxford Plasma Technology, 2005. 94, 95
- [362] OEHME, MICHAEL: *Methode zur Bestimmung der Adatomkonzentration von Dotierstoffen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2003. 103, 105, 176, 179
- [363] GREVE, D. W. und M. RANCANELLI: *Construction and operation of an ultrahigh vacuum chemical vapor deposition epitaxial reactor for growth of Ge_xSi_{1-x}* . J. Vac. Sci. Technol. B, 8(3):511–515, 1990. 107
- [364] *Technology update: Mass Flow Conversion Factors*, 5/99 1999. 108
- [365] HOUGHTON, D. C.: *Silicon Overgrowth of Fullerene C60*. In: *Proceedings of the Third International Conference on SiGe(C) Epitaxy and Heterostructures (ICSi3)*, Santa Fe, NM, USA, 2003. 112, 277
- [366] CASEL, A., E. KASPER, H. KIBBEL und E. SASSE: *Boron contamination of in situ heated silicon surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. B, 5(6):1650–3, 1987. 120, 123
- [367] THOMPSON, P. E., M. E. TWIGG, D. J. GODBEY, K. D. HOBART und D. S. SIMONS: *Low-temperature cleaning processes for Si molecular beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 11(3), 1993. 123
- [368] GRUNTHANER, P.J., F.J. GRUNTHANER, R.W. FATHAUER, T.L. LIN, F.D. SCHOWENGERDT, B. PATE und J.H. MAZUR: *Low temperature substrate cleaning technology for Si MBE*. In: BEAN, J.C. und L.J. SCHOWALTER (Herausgeber): *Proceedings of the Second International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy*, Seiten 375–91, Honolulu, HI, USA, 1988. Electrochem. Soc. 123, 158
- [369] GRUNTHANER, P.J., F.J. GRUNTHANER, R.W. FATHAUER, T.L. LIN, M.H. HECHT, L.D. BELL, W.J. KAISER, F.D. SCHOWENGERDT und J.H. MAZUR: *Hydrogen-terminated silicon substrates for low-temperature molecular beam epitaxy*. Thin Solid Films, 183:197–212, 1989. 123, 158
- [370] ROBBINS, D. J., A. J. PIDDUCK, J. L. GLASPER, I. M. YOUNG und C. PICKERING: *The measurement of surface boron on silicon wafers annealed in vacuum and gas ambients*. Thin Solid Films, 183:299–306, 1989. 123, 160
- [371] ROBBINS, D. J., A. J. PIDDUCK, J. L. GLASPER und I. M. YOUNG: *Using a hydrogen ambient to eliminate interfacial boron spikes in reduced temperature silicon epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 55(12):1229–1231, 1989. 123, 160
- [372] FÖLL, H.: *Hyperscript: Electronic Materials* (http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/). Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft, Technische Fakultät, Universität Kiel, 2004. 126
- [373] BECKHOFF, B., R. FLIEGAUF, G. ULM, J. WESER, G. PEPPONI, C. STRELI, P. WOBRAUSCHKE, T. EHMANN, L. FABRY, S. PAHLKE, B. KANNGIESSER und W. MALZER: *TXRF analysis of low Z elements and TXRF-NEXAFS speciation of organic contaminants on silicon wafer surfaces excited by monochromatized undulator radiation*. Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena), 92:165–9, 2003. 126

