

Excimer Laser unterstützte Prozesse für die Siliziumtechnologie



Dissertation
Von

Yan Wang

2002

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

Excimer Laser unterstützte Prozesse für die Siliziumtechnologie

Yan Wang

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr.-Ing. K. Landes

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Baumgärtner

Tag der Prüfung: 31.10.2002

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

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

1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau und theoretische Grundlagen	4
2.1 Das modulare UHV-Mehrkammersystem	4
2.1.1 Aufbau der Laserkammer P2	5
a) <u>UHV-Manipulator</u>	6
b) <u>Optisches System</u>	7
2.1.2 Aufbau der Epitaxiekammer P3	10
2.1.3 Aufbau der Plasmakammer P5	10
2.2 Theoretische Grundlagen eines Excimerlasers	10
2.2.1 Funktionsprinzip des Excimerlasers	10
2.2.2 Wechselwirkung von Laserstrahlung und Silizium	11
2.2.3 Thermische Effekte von Laserstrahlung	13
a) <u>Thermalisierung</u>	13
b) <u>Erwärmungsmodell</u>	14
c) <u>Temperatursimulation</u>	15
3. Excimer Laserunterstütztes Siliziumätzen mit XeF₂	22
3.1 Siliziumätzen mit Hilfe von Laser und Cl₂	23
3.2 Siliziumätzen mit Hilfe von Laser und XeF₂	25
3.2.1 Experimente und Ergebnisse	28
a) <u>Substratreinigung für Ultrahochvakuum-Prozesse</u>	28
b) <u>XeF₂ Gas</u>	29
c) <u>Ätzen mit XeF₂</u>	30
d) <u>Ätzen mit XeF₂ und Puffergas</u>	34
e) <u>SIMS-Analyse</u>	37
f) <u>zusätzliches Ätzen</u>	38
3.2.2 Diskussion	39
a) <u>Spontanes Ätzen und zusätzlicher Ätzprozeß</u>	39
b) <u>Excimer-Laserunterstütztes Ätzen</u>	41
c) <u>Ätzen mit XeF₂ und Puffergas Ar</u>	44
3.3 Zusammenfassung	45
4. Excimer Laser unterstützte lokale Dotierung von Antimon und Bor	46
4.1 Deltadotierung in Silizium	46
4.2 Kontaktproblem bei vertikalen Bauelementen	47
4.3 Thermische Stabilität des Dotierstoffes (Sb und B)	48
4.3.1 Antimon (Sb)	48
4.3.2 Bor (B)	50
4.4 Experimente und SIMS-Analyse	51
4.5 Diskussion	58
4.6 Zusammenfassung	60

5. Excimer Laser unterstützte lokale Siliziumoxidation auf der Wasserstoffpassivierten Si-Oberfläche	62
5.1 Theorie der Siliziumoxidation	62
5.1.1 <i>Wachstumsmodell der Thermischen Oxide</i>	62
5.1.2 <i>Laserunterstützte Siliziumoxidation</i>	64
5.1.3 <i>Wasserstoffpassivierte Oberfläche als Ausgangsoberfläche für Siliziumoxidation</i>	66
5.2. Wasserstoffpassivierte Si-Oberfläche	67
5.2.1 <i>Strukturen der Si-H(100) und Si-H(111)</i>	67
5.2.2 <i>Thermische Stabilität der Si-H-Bindung</i>	71
5.2.3 <i>Metall-Halbleiter-Kontakt für die elektrische Untersuchung</i>	72
5.3 Experiment und Ergebnisse	74
5.3.1 <i>Si-H Oberflächenpassivierung durch Wasserstoffplasma</i>	75
5.3.2 <i>Elektrische Untersuchungen und Ergebnisse</i>	75
5.3.3 <i>SIMS-Analytik</i>	85
5.4 Diskussion	89
5.4.1 <i>Einfluß des Lasers auf die Siliziumoberfläche</i>	89
5.4.2 <i>Einfluß des Lasers und Sauerstoff auf der Siliziumoberfläche</i>	90
5.4.3 <i>Einfluß des Lasers und H₂-Plasmareinigung auf die Siliziumoberfläche</i>	90
a) <i>H₂-Plasmagereinigte Siliziumoberfläche in O₂-Atmosphäre</i>	90
b) <i>aktive Oberfläche</i>	91
c) <i>aktives Gas</i>	93
d) <i>Einfluß der Laserenergiedichte</i>	94
5.5 Zusammenfassung	95
6. Zusammenfassung und Ausblick	97
6.1 In-situ Excimer Laser unterstützte Siliziumstrukturierung mit XeF ₂	97
6.2 In-situ Excimer Laser unterstützte Oberflächenmodifikation des Siliziums	
6.2.1 <i>Temperaturaktivierte Oberflächenmodifikation durch physikalische Prozesse-Desorption</i>	98
6.2.2 <i>Temperaturaktivierte Oberflächenmodifikation durch physikalische Prozesse-Oxidation</i>	98
7. Literatur	100
Danksagung	104

Seit die erste Laserstrahlung aus Rubin 1960 demonstriert wurde, ist aus mehreren tausend Materialien Strahlung vom UV(Ultra Violett) bis zum fern-IR (Infra Rot) Bereich beobachtet worden. Seitdem finden Laser in vielen verschiedenen Gebieten Anwendung, insbesondere in der Materialverarbeitung und in der Herstellung von elektronischen Bauelementen [von87, Bäu86]. Das neue zunehmende Interesse an Laserprozessen in der Halbleiterindustrie wird durch zukünftige Anforderungen an spezifische Schaltungsdesigns sowie an deren Mikrostrukturierung und an deren elektronischer Leistungsfähigkeit getrieben. Verfahrenstechniken mit dem Laser zeichnen sich gegenüber vergleichbaren herkömmlichen Verarbeitungsverfahren durch Vorteile wie Prozessflexibilität, höchste Präzision und geringe thermische Belastung aus.

Ähnlich wie anderen Elektronenstrahl oder Ionstrahl Projektion, wird ein Laser entweder als eng gebündelter Lichtstrahl benutzt, um Photonenergie auf einen kleinen Bereich zu fokussieren oder als ausgedehnter Lichtstrahl für die Bearbeitung ausgedehnter Flächen. Anders als andere Verfahrenstechniken mit Lichtstrahlen sind Laser jedoch bisher kaum für Prozesse im Vakuum optimiert worden. Vakuumprozesse mit Lasers stellen nämlich hohe Anforderungen an Flexibilität und der besonderen Bereitstellung an Lichtstrahlen zumal die Laserquelle sich stets außerhalb des Vakuums befindet. Die in-situ Prozeßüberwachung sowie die Diagnose und die Steuerung sind zusätzliche Anforderungen an die Laserprozessierung im Vakuum [Boy87].

Excimer Laser sind die wichtigste UV-Quelle für die Anwendung der Mikrofabrikation einschließlich Lithographie, Oberflächenmodifikation und Mikromachining für organische und anorganische Materialien [Rei85]. Das Halogen als aktives Gas im Excimer Laser als UV-Quelle hat viele attraktive Eigenschaften: kurze Wellenlänge, hohe Photonenergie, hohe Leistungsfähigkeit und hohe Intensität.

Viele Schritte in der heutigen Herstellung mikroelektronischer Bauelemente erfordern Hochtemperaturverarbeitung. Betrachten wir die gängigen Siliziumtechnologien, können wir sehen, daß nicht nur Epitaxie, sondern auch Oxidation, Diffusion, Dotierung(Ionimplantation plus Diffusion) und Deposition bei hohen Temperaturen (ca. 700-1000°C) durchgeführt werden (Abb.I.1). Mit Photolithographie werden die Strukturen differiert. Mit dem Laser können dabei Oberflächen durch lokalisierte chemische Reaktionen strukturiert werden. Die in der Halbleiterindustrie angewendeten Photolithografieverfahren sind kompliziert, aufwendig und nicht leicht zu kontrollieren. Es ist bekannt, daß die konventionelle Strukturierung in der Siliziumtechnologie folgende 9 Schritte erfordert: (1) Fotolack auf der Scheibe beschichten; (2) Vorbake; (3) Belichtung; (4) Entwicklung; (5) DI-Wasserspülen, Trocknen; (6) Postbake; (7) Strukturüberprüfung; (8) Ätzen; (9) Photolackentfernung und Reinigung. Im direkten Ätzensystem mit Laser ohne Photolack sind nur 2 Prozessschritte notwendig: Laserätzen und Strukturüberprüfung und eventuell Reinigen. Der Aufwand gegenüber der herkömmlichen Photolithographie ist also viel geringer.

Außerdem können mit der traditionellen Methode nur ganze Substrate prozessiert werden. Bei der Laserbehandlung wird nur der laserausgesetzte Bereich erwärmt und strukturiert. Lokale Strukturänderung, Phasenumwandlung, oberflächenchemische Wechselwirkung, Diffusion und optische chemische Prozessierung u.s.w. sind möglich. Gleichzeitig sind die nicht mit dem Laser ausgesetzten Bereiche nicht thermisch belastet. Dort verändern sich die Parameter während der Laserbehandlung nicht. Deswegen können mit dem Laser viele Prozesse bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, die in der konventionellen Technologie nur bei

hoher Temperatur und den damit verbundenen Nachteilen realisierbar sind. Auf diesem Gebiet der Niedertemperaturprozessierung ist in den letzten Jahren intensiv geforscht worden.

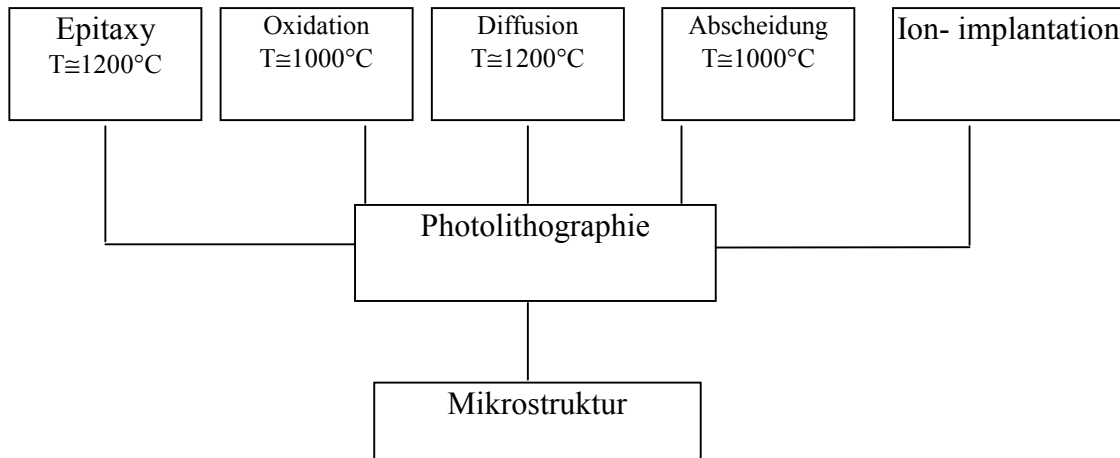


Abb. 1.1: benötigte Prozessschritte zur Realisierung einer Mikrostruktur

Es gibt viele Varianten von laserunterstützten Prozessen, die direkt für die Herstellung elektrischer Bauelemente im Halbleiterbereich angewandt werden können. In der vorliegenden Arbeit werden folgende drei Prozesse mit Excimer Laser für die Siliziumtechnologie untersucht:

- excimerlaserunterstütztes Siliziumätzen mit XeF₂;
- excimerlaserunterstützte lokale Dotierungen von Antimon und Bor;
- excimerlaserunterstützte Siliziumoxidation auf der wasserstoffplasmapassivierten Oberfläche.

In Kapitel 2 werden die benutzten experimentellen Anlagen und die Versuchsmethode erklärt. Theoretische Grundlagen für Excimer Laser, Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Silizium und der thermische Effekt auf der Siliziumoberfläche werden diskutiert.

In Kapitel 3 wird das Thema „laserunterstütztes Siliziumätzen mit XeF₂“ behandelt. Bei entsprechend kurzen Laserwellenlängen wird einerseits die Photonenenergie vergleichbar mit der Aktivierungsenergie von chemischen Reaktionen. Festkörper können nicht durch die traditionellen physikalischen Methoden, z.B. Schweißen, Legieren, Verhärten und Bohren, sondern durch die chemische Reaktion mit dem Laser, d.h. durch Ätzen, Abscheiden, CVD usw. bearbeitet werden. Andererseits ist bekannt, daß die kleinste erreichbare Struktur bei einer diffraction-limited Optik von der Auflösungsbeschränkung R bestimmt ist. Entsprechend des Rayleigh Kriteriums gilt: Die Auflösung R und die entsprechende Tiefe des Fokus (DOF, Depth of focus) ergeben sich durch die folgende Gleichung:

$$R = \kappa_1 \frac{\lambda}{NA} \quad \text{Gl.1.1}$$

$$DOF = \kappa_2 \frac{\lambda}{(NA)^2} \quad \text{Gl.1.2}$$

Dabei ist λ die Strahlungswellenlänge und $-NA(=n\sin\alpha)$ die numerische Blendenöffnung des Objektivsystems im Bildplatz. Die Konstanten κ_1 und κ_2 sind von der Umgebung, von den Verfahrenstechniken und von den Abbildungstechnologien abhängig.

Im unseren MUM-System wurde das laserunterstützte Siliziumätzen mit Cl_2 von *Jiang* [Jia96] ohne Fotolack für die Herstellung vertikaler Bauelemente erfolgreich durchgeführt. Die Siliziumoberfläche reagiert in Cl_2 -Atmosphäre, so daß eine dünne Schicht Si-Cl entsteht. Die Photonen des Excimer Lasers regen die Si-Cl-Species an. Diese reagieren mit ankommenden Cl_2 -Molekülen, zu $2\text{SiCl}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{SiCl}_2$. SiCl_2 desorbiert nach der Bildung sofort. Der Nachteil ist, daß das Ätzen nur bei relativ hoher Laserenergiedichte funktioniert. Die dem Laserlicht ausgesetzten Oberflächen werden daher so sehr erhitzt, daß eine hohe Defektkonzentration in den geätzten Strukturen schwer zu vermeiden war.

XeF_2 Gas kann bei Raumtemperatur Silizium spontan ätzen. Dieser Prozeß ist nicht thermisch. Die Siliziumätzen mit XeF_2 Gas wurden ohne Fotolack untersucht. Um das spontane Ätzen zu unterdrücken, kann Ar als Puffergas für den Ätzenprozeß benutzt werden [Li96]. Die Ätzraten werden in diesem Kapitel in Abhängigkeit von den Gasdrucken und der Laserenergiedichte untersucht. Ebenfalls werden die Eigenschaften der Ätzstrukturen untersucht.

In Kapitel 4 wird die Excimer Laser unterstützte lokale Dotierung von Antimon und Bor diskutiert. Die thermischen Eigenschaften von Antimon und Bor sind unterschiedlich. Wenn Antimon auf der Siliziumoberfläche abgeschieden wird, kann dies durch thermische Desorption wieder desorbiert werden. Dagegen sind Boratome sehr stabil gegen Hitze auf der Siliziumoberfläche. Aber Boratome können mit darunterliegendem Oxide zusammen desorbiert werden. Deshalb wird nach der Antimonabscheidung die Eignung des Excimer Lasers für lokale Desorption für lokale Dotierung untersucht. Die Ergebnisse von Kapitel 5, nämlich lokale Oxide auf wasserstoffpassivierter Oberfläche, werden für lokale Bordotierung ausgenutzt.

In Kapitel 5 wird die Excimer Laser unterstützte Siliziumoxidation auf der wasserstoffplasmapassivierten Oberfläche untersucht. Die Siliziumoxidation wird in O_2 Atmosphäre durchgeführt. Um das Ausbilden von störenden natürlichen Oxiden zu vermeiden, wird die wasserstoffpassivierte Oberfläche als Ausgangsoberfläche ausgewählt. Elektrische Untersuchungen (I/U-Messungen) und SIMS-Analysen (secondary ion mass spectroscopy) werden benutzt, um die gewachsenen Oxide nachzuweisen. Für die unterschiedlichen Untersuchungen zum Verstehen des Oxidwachstums werden die Siliziumoberflächen mit thermischer Desorption zunächst vom natürlichen Oxid befreit. Das Silizium wird dann nur mit dem Laser mit und ohne O_2 Gas zum Vergleich prozessiert. Oxidationen auf unterschiedlichen Orientierungen von Si-H(100) und Si-H(111) werden auch durchgeführt.

2 Experimenteller Aufbau und theoretische Grundlagen

2.1 Das modulare UHV-Mehrkammersystem

1991 wurde ein modulares UHV-Mehrkammersystem mit der Bezeichnung MUM 545 bei der Firma Balzers AG hergestellt. Dieses System wird derzeit im Institut für Physik (am Lehrstuhl für Mikrosystemtechnik) an der Bundeswehr-Universität in München eingesetzt (Abb.2.1). Es wurden bisher insgesamt 5 Kammern hintereinander aufgebaut. Die Kammern sind derzeit wie folgt angeordnet:

- P1: Co, Si und Sb Quelle sind vorhanden. Silizidprozesse auf der Basis von Kobaltsilizid ($\text{CoSi}/\text{Co}/\text{CoSi}_2/\text{Co}_x\text{Si}_y$) sind zu realisieren. Abscheidung von n^+ -Si-Poly oder n^+ - δ -Schicht sind möglich.
- P2: Excimer-Laser-unterstützte Prozesse
- P3: Si, Ge, B und P Quelle sind eingerichtet. Die Prozesse für Silizium/Germanium-Epitaxie (MBE= Molekularstrahlepitaxie) und Dotierung mit Bor- und Phosphorquelle sind durchführbar.
- P4: Gasphasenepitaxie (CVD) mit Si und MBE für p -Si-poly und p -Si-epitaktisch
- P5: Wasserstoff-Plasma-Reinigung

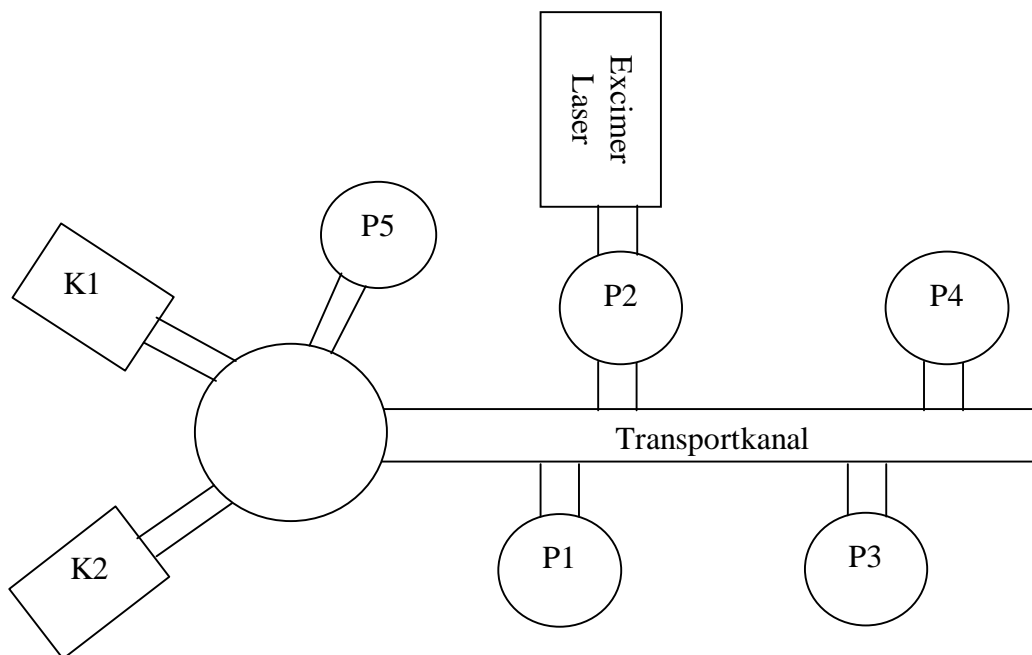


Abb.2.1: Schematischer Aufbau des MUM-Systems

Jede Kammer ist mit einem eigenen Pumpsystem ausgestattet, wodurch die Zustände voneinander unabhängig sind. Alle Kammern und zwei Kassettenstationen (K1 und K2) sind zentral mit einem Transportkanal verbunden. Die Vakuumschleuse zwischen den Kammern und dem Transportkanal ermöglicht die Waferübergabe. Der Wafertransport von den Kassettenstationen zu den Prozesskammern erfolgt über mechanische Förderbänder aus Edelstahl sowie über schrittmotorgetriebene Hubvorrichtungen. Der Computer steuert Transportvorgänge, überwacht die Prozesse und konditioniert die Kammern.

Kammer P1 ist mit zwei Elektronenstrahlverdampfern (ESV) ausgestattet: Einer mit Silizium für die Herstellung von MBE mit Sb-Verdampfungsquelle für n^+ -poly. Der andere mit Kobalt für die Silizidherstellung. Die Abscheidung von metallischen Halbleiterkontakten und Dünnschichtsystemen auf Basis von Kobaltsilizid ist in P1 möglich. Durch Koevaporation von Kobalt und Silizium lassen sich CoSi-Heterostrukturen mit der gewünschten Zusammensetzung und den Kristallgitterkonstanten wachsen [Feh97].

In Kammer P4 sind zur Zeit beide Prozesse, Gas-Source-Epitaxy und MBE möglich, um *poly-Si* und kristallines *Si* und auch Siliziumdioxide abzuscheiden. Teilweise wird die thermische Desorption des Substrates für 5 min bei 900°C zur Entfernung des natürlichen Oxids in P4 durchgeführt.

Das ganze System hat den Vorteil, daß mehrere Prozesse zur Herstellung von Halbleiterbauelementen hintereinander im UHV durchgeführt werden können.

2.1.1 Aufbau der Laserkammer P2

Die Kammer P2 ist für laserunterstütztes Ätzen gebaut. Das Ätzen von Silizium ohne Maske mit dem Excimer-Laser in der Chloratmosphäre wurde gezeigt von Jiang [Jia96].

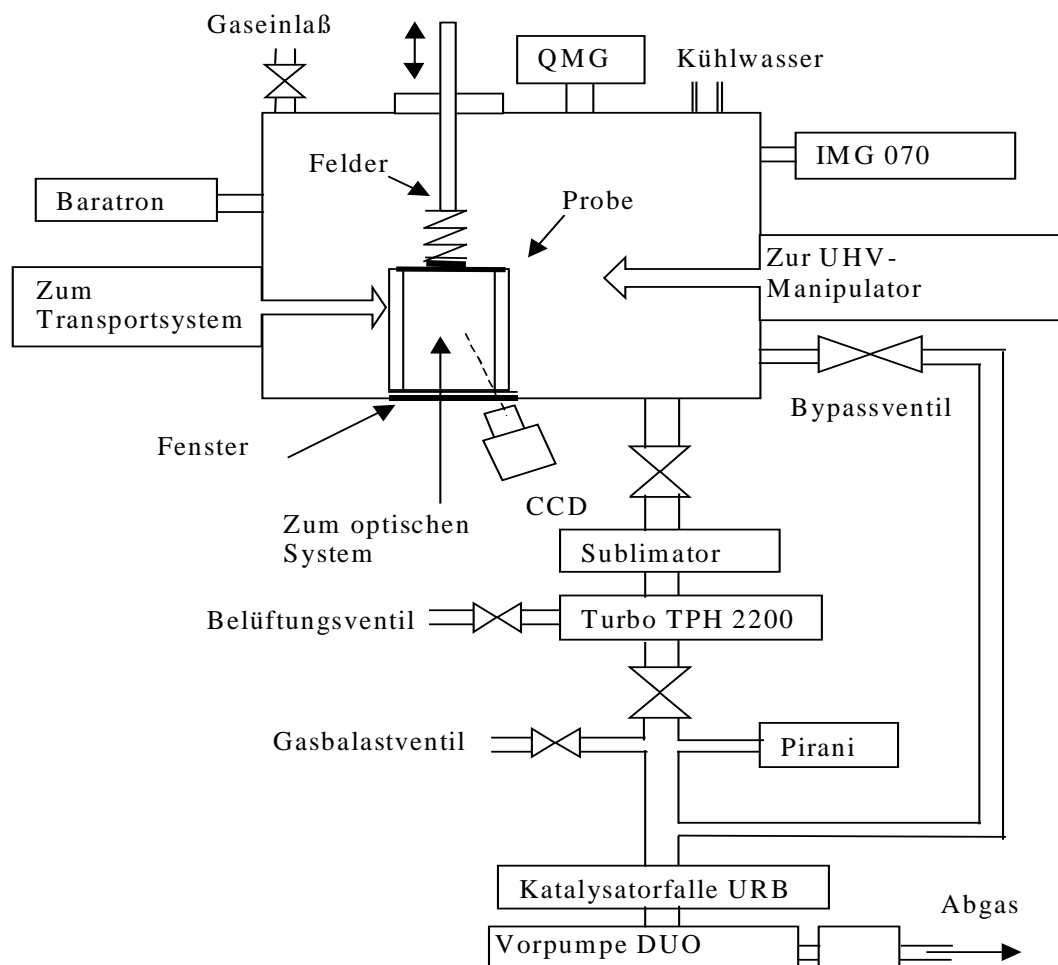


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau der Prozeßkammer P2

Die schematische Darstellung von Laserkammer (P2) zeigt Abb. 2.2. Die Kammer P2 besteht außer dem Pumpsystem und einigen Meßgeräten hauptsächlich aus zwei Subsystemen:

- a) UHV-Manipulator
- b) optisches System

a) UHV-Manipulator

Der Manipulator ist die zentrale Komponente der Kammer. Er dient der Handhabung des Wafers im Bereich der Kammer. Er übernimmt von dem Transportsystem mit dem Wechsler die Probe und bringt es in die Fokusebene der Optik (Z-Achse). Die schematische Darstellung zeigt Abb. 2.3. Um eine Probe in der Fokusebene zu positionieren, sind Rotationen in der X- und Y-Achse möglich. Verschiebungen in X- und Y-Richtungen als weitere Freiheitsgrade sind auch möglich. Der Verstellweg von X- und Y-Richtung beträgt 8mm bzw. 30mm mit einer Einstellgenauigkeit von $\pm 5 \mu\text{m}$. Damit können mehrere Belichtungsfelder auf einer Probe prozessiert werden. Um zu vermeiden, daß ein Belichtungsfeld der Probe beim Verschieben in X- bzw. Y-Richtung aus der Schärfenebene herausläuft, muß die Probe genau senkrecht zum Strahl justiert werden. Dies ist durch eine zusätzliche „Tilt-Einheit“ am Manipulator möglich. Dadurch kann die Probe durch eine Rotation um die Z-Achse in einem Drehbereich von $\pm 5^\circ$ genau auf die Maske justiert werden.

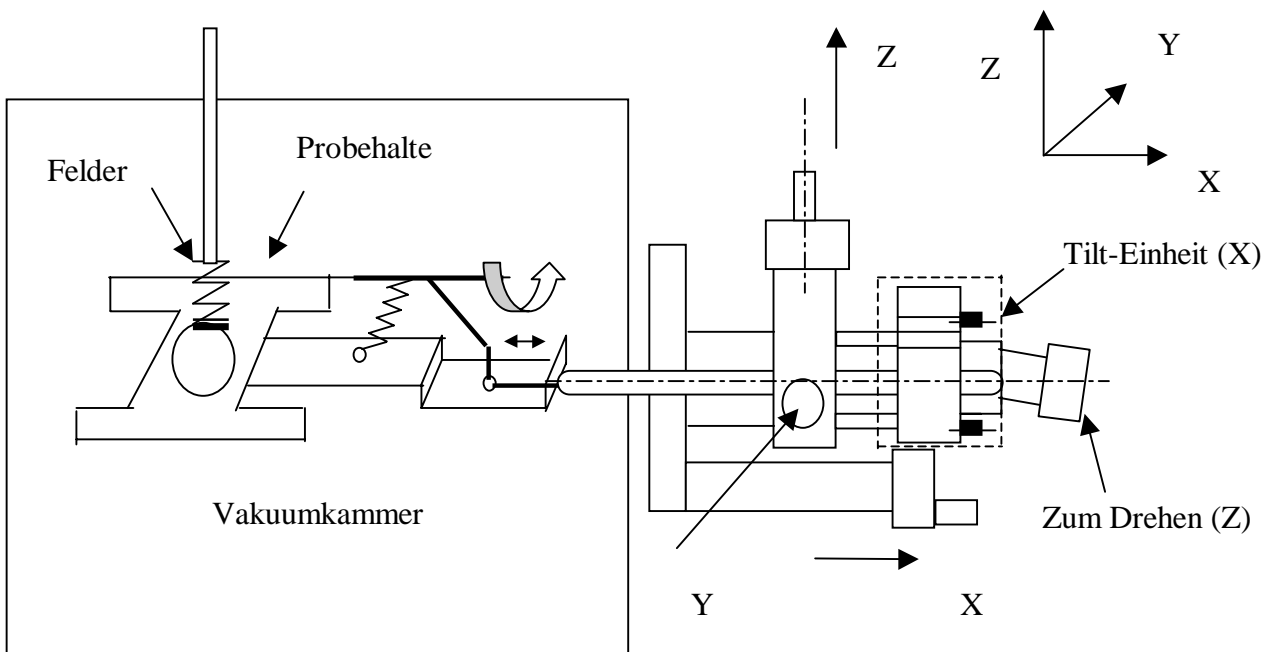


Abb.2.3: Schematischer Aufbau des UHV-Manipulators

Die Außenhaut ist eine Standardkammer der Firma Balzers. Die geometrischen Abmessungen zwischen der Probenposition und dem Flansch waren für den Manipulator gegeben. Diese zu große Distanz führt dazu, daß eine starre Einspannung der Probe nicht möglich ist. Die mechanische Schwankung der Kammer, hervorgerufen durch Pumpen und Aktivität des Schleusen könnte die Probe während des Prozesses zu verrutschen verursachen werden. Dadurch wird die laterale Auflösung des Prozesses begrenzt. Als Abhilfe wird durch eine Feder auf den Probehalter gepreßt, um laterales Verrutschen zu verhindern.

b) Optisches System

Das optische System hat die Aufgabe, die Strukturen der Masken auf das Substrat in der UHV-Kammer abzubilden. Es besteht im wesentlichen aus den folgenden Baugruppen: Laser, Abschwächer, Strahlhomogenisierung, Abbildungssystem und Kontrollsystem. (Abb.2.4)

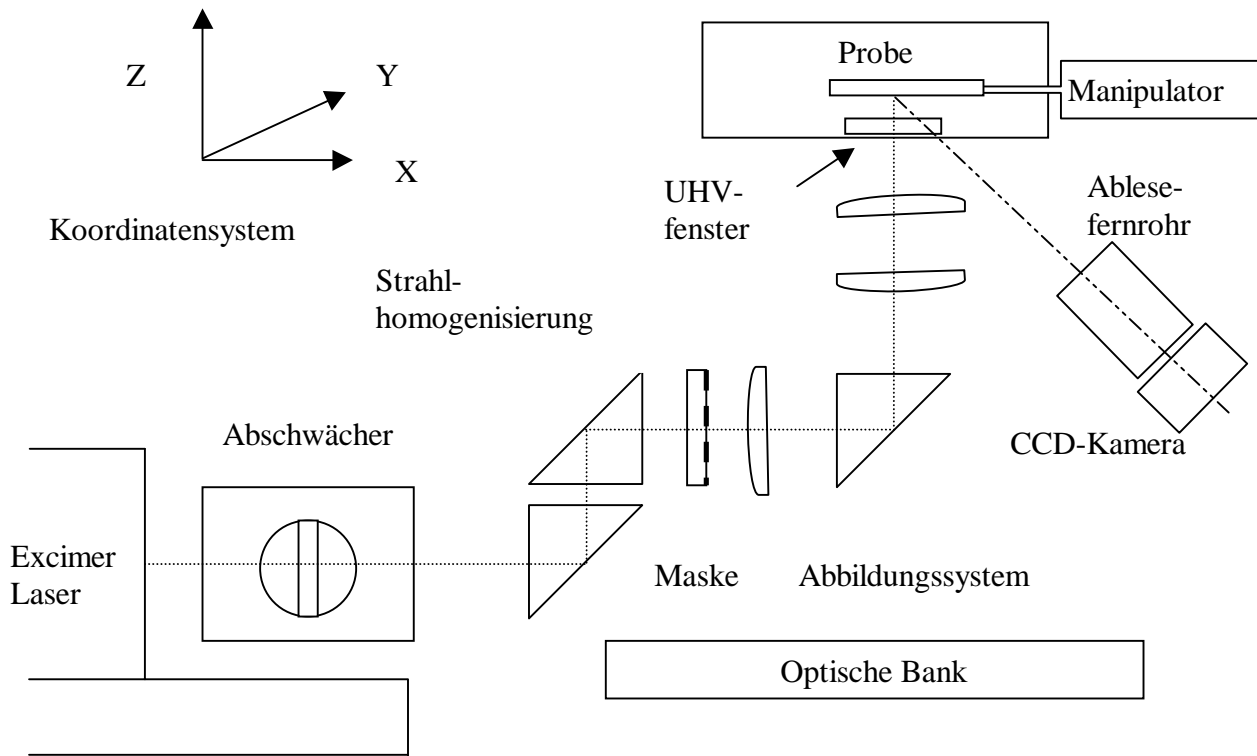


Abb.2.4: Schematischer Aufbau des Abbildungssystems

I. Laser

Der Laser, der in unserem Labor betrieben wird, ist die fünfte Generation der Excimer-Laser Serie LPX 105i von Lambda Physik. Mit unterschiedlichen Gasmischungen kann der Laser bei unterschiedlicher Wellenlänge betrieben werden.

Excimer Laser in unserem Labor wird eine Wellenlänge von $\lambda=248\text{nm}(\text{KrF})$ ausgewählt. Das wird mit folgenden Gasmischungen betrieben:

Kr 4,0 als Edelgas und F₂ 5% in He als Halogen und Ne 4,5 als Puffergas.

Wellenlänge	Max. Impulsfrequenz (Hz)	Max. Leistung (W)	Puls zu Puls - Stabilität (%)	Pulsdauer (ns, FWHM*)	Gas-Mischung
157nm	50	0,4	15	8	F ₂
193nm	50	6	5	17	ArF
248nm	50	15	3	23	KrF
308nm	50	8	3	17	XeCl
351nm	50	5	3	20	XeF

*) FWHM = full width at half maximum

Tab.2.1: Parameter des Excimer-Lasers LPX105i

Der Laser kann mit zwei Konfigurationen betrieben werden: konstante Hochspannung (HV-Konfiguration) und konstante Pulsenergie (PE- oder TE-Konfiguration). Wegen der kurzen Lebensdauer des Halogengases nimmt die Pulsenergie bei der HV- Konfiguration ab, während die Zeit zunimmt. Um eine zuverlässige und reproduzierbare Energiedichte auf der Probe zu erhalten, ist der Laser besser unter konstanter Pulsenergie zu betreiben.

Der örtliche Vorlauf des Strahlprofils ist in der horizontalen Richtung trapezförmig mit einer nutzbaren Breite von 18mm, in senkrechter Richtung von 4,5mm dagegen Gaußförmig. Die Halbwertsbreite der Intensität wird mit $W_H=2,25\text{mm}$ angegeben. Die Pulsdauer beträgt 20ns und die Frequenz ist zwischen 1 und 50 Hz einzustellen. Der Gesamtfluß pro Puls wird von einem internen Energiemonitor gemessen und auf den voreingestellten Wert geregelt. Der Laser hat als maximale Pulsenergie 300mJ. In dieser Arbeit haben wir die Pulsenergie 200mJ eingestellt. Die Fluktuation der Pulsenergie bei PE- Konfigurationen ist ungefähr 5%.

II. Abschwächer

Die Leistung des Excimerlasers kann nur in einem sehr kleinen Bereich in seiner Flußdichte variiert werden. Sie muss daher durch einen zusätzlichen Abschwächer weiter reduziert werden (Fa. Laseroptik). Der Abschwächer ist ein dielektrisch beschichteter Spiegel, dessen Transmissionsgrad von seiner Winkelstellung relativ zur optischen Achse bestimmt wird. Folglich ist die Energiedichte durch den Abschwächer einstellbar.

III. Strahlhomogenisierung

Da das Strahlprofil des Lasers nur in einer Richtung trapezförmig und senkrecht dazu Gaußförmig ist, wird es homogenisiert. Dieser Teil besteht aus zwei gegeneinander verschiebbaren Prismen, der den Arbeitsbereich mit einer konstanten Intensitätsverteilung erhöht. So ist eine homogene Ausleuchtung eines größeren Maskenfeldes ($4,5 \times 12\text{mm}^2$) möglich.

IV. Abbildungssystem

Ein Drei-Linsen-System(Abb.2.4) mit einem Verkleinerungsmaßstab von 6:1 wird für die Abbildung der Maskenstrukturen auf das Substrat realisiert. Die Eigenschaften des Systems

werden durch Auflösung, Verzeichnung und Aberration beschrieben. Sie sind in Tab.2.1 angegeben.

Die Auflösung A in Abhängigkeit von dem Immersionskoeffizienten eines Abbildungssystems lässt sich mit Gleichung(2.1) rechnen:

$$A = \frac{\kappa \cdot \lambda}{NA} \quad \text{Gl. 2.1}$$

NA ist hier die numerische Apertur und es gilt $\kappa=0,61$.

Die Verzerrung V ist die relative Änderung $\Delta\beta$ des Abbildungsmaßstabes β_0 in Abhängigkeit von der Objektgröße h_0 . β_0 ist so definiert $\beta_0 = \beta(h_0 = 0)$.

$$V = (\beta - \beta_0) / \beta_0 \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die Aberration d.h. der Öffnungsfehler bedeutet, daß in unkorrigierten Systemen mit zunehmender Einfallshöhe h_0 der Strahlen die Schnittpunkte $s'(h_0)$ mit der optischen Achse im Bildraum näher zur Linse wandern. Die Differenz der Schnittwerte $\Delta s(h_0) = s'(h_0) - s'(h_0 = 0)$ sollte für die maximale Bildgröße von $h_0=6\text{mm}$ innerhalb des Tiefenschärfereiches (depth of focus DOF) liegen:

$$DOF = \pm \frac{\lambda}{2NA^2} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Die optischen Eigenschaften des Abbildungssystems sind in folgende Tabelle aufgelistet.

Abbildungssystem	NA	DOF	A	V($h_0=6\text{mm}$)	β
	0,038	82,4 μm	4 μm	5*10 ⁻²	6

Tab.2.2: Eigenschaften des Abbildungssystems

V. Abbildungssystem für das Justierkreuz

Der Excimerlaser ist mit einem zusätzlichen HeNe-Justierlaser ausgestattet, dessen Strahl auf der optischen Achse liegt. Damit wird die Justierung des gesamten optischen Systems durchgeführt. Leider ist der Abhilfelaser zur Abbildung der Justierkreuze auf die Probe wegen des optischen Systemumbaus nicht mehr möglich. Deswegen ist dafür ein Kontrollsystem von großer Bedeutung.

VI. Kontrollsystem

Mit Hilfe des installierten Ablesefernrohres und der dazugehörigen Anpassungsoptik an eine CCD-Kamera sind Strukturen auf der Probe von ca. 2 μm auflösbar. Durch die Installation einer geeigneten Beleuchtungseinrichtung ist es sogar möglich, den Prozeß in der Kammer zu beobachten. Tiefen ab ca. 50nm bis 100nm von der Struktur sind erkennbar.

2.1.2 Aufbau der Epitaxiekammer P3

In Kammer P3 ist eine Epitaxieschicht aus Silizium und Germanium herzustellen. Die Kammer besteht aus zwei voneinander unabhängigen Vakuumsystem: dem Epitaxiesystem und dem Transportsystem, die durch eine Schleuse voneinander getrennt sind. Das Epitaxiesystem muß beim Substratwechsel nicht belüftet werden. Evakuiert wird die Kammer mit einer Turbomolekularpumpe in Verbindung mit einer Titan-Sublimation. Der Totaldruck des Restgases ist kleiner als 10^{-9} mbar. Die Anlage ist für Siliziumscheiben mit fünf Zoll Durchmesser ausgelegt. Die Substrate können bis 1000°C aufgeheizt werden. Silizium- und Germanium-Molekülstrahlung werden mit dem ESV (Elektronen-Strahl-Verdampfern) erzeugt. Dotierstoffquellen für *n*-(Phosphor) und *p*-(Bor) Dotierungen ergänzen die Ausstattung. Eine ausführliche Beschreibung des “ Systems” findet sich in *Rupp et al.*[Rupp96].

Bauelemente mit Delta- oder Homogenendotierungen [Zei87] sowie Schneiden und Spitzen aus Silizium durch selbstorganisierendes Wachstum [Gos94] werden in dieser Kammer hergestellt. Darüber hinaus werden darin auch Bor-Oberflächen-Phasen in vertikalen Si- und SiGe-Schichtstrukturen erzeugt [Schu00].

Die Versuche für Antimon- und Bordotierung in dieser Arbeit (Kap.4) wurden in P3 durchgeführt. Damals war die Antimonquelle noch in P3 vorhanden. Vor Kurzem wurde sie in P1 umgebaute. Außerdem wird die thermische Desorption des Substrates für 5 min bei 900°C zur Entfernung des natürlichen Oxids auch in P3 durchgeführt.

2.1.3 Aufbau der Plasmakammer P5

In Kammer P5 ist für die Waferreinigung in Vakuum mittels Wasserstoffplasma eingerichtet. Zur Plasmareinigung wird neben dem Arbeitsgas Argon auch Wasserstoff als Prozeßgas in die Kammer eingelassen. Die von der Plasmaquelle erzeugten Elektronen spalten die H_2 - Moleküle durch Stöße in chemisch reaktive Radikale. Die Radikale können mit dem natürlichen Oxid und Kohlstoff auf der Siliziumoberfläche zu flüchtigen Verbindungen reagieren. Die ausführliche Beschreibung des “Systems” findet sich in [Str98].

Die H_2 -Plasma-Reinigungen in dieser Arbeit (Kap. 5) wurden in P5 durchgeführt.

2.2 Theoretische Grundlagen eines Excimerlasers

2.2.1 Funktionsprinzip des Excimerlasers

Das Wort Excimer-Laser ist abgeleitet von “excited dimer” und bedeutet im strengen Sinn zweiatomige Moleküle, die nur im angeregten Zustand existieren. Die heute bekannten technischen Excimerlaser müßten eigentlich Exciplex-Laser (excited complex) oder genauer Edelgashalogenid-Laser heißen, da sie zwar einen repulsiven bzw. leicht dissozzierenden Grundzustand aufweisen, aber eben keine „Dimere“ sind. Eine erste Veröffentlichung über einen Excimerlaser stammt aus dem Jahr 1970, während 1975 der erste Excimerlaser mit heute üblichen Gasmischungen realisiert werden konnte[Bas70, Sea75].

Edelgase besitzen eine abgeschlossene Grundschale und gehen deshalb normalerweise keine chemische Bindung ein. Erst durch Anregung von Elektronen bzw. Ionisation wird das Edelgas isoelektrisch zu den Alkalimetallen und damit sehr reaktionsfreudig, so daß sich jetzt Edelgashalogenidmoleküle bilden können. Die Anregung ist über Stöße durch energiereiche Elektronen, z.B. in einer Gasentladung möglich oder auch über Stöße mit Pufferatomen (leichtere Edelgasatome wie z.B. Helium, Neon oder Argon).

Die Bildung eines angeregten Edelgashalogenidmoleküls findet durch Reaktion des angeregten Edelgasatoms bzw. positiven Edelgasions mit einem negativen Halogenidion statt. Das Term für ein KrF-Moleküle wird in Abb.2.5 dargestellt. Die Laseremission beruht auf Bound-Free-Elektronenübergängen in Exciplexen, z.B. KrF* (siehe Abb.2.5) zwischen dem metastabilen Molekülzustand $B^2\Sigma_{1/2}$ und dem nicht stabilen Grundzustand $X^2\Sigma_{1/2}$. Dadurch sendet das Molekül eine ultraviolette Strahlung aus. Da sich die nicht angeregten Atome im Falle von KrF sogar abstoßen, zerfallen sie im Mittel innerhalb von 10^{-12} s in ein Edelgas und ein Halogenidatom. Aus diesem Grund ist die erste wichtige Laserbedingung, die Besetzungsinversion zwischen oberem und unterem Laserniveau automatisch erfüllt, da das untere Energieniveau praktisch nicht existiert.

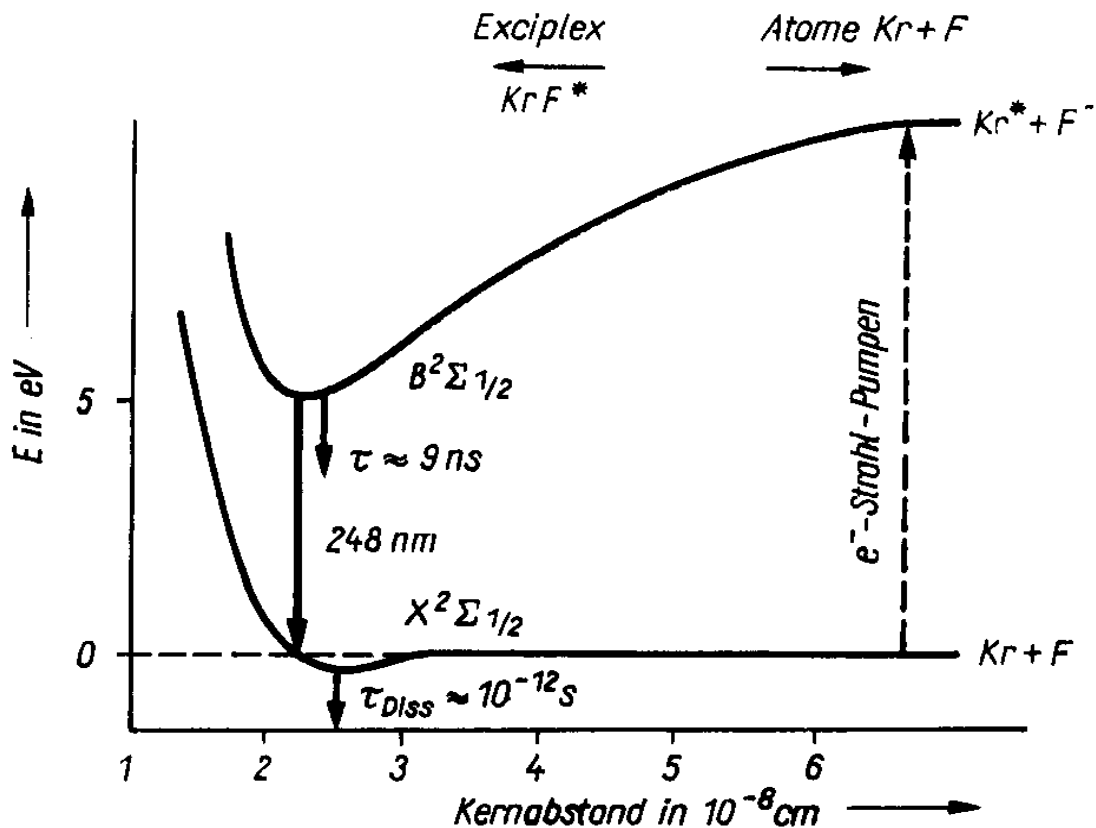


Abb. 2.5: Energieniveauschema des KrF*-Lasers (τ Relaxationszeit) [Bru89]

2.2.2 Wechselwirkung von Laserstrahlung und Silizium

Silizium ist als Halbleiter zu verstehen und hat bei Raumtemperatur nur gebundene Elektronen, die unter dem Einfluß elektromagnetischer Strahlung zum Mitschwingen angeregt werden. Diese Schwingungen bewirken eine Veränderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und damit eine Brechung der Welle. Starke Absorption tritt auf, wenn Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt werden. Dies geschieht, wenn die Energie der Strahlung hoch genug

ist, um die direkte Bandlücke zu überspringen, die bei Silizium im Bereich einiger Elektronenvolt liegt, so daß diese Quantenübergänge nur bei energiereicher ultravioletter Strahlung möglich sind. Im Infraroten kann es ebenfalls zur Absorption kommen. Hier ist die Anregung von mechanischen Schwingungen durch Wechselwirkung der Phononen mit den Photonen ausschlaggebend. Abb.2.6 zeigt die Absorptions- und Reflexionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge für Silizium ($W_g = 1,1\text{eV}$, entspricht einer Wellenlänge von $\lambda=1,13\mu\text{m}$). Die Absorptionsspitze liegt in der Nähe von $10\mu\text{m}$ wegen der Phononeneinkoppelung; bei mittleren Wellenlängen ist die Absorption schwach und steigt dann wieder stark an, wenn sich die Photonenergie der Bandlücke annähert.

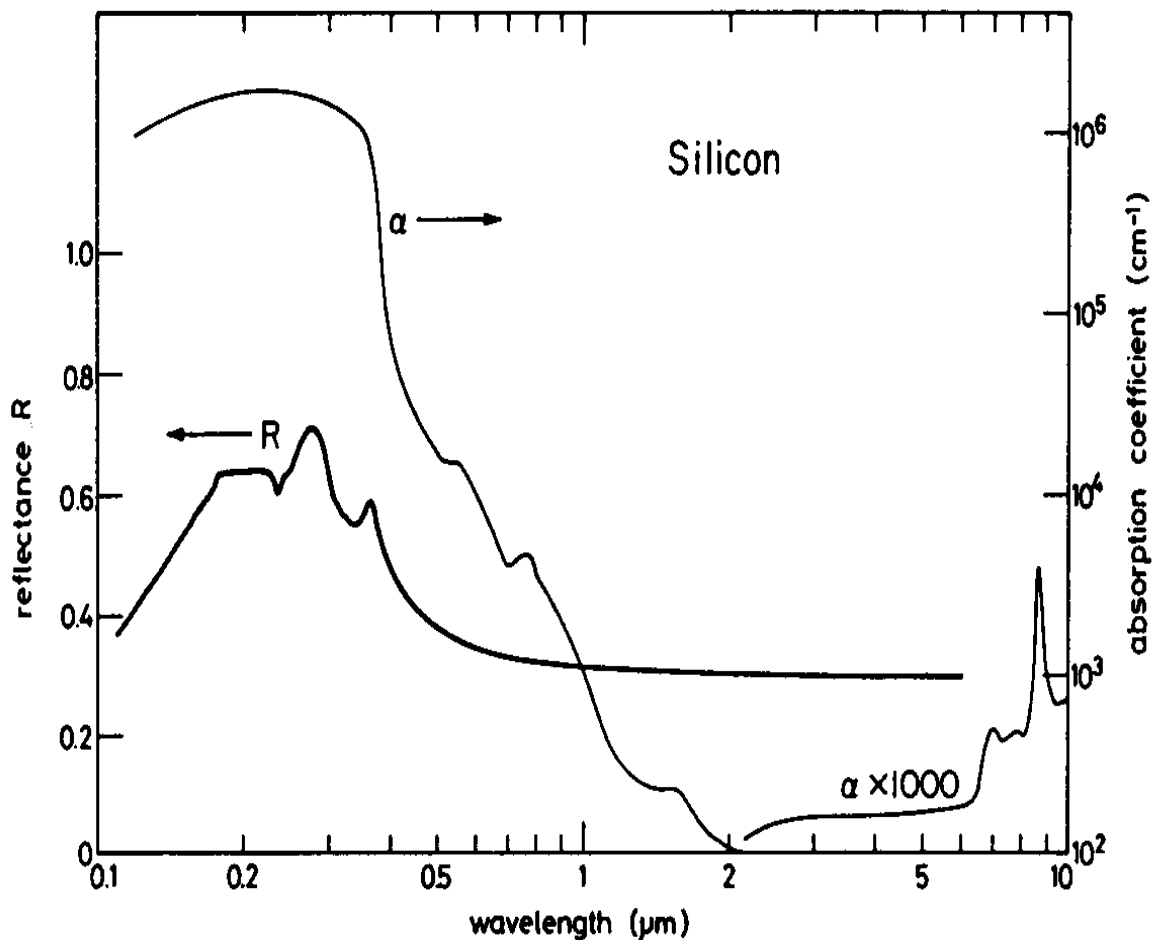


Abb.2.6: Absorptions- und Reflexionseigenschaft des Siliziums [Pol85]

Wie in Abb.2.6 gezeigt steigt der Absorptionskoeffizient von Silizium bei abnehmender Laserwellenlänge in der Nähe von $1,13\mu\text{m}$ ($h\nu = 1,1\text{eV}$) zunächst langsam, nahe $0,36\mu\text{m}$ ($h\nu=3,4\text{eV}$) jedoch ziemlich abrupt an. Das kann so erklärt werden: es gibt zwei unterschiedliche Arten von Übergängen in Materialien wie Si. Die erste ist der direkte Übergang, vom Valenzband zum Leitungsband bei konstantem Wellenvektor. Dieser Übergang ist in Si nur möglich, wenn die Photonenergie die direkte Bandlücke von $3,4\text{eV}$ übersteigt. Die zweite Art ist der indirekte Übergang, bei dem Valenz- und Leitungsbandszustände unterschiedliche Wellenvektoren beinhalten. Der Übergang zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Wellenvektoren muß von einem Phonon unterstützt werden, da das Photon

selbst nur einen sehr kleinen Impuls trägt. Die Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge hängt von der Phononenbelegung ab und ist relativ klein und temperaturabhängig.