- [374] BECKHOFF, B., R. Fliegau, J. Weser und G. ULM: *A novel instrumentation for contamination and deposition control on 300 mm silicon wafers employing synchrotron radiation based TXRF and EDXRF analysis*. Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena), 92:89–92, 2003. [126](#)
- [375] SANGANERIA, M. K., K. E. Violette, M. C. Öztürk, G. Harris, C. A. Lee und D. M. MAHER: *Low thermal budget in situ cleaning and passivation for silicon epitaxy in a multichamber rapid thermal processing cluster tool*. Mater. Lett., 21:137–141, 1994. [129](#)
- [376] RACANELLI, M. und D. W. GREVE: *Kinetics of thermal cleaning for silicon and germanium-silicon epitaxy*. In: RUZYLLO, J. und R. E. NOVAK (Herausgeber): *Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Seiten 461–468, Phoenix, AZ, USA, 1992. Electrochem. Soc. [130](#)
- [377] STARODUB, D., E. P. Gusev, E. Garfunkel und T. GUSTAFSSON: *Silicon oxide decomposition and desorption during the thermal oxidation of silicon*. Surf. Rev. Lett., 6(1):45–52, 1999. [131](#)
- [378] BENNETT, R.J. und R.W. GALE: *Kinetics of the induction period for the nucleation of silicon on (111) silicon substrates at U.H.V.* Phil. Mag., 22(175):135–42, 1970. [132](#), [212](#)
- [379] EIBL, C., G. Lackner und A. WINKLER: *Quantitative characterization of a highly effective atomic hydrogen doser*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 16(5):2979–2989, 1998. [133](#)
- [380] NIWA, M., K. Okada und R. SINCLAIR: *Atomically flat, ultra thin-SiO₂/Si(001) interface formation by UHV heating*. Appl. Surf. Sci., 100-101:425–30, 1996. [134](#)
- [381] SCHRAUFSTETTER, M.: *STM-Untersuchungen an C60 auf Silizium*. Diplomarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2002. [134](#)
- [382] STIMPEL, T.: *Thermische Glättung von Si-Oberflächen*, 2003. [135](#)
- [383] STRASS, A.: *Thermische Desorption von (100)Si*. Internal Report, Institut für Physik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik Universität der Bundeswehr München, 16.02.97 1997. [136](#)
- [384] STIMPEL, T. und M. REINL: *Oberflächenreinigung mit Wasserstoff*. interner Bericht, Institut für Physik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2005. [138](#)
- [385] STIMPEL, T.: *Reinigung von Siliziumoberflächen mit Wasserstoffradikalen*, 2005. [138](#)
- [386] ONSIA, B., S. De Gendt, S. Lin, M. Green, W. Tsai, A. Delabie, S. Van Elshocht, M. Caymax, T. Conard und M. HEYNS: *Interface Preparation, the Key to successful high-k Integration*. In: *Advanced Surface Preparation Leading into the Nano-era*, München, 2003. [147](#)
- [387] OHGURO, T., N. Sugiyama, S. Imai, K. Usuda, M. Saito, T. Yoshitomi, M. Ono, H. Kimijima, H.S. Momose, Y. Katsumata und H. IWAI: *Undoped epitaxial Si channel n-MOSFET grown by UHV-CVD with preheating*. IEEE Trans. Electron Devices, 45(3):710–16, 1998. [153](#)
- [388] IYER, S.S., M. Arienzo und E. DE FRESART: *Low-temperature silicon cleaning via hydrogen passivation and conditions for epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 57(9):893–5, 1990. [158](#)
- [389] SANGANERIA, M.K., M.C. Öztürk, G. Harris, K.E. Violette, I. Ban, C.A. Lee und D.M. MAHER: *Ultrahigh vacuum rapid thermal chemical vapor deposition of epitaxial silicon onto (100) silicon. I. The influence of prebake on (epitaxy/substrate) interfacial oxygen and carbon levels*. J. Electrochem. Soc., 142(11):3961–3969, 1995. [158](#), [166](#), [167](#)
- [390] KATO, M., T. Sato, J. Murota und N. MIKOSHIBA: *Nucleation control of silicon on silicon oxide for low-temperature CVD and silicon selective epitaxy*. J. Cryst. Growth, 99:240–244, 1990. [166](#), [212](#)
- [391] KOBAYASHI, S., M. Sakuraba, T. Matsuura, J. Murota und N. MIKOSHIBA: *Initial growth characteristics of germanium on silicon in LPCVD using germane gas*. J. Cryst. Growth, 174(1-4):686–90, 1997. [168](#)