2.2.3 Thermische Effekte von Laserstrahlung

Die thermische Behandlung von Materialien mit Laserlicht dient vielen Zielen in der heutigen Materialtechnologie, z.B. Beeinflussung der Härte von Metallen, Tempern von Kristallen, RTP (rapid thermal process) und Dotierungsdiffusion in Halbleitern, Verbindungsformation in Mischungen oder dünne Schichtformation, Wachsen von Oxidschichten, Polymerisation von Kunststoffen usw. Der Hauptvorteil ist, daß die thermische Behandlung lokal in Zeit und Raum durchgeführt werden kann. Durch Anpassen der Wellenlänge und Strahlungsintensität an die optischen und thermischen Eigenschaften des Materials kann die Wärmemenge dem Prozeßziel entsprechend genau eingestellt werden.

a) Thermalisierung

Wenn die Energie der Strahlung in das Material einkoppelt, wird nur ein Teil in direkte Gitterschwingungen umgesetzt. Die meisten Absorptionsprozesse betreffen elektronische Anregungen in den Bändern, so daß es zu einer Erhöhung der Elektronen- und Löcherdichte kommt. Die den Ladungsträgern mitgegebene Energie wird dann über Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung und Phonon-Phonon-Streuung auf alle Teilchen verteilt. Dadurch heizt sich das Material in extrem kurzer Zeit auf.

Innerhalb des Elektronensystems selbst erfolgt ein schneller Energieaustausch durch mehrere Mechanismen, deren Skala in Abb.2.7 dargestellt ist.

Als Streuprozesse gibt es Stöße zwischen Träger und Träger sowie zwischen Träger und Plasmon (eine Oszillation des Trägerplasmas), und das ist abhängig von der aktuellen Dichte der Träger. Wie dies in Abb.2.7 gezeigt wird. Das sind extrem schnell ablaufende Prozesse. Ihre Größenordnung beträgt 10fs für eine Dichte von 10^{20}cm^{-3} . Ein anderer Prozeß, der die Verteilung der Energie im Trägersystem begünstigt, ist der Auger-Prozeß. Hier rekombiniert ein Elektron mit einem Loch und überträgt die Rekombinationsenergie dabei an einen dritten Träger. Die Energie kann auch von diesem quasi-thermischen System durch Träger-Phonon-Streuung abgegeben werden; dadurch wird das Gitter erwärmt. Die Zeit dazu ist kürzer als 10ps.

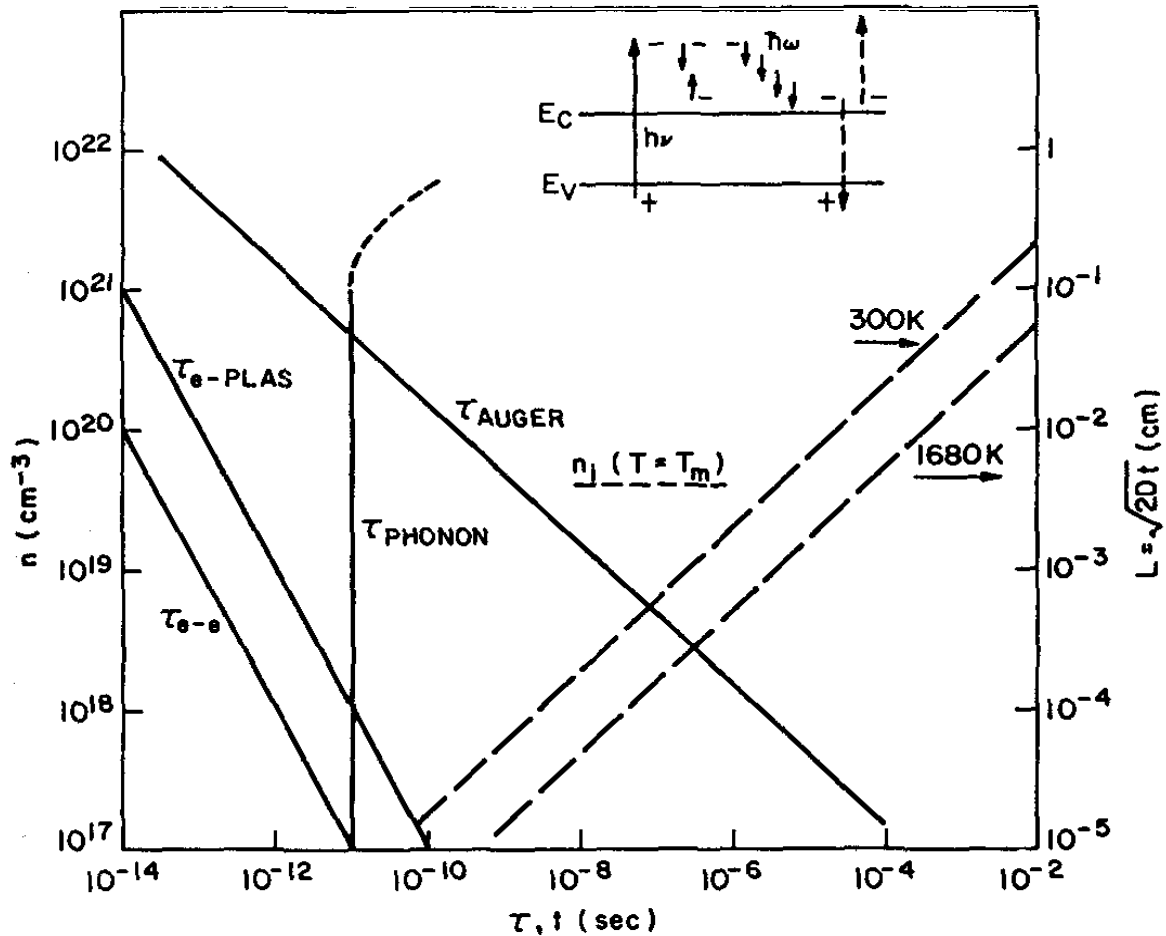


Abb.2.7: Die Abbildung zeigen die Zusammenfassungen der unterschiedlichen Streuungen der Elektronen in Silizium. Einige wichtige Streuprozesse sind schematisch dargestellt. Die vertikale Achse zeigt links die Trägerdichte und rechts die Thermischen-Diffusionslänge [Bro81].

b) Erwärmungsmodell

Viele Modelle [Bro81, Lax77, Lax78, Una89, Lev89] sind erfolgreich verwendet worden, um die laserinduzierte Erwärmung und Schmelzeffekte zu erklären und die Temperaturverteilung in der Probe vorherzusagen. Obwohl die Beschreibung der thermischen Modelle als "einfach" bezeichnet wird, sind sie trotzdem ziemlich kompliziert, weil sie nichtlineare optische und thermodynamische Prozesse beinhalten, so wie Reflexion, Absorption, Träger- und thermische Diffusion, Schmelzen und Verdampfen, Reaktionsenergie und Reaktionsmechanismus. Eigentlich existiert kein einheitliches Modell für die laserinduzierte Erwärmung. Jede Arbeitsgruppe macht die Vereinfachungen für den eigenen Bedarf. Wenn der Laserpuls sehr kurz und die Strahlungsdimension sehr klein ist, darf der Wärmeverlust vom Substrat durch Wärmestrahlung gemäß dem Stefan-Boltzmann- T^4 -Gesetz vernachlässigt werden. Ähnlich spielt der Wärmetransport durch Konvektion keine Rolle. Dann nimmt die Laserenergie durch Diffusion gemäß dem Lambertischen Gesetz exponentiell ins Material ab. Die daraus resultierende räumliche und zeitliche Temperaturverteilungen $T(x,y,z,t)$ werden durch die bekannte Wärmeleitungsgleichung in Gl. 2.4 beschrieben.

$$c_s(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa(T)\nabla T) + Q \quad \text{Gl. 2.4}$$

c_s ist die spezifische Wärmekapazität

ρ ist die Dichte

x, y sind die Koordinaten in der Schichtebene

z ist Substrattiefe

κ ist die Wärmeleitfähigkeit

Für einen in der Fläche homogenen Laserstrahl ankommende Leistungsdichte mit homogener Absorption gilt:

$$Q(t, z) = \alpha I_0(t)(1 - R(T)) \exp(-\alpha z) \quad \text{Gl. 2.5}$$

$Q(t, z)$ ist die zur Zeit t in der Tiefe z ankommende Leistungsdichte

R ist der Reflektionskoeffizient

α ist der Absorptionskoeffizient

$I_0(t)$ ist die Leistungsdichte des Laserstrahls

Die laterale Verteilung von Laserstrahlung ist meist durch eine zylindrische symmetrische Gaußfunktion angegeben,

$$I(r) = I_0 \exp(-r^2 / w^2) \quad \text{Gl. 2.6}$$

I_0 ist die Intensität auf der Achse ($z=0$), und die Breite w ist der effektive Strahlradius.

c) Temperatursimulation

In drei Dimensionen ist die Gleichung (Gl.2.4) nur schwer analytisch zu lösen. Um die Oberflächentemperatur qualitativ auszuwerten, müssen einige Vereinfachungen gemacht werden:

- 1) Wenn der Querschnitt der Laserstrahlung groß gegen die thermische Diffusionslänge im Substrat ist, kann der seitliche Wärmefluß vernachlässigt werden. Dies trifft zu für unsere Experimente, bei denen der kleinste Laserfleck eine lineare Ausdehnung von $500\mu\text{m}$ besitzt. Der thermische Diffusionskoeffizient beträgt ca. $0,8\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. (Tabelle 2.3). Nach einer Zeit t von 100ns nach Beginn des Laserpulses (vgl. Abb.2.10 b) ergibt sich eine thermische Diffusionslänge von $l = 2,8\mu\text{m}$ aus der Beziehung $l = \sqrt{Dt}$.
- 2) Das Profil der Laserstrahlung ist uniform über die ganze Maske. Aufgrund unserer experimentellen Anordnung hat der KrF-Excimer-Laserstrahl eine Fläche von $4,5\cdot 18\text{mm}^2$, dies ist größer als die Maske ($500\mu\text{m}$ - Loch). Die Verbreiterung des Laserstrahls hinter der Maske aufgrund der Beugung an den optischen Linsen ist ziemlich klein.
- 3) Das zeitliche Profil der Laserstrahlung ist Gaußverteilt mit 20ns als FWHM (full width at half maximum).

- 4) Die laterale Verteilung der Laserstrahlung ist konstant in der Absorptionsschicht. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten verbleibt dabei praktisch die gesamte, nicht reflektierte Energie im oberflächennahen Bereich 100\AA , der signifikant kleiner als die Wellenlänge 248nm des Excimer Lasers ist.
- 5) Der Silizium-Wafer ist hier als Substrat mit praktisch unendlicher Ausdehnung in der Tiefe und homogen in einer Ebene senkrecht zur Einfallrichtung des Lasers zu denken.

Aufgrund dieser Annahmen läßt sich die Wärmeleitung durch die eindimensionale Differentialgleichung annähern.

$$c_s(T)\rho(T)\frac{dT(z,t)}{dt} = \frac{d^2}{dz^2}(\kappa(T)T) + Q(z,t) \quad \text{Gl. 2.7}$$

Hier ist z die senkrechte Richtung vom Si-Substrat.

Um die Temperatur zu berechnen, wird der Bestrahlungsbereich in n Schichten der Dicke Δz verteilt. In Prinzip gilt, je kleiner der räumliche Schritt ist, desto genauer wird das Resultat der Berechnung. Aber die Wahl des Zeitschritts Δt muss folgendes Stabilitätskriterium erfüllen:

$$\frac{D_t \Delta t}{(\Delta z)^2} \leq \frac{1}{2} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Das bedeutet, für sehr klein Δz wird eine sehr lange Rechenzeit gebraucht. Aus physikalischen Gründen kann Δz nicht beliebig klein sein, weil die durchschnittliche freie Weglänge der Träger nicht beliebig klein ist. Der größte Teil des Wärmeflusses durch eine gegebene Ebene wird durch Elektronen getragen, die ihren letzten Stoß mit dem Gitter innerhalb einiger mittlerer freien Weglängen von der betreffenden Ebene hatten. Das heißt, der Wärmefluß folgt dem lokalen Temperaturgefälle, nur wenn das Gitter über die Strecke von einigen mittleren freien Weglängen konstant ist. Andernfalls wird ein großer Bruchteil des Wärmeflusses durch Partikel getragen, die sich an ein unterschiedliches Temperaturgefälle erinnern können. In Metallen und Halbleitern ist die durchschnittliche freie Weglänge l von der gleichen Größenordnung wie die Absorptionslänge ($\sim 1/\alpha$), die ungefähr 5nm für Silizium bei 248nm Laserstrahlung beträgt [Mar87].

Alle Materialparameter sind in Tab.2.3 zusammengestellt.

Parameter und Einheit	Material	Wert	Referenz
Dichte ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	<i>c</i> -Si*	2,32	[Una89]
	<i>l</i> -Si**	2,52	[Una89]
Schmelzpunkt (K)	<i>c</i> -Si	1683	
Wärmeleitfähigkeit κ ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	<i>c</i> -Si	$1,525 \times 10^5 T^{-1,226}, T < 1200\text{K}$ $9,01 \times T^{-0,502}, T \geq 1200\text{K}$	[Una89]
	<i>l</i> -Si	$3,025 \times 10^{-2} T$	[Luk92]
Spezifische Wärmekapazität c_p ($\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	<i>c</i> -Si	$695,5e^{2,375 \times 10^{-4} T}, T > 300\text{K}$	[Una89]
	<i>l</i> -Si	1050	[Luk92]
Reflexion R (248nm)	<i>c</i> -Si	$0,66 + 1,8 \times 10^{-5} T$	[Jel86]
	<i>l</i> -Si	0,70	
Absorptionskoeffizient (m^{-1})	<i>c</i> -Si	$1,8 \cdot 10^8$	[Una89]
	<i>l</i> -Si	$1,56 \cdot 10^8$	

*: *c*-Si: kristallines Silizium; **: *l*-Si: flüssiges Silizium

Tab.2.3: Auflistung der Parameter von kristallinem und flüssigem Silizium

Zur Lösung der eindimensionalen Differentialgleichung (Gl.2.7) mit folgenden Stabilitäts- und Randbedingungen $T=300\text{K}$ ($t=0, z=L$), $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$ ($z=L$) und unter Berücksichtigung des Phasenübergangs wird das Turbo Pascal Programm von Jiang [Jia96] benutzt, um die Oberflächentemperatur des Siliziums unter folgender Voraussetzung zu berechnen:

$$\Delta z = 5\text{nm}; \Delta t = 0,1\text{ps}$$

$$\text{Pulsenergie} = 0,60\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}, 0,80\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$$

$$\text{Pulsdauer} = 20\text{ns}$$

Die Ergebnisse sind in folgender Abbildung gezeigt. Abb.2.8 stellt die Temperatur gegen die Energiedichte des Pulses dar. Ist die Energiedichte kleiner als $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, steigt die Temperatur quasi linear. Zwischen $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $0,60\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ schmilzt die Oberfläche. Danach steigt die Temperatur wieder an. Das ist verträglich mit direkt gemessenen Temperaturen von Szyzko [Szy95].

Wegen der technischen Schwierigkeit ist die direkte Temperaturmessung auf dem Wafer nicht möglich. Um diese Simulationsergebnisse nachzuweisen, wird folgendes Experiment durchgeführt. Eine mit RCA (siehe Kapitel 3.2.1 a) gereinigte Siliziumscheibe wird in Vakuum des MUM-Systems eingeschlossen. Durch die thermische Desorption bei 900°C für 5min in P3 oder P4 wird das natürliche Oxid desorbiert. Anschließend wird die Scheibe zur Laserkammer P2 gefahren. Hier wird die Probe mit den unterschiedlichen Laserenergiedichten zwischen $0,30\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $0,90\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit jeweils 10,000 Puls behandelt. Als Maske wird ein Aluminiumblech mit einem $500\mu\text{m}$ Durchmesser Loch benutzt. Die optische Kontrolle geht wie

folgt: Wenn die Laserenergiedichte kleiner als $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, ist kein Unterschied zwischen dem Laserfleck und der unbehandelten Stelle zu sehen. Wenn die Laserenergiedichte gleich $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, ist ein schwacher Laserfleck sichtbar. Tastet man mit dem mechanischen Profilometer die Oberflächenstruktur ab, so ist keine Stufe zu erkennen. Die Rauigkeit ist größer als bei der nicht laserbehandelten Stelle. Bei Laserenergiedichten größer als $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist der Laserfleck stark und deutlich zu sehen.

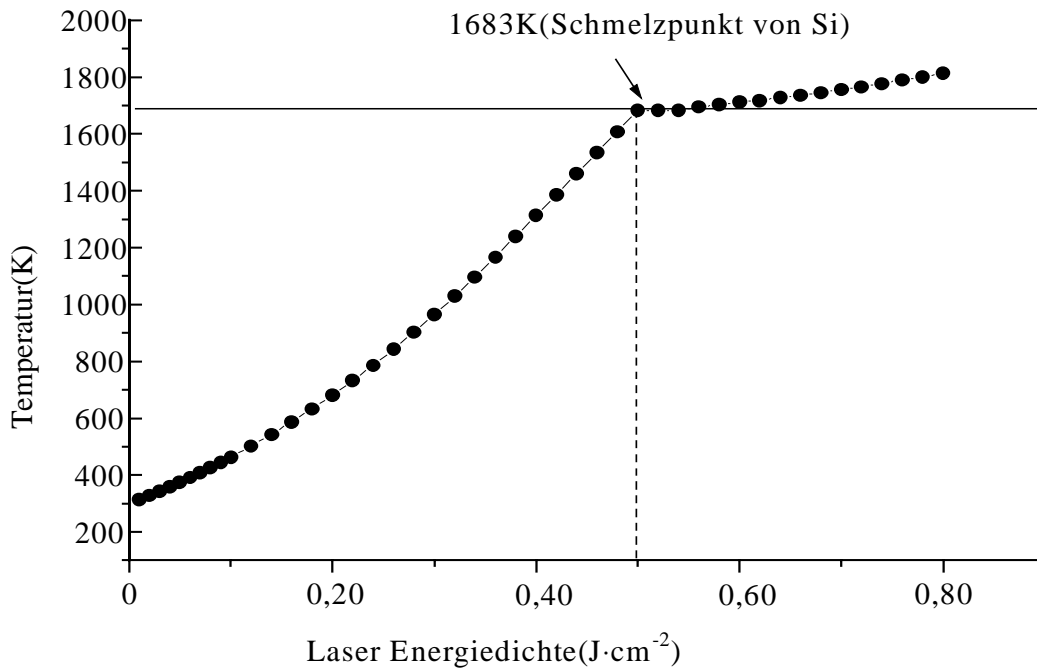
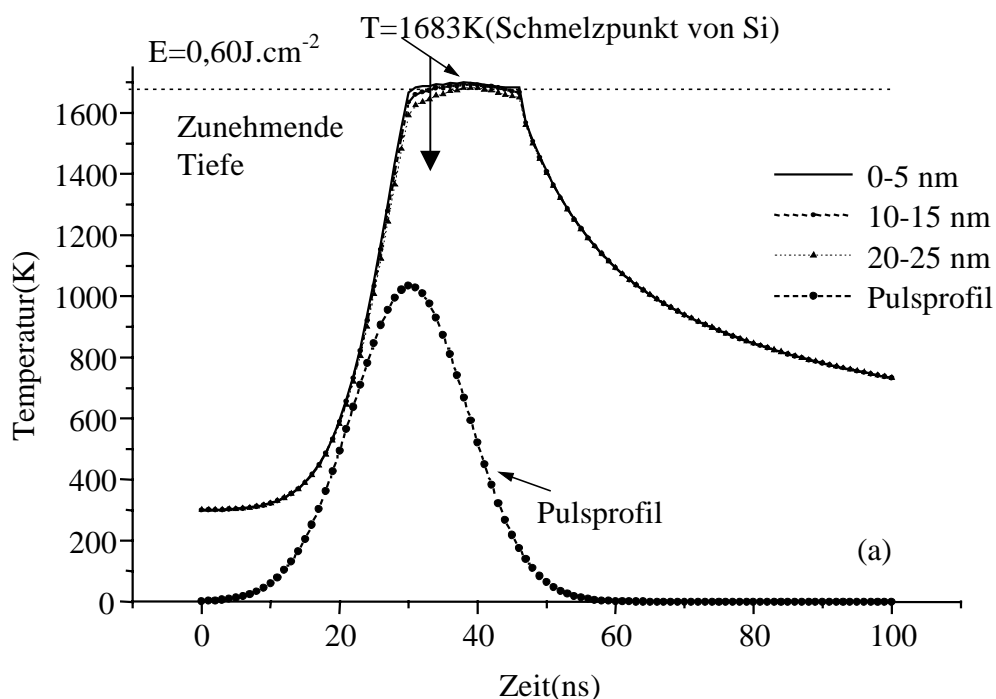
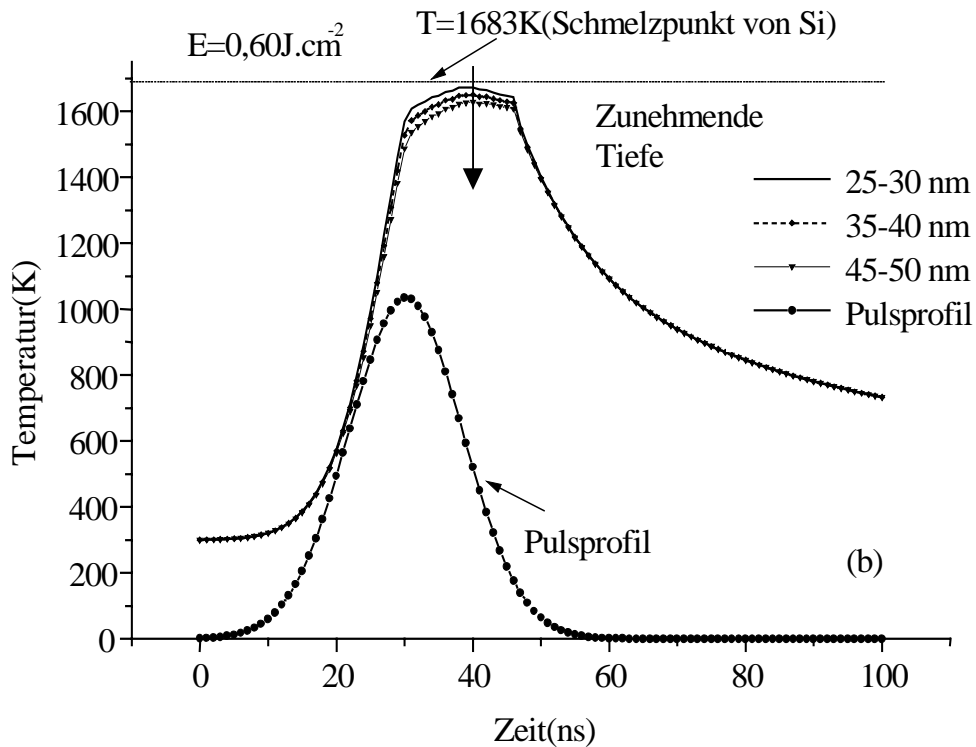


Abb.2.8: Oberflächentemperatur des Siliziums als Funktion der Laser-Energiedichte





(a) im Bereich von 0nm bis 25nm
 (b) im Bereich von 25nm bis 50nm

Abb.2.9 zeigt die Temperatur als Funktion der Zeit bei einer Energiedichte des Laserstrahls von $0,60\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Der Pulsdauer des Lasers beträgt 20ns. Hier wird die Temperatur der Oberfläche bis 50nm tief simuliert. Im allgemein erreicht die Oberflächentemperatur ihr Maximum nach circa 40ns und fällt nach 100ns auf ungefähr 600K zurück. Bei der Energiedichte $0,60\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ schmilzt Silizium. Die Maximumtemperatur kann bis zum Schmelzpunkt kommen und dort vorübergehend konstant bleiben. In der Abbildung (a) wird die Temperatur in der Schicht von 0 bis 25nm gezeigt und (b) in der Schicht von 25 bis 50nm. Während die Oberflächentemperatur ($z=0$) ihr Maximum zuerst erreicht, steigt die Temperatur in den darunterliegenden Schichten ($z\neq 0$) mit einer zeitlichen Verzögerung. Je tiefer die Schicht, desto niedriger ist die Maximumtemperatur. So erreicht zum Beispiel ab 25 nm Tiefe die Maximumtemperatur nicht mehr den Schmelzpunkt von Si. Wenn die Temperatur bis zum Schmelzpunkt steigt, kann während der Schmelzenphasen die Temperatur an der Oberfläche sich nicht weiter erhöhen.

Abb.2.10 (a) und (b) stellen die Temperatur der Si-Oberfläche als Funktion der Tiefe im Substrat dar. Man sieht, daß der Temperaturanstieg in einer Tiefe von 5000nm nach 100ns nur ein paar Kelvin beträgt.

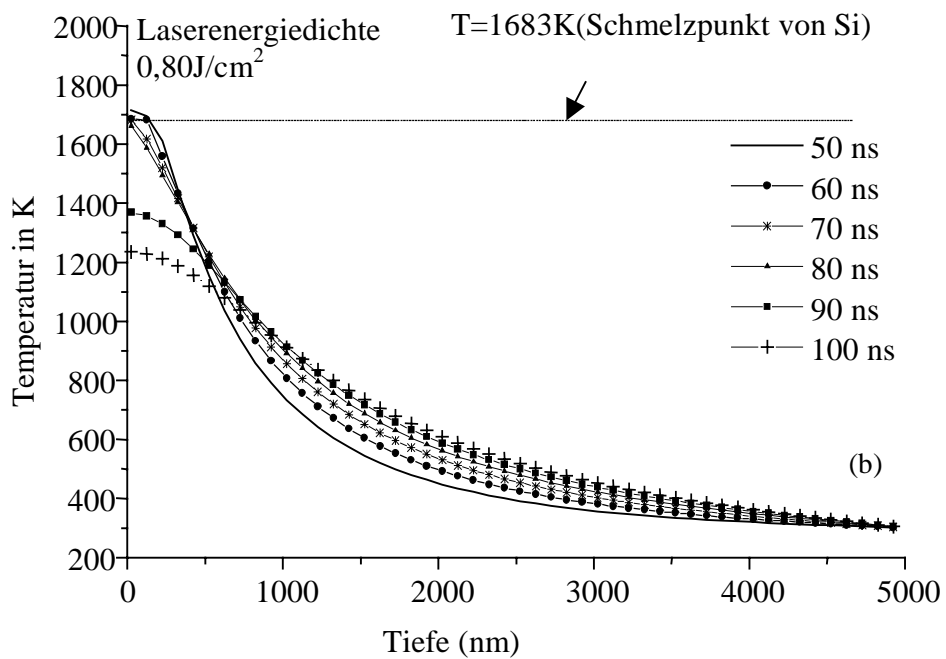
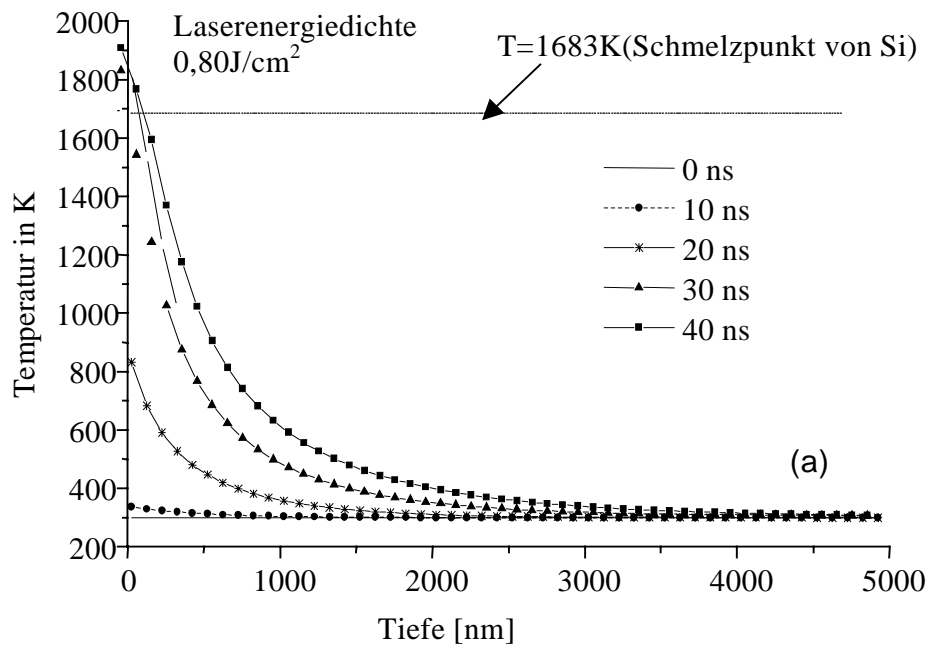


Abb.2.10: Die Oberflächentemperatur des Siliziums als Funktion der Tiefe:
 (a) im Zeitraum von 0 bis 40ns
 (b) im Zeitraum von 50 bis 100ns

In Abb. 2.10 (a) ist (b) zu sehen, daß die Oberflächentemperatur in den ersten 50ns ansteigt und dann ihr Maximum erreicht. Die hohe Temperatur wird nur in der Nähe der Oberfläche bis 100ns liegen. In den tiefergelegenen Schichten wird die Temperatur in diesem Fall unter 1000K bleiben.

3 Laserunterstütztes Siliziumätzen mit XeF₂

Innerhalb der Verfahren zur chemischen Ätztechnik von Festkörpern für die Halbleitertechnologie stellt der trockene Ätzprozeß als die dominierende Technologie dar. Die Verwendung von Plasma und RIE (reactive-ion-etching) ersetzt dabei zunehmend die konventionelle „nasse Technik“. Allerdings erfordert die Anwendung von Plasma und RIE zunächst auch den Einsatz der fein-linie-Photolithographie. Zudem schließt diese Ätzmethode eine Glimmentladung ein, um die chemische aktive Spezies für die Reaktion mit der aussetzenden Oberfläche anzuregen. Obwohl das grundlegende Konzept relativ einfach erscheint, erschweren die Komplexität der Glimmentladung und die sensitive Abhängigkeit des Ätzverhältnisses von den Parametern des Instruments das exakte Verständnis für die Oberflächenchemie des Ätzprozesses [Win83-1, Cob79]. In vielen Fällen sind die Ätzraten zu klein und auftretende Ätzprofile können für die Anwendung des Bauelements nicht akzeptiert werden. Auch sind entstehende Probleme oft mit dem Zustand der Photolackmaske verknüpft und nach gegenwärtigem Erkenntnisstand nur schwer lösbar. Während die Bauelemente in der Abmessung immer kleiner werden, kann der durch die Ladungsspezies hervorgerufener Strahlungsschaden darüber hinaus nur schwer verhindert werden. Dieser unerwünschte Strahlungseffekt tritt insbesondere beim RIE-Prozeß auf.

Im Gegensatz zum trockenen Ätzprozeß ist das laserunterstützte Ätzen als ein direkt wirkendes Verfahren ohne Einsatz einer Maske. Der auftretende Strahlungsschaden für Festkörper fällt hier in der Regel vernachlässigbar gering aus.

	Plasmaätzen	Laserunterstütztes Ätzen
Maske für Photolack	benötigt	nicht benötigt
Ätzrate	klein	generell groß
Durchsatz	generell groß viele Wafer prozessiert per Ladung	niedrig Step-and-repeat-Prozeß ist zu gebrauchen
Ätzselektivität	hoch	generell hoch
Auflösung	Breite < 1µm	<1µm
Substrattemperatur	generell bei Raumtemperatur	Lokale hohe Temperatur durch Laserstrahlung
Ätzmechanismus	reaktive Spezies aufgeladene Spezies Ionbeschuß	Photolyse Photoanregung vom Festkörper Thermische Aktivierung
Strahlungsschaden	manchmal beträchtlich	vernachlässigbar
generelle Anwendung	Halbleiter Metall und Isolator organische Polymere	Halbleiter Metall und Isolator Organisches Polymer
spezielle Anwendung		3-D Integration Reparatur der Schaltung Kundenspezifische Fertigung

Tab.3.1: Vergleich der laser- und plasmaunterstützten Ätztechnik

Während sich die plasmaunterstützte Ätztechnik wie bereits erwähnt wohl für die überschaubare nahe Zukunft als wirksamste und damit vermutlich auch als dominante Technik herauskristallisieren wird, kann die laserunterstützte Ätztechnik in diesem Kontext zunächst als eine brauchbare Ergänzung betrachtet werden. Wenn die Plasmatechnik unzureichende Leistungsprofile erzielt, kann das laserunterstützte Ätzen auch als Alternative gesehen werden.

In der nachfolgenden Tabelle 3.1 wird ein Vergleich der beiden Ätztechniken vorgenommen.

3.1 Siliziumätzen mit Hilfe von Laser und Cl₂

Untersuchungen zum Siliziumätzen in der Cl₂ Atmosphäre mit dem Laser wurden in den letzten Jahre von vielen Forschungsgruppen berichtet. Dieser Punkt wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus experimenteller Sicht nicht weiter verfolgt. Daher wird nachfolgend nur eine kurze Zusammenfassung der in den Veröffentlichungen dargestellten Ergebnisse gegeben.

Laserunterstützte Trockenätzen in der Halbleitertechnologie werden seit Beginn der achtziger Jahre angewandt. Optimale Resultate erhofft man sich durch Gase, die nicht spontan mit der Probenoberfläche reagieren, sondern zu flüchtigen Reaktionsprodukten führen. Angesichts des hohen Dampfdrucks von Halogenverbindungen, der hohen Bindungsenergie (einige eV) und der effektiven Photodissoziierbarkeit werden vorwiegend Halogenide als Prozeßgase gewählt.

Okano [Oka82] hat mit einer Hg-Xe Lampe die Si-Cl₂-Ätzreaktion untersucht. Im relativ niedrigen Photoflussbereich kann Si nicht signifikant vom Cl-Radikal, welches durch Cl₂-Photolyse oder photo-thermische Aktivierung produziert wird, geätzt werden.

Eine Ätzreaktion kann auch durch eine Si-Bandbrücke-Anregung mit der Phototrennung von Cl₂-Molekülen bewirkt werden. Die Ätzwirkung bei der Verwendung von n-type-Silizium ist viel stärker als beim p-type-Material.

Ehrlich [Ehr81] hat die Wirkungen für das gleiche Gas-Festkörper-System mittels einer Anregung durch die hohe Leistung eines Ar⁺-Ionenlasers erforscht. Man erhält dabei eine sehr hohe Ätzrate von Si ($\geq 6\mu\text{m}/\text{sek}$). Ein deutlicher Unterschied in den Ätzraten von n- und p-type Silizium oder zwischen den Proben mit unterschiedlichen Widerständen ist jedoch nicht zu beobachten.

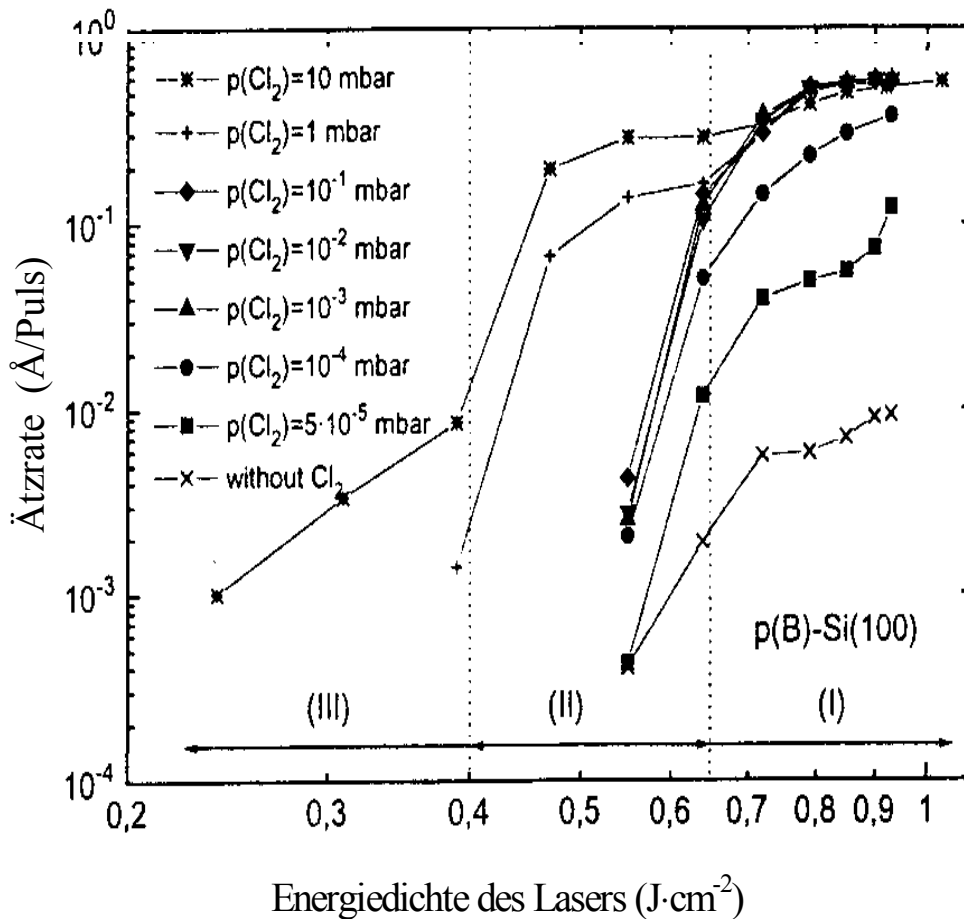
Das Siliziumätzen in Cl₂ Atmosphäre wurde in jüngster Zeit mit einem XeCl Excimer Laser bei einer Wellenlänge von 308nm umfangreich untersucht[Kul87, Kul88, Hor87, Bou89,Bou91, Ali93]. Im Vergleich zur Laserbestrahlung mit größerer Wellenlänge wird die Ätzrate dadurch erhöht, daß auch die dem Laser ausgesetzten Stellen, für die Energiedichte des Lasers unter dem Schwellenwert des Schmelzpunkts liegt, geätzt werden. Das auftretende Ergebnis kann durch die Koexistenz von photo-angeregten Elektron-Loch-Paaren im Siliziumsubstrate und Cl-Radikale in der Gasphase durch die laserunterstützte Trennung der Cl₂-Moleküle erklärt werden. Obwohl die Cl-Radikale bereits mit der parallel zur Si-Oberfläche verlaufender Laserstrahlung produziert werden könnten, funktioniert das Ätzen nur, wenn das Laserlicht senkrecht auf die Si-Oberfläche auftrifft, so daß Elektron-Loch-Paare angeregt werden können. Die Ätzrate bei den Stellen, wo ohne Laser behandeln, ist vernachlässigbar [Kul88].

Mit höher Energiedichte des Lasers, wenn die Siliziumoberfläche schon schmilzt, findet man keinen Unterschied des Ätzverhältnisses zwischen 308nm und anderen Wellenlängen von Excimer Laser. Es wird interpretiert, daß hier der laserinduzierte Wärmeeffekt eine dominante Rolle spielt. Si-haltige SiCl_x-Spezies entstehen auf der Oberfläche zwischen zwei Laserimpulsen und werden thermisch desorbiert. SiCl und SiCl₂ sind die hauptsächlichen Produkte der Reaktion. Nur wenige SiCl₃ und SiCl₄ werden beobachtet [Bou, 89].

Weil die laserinduzierte Trennung der Cl₂-Moleküle in der Gasphase mit dem 248nm Excimer Laser vernachlässigbar ist [Bra89] und weil eine erhöhte Ätzrate bei niedriger Energiedichte als der Schwellenwert des Schmelzpunkts auch beobachtet wird, hat Sesselmann [Ses89] folgendes vorgeschlagen: Das Siliziumätzen wurde mit den Photonen des 248nm (5eV) Excimer Lasers durch direkte Zerschlagungen der Verbindungen *Si-Si* (4,64eV) oder *Si-Cl* (4,72eV) erfolgt. Hier handelt es sich statt eines thermischen Effekts um einen Quanteneffekt beim Siliziumätzen. Bei höher Energiedichte ist das Ätzverhältnis ähnlich wie mit 308nm Laserstrahlung [Bou91, Ali93] und mit der langwelligen Laserstrahlung. Die Ätzrate sättigt bei ungefähr 0,6Å/Puls und das Ätzen des Siliziums wird durch den laser-induzierten Wärmeeffekt dominiert.

Jiang [Jia96] hat das Ätzverhältnis des Siliziums in Cl₂-Atmosphäre mit der Unterstützung des 248nm Excimer Lasers im unserem UHV-System umfangreich studiert. Das Ätzverhältnis ist in Abb.3.1 dargestellt. Ohne Chlor ist die Ätzrate vernachlässigbar, falls die Energiedichte des Lasers kleiner als 0,55J·cm⁻² ist, sogar nach 10⁵ Pulsen. Über diesen Grenzwert steigt die Ätzrate langsam mit der Laserenergie bis 10⁻² Å/Puls bei E=1J·cm⁻² an. Ab 10⁻⁶mbar Cl₂-Druck wird der Ätzprozeß verstärkt, wenn die Energiedichte des Lasers über dem Grenzwert von 0,55J·cm⁻² liegt. Die Ätzrate ist linear abhängig vom Gasdruck (Bereich I) und sättigt bis 0,55Å/Puls. Bei 2·10⁻⁴mbar sättigt die Ätzrate mit ca. 0,55Å/Puls. Das oberflächliche Chlor vor der Laserstrahlung ist essentiell für photo-induziertes Ätzen. Bei 2·10⁻⁴mbar wird für die Aussetzung der Cl-Moleküle von 10L (1L=10⁻⁶Torr.s) eine maximale Aufdeckung von ungefähr 0,5ML auf Si (100) Substrate benötigt. Das wird zwischen zwei Laserpulsen (0,05 Sekunden Belichtungszeit bei einer Wiederholungsrate des Lasers von 20Hz) erreicht. Die Ätzrate sättigt bei ca. 0,55Å/Puls. Unter Berücksichtigung der Verbindungskonfiguration und des thermischen Charakters der Reaktionsprodukte an der chlorierten Si-Oberfläche hat man vorgeschlagen, daß das Siliziumätzen bei niedrigem Chlordruck durch laser-induzierte thermische Desorption von SiCl₂-Species hervorgerufen wird. Die Aktivierungsenergie für diese Desorption ist bei einer schmelzenden Si-Oberfläche deutlich reduziert.

Das Ätzverhältnis ändert sich für p≥0,1mbar. Danach sinkt der Schwellenwert der Energiedichte für Siliziumätzen dramatisch von 0,50 J·cm⁻² bis 0,40 J·cm⁻² und die Ätzrate in diesem Bereich (Bereich II) ist linear zum Quadrat des Gasdrucks: R∝p²(Cl₂). Eine derartige Erhöhung beobachtet man noch nicht, sofern die Wellenlänge des Lasers größer als 600nm ist. Das Ätzen funktioniert mit einer Energiedichte unter 0,41J·cm⁻² nur bei Gasdrücken über 10mbar (Bereich III).

Abb.3.1: Siliziumätzen in Cl₂ Atmosphäre mit dem Excimer Laser

Für den Ätzmechanismus hat man folgendes vorgeschlagen: Die Photonen des Excimer Lasers regen die Si-Cl-Spezies an. Diese reagieren mit ankommenden Cl₂-Molekülen. Die Si-Cl* -Spezies entspannen gemäß Gl.3.1.



Nach der Formation desorbiert SiCl₂ sofort. Der Nachteil dabei ist, daß eine zu hohe Laserleistung benötigt wird. Das führt dazu, daß die Temperatur der dem Laserlicht ausgesetzten Oberfläche zu hoch ist und es deshalb eine hohe Defektkonzentration in den geätzten Strukturen auftritt.

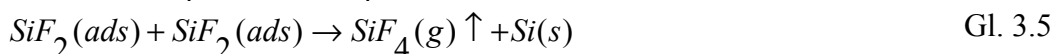
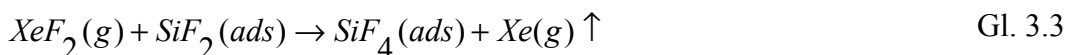
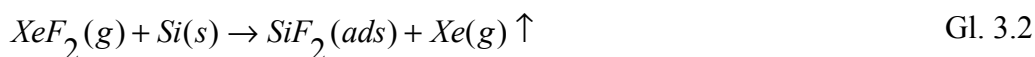
3.2 Siliziumätzen mit Hilfe von Laser und XeF₂

Zahlreiche Studien haben sich auf das spontane Siliziumätzen mit atomarem F konzentriert [Win92]. Meistens werden diese Versuche in UHV-Systemen (Ultra-Hoch-Vakuum) durchgeführt. Dadurch vermeidet man Komplikationen mit Hintergrundgasen. In vielen Studien wurde XeF₂ als Gasquelle für atomares F verwandt [Win83-2, Win79, Win87, Yar88, McF86, Hou,86]. Obwohl die Ätzrate für Si/XeF₂ und Si/F unter gleichen Bedingungen wie beim Plasma unterschiedlich ist, ist der oberflächenchemische Mechanismus ähnlich. In beiden Fällen wird bei Raumtemperatur spontan Silizium geätzt und die Produkte der Ätzreaktion sind ähnlich. XeF₂ ist ein weißes Kristallpulver und hat einen Dampfdruck von

5,98mbar bei Raumtemperatur [Hol68]. Deswegen ist XeF₂ als Gasquelle leichter zu verwenden als atomares F im UHV-System. Außerdem gibt es nicht feststellbare Reaktion zwischen SiO₂ und XeF₂ [Ibb84] im Vergleich zum SiO₂/F₂-Ätzprozeß oder zum SiO₂ Ätzen bei einem XeF₂ Druck größer als 1mbar [Nar91].

Siliziumätzen mit XeF₂ im Hochvakuumsystem wurde erstmals von *H.F. Winters* und *J.W. Coburn* durchgeführt [Win79]. Als Probe diente ein 2µm dickes Silizium auf einem Quarzkristall. Die Ätzrate wurde durch Quarzkristall-Mikrobalance überwacht. Mit einem eingebauten Auger-Geräte wurden die oberflächliche Spektren während des XeF₂/Si Ätzvorgangs aufgenommen. Dieser Ätzprozeß ist isotrop und die Ätzrate ist bis 10⁻⁴mbar linear zum Gasdruck. Xe-Atome tauchen im Auger-Spektrum nicht auf. XeF₂ wird schnell auf der chemisch trennend wirkenden Siliziumoberfläche adsorbiert und die Xe-Atome werden wieder desorbiert.

Ohne Laserstrahlung werden von *Chuang* [Chu81] folgende Ätzreaktionen mit XeF₂ vorgeschlagen:



XeF₂ wird auf der Siliziumoberfläche chemisch nach Gl.3.2 getrennt. Es adsorbiert und reagiert mit Silizium bei Raumtemperatur Gl.3.2 und Gl.3.3 [Win79]. „SiF₂“-ähnliche Spezies entstehen als möglich dazwischenliegend Medien für die Oberflächenreaktion. Während die Reaktionen Gl.3.2, Gl.3.3 und Gl.3.4 spontan bei Raumtemperatur auftreten, ist Gl.3.5 ein Prozeß, der z.B. durch Laserstrahlung hervorgerufen wird. Jedoch hat man [Chu80] die fluorierte Spezies auf der Oberfläche mittels X-ray Photoemission als „SiF₂“-ähnliche Spezies identifiziert. Das Si-XeF₂ Reaktionsprodukt enthält meistens SiF₄(≥85%) und einige SiF_x (x<4) in geringeren Mengen [Win83-1, Tu81]. Genauere Analysen mit XPS haben gezeigt, daß fluorierte Atome unterschiedliche Kristallstellen besetzen. Ein Typ von adsorbierten Atom-F zeigt eine chemische Verlagerung ähnlich wie SiF_x Spezies auf der Oberfläche. Der andere Typ ist offensichtlich mehr negativ aufgeladen. Erwärmung des Substrates kann zur Folge haben, daß der erste Typ von F-beinhaltenden Spezies desorbiert und /oder zu mehr negativ geladenen Zuständen umgewandelt wird.

Es wird angenommen, daß das stärker gebundene Fluor die Kristallstellen unter der Siliziumoberfläche [Win79] besetzt. Durch später durchgeführte Versuche mit hochauflösender Photoemission durch Synchrotron-Strahlung hat *McFeely* [McF88] herausgefunden, daß das Verhältnis der chemischen Adsorption von XeF₂ auf der Siliziumoberfläche in der Tat sehr komplex ist. Es können nämlich alle SiF_x Spezies, z.B. SiF, SiF₂ und SiF₃, auf der Siliziumoberfläche produziert werden. Die genaue Verteilung der SiF_x-Konzentration ist von der Kristallorientierung abhängig. SiF₃ kann als dominante Spezies bei der Probe mit höherem XeF₂-Druck auftreten. Sowohl aus dem XPS- [Chu80] als auch aus dem Synchrotron-Experiment [McF88] ist klar ersichtlich, daß eine umfangreiche Menge atomares F durch Si-F-Reaktionen auf der Siliziumoberfläche adsorbiert werden kann. Diese können auf der oberen und unteren Oberfläche des Si-Wafers lokalisiert werden.

Wenn die fluorierte Si-Oberfläche durch CO₂-Laser bestrahlt wird, erhöht sich die Ätzrate deutlich [Chu81]. Hier wurde ein TEA CO₂-Laser benutzt. Der Laser emittiert mit der Wellenlänge von 9 bis 11µm und Pulsenergie 1,4J bei 50ns Pulsdauer. Der Haupteffekt der Laserstrahlung ist, die atomaren F weiter zur Diffusion anzuregen. Diese können dann mit Silizium reagieren, so daß die Reaktionsprodukte sowie SiF₄ gebildet werden, welche schließlich in die Gasphase desorbieren. Das Hineindiffundieren von Fluor in die Unterschicht ist sehr wichtig, weil es bessere Bedingungen zum atomaren Si für den Formungsschritt der Endprodukte schafft. Offenbar hat die Laserstrahlung einen großen Einfluß auf derartige atomare Eindringbewegungen in den Oberflächenbereich.

Mit dem CO₂-Laser-Experiment hat man ferner gefunden [Chu81], daß photo-unterstützte Reaktionen bei einer relativ niedrigen Substrattemperatur (-150°C) funktionieren. Außerdem ist das Ätzverhältnis unterschiedlich zum thermischen aktivierten Prozeß: Als die fluorierte Oberfläche von 120K auf 300K erwärmt wurde, hat die Oberflächenreaktion nicht zur Bildung des Produkts SiF₄ geführt. Nachdem das kondensierte SiF₄ auf der Si-Oberfläche mit dem CO₂-Laser bestrahlt wurde, wurde SiF₄ auch nicht durch die Laserwärme desorbiert. Im Gegenteil, als Silizium bei 120K in XeF₂-Gasatomsphäre durch den Laser bestrahlt wurde, wurde SiF₄ produziert und von der Oberfläche desorbiert.

Mit dem CW(continuously wave) Ar⁺-Ion Laser hat man [Hou83-1, Hou, 83-2] die nicht thermischen Strahlungseffekte studiert. Alle Linien (485-515nm) wurden unfokussiert direkt senkrecht auf die Probe gestrahlt. Durch Photo-angeregte Ladungsträger können die Si-Ätzrate und die Verteilung der Reaktionsprodukte beeinflussen: Obwohl SiF₄ das vorwiegende Produkt in der laserunterstützten Reaktion ist, ist die relative Produktverteilung von SiF₄ und SiF_x (x<4) unterschiedlich zur Produktverteilung bei der thermischen Reaktion. Ferner sind bei gleichem Gasdruck und gleichen Bedingungen der Laserstrahlung die Ätzrate bei *n*-Type Silizium größer als bei *p*-Type. Die Dotierung hat einen geringeren Einfluß auf die Verteilung der Reaktionsprodukte.

Dieser durch verstärkte Photonen-Quanteneffekte ähneln dem field-unterstützten Diffusionsmechanismus, der von *Winters*, *Coburn* und *Chuang* [Win83-1] in ihrer Interpretation für Si-fluorierte Reaktion vorgeschlagen wird. Im allgemeinen sollte der oberflächliche Halogenierungsprozeß in der Si-Ätzreaktion nach diesem Modell ziemlich ähnlich wie bei der Oberflächenoxidation verlaufen, welche nach der Cabrera-Mott-Theorie [Gab49] ausschließlich durch Elektronenmigration durch die Oxidschicht und durch Formation des Sauerstoffanions beschrieben wird. Daraus resultiert ein starkes elektrisches Feld, was durch die Ionen in der Oxidschicht hervorgerufen wird. Der Prozeß der Oberflächenfluorierung soll wie die Oberflächenoxidation ablaufen. Dies gilt nicht, wenn das Oberflächenoxid nicht flüchtig ist, und während die Oxidschicht dicker wird, ist die Oxidationsrate wegen der reduzierten Feldstärke der Oberfläche deutlich verringert. Im Gegensatz dazu kann die Aufdeckung der aktiven F-Spezies auf der fluorierten Siliziumoberfläche die Formation von flüchtigem SiF₄ ermöglichen werden, wodurch Si geätzt wird. Unter Laserbestrahlung ist es möglich, daß ein elektrisches Feld auf der Oberfläche aufgrund der photogenerierten Elektronen-Löcher-Paare erzeugt wird. Nach der Kalkulation von *Gauthier et.al.* [Gau76] muß ein elektrisches Feld von mindestens 10⁻⁴ bis 10⁻¹V/Å im laserbelichteten Bereich auf der Oberfläche wegen der Produktion der Elektronen und Löcher generiert werden. Dieses Feld auf der Oberfläche kann die Chemisorptionszustände an der Oberfläche und das Oberflächen- und Gitter-Diffusionsverhältnis beeinflussen. Im laserangeregten XeF₂-Si-System kann F offensichtlich leichter *n*-Type als *p*-Type-Substrate durchdringen, da die Elektronen Majoritätsträger sind.