- [392] CUNNINGHAM, B., J.O. Chu und S. AKBAR: *Heteroepitaxial growth of Ge on (100) Si by ultrahigh vacuum, chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett., 59(27):3574–3576, 1991. [168](#)
- [393] FENNER, D.B., D.K. Biegelsen und R.D. BRINGANS: *Silicon surface passivation by hydrogen termination: a comparative study of preparation methods*. J. Appl. Phys., 66(1):419–24, 1989. [172](#)
- [394] SAGA, K. und T. HATTORI: *Influence of silicon-wafer loading ambients in an oxidation furnace on the gate oxide degradation due to organic contamination*. Appl. Phys. Lett., 71(25):3670–2, 1997. [172](#)
- [395] AOYAMA, T., T. Suzuki, K. Arai und T. TATSUMI: *Segregation of interface carbon during silicon epitaxial growth by UHV-CVD*. J. Cryst. Growth, 157(1-4):323–6, 1995. [176](#)
- [396] JANG, SYUN-MING und R. REIF: *Temperature dependence of Si_{1-x}Ge_x epitaxial growth using very low pressure chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett., 59(24):3162–4, 1991. [179](#), [181](#)
- [397] JANG, SYUN-MING, K. Liao und R. REIF: *Chemical vapor deposition of epitaxial silicon-germanium from silane and germane I. Kinetics*. J. Electrochem. Soc., 142(10):3513–20, 1995. [181](#)
- [398] LI, C., S. John, E. Quinones und S. BANERJEE: *Cold-wall ultrahigh vacuum chemical vapor deposition of doped and undoped Si and Si_{1-x}Ge_x epitaxial films using SiH₄ and Si₂H₆*. J. Vac. Sci. Technol. A, 14(1):170–83, 1996. [181](#)
- [399] CAO, M., A. Wang und K. C. SARASWAT: *Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Si_{1-x}Ge_x Films on SiO₂. Characterization and Modeling*. J. Electrochem. Soc., 142(5):1566–1572, 1995. [183](#), [184](#), [246](#)
- [400] KING, T.-J. und K. C. SARASWAT: *Deposition and Properties of Low-Pressure Chemical-Vapor Deposited Polycrystalline Silicon-Germanium Films*. J. Electrochem. Soc., 141(8):2235–2241, 1994. [183](#), [184](#)
- [401] BOZZO, S., J.-L. Lazzari, C. Coudreau, A. Ronda, F. Arnaud d'Avitaya, J. Derrien, S. Mesters, B. Hollaender, P. Gergaud und O. THOMAS: *Chemical vapor deposition of silicon-germanium heterostructures*. J. Cryst. Growth, 216(1-4):171–84, 2000. [183](#), [184](#)
- [402] MUROTA, J. und S. ONO: *Low-temperature epitaxial growth of Si/Si_{1-x}Ge_x/Si heterostructure by chemical vapor deposition*. Jpn. J. Appl. Phys., 33(4B):2290–9, 1994. [183](#)
- [403] LEE, EUN GU und JAE JEONG KIM: *Investigation of microstructure and grain growth of polycrystalline silicon deposited using silane and disilane*. Thin Solid Films, 226(1):123–128, 1993. [196](#), [205](#)
- [404] CAYMAX, M., J. Poortmans, A. Van Ammel, M. Libezny, J. Nijs und R. MERTENS: *Low temperature selective growth of epitaxial Si and Si_{1-x}Ge_x layers from SiH₄ and GeH₄ in an ultrahigh vacuum, very low pressure chemical vapour deposition reactor: kinetics and possibilities*. Thin Solid Films, 241:324–328, 1994. [201](#), [209](#), [210](#)
- [405] RACANELLI, M. und D.W. GREVE: *Temperature dependence of growth of Ge_xSi_{1-x} by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett., 56(25):2524–6, 1990. [201](#)
- [406] VOSS, H.-J. und H. KÜRTE: *Selektive-Silizium-Niederdruckepitaxie*. Forschungsbericht BMFT-FB-T 85-133, Institut für Theoretische Elektrotechnik der RTWA, 12/1985 1985. [203](#), [217](#)
- [407] TATSUMI, T., K.-I. Aketagawa, M. Hiroi und J. SAKAI: *Selective epitaxial growth by UHV-CVD using Si₂H₆ and Cl₂*. J. Cryst. Growth, 120:275–278, 1992. [210](#), [212](#)
- [408] HU, Y.Z., S.P. Tay, Y. Wasserman, C.Y. Zhao und E.A. IRENE: *Comparison of SiH₄ and Si₂H₆ RTCVD kinetics using in-situ spectroscopic ellipsometry*. In: RILEY, T.J. et al. [438], Seiten 115–20. [212](#)
- [409] FELLOUS, C., F. Romagna und D. DUTARTRE: *Thermal and chemical loading effects in non selective Si/SiGe epitaxy*. Mater. Sci. Eng. B, 89:323–327, 2002. [216](#)
- [410] LI, S., Qi Xiang, D. Wang und K. L. WANG: *Investigation of facet formation and competition in MBE growth*. J. Cryst. Growth, 164:235–240, 1996. [219](#)