Daher ist die Ätzrate im n-type Silizium höher. Ein UV-Laser kann die Bandbrücke (1.1eV) des Siliziums anregen und Elektronen-Löcher-Paare produzieren. Das Experiment mit dem CO₂-Laser hat gezeigt, daß ein Puls IR Laser mit Photonenergie kleiner als die Si-Bandbrücke durch einfache und /oder multiple Photoabsorption auch thermische Elektronen generieren kann, um das elektrische Feld zu erzeugen und um damit die Si-F Ätzreaktion zu beschleunigen.

Das spontane Ätzen mit XeF₂, d.h. auch der Bereich ohne Laser geätzt, ist das Hauptproblem für die Anwendung der Mikrostruktur. Dies spontane Ätzen kann man [Li95] mit den zusätzlichen Puffergasen Ar oder O₂ unterdrücken. Man kann mit Ar oder O₂ hochselektiv anisotrop ätzen. Der partielle Gasdruck von XeF₂ betrug 10⁻²mbar und der gesamte Gasdruck 1mbar. Das spontane Ätzen von XeF₂ wurde unter die Nachweisgrenze unterdrückt. Die verwendete Lichtquelle war Synchrotron Radiation (SR) zwischen 105nm und 122nm. Man beobachtet, daß die Quanteneffizienz bei diesem Ätzprozeß nahe bei 1 liegt. Im Vergleich mit Infrarot Strahlung oder sichtbarem Licht sind die Typischerweise 5 Größenordnung mehr[Stre96].

In den bisherigen Arbeiten hat man mit dem CO₂ Laser [Chu81], Ar⁺ Laser oder mit Hilfe eines Synchrotrons bei den Wellenlängen zwischen 105nm und 122nm [Li95] Versuche durchgeführt.

Über das in dieser Arbeit angewandte Ätzverfahren mit der Kombination XeF₂ und $\lambda=248\text{nm}$ ist noch nicht viel bekannt.

3.2.1 Experimente und Ergebnisse

Die für die Ätzversuche verwendete Probe ist ein P(B)-Si-Wafer mit (100)-Orientierung und mit einem Widerstand von 10-20 Ω .cm. Bevor der Wafer in die Prozeßkammer eingeschlossen ist, wird er zuerst naßchemisch (RCA, siehe 3.2.1 a) gereinigt. Als Analysenmethoden werden die mechanische Profilometrie und SIMS (Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie) verwendet. Weiterführende Information zu diesen Analysetechniken finden sich in [Bie,99].

a) Substratereinigung für Ultrahochvakuum-Prozesse

Herkömmlich sind die Wafer mit organische und anorganische Verunreinigungen kontaminiert. Die sind:

Makroteilchen (Partikel) z.B. Staub, Haare, Schuppen, Metallabrieb, Fusseln, Organische Verunreinigungen z. B. Fette, Öle, Harze, Wachse und Anorganische (ionische und atomare) Verunreinigungen wie Säuren, Salze, Metalle.

Substrate, die einem UHV-Prozeß zugeführt werden, sollen möglichst frei von Verunreinigungen, d.h., nicht mit Partikeln oder Fremdatomen auf der Oberfläche kontaminiert zu sein. Diese können zum Beispiel beim Ätzprozeß das Ausbilden einer homogen flachen Struktur behindern. Ferner können nicht flüchtige Substanzen während des Ätzens entstehen. Sie können die Epitaxie später im MBE-Prozeß empfindlich stören, da die Keimzellen für dreidimensionales Wachstum und Versetzungen sind. Es wird daher empfohlen, vor jedem Aufwachsen die Oberfläche zu reinigen.

RCA-Clean:

- (1) Von Kern wurde eine sehr wirksame Reinigung für organische und anorganische Verunreinigungen entwickelt. Die Entfernung organischer Verunreinigungen übernimmt eine Lösung, die flüchtig, in Wasser verdünnte Reagenzien enthält. Organische Verunreinigungen werden durch Wasserstoffperoxid (H₂O₂) oxidiert und durch Ammoniumhydroxid (NH₄OH) abgelöst. Zusätzlich formt Ammoniumhydroxid Komplexverbindungen mit Elementen der Gruppe I und II des periodischen Systems, also u.a. mit Lithium, Natrium und Kalzium.
- (2) Wegen der Verunreinigungen im natürlichen Oxid ist das natürliche Oxid mit HF-Lösung zu entfernen.
- (3) Für das Entfernen absorbiertes ionischer und atomarer anorganischer Verunreinigungen wird eine Reinigung entwickelt, die lösliche Komplexverbindungen bildet; sie besteht aus Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Salzsäure (HCl), verdünnt mit deionisiertem Wasser. Bei beiden Reinigungen steigert eine erhöhte Temperatur das Oxidationspotential und somit die Desorption von Verunreinigungen. Der gesamte Prozeßablauf ist in Tabelle 3.2 dargestellt:

	Bestandteile	Verhältnis(vol.)	Zeit/Temperatur
RCA 1	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O	1:1:5	10-15min/60-70°C
Spülen	DI H ₂ O		
RCA 2	HF:H ₂ O	1:10	15s/RT
Spülen	DI H ₂ O		Wenige Sekunden/RT
RCA 3	HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O	1:1:6	10-15min/60-70°C
Spülen	DI H ₂ O		$\Omega_{H_2O} \geq 14 M\Omega \cdot cm^{**}/RT$

** Widerstand des Abwasser. Der spezifische Widerstand von ausgegangen DE-Wasser ist mit einer Werte $\geq 17 M\Omega \cdot cm$

Tab. 3.2: Ablauf des Reinigungsprozesses (RCA)

Nachdem RCA3-Schritt wird die Si-Oberfläche durch die kochende Lösung wieder oxidiert zum Schutz der Si-Oberfläche. Dieses natürliche Oxid auf der Oberfläche wird in UHV-Kammer bei 900°C für 5 min entfernt.

b) XeF₂ Gas

XeF₂ wurde in diesen Experimenten verwendet, um Fluoratome an die Si-Oberfläche zu liefern. XeF₂ ist ein weißer Kristalline mit einem Dampfdruck von 4,5Torr bei T=300K [Hol,68]. XeF₂ wird der UHV-Kammer im dünnen Edelstahlgefäß mit 14cm Länge und 0,15cm Innendurchmesser zugeführt. Dieses Gefäß wird in der Decke der Kammer eingebaut. Durch ein Plattenventil wird das Gas kontrolliert in die Kammer einlassen.

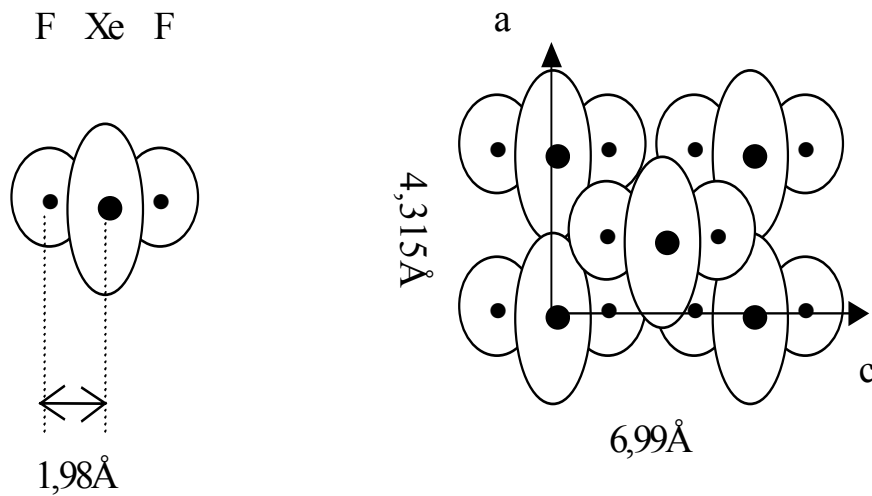


Abb.3.2 Struktur des XeF₂: Einzelne XeF₂ Moleküle und die Struktur der XeF₂ Kristalline. Die kleine und große Punkte zeigen die F und Xe Atome auf, beziehungsweise. Der Kreis und Ellipse herum die Atome zeigen die Interaktionsphäre der F⁻ und Xe²⁺ Ionen.

XeF₂ sind asymmetrisch lineare Moleküle und das Xe-F Band ist 1,98 Å und das in Abb. 3.2 dargestellt. Die Kristallstruktur des XeF₂ ist tetragonal mit den Gitterparametern $a=4,315\text{Å}$ und $c=6,990\text{Å}$ [Sie63, And79]. XeF₂ dissoziiert chemisch auf der Oberfläche. Auf der Oberfläche bleiben absorbierte Fluoratome zurück. Xe desorbiert sofort zurück in die Gasphase, da es sehr reaktionsträge ist. Kein Xe wurde auf der Oberfläche beobachtet [Tu81].

c) Ätzen mit XeF₂

Wenn das Plattenventil geschlossen ist, ist das Ätzen nicht möglich.

Wenn das Ventil offen ist, kommt es zu einem Ätzprozeß. Die Versuche werden bei einer Energiedichte von $0,39\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $0,978\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ und bei einem Gasdruck von 10^{-6}mbar bis 10^{-3}mbar durchgeführt. Der Laser arbeitet bei der Wiederholungsrate 20 Hz. Die Ergebnisse sind in Abb.3.3 dargestellt. Die Ätzrate steigt im Laserenergiedichtenbereich von $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $0,98\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ dramatisch an, wenn der Gasdruck bei 10^{-4}mbar liegt. Außerdem wird Silizium auch bei niedriger Energiedichte bis hinunter zu $0,39\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ geätzt, wenn der Gasdruck größer als 10^{-4}mbar ist. Mit Cl₂ kann bei dieser geringen Energiedichte nicht geätzt werden. Darüber hinaus ist die Ätzrate mit XeF₂ auch größer als beim Cl₂-Ätzen. So beträgt z.B. bei einer Energiedichte von $0,6\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einem Druck von Cl₂ 10^{-3}mbar die Ätzrate $2\cdot 10^{-2}\text{Å}/\text{Puls}$. Beim XeF₂-Ätzen ist sie fast 10mal größer. Ist der Gasdruck kleiner als 10^{-4}mbar , ist Ätzen nur bei hoher Laserenergiedichte ($>0,60\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) nachweisbar, aber die Ätzraten sind ähnlich wie ohne Gas.

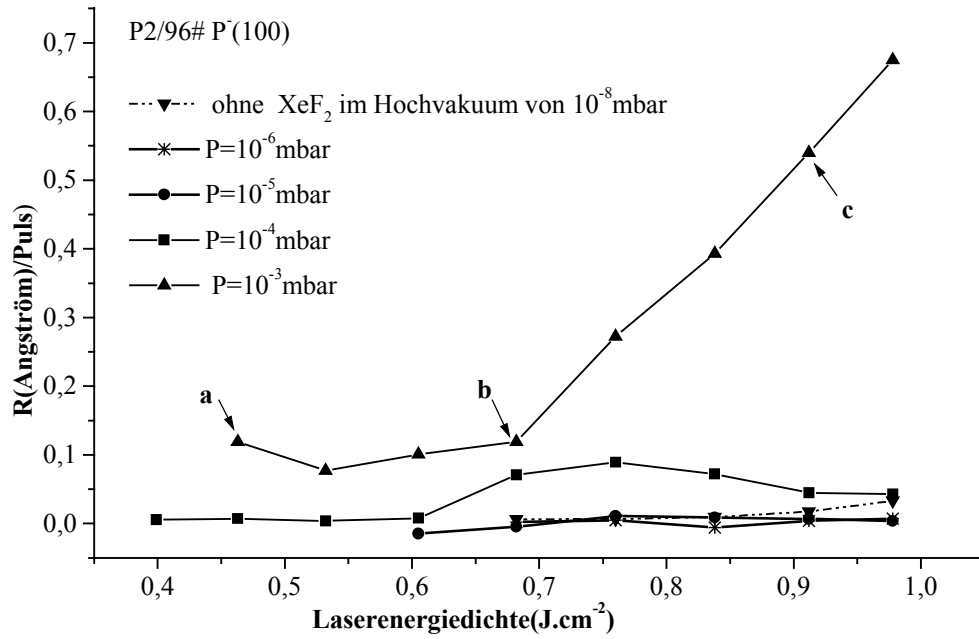


Abb.3.3: Ätzrate in Abhängigkeit von Energiedichte und Gasdruck

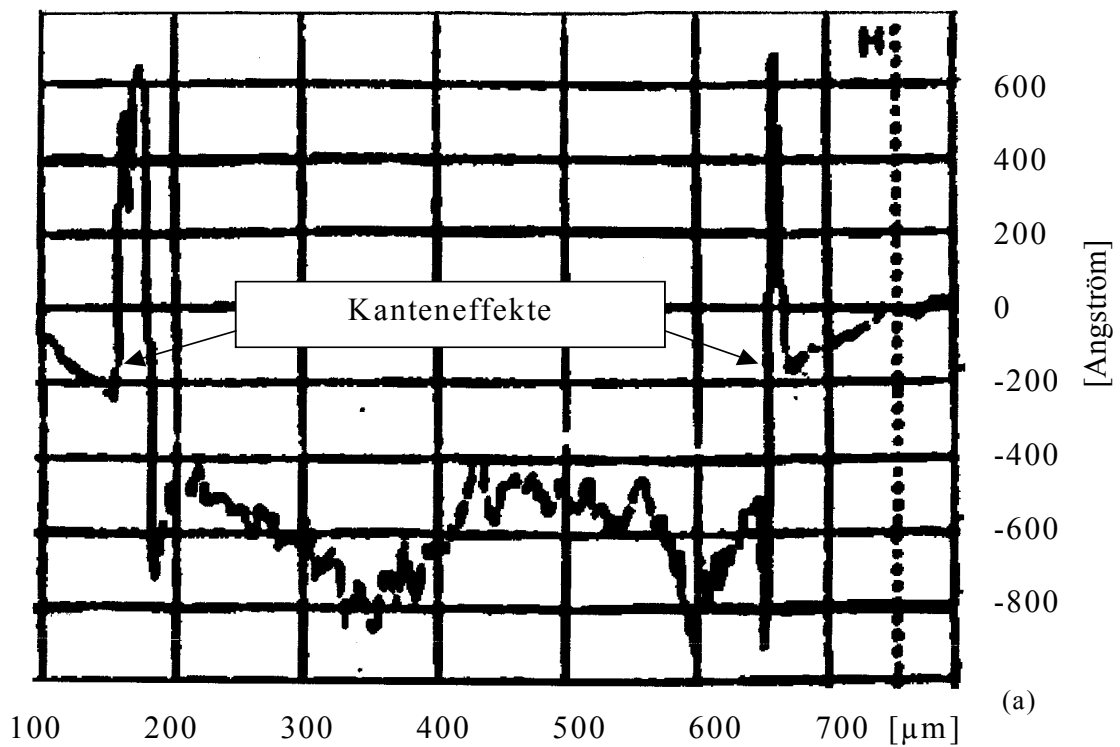


Abb.3.4 (a): die Profile an den drei Meßpunkten a von Abb. 3.3
 $E=0,46\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, Ätzrate=0,119Å/Puls, $P(\text{XeF}_2)=10^{-3}\text{mbar}$

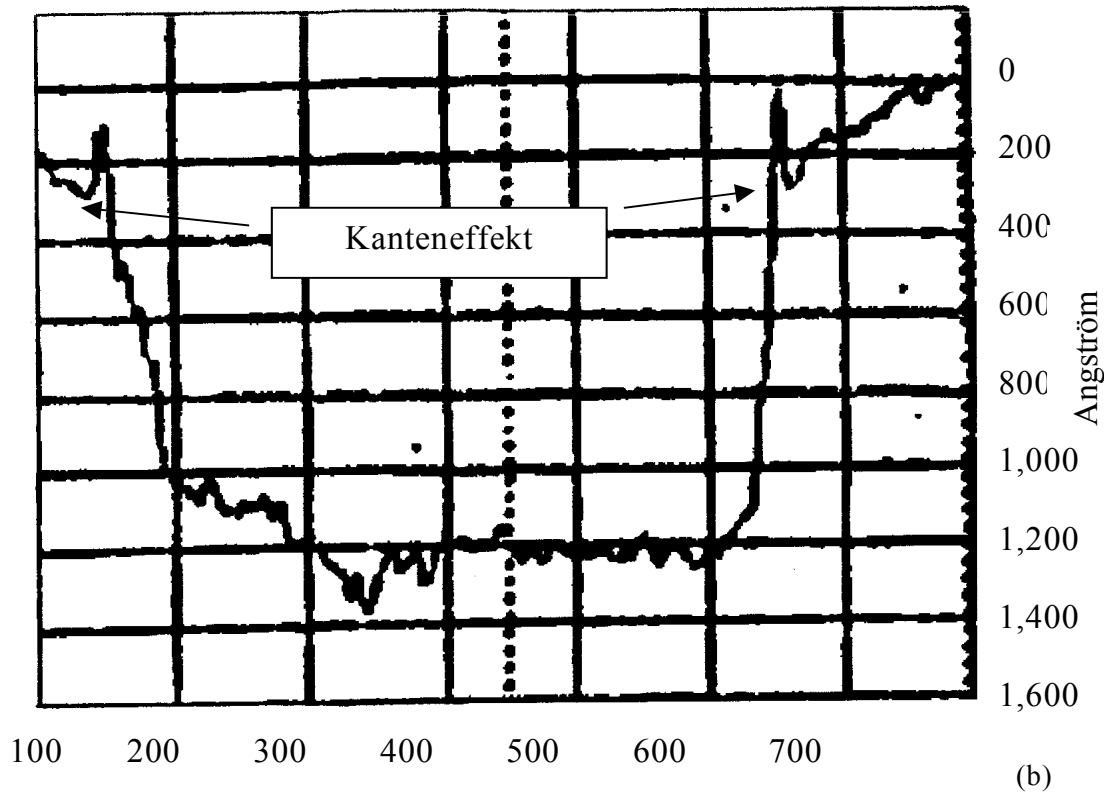


Abb. 3.4 (b): die Profile an den drei Meßpunkten *b* von Abb. 3.3
 $E=0,68\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, Ätzrate= $0,119\text{\AA}/\text{Puls}$, $P(\text{XeF}_2)=10^{-3}\text{mbar}$

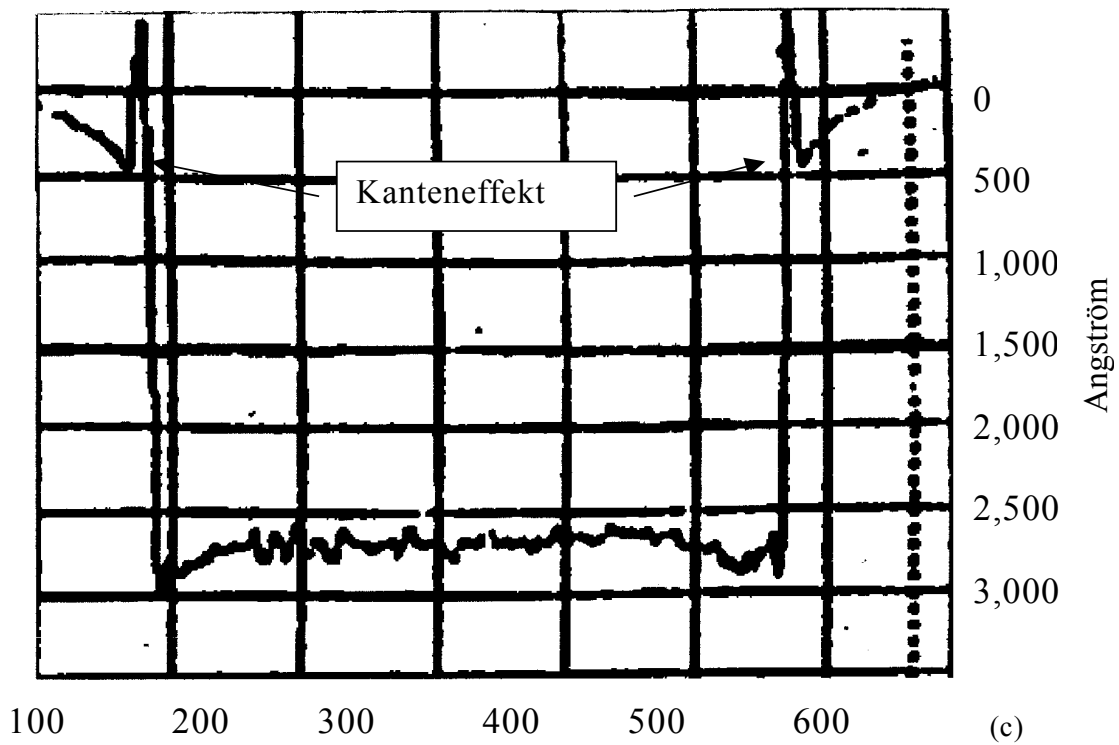
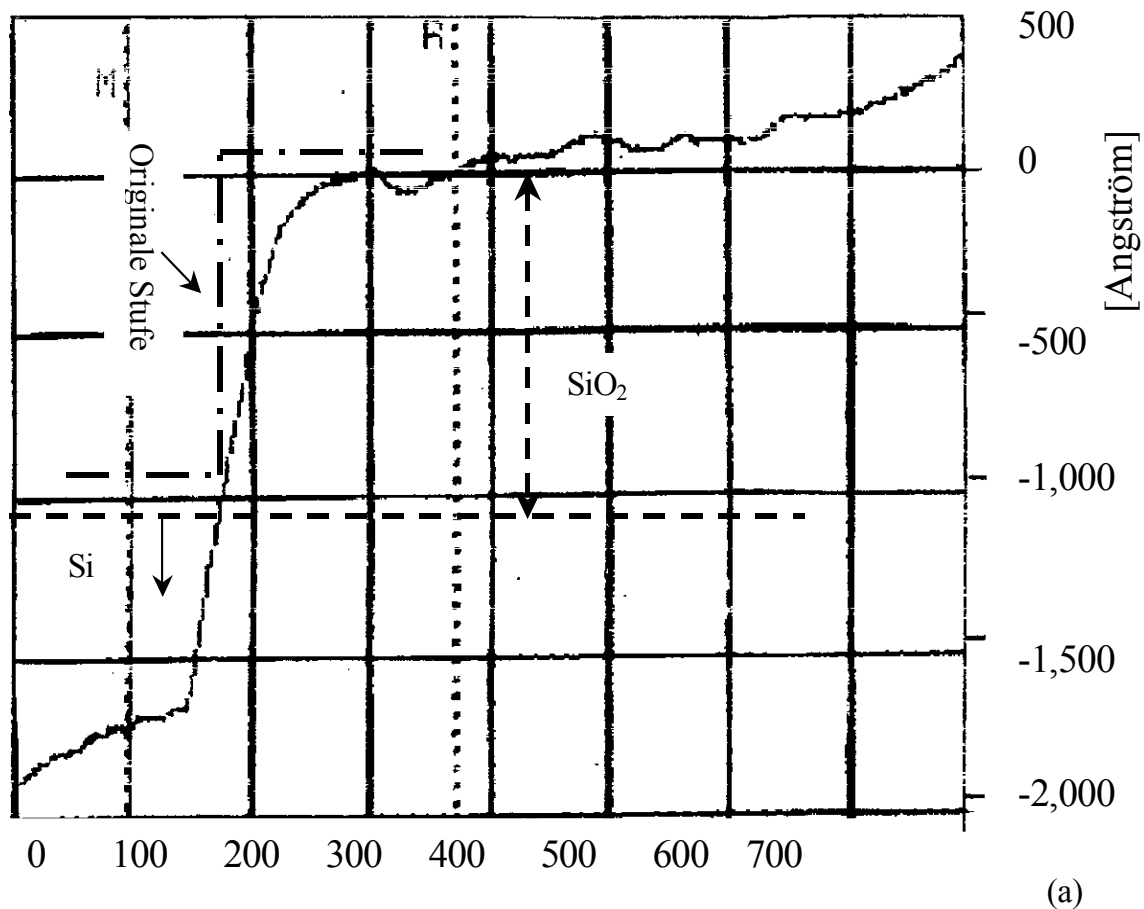


Abb. 3.4: (c) die Profile an den drei Meßpunkten *c* von Abb. 3.3
 $E=0,91\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, Ätzrate= $0,54\text{\AA}/\text{Puls}$, $P(\text{XeF}_2)=10^{-3}\text{mbar}$

In Abb.3.4 (a), (b) und (c) sind die Profile an den drei Meßpunkten a, b, c von Abb.3.3 dargestellt. Die Meßnadel hat die gesamte Ätzstruktur mechanisch abgetastet. Die X-Koordinaten zeigt die Größe der Strukturen, gemessen in Einheiten von Å. Die Y-Koordinaten zeigt die Tiefe der Struktur. Der Abstand zwischen den beiden Rändern der Ätzstruktur beträgt ungefähr 500nm. Diese Distanz ist in der Abbildung mit zwei Pfeilen markiert. Als Ätzmaske dient ein Loch mit 3µm Durchmesser in einem Aluminiumblech. Durch das optische System wird die Maske 6mal verkleinert auf die Probe übertragen. Die Größe der Ätzstruktur entspricht daher nur noch 500nm. Die Ätzstruktur enthält unerwünschte Kanteneffekte. Das Profil der Ätzstruktur kann man mit einem mechanischen Profilometer (Dektak II) messen. Unabhängig von der Energiedichte entstehen an den Rändern Wülste. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um Abscheidung an den Rändern handelt, die weniger geätzt werden.

XeF₂ ist sehr aktiv. Mehre Gruppen [Win79, Chu81, Li95] haben das spontane Ätzen beobachtet. Um das spontane Ätzen in der Kammer zu untersuchen, wurde zuerst 100nm thermisches Oxid bei 900°C naß auf einer Silizium-Probe aufgewaschen. Mit einem Pinsel wurden mehre kreuzförmige Markierungen mit Photolack per Hand neben dem Rand aufgetragen. In der HF(10%)-Lösung wird der nicht vom Photolack bedeckte Bereich vom Oxid befreit. Die Probe wurde weiter als normal Ätzprobe verwendet. Nach dem Ätzversuch wurde zuerst die SiO₂-Stufe mit dem Dektak gemessen.



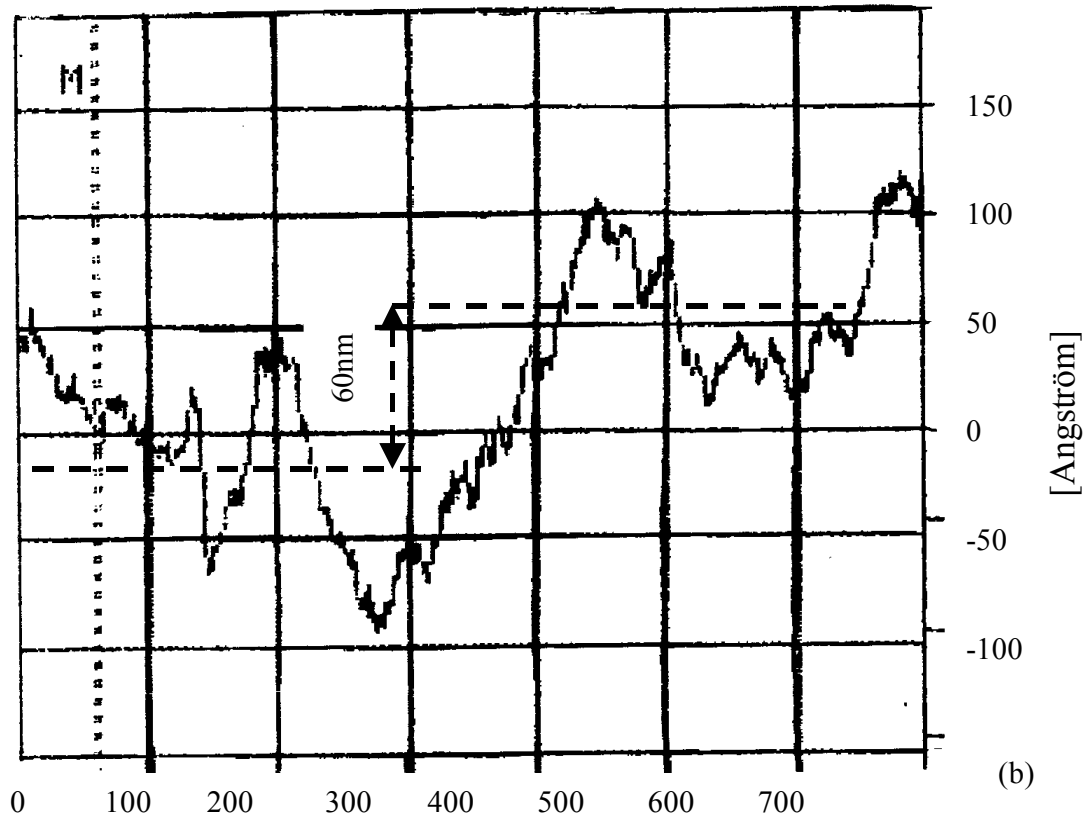


Abb. 3.5: mechanische Profile für den spontanen Ätzversuche
 (a) die Stelle mit SiO₂
 (b) die Stelle nach dem HF-Ätzen

In Abb.3.5. (a) ist diese Messung dargestellt. SiO₂ ist erkennbar. Die obere Linie im Profil repräsentiert die SiO₂-Oberfläche. Die untere Linie ist für Substrate Silizium dargestellt. Die Höhe der Stufe von SiO₂ beträgt 160nm. Die Ätzrate wurde so berechnet: Die Probe befand sich 3 Stunden lang in der Ätzkammer. Die Versuche wurden bei Gasdrücken von 10⁻⁶mbar, 10⁻⁵mbar, 10⁻⁴mbar, und 10⁻³mbar von XeF₂ durchgeführt. Durch das Ätzen wurden 60nm Si entfernt. Das entscheidende Ätzen wurde beim Gasdruck 10⁻³mbar durchgeführt. So beträgt die spontane Ätzrate bei diesen Versuchen 0,06µm/(10⁻³ mbar×30min) und das ist 2,0µm/mbar.min. Das stimmt in etwa mit dem Wert 3µm/mbar.min in der Literatur überein [Li95].

In Abb.3.5 (b) zeigt die Messung an der selben Stelle mit SiO₂ nach dem HF-Ätzen. Es ist eine ca. 60nm hohe Stufe kennbar, obwohl die Rauigkeit der Oberfläche ziemlich groß ist. Die Rauigkeit ist viel größer als vor der HF-Ätzen. Die Ursache der größeren Rauigkeit der Oberfläche wird später genau diskutiert.

d) Ätzen mit XeF₂ und Puffergas

Das spontane Ätzen ist Hauptproblem für Siliziumätzen mit XeF₂. Um das Problem zu beseitigen wird Ar als Puffergas für die Ätzversuche eingeführt. Von der Literatur [Li95, Str96] werden Ar oder O₂ als Puffergas für den Zweck gewählt. Versuchen wurden mit Gasmischungsverhältnissen (Ar oder O₂:XeF₂) von 100:1, 10:1 und 1:1 durchgeführt. Das

Ergebnis war schon positiv bei der Gasmischung 100:1. Um die Pumpen von der Kammer und das ganz MUM-System nicht zu belasten, wurde die Gasmischung Ar: XeF₂ 100:1 als Standard für die Versuche ausgewählt.

Von den Versuchen mit Ar als Puffergas bekommt man zwei wichtige Ergebnisse.

1. Die Ätzrate ist ohne Puffergas(in Abb.3.3) geringer (Abb.3.6). Insbesondere ist der Steigungsbereich der Ätzrate bei der Energiedichte größer als 0,5 J·cm⁻² nicht mehr zu sehen.

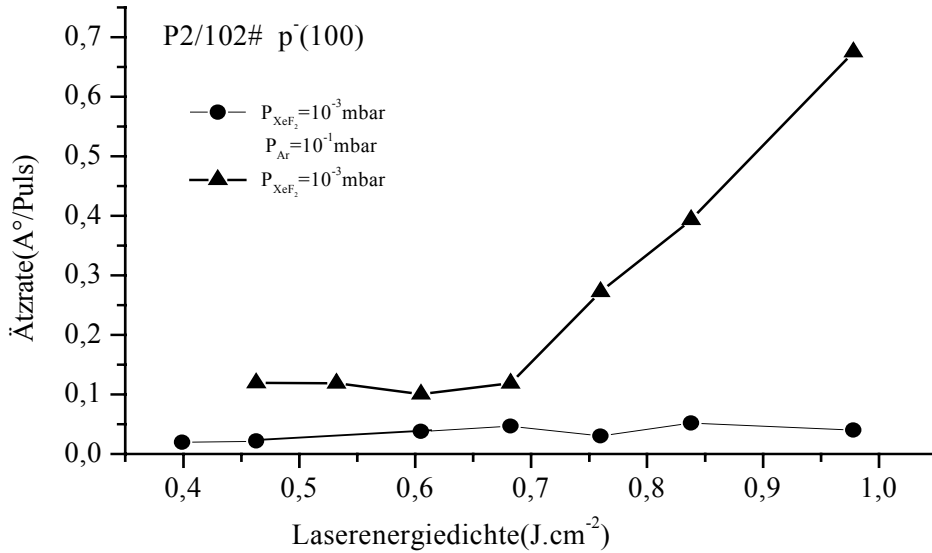


Abb.3.6: Vergleich der Siliziumätzrate mit und ohne Puffergas

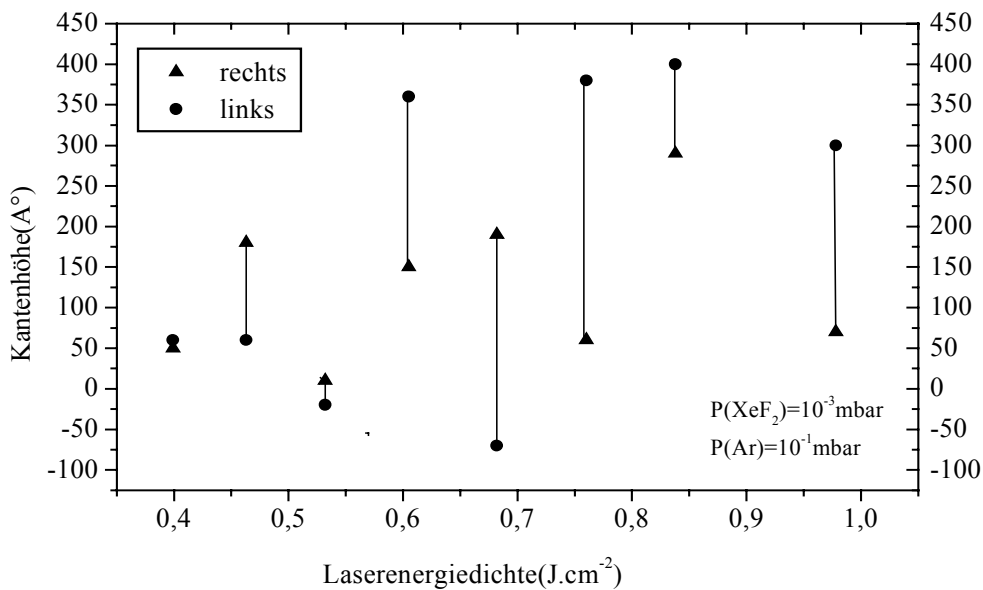


Abb.3.7 Kantenhöhe der Ätzstrukturen

2. Die Kantenhöhe der beiden Ränder der Ätzstruktur ist in Abb. 3.7 dargestellt. Als Überblick ist die Kantenhöhe von -5nm bis +45nm zu sehen.

Wenn man von der einzelnen Struktur ausgeht, existieren Strukturen mit beiden Kanten erhöht (z.B. $E=0,83\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$), Strukturen mit beidseitig tieferen Kanten (z.B. $E=0,46\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) sowie Strukturen mit erhöhter Kante auf der einen Seite und erniedrigter Kante auf der anderen Seite (z.B. $E=0,68\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$). Dies ist unabhängig von der Laserenergie.

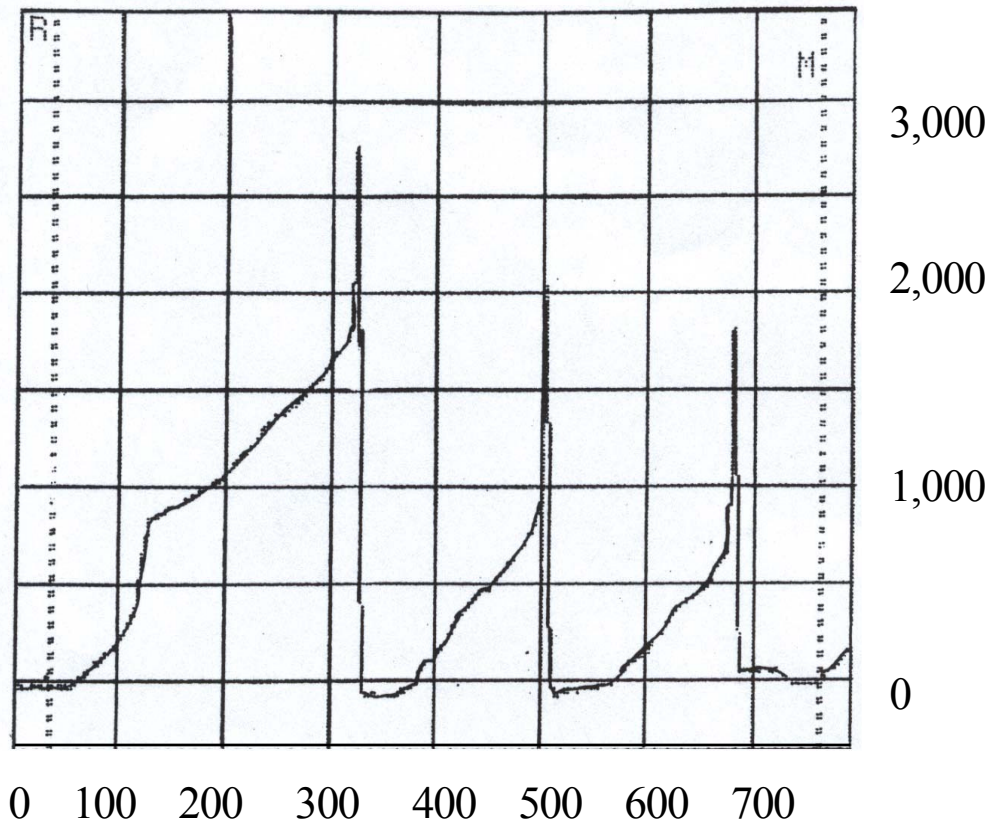


Abb.3.8: eine neu auftretende Struktur auf der Oberfläche der Ätzprobe

3. Die beschriebenen Experimente für das spontane Ätzen wurden ohne Puffergas durchgeführt. Nach dem HF-Ätzen ist die Stelle mit SiO₂ nicht mehr auffindbar. Außerdem kann man ganz andere Strukturen auf der Oberfläche sehen (Abb.3.8, 3.9). Von unterschiedlichen Richtungen sehen die Strukturen ähnlich aus. Es existieren mehrere Strukturen auf dem dunklen Kreis, der nicht vom Laser bestrahlt wurde. Die Oberfläche wird durch HF-Ätzen wie in Abb. 3.8 und 3.9 verändert.

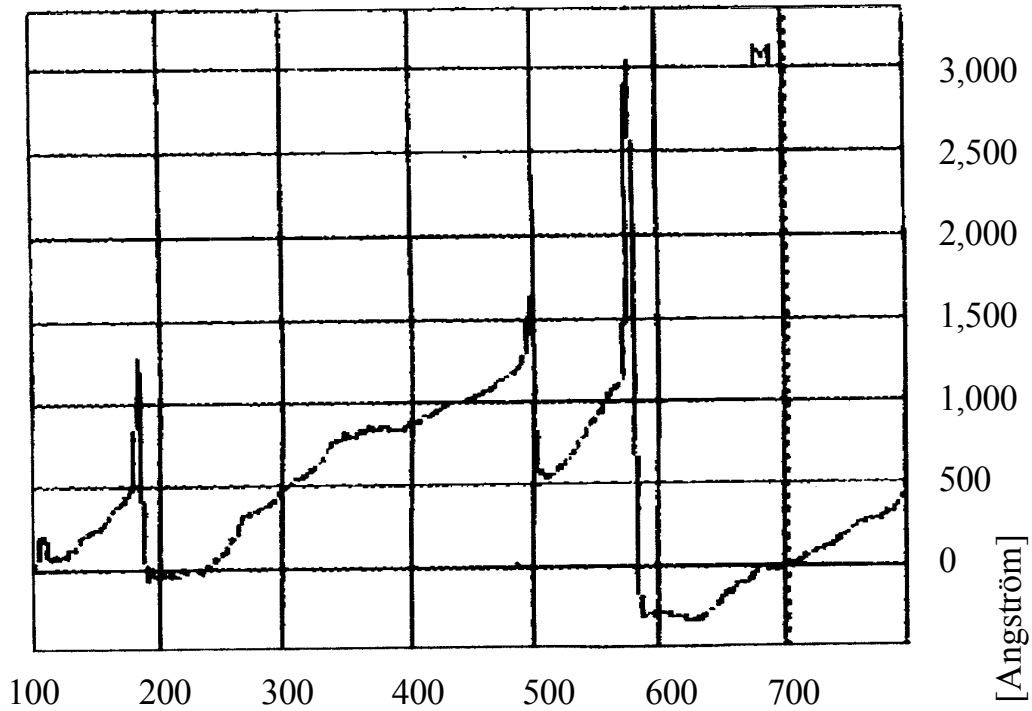


Abb.3.9: eine andere neu auftretende Struktur auf der Probenoberfläche

e) SIMS-Analyse

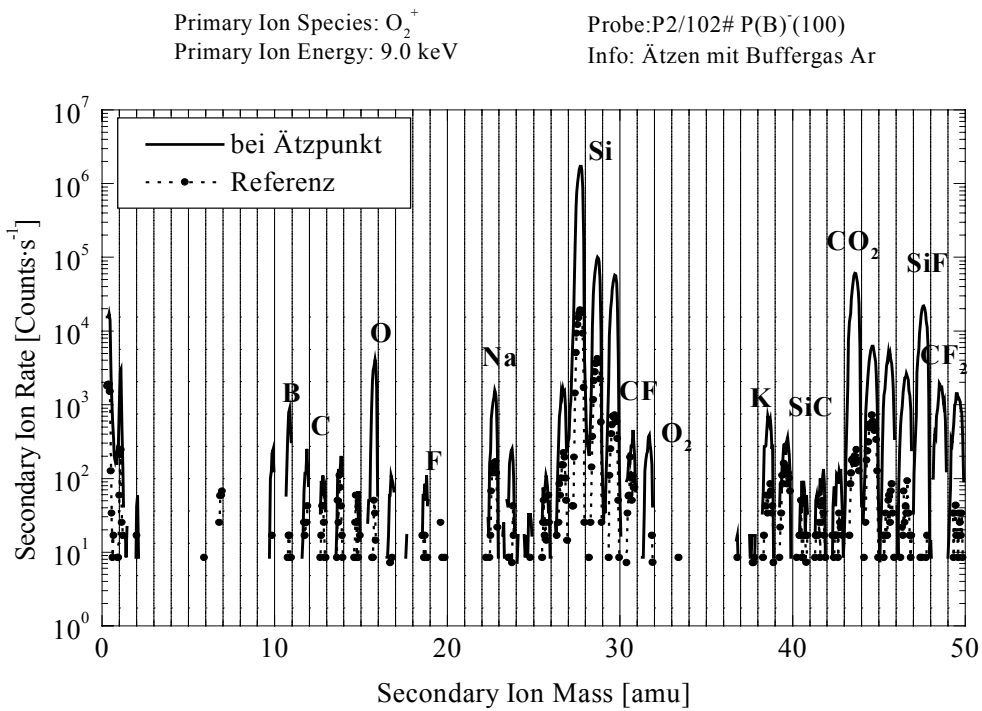


Abb.3.10: Oberflächen-Massenspektrum der Probe mit Puffergas Ar

Um Elemente auf der Oberfläche nachzuweisen, werden die Oberflächen-Massenspektren von SIMS (Sekundärion-Massenspektroskopie) für die Ätzprobe ausgewertet. Die Messungen für die Probe P2/102 mit Puffergas Ar und die Probe P2/96 ohne Puffergas Ar sind in Abb.3.10 und Abb.3.11 dargestellt.

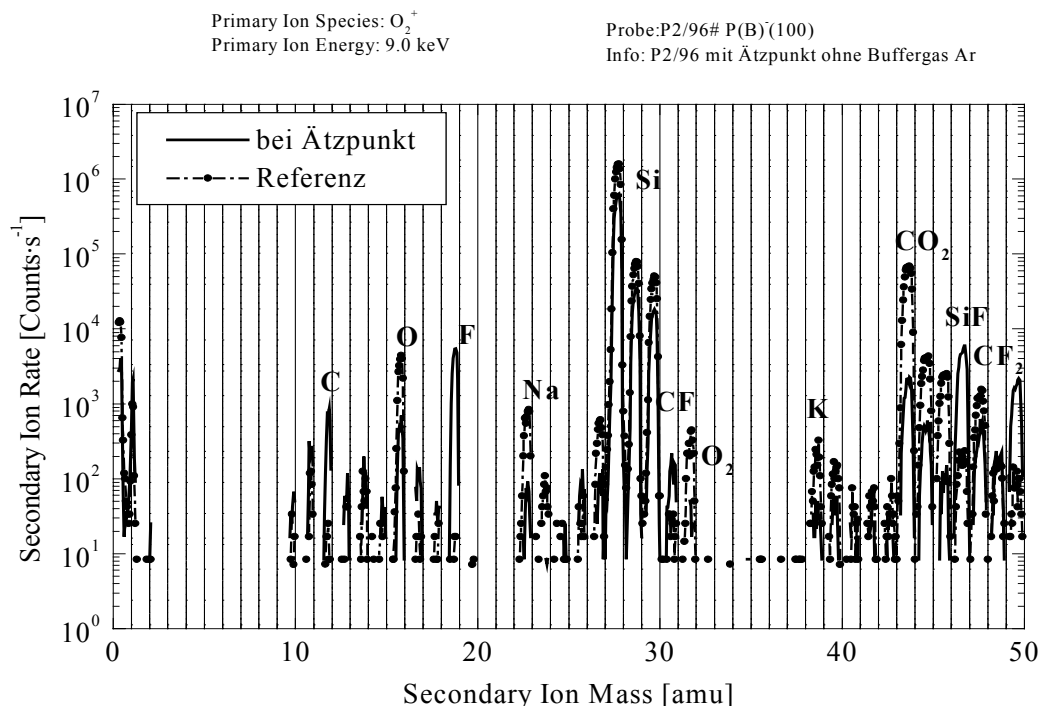


Abb.3.11: Oberflächen-Massenspektrum der Probe ohne Puffergas Ar

Weil die Proben nach der Prozessierung aus dem Vakuum entfernt wurden, kam die Oberfläche mit Luft in Berührung. Deswegen sind die Elemente C, O, Na und K in den Massenspektren nachweisbar. Außerdem befinden sich F, SiF, CF und CF₂ auf der Scheibenoberfläche, unabhängig davon ob die Probe mit oder ohne Ar prozessiert wurde.

f) Zusätzliches Ätzen

Bei unserem Prozeß ist die Oberflächentomographie auf jedem bearbeiteten Wafer ähnlich (siehe Abb.3.12). Der Durchmesser vom dunklen Kreis entspricht dem Kammerfenster. Mit einer Lampe am Fenster wird der Ätzvorgang überwacht. Im Oberflächenprofil (gemessen mit Dektak II) sind jedoch weder eine Stufe am Rand noch Rauigkeitsunterschiede zwischen den Gebieten innerhalb und außerhalb des Kreises zu erkennen. Eine Standardmaske wird jeweils mit und ohne XeF₂ auf den Wafer übertragen. Die Maske besteht aus Aluminium mit einem Loch von 3mm Durchmesser. Mit Gas wird das Loch viel schärfer abgebildet als ohne Gas.

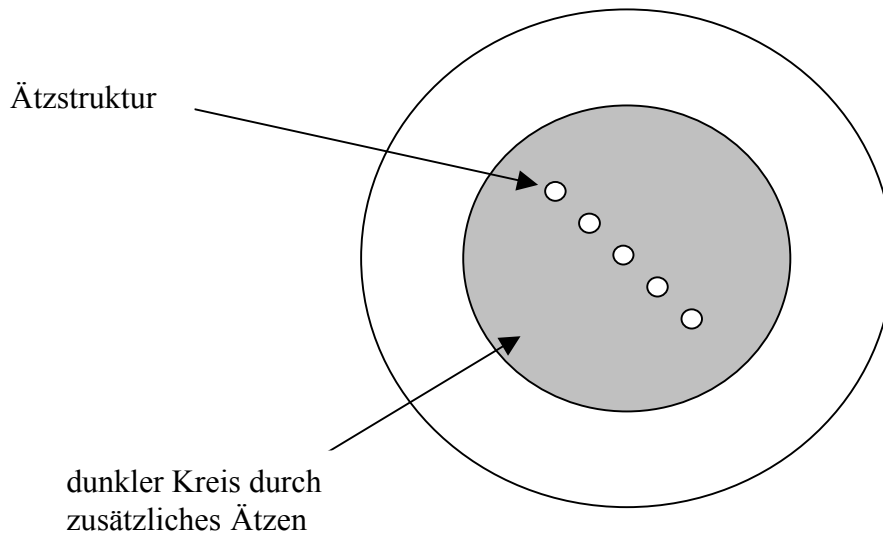


Abb. 3.12: Tomographie einer Ätzprobe

3.2.2 Diskussion

a) Spontanes Ätzen und Zusätzlicher Ätzprozeß

I. spontanes Ätzen

Die Ätzprofile des spontanen Ätzen von Silizium sind in den Abbildungen 3.5 (a) und (b) dargestellt. 60nm Si wird in XeF₂-Atmosphäre von 10⁻⁵mbar, 10⁻⁴mbar, 10⁻³mbar für insgesamt 3 Stunden weggeätzt. Das entspricht einer Ätzrate von 2µm/mbar.min. Das stimmt in etwa mit dem Wert von 3µm/mbar.min von Literatur überein [Li95].

Während XeF₂ in die Kammer eingelassen wird, kollidiert XeF₂ mit der Si-Oberfläche und chemisorbiert [Hou86]. Die beide F-Atome gehen eine Verbindung mit der Oberfläche ein. Das Xe-Atom desorbiert sofort. XPS- und Auger-Untersuchungen haben gezeigt [Win79], daß weder Xe noch XeF₂ an der Oberfläche vorhanden sind, auch nicht bei flüssiger N₂ Temperatur im Versuchsystem. Die Netto-Desorption von Fluor läßt vermuten, daß eine stark fluorinierte Silizium-Oberfläche entstanden ist [Win83-1].

Erst dann fängt das Ätzen an. Die meisten mit dem QMG gemessenen Ätzprodukte bei Raumtemperatur sind SiF₄ (85%) sowie Si₂F₆, Si₃F₈ und Radikale [Hou86, Win88, Win,91].

Die Hauptreaktionsführung, die gasförmige SiF₄ produziert, fährt als sequentielles Hinzufügen von F fort. Dies sind im allgemein Reaktionen, in denen F die Elektronendichte von Silizium nach dem Hinzufügen weiterer F- Bindungen verringert. Die Rate jedes Reaktionsschrittes ist langsamer als der vorhergehende Schritt. Diese Erwägung der chemischen Reaktion führt zu dem Vorschlag, daß die Konvertierung von SiF₃ zu SiF₄ eine Hinzufügerate haben kann.

Die in hohem Grade reagierenden "dangling bonds" absorbieren F, so daß sich eine mit SiF bedeckte Waferoberfläche bildet. Zur Bildung von SiF₂ muß eine Si-Si-Verbindung getrennt

werden. Das ist ein langsamer Prozeß, der erst dann auftritt, nachdem alle "dangling bonds" gesättigt worden sind.

Es gibt zwei Mechanismen, durch die dreiwertige Siliziumdefekte in oberflächennahen Regionen entstehen. Der erste Mechanismus tritt auf, wenn ein F-Atom eine Si-Si-Bindung bricht und mit einem Siliziumatom eine Bindung eingeht. Das andere Silizium ist dann ungesättigt (dangling bond). Wenn die Reaktionsschicht dünn ist, wird dieser "dangling bond" schnell durch ein anderes ankommendes F-Atom gebunden. Eine Si-Si-Bindung, die nahe der Unterseite einer starken Reaktionsschicht gebrochen ist, kann jedoch eine erhebliche Konzentration von "dangling bonds" verursachen, da F bis zur Grenzfläche der Reaktionsschicht-Substrat vordringt und durch die Reaktionsschicht vermindert wird. Die dreiwertigen Siliziumdefekte, die durch diesen Mechanismus gebildet werden, befinden sich entweder in der Reaktionsschicht oder an der Oberfläche.

Der zweite Bildungsmechanismus des Defekts tritt als Folge der überschüssigen thermischen Energie auf, die durch Entstehung der exothermischen Si-F-Bindungen frei wird. Dadurch bilden sich Defekte an der Oberfläche und an den oberflächennahen Regionen des Substrates [Wea92]. Die Energieableitung durch Silizium über Phononanregung ist verhältnismäßig langsam. Deswegen kann die einige Elektronvolt betragende Energie, die durch Si-F Bildung freigegeben wird, eine andere Si-Si-Bindung schwächen oder brechen.

Eine gebrochene Si-Si-Bindung entspannt sich das umgebende Siliziumgitter, um den Druck zu verringern, der durch F-Absorption aufgebaut wird. Die dreiwertigen Siliziumdefekte, die durch die überschüssige Hitze der Reaktion entstehen, werden folglich stabilisiert, während das umgebende Gitter verzerrt wird. Mit dem Mechanismus kann den Reaktionsprozeß erklären, da die Defekte, die unterhalb der Grenzfläche lokalisiert sind, für den Aufbau der Fluorosilylketten wesentlich sind.