- [411] NAKAHATA, T., K. Yamamoto, S. Maruno, T. Inagaki, K. Sugihara, Y. Abe, A. Miyamoto und T. OZEKI: *Formation of selective epitaxially grown silicon with flat edge by ultra-high vacuum chemical vapor deposition*. J. Cryst. Growth, 233:82–87, 2001. 219
- [412] ISHITANI, A., N. Endo, H. Kitajima und N. KASAI: *Silicon selective epitaxial growth for CMOS technology*. In: CULLEN, G.W. und JR. BLOCHER, J.M. [433], Seiten 355–65. 219
- [413] HIRAYAMA, H., M. Hiroi und T. IDE: *(311) facets of selectively grown epitaxial Si layers on SiO₂-patterned Si(100) surfaces*. Phys. Rev. B, 48(23):17331–7, 1993. 219
- [414] ISHITANI, A., H. Kitajima, N. Endo und N. KASAI: *Silicon selective epitaxial growth and electrical properties of epi/sidewall interfaces*. Jpn. J. Appl. Phys., 28(5):841–848, 1989. 219
- [415] YEW, T.-R. und R. REIF: *Selective silicon epitaxial growth at 800°C by ultralow-pressure chemical vapor deposition using SiH₄ and SiH₄/H₂*. J. Appl. Phys., 65(6):2500–2507, 1989. 219
- [416] SCHMIDT, G.: *Herstellung von Si/Si_{1-x}Ge_x-Nanostrukturen mittels selektiver Niederdruck-Gasphasenepitaxie: Wachstum und Charakterisierung*. Berichte aus der Halbleitertechnik. Shaker Verlag, Aachen, 1996. 220
- [417] SHERMAN, J.M., G.W. Neudeck, J.P. Denton, R. Bashir und W.W. FULTZ: *Elimination of the sidewall defects in selective epitaxial growth (SEG) of silicon for a dielectric isolation technology*. IEEE Electron Device Lett., 17(6):267–9, 1996. 221
- [418] LEE, B.C., J.R. Yoo, D.H. Lee, C.S. Kim, S.M. Kim, S. Choi, U.I. Chung und J.T. MOON: *Recessed junction and low energy n-junction implantation characteristics*. In: *Ion Implantation Technology. 2002. Proceedings of the 14th International Conference on*, Seiten 96–99, 2002. 239
- [419] RIBOT, P., S. Monfray, T. Skotnicki und D. DUTARTRE: *Selective SiGe epitaxy by RTCVD for new device architectures*. Mater. Sci. Eng. B, B89(1-3):125–8, 2002. 246
- [420] SALM, C.: *Polycrystalline Germanium-Silicon for Advanced CMOS Technologies*. Dissertation, University of Twente, 1997. 246
- [421] DE BLANK, R., F. Huussen, E. Oosterlaken, P. Zagwijn und T. CLAASEN-VUJIC: *Batches hotter than ever*. European Semiconductor, May:29–31, 2001. 246
- [422] BAYERSTADLER, A.: *Review über Poly-SiGe als Gateelektrodenmaterial*. Technischer Bericht, Institut für Physik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 17.05.04 2004. 246
- [423] HERZOG, H.-J.: *Crystal structure, lattice parameters and liquidus-solidus curve of the SiGe system*. In: KASPER, E. und K. LYUTOVICH (Herausgeber): *Properties of Silicon Germanium and SiGe:Carbon*, Band 24 der Reihe *emis DATAREVIEWS SERIES*, Seiten 45–49. IEE, London, UK, 1999. 249
- [424] MULLER, R. S. und T. I. KAMINS: *Device electronics for integrated circuits*. John Wiley & Sons, New York, 2 Auflage, 1986. 250
- [425] *Modulares Ultrahochvakuum Multikammer System* (<http://www.unibw.de/eit9/forschung/ausstattung>). Universität der Bundeswehr München, Institut für Physik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2005. 251
- [426] GALONSKA, T.: *Maskensatz PIN98: Messung von Kontaktwiderständen und Elektro-Lumineszenz*. Beschreibung, Institut für Physik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 1998. 255
- [427] RENSMeyer, S.: *Elektrische Eigenschaften vertikaler Oxide*. Diplomarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2002. 258
- [428] WILLIAMS, K. R.: *Silicon wet isotropic etch rates*. In: HULL, R. [431], Seiten 811–814. 266

- [429] FREITAG, G.: *Entwicklung eines neuen Feldeffekt-Gassensors mit hybriden Gate-Aufbau und vertikalen Transistor-design*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2005. 266
- [430] CRIPPA, D., D. L. Rode und M. MASI: *Silicon Epitaxy*, Band 72 der Reihe *SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS*. Academic Press, San Diego, 2001. 276, 284, 289, 291
- [431] BEAN, J. C.: *Properties of Crystalline Silicon*, Band 20 der Reihe *emis DATAREVIEWS SERIES*. IEE, London, UK, 1999. 278, 279, 288, 289, 298
- [432] NEMANICH, R.J., C.R. Helms, M. Hirose und G.W. RUBLOFF (Herausgeber): *Proceedings of the Chemical Surface Preparation, Passivation and Cleaning for Semiconductor Growth and Processing Symposium*, Band 259, San Francisco, CA, USA, 1992. Mat. Res. Soc. 278, 279, 281, 282, 290
- [433] CULLEN, G.W. und JR. BLOCHER, J.M. (Herausgeber): *Proceedings of the Tenth International Conference on Chemical Vapor Deposition*, Honolulu, HI, USA, 1987. Electrochem. Soc. 280, 293, 298
- [434] BEAN, J. C., S. S. Iyer und K. L. WANG (Herausgeber): *Proceedings of the Silicon Molecular Beam Epitaxy Symposium*, Band 220, Anaheim, California, USA, 1991. Mat. Res. Soc. 282, 290
- [435] BEAN, J. C., S. S. Iyer, E. Kasper und Y. SHIRAKI (Herausgeber): *Proceedings of the First International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy*, Toronto, Ont., Canada, 1985. Electrochem. Soc. 284, 285
- [436] GELPEY, J. C., M. L. Green, R. Singh und J. J. WORTMAN (Herausgeber): *Proceedings of the Rapid Thermal and Integrated Processing Symposium*, Band 224, Anaheim, CA, USA, 1991. Mat. Res. Soc. 287, 293
- [437] HULL, R. und J.C. BEAN: *Germanium Silicon: Physics and Materials*, Band 56 der Reihe *SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS*. Academic Press, San Diego, 1999. 288, 292
- [438] RILEY, T.J., J.C. Gelpey, F. Roozeboom und S. SAITO (Herausgeber): *Proceedings of the Rapid Thermal and Integrated Processing VI Symposium*, Band 470, San Francisco, CA, USA, 1997. Mat. Res. Soc. 293, 297

Abkürzungsverzeichnis

a. u.	arbitrary unit
AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
ALE	Atomic Layer Epitaxy
AP-CVD	Atmospheric Pressure-CVD
APM	Ammonia Peroxide Mixture
ARLS	Angle Resolved Light Scattering
BHF	Buffered HF
CBE	Chemical Beam Epitaxy
CMOS	Complementary MOS
CMP	Chemical Mechanical Polishing
CRT	Cathode Ray Tubes
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZ	Czochralski
DC	Direct Current
DHF	Diluted HF
DI	De-Ionized
DIBL	Drain Induced Barrier Lowering
DOD	Double Occupied Dimer
DR-TOF	Direct Recall Time Of Flight
DRAM	Dynamic Random Access Memory
ECR	Electron Cyclotron Resonance
eCV	electrochemical Capacitance Voltage
eSD	elevated Source/Drain