Die Menge des absorbierten F ist begrenzt, weil (1) F nicht mit Siliziumatomen in einem kristallinen Gitter reagieren kann und (2) dort eine räumliche Behinderung zwischen den F-Atomen der benachbarten Gruppen SiF_x auf ein kristallenes Substrat auftritt.

Theoretische Studien durch *van der Walle*, *McFeely* und *Pantelides* [Wal88, Scho90] schlagen vor, daß es für das F-Atom energisch ungünstig ist, eine Si-Si Bindung in einem vollkommenen Kristall wegen der geometrischen Begrenzungen aufzubrechen, die im Siliziumgitter auferlegt werden. Jedoch wird diese geometrische Begrenzung in einer unkrystallinen Struktur verringert, z.B. durch einen "dangling bond" an einer Oberfläche oder in einem zerrütteten Substrat. So hat die Transformation des Siliziumgitters zu einer zerrütteten Struktur einen großen Einfluß auf die Oberflächenreaktion.

Räumliche Behinderung hat einen großen Einfluß auf die Reaktion, weil die Abstoßungsenergie zwischen den F-Atomen und den benachbarten Gruppen SiF_x, die auf einem kristallinen Substrat absorbiert werden, ziemlich hoch ist. Wie in einer theoretischen Studie von *Wu* [Wu92] gezeigt kann diese Energie bis zu 17eV betragen. Sie haben jedoch auch dargestellt, daß die Abstoßungsenergie merklich verringert wird, wenn sich die Gruppen SiF_x auf einem zerrütteten Substrat befinden.

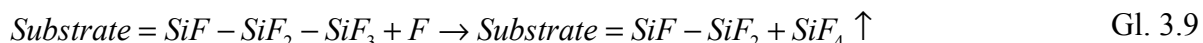
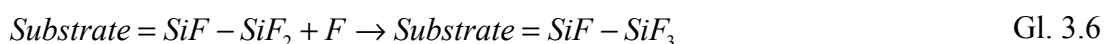
Wenn die Si-Si-Bindung zwischen einer Adatomgruppe SiF und dem Substrat getrennt wird, entstehen zwei Seiten: das Adatom und das zweite Schichtsilikonatom, an dem sich F anlagen kann. Diese Seite reagiert schnell mit F zu SiF₂ auf der äußersten Schicht und zu SiF in der

zweiten Schicht. Während dieses Schritts bilden sich SiF und eine Gruppe SiF₂. Eine Gruppe SiF wird gelöscht. Die Gesamtzahl der Sorte SiF innen ist unverändert. Die weiteren Reaktionen von F mit SiF₂ führen zu SiF₃ auf der Oberfläche und SiF in der zweiten Schicht. Dadurch entstehen SiF und SiF₃ und ein SiF₂ verschwindet.

Der Grund ist, daß SiF die überwiegende Oberflächensorte im Quasi-Equilibriumregime ist, so daß nur eine begrenzte Anzahl von Gruppen von SiF₂ und/oder von SiF₃ auf einem kristallinen Substrat wegen der sterischen Behinderung absorbiert werden kann.

Defekte führen zu Störungen des Substrats in Oberflächennähe, damit (1) F unter der Oberfläche eingesetzt werden kann, um eine dickere Reaktionsschicht wachsen zu lassen und (2) damit die sterische Behinderung zwischen benachbarten Gruppen SiF_x verringert wird, die Dichte SiF₃ aktiviert wachsen zu lassen. Die sterische Behinderung zwischen den SiF₃ Gruppen wird weiter verringert, wenn das SiF₃ sich am Ende einer langen Fluorosilylkette befindet, da eine derartige Struktur flexibel ist.

Die Ätzung im Quasi-Equilibriumregime erfolgt auf eine fast von oberer Schicht zur unten Schicht, weil F nicht mit den Siliziumatomen unterhalb der Oberfläche reagieren kann. Das Substrat bleibt verhältnismäßig kristallin, so daß nur jene SiF_x Gruppen reagieren, die sich auf der äußersten Oberfläche befinden. F reagiert mit diesen Gruppen zu SiF_{1+x} auf der Oberfläche und zu SiF in der zweiten Schicht. Spontane Ätzung tritt auf, wenn die SiF_x Gruppen an der Oberfläche zu SiF₄ fluoriert werden. Die Entwicklung der SiF_x -Kette folgt gemäss Gl. 3.6 bis Gl. 3.9.



Setzt man Silizium XeF₂ Gas aus, wird Silizium geätzt und eine Fluorid-Schicht (SiF_x) wird auf der Oberfläche aufgebaut. Diese Schicht ist stabil und verbleibt, nachdem das Umgebungsgas abgepumpt wird [Hou84)]. In der HF-Lösung wird die Schicht zerstört. Deswegen ist die Si-Oberfläche rauher geworden, was in Abb.3.5 (b) zu sehen ist.

II. zusätzliches Ätzen

Houle [Hou83] hat berichtet, daß der Si-Prozeß mit XeF₂ von dem Ar-Ionenlaser (458-515nm) merklich verstärkt wird.

Wie bei uns beobachtet, ist ein dunkler Kreis auf jeder Probe zu erkennen(siehe Abb.3.12). Die Größe des dunklen Kreise entspricht dem Kammerfenster. Eine normale Lampe wird durch das Fenster auf der Probe beleuchtet, um den Ätzprozeß zu überwachen. Wie oben diskutiert, gibt es auf der ganzen Oberfläche ein spontanes Ätzen. Das spontane Ätzen wird durch das Licht der Lampe verstärkt. Weil das Licht nicht von Laser ist, ist die Ätzverstärkung auch nicht sehr groß. Deswegen ist die Kante vom dunklen Kreis mit Dektak nicht zu nachweisen. Mit laserunterstütztem Ätzen gibt es insgesamt drei Prozesse auf der Oberfläche des Wafers (Abb. 3.12), nämlich, spontanes Ätzen, laserunterstütztes Ätzen und lampenunterstütztes Ätzen .

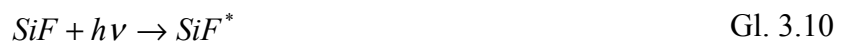
b) Excimer-Laserunterstütztes Ätzen*I. Gasphasenerregung*

Das Absorptionsspektrum von XeF₂ ist weithin bekannt und besteht aus einem ausgedehnten Maximum um 158nm wegen der Volanzerregung und einigen Weiterentwicklungen der scharfen Rydberg-Übergänge an der höheren Photonenergie [Bla81]. XeF₂ trennt sich in diesem spektralen Bereich mit hoher Effizienz zu XeF und F. Prinzipiell könnten diese hochreaktiven Fragmente eine Ätzreaktion verursachen. Der Querschnitt der Absorption in den größten Maxima erreicht Werte von ungefähr 10⁻¹⁶cm⁻². Dies sind die maximalen Querschnitte. Folglich ist die Initiation durch Gasphasenabsorption wegen seiner niedrigen Effizienz unwahrscheinlich. Die Gasphasenerregung würde zu einem Verlust von Selektivität wegen der Diffusion der Fragmente aus dem Lichtstrahl heraus zu den nicht bestrahlten Teilen führen. Solch eine nicht selektive lichtinduzierte Reaktion wird nicht beobachtet, weil die Kanten der Ätzstruktur bei je nach Laserenergiedichte unterschiedlich scharf sind (siehe Abb.3.4 (a), (b), (c) Absorption von XeF₂ in der Gasphase wird entsprechend diesen Argumenten für den Ätzprozeß vernachlässigt.

II. Einfluß der Laserenergiedichte

Wenn die Laserenergiedichte kleiner als 0,5J·cm⁻² ist wie in der Abbildung 3.3 gezeigt, ist die Ätzrate fast unabhängig von der Energiedichte. In diesem Bereich der Energiedichte wird die Si-Oberfläche nach der Simulation (siehe Abb.2.7) noch nicht schmelzen, aber die Oberflächentemperatur steigt mit der Energiedichte. Das weist darauf hin, daß der Temperaturanstieg in diesem Fall keine dominante Rolle spielt. Hier wird man nach der Quanteneffizienz des Lasers fragen. Über eine laserunterstützte Siliziumätzung mit dem Argonionenlaser (458-515 nm) in XeF₂-Atomosphäre wird von Houle berichtet. Er zeigt, daß der Ätzvorgang nicht thermisch ist [Hou83-2, Hou84]. Li [Li95] hat ferner beobachtet, daß die Ätzeffizienz um ungefähr zwei Größenordnungen durch die Reduzierung die Wellenlänge von über 150nm bis zum die Spektralbereich vom 105~122nm zunimmt.

Die Photonenergie des Excimerlasers beträgt 5,0eV bei einer Wellenlänge von 248nm. Wie bei der spontanen Ätzung bildet sich eine Fluorsilyl-SiF_x-Schicht auf der Siliziumoberfläche. Die Photonen des Lasers werden in den Ketten SiF_x absorbiert und induzieren elektronische Übergänge, weil die niedrig angeregten elektronischen Zustände vom SiF und SiF₂ Radikal um 3eV [Her89] bzw. 5,5eV liegen [Rix70]. Durch die direkte Absorption wäre folgende Änderung möglich:



Bemerkung: * markiert die Anregungszustände der entsprechenden Radikale. Die Anregungszustände sind nicht stabil, so dass weitere Reaktionen stattfinden: Dadurch werden die Reaktionsfolgen oben sowie die in der Gleichung 3.6 bis 3.9 beschriebenen beschleunigt.

Außerdem muß die verursachte Reaktion durch Absorption des Lichtes in der Oberflächenschicht der Probe oder im Hauptteil aber nicht durch das Ätzgas selbst initialisiert werden. Andernfalls können reagierende Fragmente von einer Gasphasenerregung zu den Teilen der Probe diffundieren, die unscharfe Ätzstrukturen führen können. Wie in der Abb. 3.4 (a), (b) und (c) gezeigt sind in der Ätzstruktur ohne Maske immer scharfe Kanten zu sehen.

Wenn die Laserenergiedichte $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ überschreitet, steigt die Ätzrate linear mit der Energiedichte ($P(\text{XeF}_2) > 10^{-4}\text{mabr}$). Die Diskussion über den Einfluß des Gasdrucks zeigt 3.2.2 III. Hier spielt der thermische Effekt eine dominante Rolle. Nach der Simulation (siehe Abb.2.8) steigt die Oberflächentemperatur des Siliziums mit der Laserenergiedichte. Bei einer Laserenergiedichte zwischen $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $0,58\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ tritt die Schmelzphase auf. Danach steigt die Temperatur auf der Oberfläche langsam an. Bei diesen hohen Temperaturen wird die Kristallstruktur des Siliziums aufgelöst und zahlreiche dangling bonds entstehen. Jedes ankommende F⁻ Atom wird eine freie Stelle in der Schichtfluorosilyl-Reaktionskette besetzen bis das Reaktionsprodukt SiF₄ entsteht. Folglich steigt die Ätzrate mit der Laserenergiedichte ($>0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) linear an.

Die Eindringtiefe des Lichts mit Wellenlängen von 500nm in reines Silizium beträgt über $2\cdot 10^3\text{nm}$ [Mad88] und nur noch ungefähr 8nm für Wellenlängen um 248nm. Ladungsträger werden viel näher an der Oberfläche generiert und dies könnte die Zunahme der Quanteneffizienz verursachen.

III) Einfluß der Gasdruck

In Abb. 3.2 wird gezeigt, daß ab 10^{-4}mbar der Ätzvorgang beginnt. Bei Gasdrücken von XeF₂ unter 10^{-4}mbar ist das Ätzverhältnis ähnlich wie wenn sich kein Gas in der Ätzkammer befindet. Nur wenn die Energiedichte größer als $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, wird die Ätzstruktur mit dem Profilometer nachweisbar. Hier wird kaum geätzt, weil bei Energiedichten über $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ das Silizium schmilzt. Deswegen funktioniert hier das spontane Ätzen mit dominantem Wärmeeffekt vom Laser.

Wenn der Gasdruck größer als 10^{-4}mbar ist, steigt die Ätzrate an. Hier muss man unterscheiden zwischen Laserenergiedichten größer und kleiner als $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Oberhalb $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ steigt die Ätzrate gegen die Laserenergiedichte linear bei 10^{-3}mabr an, bis z. B. $R=0,6\text{Å}/\text{Puls}$ bei $E=0,9\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Bei 10^{-4}mbar bleibt die Ätzrate auf ca. $0,05\text{Å}/\text{Puls}$. Unterhalb $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist die Ätzrate unabhängig von der Laserenergiedichte, aber die Ätzrate von $0,01\text{Å}/\text{Puls}$ bei 10^{-4}mbar auf etwa $0,1\text{Å}/\text{Puls}$ bei 10^{-3}mabr gestiegen. Beim Cl₂-Ätzen ist ein anderes Ätzverhältnis zu sehen. Die Ätzrate sättigt beim Gasdruck größer als 10^{-4}mbar . Für Cl₂-Ätzen spielt das oberflächliche Chlorieren von der Laserstrahlung eine dominante Rolle. Beim Gasdruck von $2\cdot 10^{-4}\text{mbar}$ wird eine maximale Aufdeckung von ungefähr 0,5ML auf Si(100) Substrate zwischen zwei Laserpulsen (Pulsfrequenz des Laser = 50Hz) gebildet, d.h. wenn die Oberfläche von Si-Cl voll bedeckt, spielt die zunehmende Cl₂ Konzentration keine mehr Rolle.

Gemäß den Gleichungen 3.6 bis 3.9 ist Si-Oberfläche fluoriniert, anders als Chlorid: eine SiF_x (x=1-3) Schicht wird auf der Si-Oberfläche aufgebaut. Theoretisch wird Silizium immer geätzt, wenn man die Probe genügend lang dem XeF₂ Gas aussetzt. Bei unseren Versuchen arbeitet der Laser mit einer Frequenz von 20Hz. In der Zeitspanne zwischen 2 Laserimpulsen

bewirken bei 10⁻⁴mbar die ankommenden F-Atome eine maximale Aufdeckung von ungefähr 0,5ML auf Si(100) Substraten. Dann können die Reaktionsketten von Gl.3.6 bis 3.9 dynamisch laufen und das Silizium wird geätzt. Kommen mehr F-Atome an (bei höherem Gasdruck), werden diese Reaktionsketten von Gl. 3.6 bis 3.9 dynamisch schneller laufen und das Silizium wird schneller geätzt. Die Ätzergebnisse bestätigen dies. Wenn der Gasdruck von 10⁻⁴mbar auf 10⁻³mbar zunimmt, ist die Ätzrate ebenfalls um eine Größenordnung von 0.01Å/Puls auf 0.1Å/Puls angestiegen.

Wenn die Laserenergiedichte kleiner als 0,60J·cm⁻² ist, resultieren je nach Gasdruck 2 unterschiedliche Szenarien. Das Ätzen ist von der Anzahl der ankommenden F-Atome abhängig. Unter 10⁻⁴mbar kommen zwischen zwei Laserpulsen nicht zu wenige F-Atome an, um die Reaktionsketten von Gl.3.6 bis Gl. 3.9 weiterzuführen. Dann ist keines Ätzen möglich oder nur sehr langsamer Ätzzvorgang. Liegt der Gasdruck über 10⁻⁴mbar, wird zwischen zwei Laserpulsen eine neue ML (Monolage) Silizium flouriniert. Es kommen genügend F-Atome an, um das Ätzen weiterzuführen. Im Bereich mit der Laserenergiedichte von 0,39J·cm⁻² bis 0,60J·cm⁻² steigt die Ätzrate nicht nach der Erhöhung der Temperatur auf der Oberfläche, obwohl die Temperatur bis zum Schmelzpunkt steigt. In diesem Bereich dominiert der nicht thermische Ätzzvorgang.

Wenn die Laserenergiedichte größer als 0,60J·cm⁻², steigt die Temperatur auf der Oberfläche an. Die Temperatur der Oberfläche wird die Reaktion beschleunigen. Hier spielt die Temperatur der Si-Oberfläche eine wichtige Rolle und die Ätzrate ist linear gegen die Laserenergiedichte.

c) Ätzen mit XeF₂ und mit Puffergas Ar

Kann ein Puffergas das spontane Ätzen unterdrücken, so dass das Ätzen nur an den laserausgesetzten Stellen funktioniert? In der Abb. 3.6 ist der Vergleich der Ätzraten mit Gasmischungen von Ar: XeF₂ 100:1 und nur XeF₂ (10⁻³mbar) dargestellt. Die Ätzrate ist nicht nur verkleinert worden. Insbesondere ist der Steigungsbereich der Ätzrate bei der Energiedichte größer als 0,50J·cm⁻² nicht mehr zu sehen.

Wie bei der Diskussion des spontanen Ätzens wird der Ätzprozeß durch die Entstehung der oberflächennahen Reaktionsschicht fortgesetzt, die aus folgenden Radikalen besteht: Fluorosilyl =Si-SiF, =Si-SiF-SiF₂, =Si-SiF-SiF₂-SiF₃. Ob genügend F-Atome auf die Silizium Oberfläche auftreffen, ist entscheidend.

Ar als Puffergas hat man [Li95] für Siliziumätzen in XeF₂ Gasatomphäre durch die Bestrahlung mit gefilterter Synchrotronstrahlung benutzt mit Wellenlängen von 105nm, 122nm, und 150 nm. Die laterale Auflösung der Masken aus Ni Mesh liegt im Mikrometerbereich. Typische Ätztiefen sind 200nm. Eine exzellente Selektivität und Anisotropie erreicht man durch das Unterdrücken des spontanen Ätzens von XeF₂ Ätzgas (typisch 10⁻²mbar) mit Ar als Puffergas (typisch 1mbar). Es könnte passieren, daß eine Desorption von XeF₂ auf Silikonoberflächen wegen der Zusammenstöße mit Ar Atomen wahrscheinlicher als eine Störung der Kettenanordnung SiF_x ist und ferner der Einfluß der Zerstreuprozesse auf den Wärmefluß zum Beispiel zu längeren Ketten SiF_x führt. Die F⁻ Konzentration auf der Oberfläche ist umgekehrt proportional zum Abstand vom Bulksilizium [Win87], d.h. die Kettenlänge und das spontane Ätzen würden sich dementsprechend verringern. Die Moleküle werden deaktiviert oder desorbiert, bevor das Ätzen stattfindet und

ähnliche Prozesse das spontane Ätzen verringern können. Deswegen kann das Puffergas Ar das spontane Ätzen nicht ganz unterdrücken. So ist das laserunterstützte Ätzen reduziert worden. Dies ist in Abb.3.6 zu sehen.

Sowohl beim Ätzprozeß mit Ar (in Abb.3.10) als auch ohne Ar (in Abb.3.11) weist man SiF auf der Oberfläche mit SIMS-Messung nach. Ob es noch SiF₂ oder SiF₃ gibt, kann man bei unseren Versuchen nicht beweisen. Aber wenn es SiF gibt, könnte die Ätzreaktionen ohne Laser ablaufen.

Von SIMS Messungen in Abb. 3.10 und 3.11 weiß man, daß C-F Verbindungen auf der Oberfläche existieren. Weil C viel aktiver als Silizium ist, entsteht die C-F Verbindung zuerst. Beim Prozeß entsteht ein dünner C-F Film auf dem Wafer. Bei unseren Versuchen könnte diese Verbindung von der Gasversorgung verursacht werden, d.h. CF bildet sich bevor das Gas den Wafer erreicht. Nachdem der Wafer mit HF geätzt wird, wird dieser Film zerstört. Dann liegen viele Punkte davon auf der Oberfläche. Von unterschiedlichen Richtungen betrachtet sollten diese Strukturen ähnlich aussehen (in Abb.3.8 und 3.9). Wenn dieser Film am Rand der Ätzpunkte wächst, spricht man vom Randeffect. Die Beschaffenheit des Rands ist unabhängig von der Laserleistung (in Abb.3.7).

3.3 Zusammenfassung

XeF₂ ist ein aktives Gas für Si-Ätzen. Es sublimiert bei Raumtemperatur, so dass atomares F freigegeben wird. Die Siliziumoberfläche wird in XeF₂ Atomsphäre fluiert. Zuerst reagiert Si mit den F-Atomen und eine Monolage SiF wird gebildet. Mit auftreffenden F-Atomen wird die Siliziumoberfläche weiter nach der Gleichung 3.6-3.9 fluiert. Eine dünne Schicht mit SiF_x (x=1-3) entsteht. Schliesslich wird SiF₄ gebildet. Das ist spontanes Ätzen.

Verglichen mit Cl₂-Ätzen ist die Ätzrate viel größer als mit XeF₂. Besonders gut funktioniert das Ätzen bei sehr niedriger Laserenergiedichte, wenn das Silizium noch nicht von Laser aufgeschmolzen wird. Hier dominiert der Quanteneffekt des Lasers.

Bei $E > 0,50 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, steigt die Ätzrate gegen die Laserenergiedichte linear an. Hier dominiert die Wärmeeffekt des Lasers.

Ar als Puffergas kann mit einer mechanischer Ni-Mesh-Maske das spontane Ätzen untergedrückt [Li,95]. Das Ziel dieser Arbeit ist ohne Maske Silizium selektiv zu ätzen. Die Ätzrate kann mit Ar-Puffergas tatsächlich verringert, jedoch nicht vollständig unterdrückt werden.

Aus den SIMS Messungen geht hervor, daß C-F-Bildung für den Kanteneffekt verantwortlich ist. Es wird auch durch SIMS-Messungen nachgewiesen, daß nach den Ätzversuchen die fluierte Schicht SiF_x (x=1-3) auf der Si-Oberfläche verbleibt. Dadurch wird die Rauigkeit der geätzten Oberfläche verursacht.

Unter 150K kondensiert XeF₂ auf der Siliziumoberfläche und bildet eine Passivierungsschicht, die das Ätzen blockiert [Vug96, Seb00]. Unter Beschuß mit Ionenstrahlung wird diese Schicht entfernt und das Siliziumätzen beginnt.

4 Excimer Laser unterstützte lokale Dotierung von Antimon und Bor

4.1 Deltadotierung in Silizium

Nach der SIA Semiconductor Technology Roadmap (ITS2000) [CA00] werden für den planaren CMOS-Transistor auf Bulksilizium Gatelängen von maximal 50nm im Jahr 2005 erwartet. Für die Realisierung von Transistoren mit Gatelängen unter 30nm, wie sie das Mooreschen Gesetz voraussagt, sind neue Technologien erforderlich.

Die Suche nach neuen Methoden ist eine notwendige Voraussetzung für die Weiter- und Neuentwicklung elektronischer Bauelemente. Zahlreiche Gruppen beschäftigen sich mit dem Ziel, vergrabene, isolierende Siliziumdioxidschichten mit SOI-Technologie (silicon on insulator) herzustellen. Diese ermöglichen die vollständige galvanische Trennung aktiver Bauelemente voneinander und vom Substrat. Daraus resultieren geringere parasitäre Kapazitäten und erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Strahlung [Nar87]. Jedoch entsprechen die eingesetzten Methoden zur Herstellung von Dotierschichtsystemen jenen der jetzigen planaren Technologie: Ionenimplantation, Diffusion oder CVD-Abscheidung. Mit solche Methoden lassen sich keine Dotierschichten mit Dicken im Nanometerbereich herstellen. Im Gegensatz dazu ist mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) ein kontrolliertes Wachstum von dotierten Halbleiterschichten im atomaren Maßstab möglich, und zwar durch Bestrahlen von kristallinen Oberflächen mit Atomen oder Molekülen im Ultrahochvakuum (UHV) ($\sim 10^{-10}$ Torr). Niedrige Wachstumsraten und geringe Substrattemperaturen sind die Vorteile. Aufgrund dieser Vorteile ermöglicht die Molekularstrahlepitaxie eine sehr genaue Steuerung der chemischen Komposition und des Dotierungsprofils. Die aufgewachsenen Schichten sind meist nur wenige Nanometer dick. Delta-Dotierprofile in Silizium durch sogenannte SPE (Solid Phase Epitaxy) wurden erstmals 1987 [Zei87] an der Universität der Bundeswehr München hergestellt.

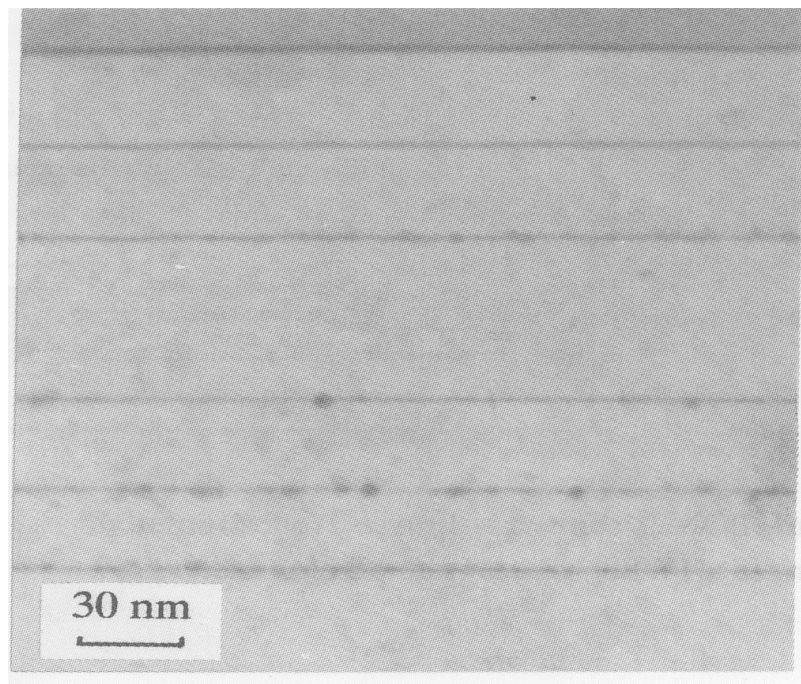


Abb.4.1 TEM-Aufnahme von fünf übereinander angeordneten Delta-Sb-Schichten

Zur Herstellung eines Deltas wird der Dotierstoff auf einem mittels einer Bufferschicht geglätteten Substrat abgeschieden. Die Oberflächenbedeckung kann über den Partieldruck des Dotierstoffes und über die Bedampfungszeit bestimmt werden. Auf die Dotierschicht wird eine ca. 3nm dicke amorphe Siliziumschicht aufgebracht. Durch Aufheizen des Substrates auf Epi-Temperatur ($T_{\text{sub}}=700^{\circ}\text{C}$) wird die amorphe Schicht unter Einbau der Fremdatome rekristallisiert. Die Bedeckung mit a-Si verhindert die Desorption deponierter Dotierstoffe während der Rekristallisationsphase bei $T_{\text{sub}}>500^{\circ}\text{C}$. Abb.4.1 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme von fünf übereinander angeordneten Deltadotierschichten (Sb) in einer (100)-Silizium-MBE-Schicht. Anhand solcher einfachen Delta-Strukturen kann die Anwendbarkeit für Bauelemente gezeigt werden. Dazu gehören der vertikale Nano-MOSFET [Schul94] und TBD (Triangular Barrier Dioden) mit dreiecksförmigen Energiebänderverlauf [Gos94].