ESV	E lektronenstrahlverdampfer
FS	F ull S cale
GIDL	G ate I nduced D rain L eakage
GRC	G as R eaction C olumn
GSMBE	G as S ource- M BE
HF	H ydroflouric acid
hf	h igh frequency
HPM	H ydrochloric P eroxide M ixture
HRTEM	H igh R esolution T EM
HSG	H emi- S pherical G rain
HT	H igh T emperature
LDD	L ightly D oped D rain
LE-PECVD	L ow E nergy- P E- C VD
LEED	L ow E nergy E lectron D iffraction
LLS	L aser L ight S cattering
LN ₂	L iquid N ₂
LP-CVD	L ow P ressure- C VD
LPE	L iquid P hase E pitaxy
LRP-CVD	L imited R eaction P rocessing- C VD
LT	L ow T emperature
MBE	M olecular B eam E pitaxy
MFC	M ass F low C ontroller
ML	M ono L ayer
MLE	M olecular L ayer E pitaxy
MOSFET	M etal O xide S emiconductor F ield E ffect T ransistor
MUM	M odular U HV M ulti chamber system bzw. M odulares U HV- M ehrkammersystem
NEXAFS	N ear E dge X - R ay A bsorption F ine S tructure
NSEG	N on- S EG
PE-CVD	P lasma E nhanced- C VD
PEE	P lasma E nhanced E vaporation
PNA	P hosphoric N itric A cetic acid solution

POA	P ost O xidation A nnealing
POU	P oint of U se
QMG	Q uadrupol M ass S pectrometer bzw. Q uadrupol- M assenspektrometer
QMS	Q uadrupol- M assen- S pektrometer
RBS	R utherford B ackscattering S pectroscopy
RCA	R adio C orporation of A merica
RHEED	R eflexion H igh E nergy E lectron D iffraction
RIE	R eactive I on E tching
RMS	R oot M ean S quare
RP-CVD	R educed P ressure- C VD
RSC	R eactive S ticking C oefficient
rSD	r aised S ource/ D rain
RT	R apid T hermal
SAE	S elective A rea E pitaxy
SC	S tandard C lean
SCE	S hort C hannel E ffect
SEG	S elective E pitaxial G rowth
SEM	S canning E lectron M icroscopy
SEV	S ekundär- E lektronen- V ervielfacher
SGE	S hot G as E pitaxy
SIA	S emiconductor I ndustry A ssociation
SIMS	S econdary I on M ass S pectroscopy
SOD	S ingle O ccupied D imer
SOI	S ilicon- O n- I nsulator
SON	S ilicon- O n- N othing
SPD	S elective P oly-crystalline S ilicon D eposition
SPEG	S elective P oly-crystalline/ E pitaxial G rowth
SPM	S ulfuric P eroxide M ixture
SR	S preeding R esistance
SS-MBE	S olid S ource M BE
SSD	S elective S ilicon D eposition

SSG	Selective Silicon Growth
SSIMS	Static SIMS
SSPD	Simultaneous Single Poly-crystalline Deposition
STM	Scanning Tunneling Microscopy
SWP	Single Wafer Process
TC	Thermo Couple
TEM	Transmission Electron Microscopy
TMP	Turbo Molecular Pump bzw. Turbomolekularpumpe
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPSIMS	Temperature Programmed SIMS
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy
UHV	Ultra High Vacuum
UHV-CVD	Ultra High Vacuum-CVD
UV	UltraViolet
VFDSONFET ..	Vertical Fully Depleted SON-MOSFET
VLP-CVD	Very Low Pressure-CVD
VPE	Vapor Phase Epitaxy
VUV	Vacuum UV
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Danksagung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit entstanden während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik an der Universität der Bundeswehr München von September 1998 bis März 2004. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Entstehen und Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben.

In besonderem Maße bedanke ich mich ...

am Institut für Physik bei ...

Prof. Dr. rer. nat. Ignaz Eisele für das interessante Dissertationsthema und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit. Seine positive Ausstrahlung und seine unermessliche Erfahrung haben mich sehr bereichert. Ich habe besonders die zielgerichteten Diskussionen meiner Ergebnisse, die Unterstützung und das Vertrauen während schwieriger Phasen, sowie das große Maß an Freiheit und letztlich auch die Geduld im Rahmen meiner Arbeit sehr geschätzt.

PD Dr.-Ing. habil. J. Schulze, derzeit bei der Fa. *Siemens AG*, für seine kollegialen Ratschläge und v. a. für die Gestaltung des Drittmittelprojekts mit dem Industriepartner *Freescale*, das wesentliche Teile meiner Arbeit gefördert hat. Die Feuerzangenbowlen waren ebenfalls immer eine tolle Sache.

Hans Messarosch für seine unübertroffenen Erfahrungen bezüglich Vakuumtechnik, seine gute Zusammenarbeit und seine offene und ehrliche Art. Sowie seinen Humor, der mir auch die nicht ganz ernst gemeinten „Wahrheiten“ offenbarte. Insbesondere auch für sein Interesse an meinem Hobby Fußball, das er v. a. bei Niederlagen meiner Mannschaft während der morgendlichen Frühstücksrunde thematisierte. Die unübertroffenen Schlauchbootfahrten auf der Isar lassen mich jeden Sommer wehmütig zurückdenken. Auch für Urlaubstips war er stets eine Fundgrube.

Dr.-Ing. Torsten Sulima für seine unzähligen RBS- und SIMS-Messungen im Laufe meiner Arbeit. Auch danke ich ihm für seine stete Diskussionsbereitschaft der Ergebnisse, ganz zu Schweigen von seinen unermesslichen Hilfeleistungen bei Computerproblemen. Auch unseren gemeinsamen Aufenthalt in Vigo (Spanien) für XPS-Messungen und deren „besondere“ Deutung werde ich nicht vergessen.

Dr.-Ing. Tanja Stimpel-Lindner für die Durchführung von STM- und AFM-Messungen. Insbesondere danke ich ihr für die bereitwillige Unterstützung, Diskussion und Kooperation, was das Verständnis der Wasserstoff-Plasmareinigung betraf. Auch sie war mir immer eine große Hilfe, wenn es um das Beseitigen von Problemen an Computer und Netzwerk ging. Die Vorstellung meines Doktorhutes in bayrischem „Orginalton“ hat mich sehr gerührt.

meinen Kollegen im MBE-Labor und Büro *Dr.-Ing. Carolin Tolksdorf, Dr.-Ing. Yan Wang, Harry Geiger* und *Ulrich Abelein*, die mir Unterstützung, aber auch Ablenkung gaben und v. a. hilfsbereite Kollegen waren. Insbesondere danke ich *Ulrich Abelein* als stete Anlaufstelle bis zum Ende meiner Promotion als ich schon im Berufsleben bei der Fa. *Texas Instruments* stand und sein sorgfältiges Korrekturlesen meiner Arbeit.

meinen Kollegen im Reinraum *Dr.-Ing. Stefan Sedlmaier, Dr.-Ing. Alexandra Ludsteck, Matthias Born* und *Dr.-Ing. Christoph Fink*, die mich bei der Herstellung diverser nip-Dioden-Runs und vielen Prozessen im Reinraum unterstützt haben.

Markus Schindler für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des *Freescale*-Projektes und den Einblicken, die er mir in seine Forschungsergebnisse bei der Entwicklung von „mehr“ industrierelevanten RP-CVD-Prozessen gewährte - ob bei Kaffee oder Bier.

Dr.-Ing. Matthias Schmidt für seine ebenfalls zahlreichen SIMS-Messungen und seine stets kooperative Art.

Oliver Senfleben für die vielen REM-Aufnahmen und seine stete Hilfsbereitschaft.

meinen sonstigen Kolleginnen und Kollegen während meiner unvergesslichen Promotionszeit, in der ich viele Doktoranden „überlebt“ habe, insbesondere die Damen und Herren *Doktores (Dr.-Ing.) Vanessa Capodieci, Markus Burgmaier, Gunter Freitag, Thorsten Knittel, Peter Bieringer, Andreas Stadler, Anil Kottantharayil, Florian Wiest, Martin Zimmer, Stephan Hoffmann, Krishna K. Bhuwalka, Ronny Winter, Klaus Scharnagl, Harry Hoster, Martin Bögner, Achim Strass, Alexander Fuchs*, sowie den Kollegen *Kwanchai Anothainart, Thomas Galonska* und *Jan Bartelsen*. Die fachlichen und privaten Gespräche haben mich stets bereichert und das nicht nur bei den Grillfesten und Feiern am Institut.

Peter Ciecierski für seine vielfältige Unterstützung bei der TÜV-Abnahme der CVD-Anlage, Beschaffungsangelegenheiten und anderen administrativen Abläufen. Insbesondere waren seine „kurzen“ Dienstwege oft von unschätzbarem Nutzen.

Walter Funke und *Peter Sitter* für ihre saubere Durchführung von Werkstattarbeiten und den handwerklichen Tips, die dabei für mich abfielen.

Andreas Rippler für seine gewissenhafte Durchführung von RCA-Cleans.

Michael Meyer für die Durchführung von elektrischen Montagearbeiten im Labor und Zeichnen von Schaltplänen für die Sicherheitstechnik der CVD-Anlage.

Prof. Dr.-Ing. habil. Herman Baumgärtner für die Organisation und Abhaltung von instituts-internen Workshops und Seminaren zur Halbleitertechnologie und vielen anregenden Diskussionen im Seminarraum.

Elena Grüner, Karin Bächle, Cornelia Budach und *Christa Springer* für die gute und freundliche Atmosphäre im Sekretariat und für die Unterstützung im vielfältigen Institutsalltag.

an auswärtigen wissenschaftlichen Forschungseinrichtungen bei ...

Dr. William J. Taylor von der Fa. *Freescale Semiconductor Inc.* (Advanced Products R&D Labs in Austin, Texas) - damals noch *Motorola Semiconductor Inc.* - für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Drittmittelprojekts, insbesondere für die Möglichkeit der TEM-Analysen. Außerdem verdanke ich ihm den phantasievollen Beinamen „Mr. Dinkelhofer“. Thank you Bill.

Prof. Dr.-Ing. Walter Hansch und insbesondere *Dr. rer. nat. Michael Oswald* für die Möglichkeit von Spektralellipsometermessungen am Lehrstuhl für Technische Elektronik (Fachgebiet Halbleiterproduktionstechnik) an der Technischen Universität München.

Dr.-Ing. Martin Gutsche, derzeit am Institut für Mikro- und Nanotechnologie der Interstaatlichen Hochschule für Technik in Buchs (Schweiz), für die unbürokratische Durchführung von REM-Messungen bei der Fa. *Infineon Technologies AG*. Damit konnten meine ersten SEG- und DRAM-Trench-Proben, die mittels Wasserstoff-Plasmareinigung und UHV-CVD hergestellt wurden, charakterisiert werden.

Prof. Dr. rer. nat. Stefano Chiussi an der Universidade de Vigo (Centro de Apoyo Científico Tecnológico a la Investigación) für die lockere Zusammenarbeit und den Abstecher in laserunterstützte CVD-Verfahren. Die Gastfreundschaft in Vigo im spanischen Galizien war wunderbar.

Dr.-Ing. Andreas Graßl von der Fa. *Infineon Technologies AG* für den Austausch von CVD-know-how bei gelegentlichen Treffen zusammen mit *Dr.-Ing. Christoph Fink* im PEP Neuperlach während unserer gemeinsamen Promotionszeit.

im privaten Umfeld bei ...

meinen Eltern, Geschwistern, Schwiegereltern, Schwiegeroma und *Freunde*, die mir stets beigestanden haben, um auch schwierige Tage im Alltag von Promotion und Berufsleben zu meistern.

meiner Frau Nadine Bayerstadler, die mir jeden Tag bis zum Abschluss meiner Promotion aufrichtig und unterstützend zur Seite gestanden hat. Insbesondere danke ich Ihr für das entgegengebrachte Verständnis und das Akzeptieren von vielen Entbehrungen während dieser Zeit, die Sie mit unermesslicher Energie ertragen hat. Mein Abschluss ist auch ein großer Verdienst von ihr und ich zolle ihr meine allergrößte Hochachtung und Liebe.

Lebenslauf

Persönliche Angaben



Anschrift: Hochriesstr. 42
D-85560 Ebersberg
anton@bayerstadler.de

Geburtsdatum: 15.03.72
Geburtsort: Ebersberg
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1978 - 1984 Volksschule Ebersberg
1984 - 1988 Dr.-Wintrich-Realschule Ebersberg
Ausbildungsrichtung: Technik
1988 - 1990 Fachoberschule Wasserburg / Inn
Ausbildungsrichtung: Technik

Studium

1990 - 1991 Fachhochschule München
Studiengang: Physikalische Technik
1991 - 1997 Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU)
Studiengang: Physik (Diplom)

Wehrdienst

11/1997 - 12/1997 Grundausbildung im LAR 3 in Mengen
01/1998 - 08/1998 Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Institut für Physik

Beruf

09/1998 - 03/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik (Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik)
seit 04/2004 Produktentwicklungsingenieur bei der Fa. Texas Instruments Deutschland GmbH in Freising

Ebersberg, den 27.08.2006