4.2 Kontaktproblem bei vertikalen Bauelementen

Ein vertikaler MOSFET kann z.B. wie in Abb.4.2 dargestellt aufgebaut werden.

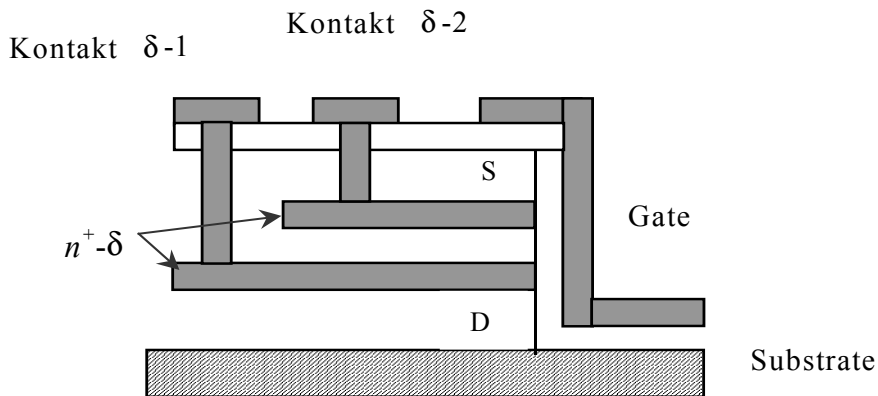
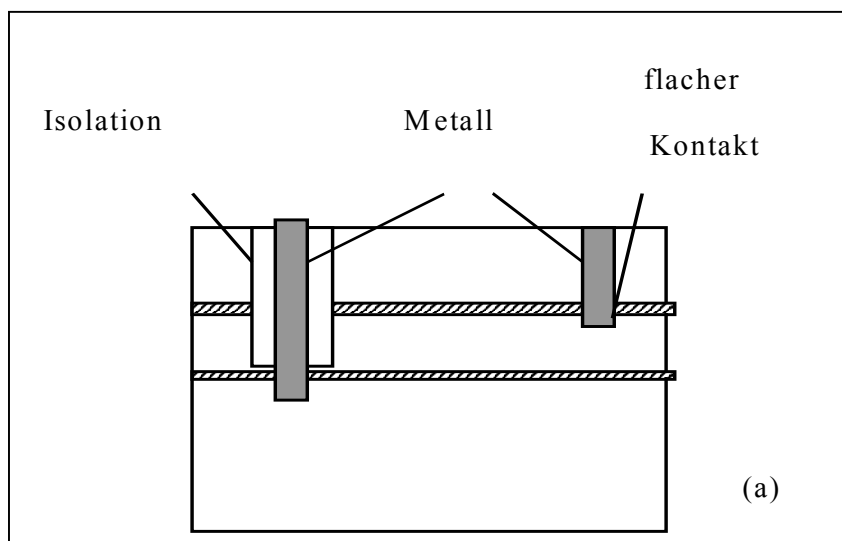


Abb.4.2 schematischer Aufbau eines vertikalen MOSFETs

Die große Herausforderung bei der Strukturierung ist die unabhängige Kontaktierung der einzelnen Schichten. Aus der herkömmlichen, ganzflächig abgeschiedenen Mehrschicht sind sehr exakte Ätzungen für die selektive Kontaktierung nötig. Dies wird besonders im Fall von Deltaschichten deutlich.



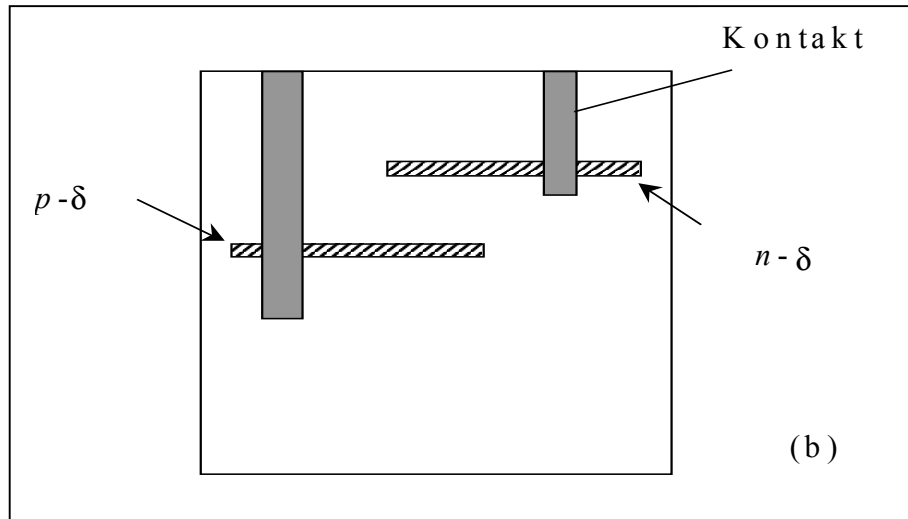


Abb.4.3 Kontaktmöglichkeit bei Delta-Dotierung
 a) flacher Kontakt
 b) Kontakt durch lokale Dotierung

Die zu kontaktierenden Schichten sind dabei 3nm dick und vertikal nur wenige nm voneinander entfernt. Daraus ergeben sich hohe Anforderungen an die Prozeßtechnologie. Die einzelnen Ätzungen und die Kontaktherstellung müssen dabei auf wenige Atomlagen genau beherrscht werden. Zudem dürfen die Ätzflanken keinen Kontakt zu den höhergelegenen Deltas erhalten und müssen daher mit einer Isolationsschicht bedeckt werden (Abb.4.3 a)).

Die Kontaktierung kann sehr stark vereinfacht werden, wenn die Schichten lokal auf dem Substrat dotiert werden (Abb.4.3b). Nur im Bauelement selbst sind die Schichten übereinander angeordnet. Darüber hinaus gibt es Kontaktgebiete, an denen sich nur eine Schicht befindet. An diesen Kontaktzonen können die Schichten einfach mit tiefen, ohmschen Kontakten elektrisch angeschlossen werden.

Ein Strukturierung ganzflächiger MBE-Schichten ist nur unter UHV-Bedingungen sinnvoll, da jedes Verlassen des Vakuums für eine Strukturierung mit Photolack und Ätzung zu einer Erhöhung der Defektdichte führt.

4.3 Thermische Stabilität des Dotierstoffes (Sb und B)

4.3.1 Antimon (Sb)

Dotierstoffe müssen drei Voraussetzungen erfüllen. Sie müssen elektrisch aktiv sein im Substrat, das aus vierfach gebundenen Silizium Atomen mit regulärem Gitter besteht. Nur in diesem Fall können Elemente ans der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems frei bewegliche Löcher bzw. Elektronen erzeugen. Eine weitere Voraussetzung für Dotierstoffe sind hohe Löslichkeit und niedrige Aktivierungsenergie. Dann können Dotieratome reguläre Gitterplätze besetzen, so daß sich ohmsche Kontakte realisieren lassen. Die zweite Voraussetzung muß deshalb erfüllt werden, weil alle Dotieratome im

Arbeitsbereich des Halbleiterbauelements (typischerweise zwischen -40°C und $+70^{\circ}\text{C}$) vollständig aktiv sein müssen, damit die Temperaturabhängigkeit der Konzentration der freien Ladungen nicht zum Tragen kommt. Die dritte Anforderung - speziell für Vakuumprozesse - ist ein geeigneter Dampfdruck des Dotierstoffes, um mittels sogenannter Effusionszellen Molekularstrahlung zu erzeugen. Für Silizium-MBE werden Effusionszellen als Dotiersquelle insbesondere wegen der leicht steuerbaren und stabilen Verdampfungsraten eingesetzt. Einerseits müssen Dotierstoff-Spezies mit niedrigerem Dampfdruck auf sehr hohe Temperaturen ($>1600^{\circ}\text{C}$) erhitzt werden, um einen nutzbaren Fluß zu erzeugen. Hohe Temperaturen verursachen jedoch Desorption und Entgasung der umgebenden Materialien, was die Qualität von im UHV prozessierten Systemen sehr beeinträchtigt. Andererseits können Materialien mit sehr hohem Dampfdruck bei niedrigen Temperaturen kaum benutzt werden, weil ihr Fluß schwer zu kontrollieren ist.

Für n-type Dotierung zeigen Phosphor (P), Arsen (As) und Antimon (Sb) aus der Gruppe-V hohe Löslichkeit und niedrige Aktivierungsenergie im Silizium. Beim Vergleich der Dampfdruckwerte ist Antimon der aussichtsreichste Kandidat. Der hohe Dampfdruck von As und P verursacht unabsichtliche Dotierung im MBE System.

Wie in Abb. 4.1 gezeigt, sind 5 Sb-Delta-Schichten übereinander gelegt. Die thermische Stabilität von Sb-Deltaschichten wurde durch Erhitzung für jeweils eine Stunde auf unterschiedliche Temperaturen ($T=750^{\circ}\text{C}$, $T=800^{\circ}\text{C}$ und $T=850^{\circ}\text{C}$) untersucht [Zei89]. Schichten mit wohldefinierten elektrischen Eigenschaften dürfen nach diesen Untersuchungen nur bei maximal 750°C thermisch behandelt werden.

Die Konzentration des auf der Siliziumoberfläche adsorbierten Antimons wird durch eine Kombination der thermischen Desorptionspektroskopie, der Auger-Spektroskopie und des LEED-Musters [Met84] festgestellt. Die Desorptionsrate K_D der Sb-Atome auf der Siliziumoberfläche ist wie folgt gegeben:

$$K_D = K_{D0} \times \exp(-E_D / \kappa T) \quad \text{Gl. 4.1}$$

K_{D0} ist die Schwingungszahl, E_D die Desorptionsenergie.

Orientierung	$E_D(\text{eV})$	$K_{D0}(\text{s}^{-1})$	$K_D(600^{\circ}\text{C})(\text{s}^{-1})$	$K_D(900^{\circ}\text{C})(\text{s}^{-1})$
(111)	2.46	$1.5 \cdot 10^9$	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$
(100)	3.05	$2.0 \cdot 10^{12}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$
(110)	2.08	$2.2 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$

Tab. 4.1: Desorptionskonstante K_D des Antimons von Si für unterschiedliche Orientierung

Aufgrund des Adsorption-Desorption-Verhaltens von Sb auf Silizium ist die gute Steuerung der Sb Konzentration zu erreichen. Der erste ALD (atomic layer doping)-MOSFET mit einer Gatelänge von $8\mu\text{m}$ und einer Gateoxidstärke von 100 nm wurde mit dieser Methode gefertigt [Gor87].

Der Excimer Laser ist eine sehr gute RTA-Quelle. Wenn die Laserstrahlung auf der Si-Oberfläche auftrifft, wird Silizium innerhalb von 40 ns von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt erhitzt. Mit dem Excimer Laser ist nun zu untersuchen, ob sich die Sb-Atome durch Laserbeschuß lokal verdampfen lassen. Danach soll mittels SPE (solid-phase-epitaxy)

lokal $n(\text{Sb})$ -Dotierung realisiert werden, ohne dabei die Kristallqualität der c -Si – Schicht zu beeinträchtigen.

$T_{\text{sub}}(^{\circ}\text{C})$	$K_{\text{D}}(\text{s}^{-1})$	$\tau=1/K_{\text{D}}(\text{s})$
600	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^5$
700	$3.22 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^3$
750	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^2$
800	$9.55 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^2$
900	$1.6 \cdot 10^{-1}$	6.25

Tab. 4.2: Residenzzeit τ von Sb-Atom auf Si(100)-Oberflächen bei unterschiedlicher Temperatur

4.3.2 Bor (B)

Bor als Akzeptor wird am häufigsten in der Halbleitertechnik benutzt. B hat auch bei höheren Temperaturen einen Haftkoeffizienten von nahezu 1. Das erschwert eine nachträgliche thermische Desorption. Durch LEED-Muster hat man [Oni71] an bordotiertem Si-(111) nachgewiesen, daß hochdotierte Si(111)-Kristalle eine Oberflächen-Struktur von $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R(30^{\circ})$ haben. Diese ändert sich auch dann nicht, wenn die Substrattemperatur 900°C überschreitet.

Eine dünne Oxidschicht kann man als Maske für selektive Bor-Dotierung benutzen [Mur94]. Mit der chemischen Methode wird die Hälfte der Siliziumoberfläche vom natürlichen Oxid befreit und das durch Verdampfen von HBO_2 freigesetzte B wird auf der Oberfläche adsorptiert. Dann wird die thermische Desorption im UHV durchgeführt, um die B-Atome und das Oxid zu entfernen. Aus diesem Grund wird die laserunterstützte Oxidation ausgewählt, um eine lokale Oxidmaske zu erzeugen. Mit Bor-Epitaxie in einer anderen UHV-Kammer wird kompatibel durch SPE die lokale p-Dotierung realisiert.

Um das natürliche Oxid bei der lokalen Bordotierung nicht zu stören, wird die mit Wasserstoff passivierte Siliziumoberfläche als Grundsicht für lokale Oxidation ausgewählt. In Kapitel 5 wird die Excimer-laserunterstützte lokale Oxidation auf der mit Wasserstoff passivierten Oberfläche untersucht. Abb.5.4 zeigt das Funktionsprinzip. Die durch Wasserstoffplasma erzeugte Si-H-Bindung passiviert die Siliziumoberfläche. Während der Laserstrahlung wird die Si-H-Bindung lokal entfernt. Sauerstoff ist ebenfalls vom Excimer Laser angeregt. An der von der Si-H-Bindung befreiten Stelle ist die Siliziumoxidation möglich. Das lokale Oxid kann als Maske für Bordotierung benutzt werden.

4.4 Experimente und SIMS-Analyse

I. Substrate

Als Substrate für Sb-Dotierung werden ausschließlich Substrate mit einer P(100)-Oberfläche verwendet, weil die Kristallqualität von auf (111)-Si gewachsen Schichtensystemen durch Zwillingkristallbildung schlecht ist [Ham92] und weil zum zweiten bei der SIMS-Analyse die Sb-Dotierschicht besser vom Substrat unterschieden wird.

II. Scheibenvorbereitung

Zum Bestimmen der lokalen Bereiche, die mit dem Laser behandelt werden sollen, wird eine Justiermaske auf das Substrat übertragen. Die Maske besteht aus drei gleichen Mustern (Abb.5.11), die mit den Buchstaben I(A,B), II(C,D), III(E,F) gekennzeichnet sind. Die Fläche eines Feldes beträgt $2000\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$. Diese Strukturen ermöglichen den Einsatz verschiedener Analysenmethoden. Sie wurde mit der Software AUTOCAD am Computer entworfen und als Folienmaske verwendet.

Der Prozeß beginnt mit einem Photolithographieschritt. Für die Photolithographie selbst wurden die Photolacke XP SU – 8 5 der Firma Allresist und ARZU 4060 der Firma Hoechst ausgewählt, wobei wir uns hier für einen Negativprozeß entschieden haben. Mittels Plasmaätzverfahren wurde die Maske etwa $1\mu\text{m}$ tief ins Siliziumsubstrat hineingeätzt. Die Justiermasken selbst werden mit dem Reaktionsgas SF_6 unter leichter Beimengung von Sauerstoff (3%) zwei Minuten im Plasmaätzer geätzt.

Nach dem Entfernen des Photolacks erfolgt eine gründliche dreistufige Scheibenreinigung, der sogenannte RCA-Clean (siehe Kap.3.2.1). Die Wafer werden dann umgehend in die UHV-Anlage eingeschleust.

III. Schichtabscheidung

Das natürliche Oxid wird zuerst in der Abscheidungskammer mittels thermischer Desorption (900°C , 10min) entfernt. Da an Oberflächen immer eine Störung der Kristallstruktur vorliegt, werden die für ein Bauelement wichtigen Schichten nicht direkt auf das Substrat abgeschieden. Es stellt sich heraus, daß nach Aufwachsen einer ca. 50nm dicken Siliziumschicht die Qualität der Epi-Schichten durch etwaige Defekte auf der Substratoberfläche nicht mehr beeinflusst wird. Zur Herstellung eines Deltas wird das durch die Bufferschicht geglättete Substrat von der Epitaxietemperatur (700°C) innerhalb 15 Minuten auf $T_{\text{sub}} \ll 200^\circ\text{C}$ abgekühlt. Im Anschluß daran wird vor der Laserbehandlung bei Raumtemperatur Sb mit einer Flächenbelegung von $1,5\cdot 10^{13}\text{cm}^{-2}$ auf dem Wafer abgeschieden.

IV. Laser Behandlung

Die Wafer werden nach der Schichtabscheidung über das UHV-Transportsystem in die Laserprozeß-Kammer gefahren, was einer in-situ Prozeßführung entspricht.

Für die Laser Desorption werden die Parameter Energiedichte und Anzahl der Pulse variiert. Mittels einer fokussierenden 1:6-Optik erreicht der Laserstrahl am Substrat einen Querschnitt von $2000 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$. Die Dauer eines Laserpulses beträgt $\tau_{\text{Puls}} = 20 \text{ ns}$, die Wiederholrate $\tau_{\text{Repetition}} = 1 \text{ s}$. Da $\tau_{\text{Repetition}} \gg \tau_{\text{Puls}}$ ist, kann die Sb-Schicht nicht für mehrere Sekunden auf Rekristallisationstemperatur gehalten werden (RTA-Prozeß), da sich die Sb-Schicht zwischen den Pulsen immer wieder unter die Rekristallisationstemperatur abkühlt. Pulsenergien, die zu einer Temperatur größer als die Schmelztemperatur führen, bewirken in der Pulsphase eine Zerstörung der Buffer-Schicht.

Aus diesem Grund wurden die Experimente auf ein bis zehn Pulse beschränkt. Ziel der hier durchgeführten Experimente ist die Ermittlung eines Arbeitsfensters im Energiebereich von $0,24 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $0,60 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die Sb-Atom-Desorption.

Im Anschluß an die Laserbehandlung wird die Dotierstoffschicht mit $3 \text{ nm } \alpha\text{-Si}$ überwachsen und anschließend bei 700°C rekristallisiert (SPE), was einer Dotierstoffkonzentration in Silizium von $\rho = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Zum Schluß wird $100 \text{ nm } c\text{-Si}$ bei 700°C aufgewachsen (nur für SIMS-Analyse).

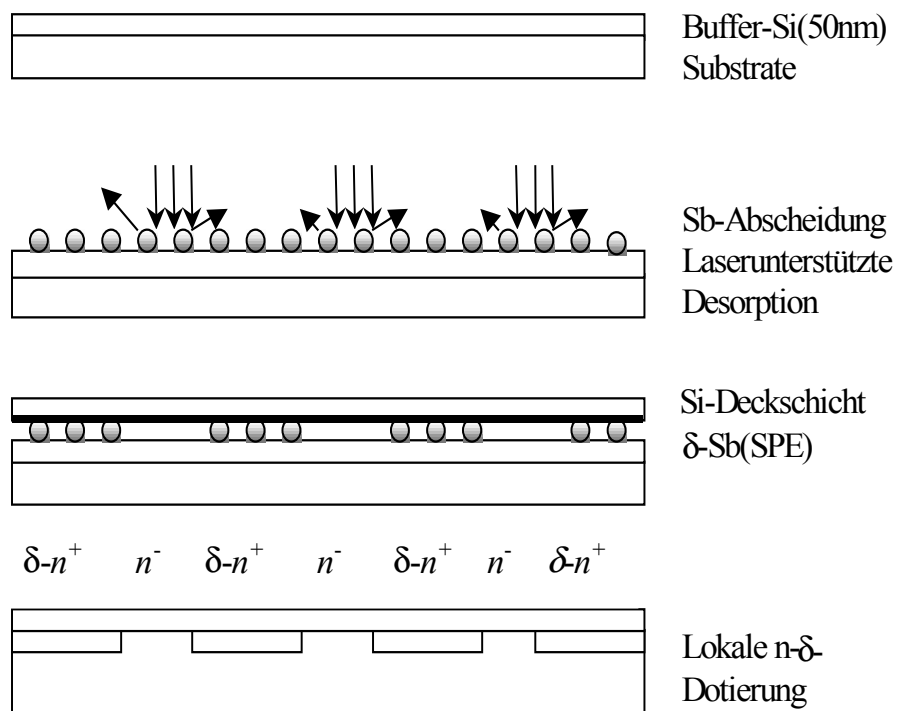


Abb. 4.4 Prozeßablauf für lokale Sb Dotierung

Der Prozeß ist in Abb.4.4 schematisch dargestellt. Auf der Si-Bufferschicht wird eine Monolage Antimon abgeschieden. Dann wird die Probe zur Laserkammer gefahren und dort mit dem Laser lokal behandelt. Der Laserstrahl desorbiert die Sb-Atome thermisch. Danach

wird 3nm Silizium kalt aufgetragen und SPE wird durchgeführt. Anschließend wird 100nm Si-Schicht als Deckschicht für die spätere SIMS-Analyse aufgetragen.

Die Probe für die lokale Bordotierung wird genauso wie die *Sb*-Probe vorbereitet. Als Substrat wird $n(111)$ benutzt. Zum Vergleich ist die Probe P2/43# $n(111)$ (siehe Kapitel 5.3.3 und Abb. 5.17 (a) und (b)). Nach Einbau der Probe in die UHV-Kassette wird sie zur Reinigungskammer gefahren. Dort wird die Oberfläche bei Raumtemperatur mit H_2 -Plasma gereinigt. Dadurch wird einerseits das natürliche Oxid entfernt und andererseits die Oberfläche mit Si-H bedeckt zum Schutz vor erneuter Oxidation in der Oxidationskammer. Dann wird die Probe in der Laserkammer oxidiert.

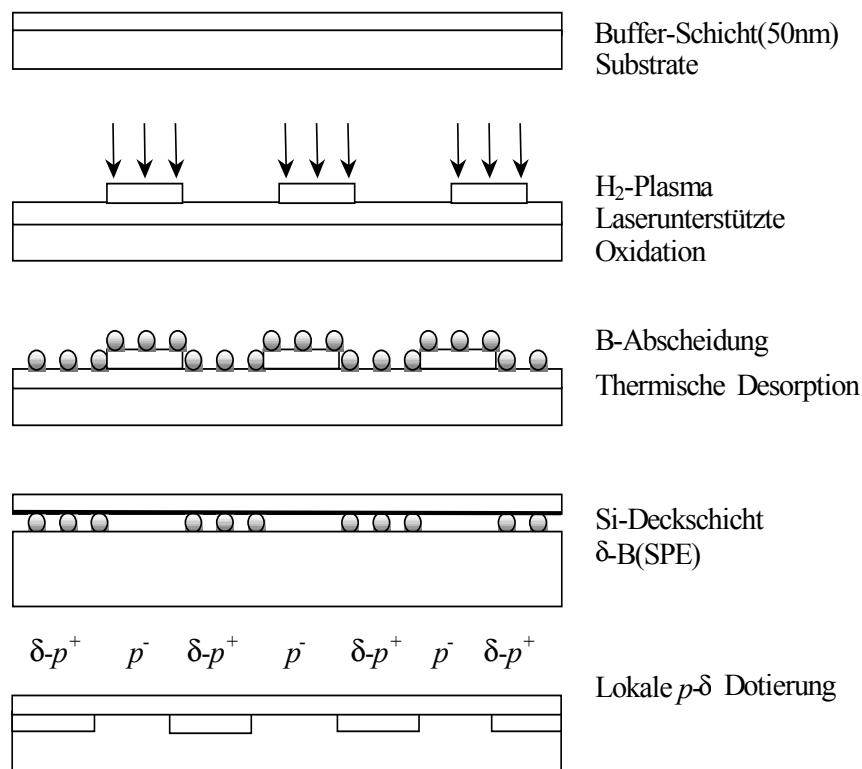


Abb.4.5 Prozeßablauf für lokale B-Dotierung

Analog zur Laser-Desorption werden die Parameter Energiedichte und Anzahl der Pulse variiert. Ein weiterer Parameter ist der Sauerstoffdruck. Da die Oberfläche nach jedem Laserpuls nur für einige Nanosekunde bei hoher Temperatur gehalten werden kann, werden als Anzahl der Pulse bis 10,000 und als Gasdruck $5 \cdot 10^{-3}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-2}$ mbar gewählt. Danach wird die Probe in die Abscheidungskammer gefahren. Eine α -B- δ -Schicht mit einer Konzentration $\rho_B = 2,4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$ wird darauf aufgedampft. Anschließend wird die thermische Desorption für $t=5$ min bei 900°C durchgeführt (siehe oben). Dann wird 100nm MBE-Si als Deckschicht für SIMS abgeschieden. Abb.4.5 zeigt den Prozeßablauf für lokale Bordotierung.

V. Analyse

Ob sich die lokale Dotierung mittels Laser realisieren läßt, soll mit SIMS-Messungen untersucht werden.

Abb.4.6 (a) und (b) zeigen die SIMS-Messung der laserbehandelten Sb-Probe. Bei allen Profilen wurde mit Sauerstoff gesputtert. Die Primärenergie der Ionen betrug 10KeV.

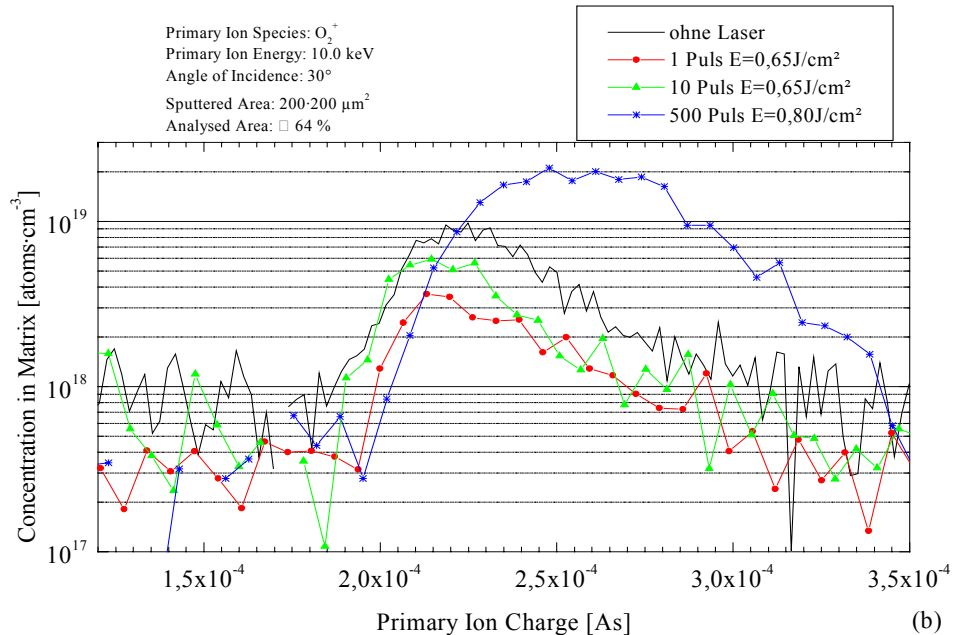
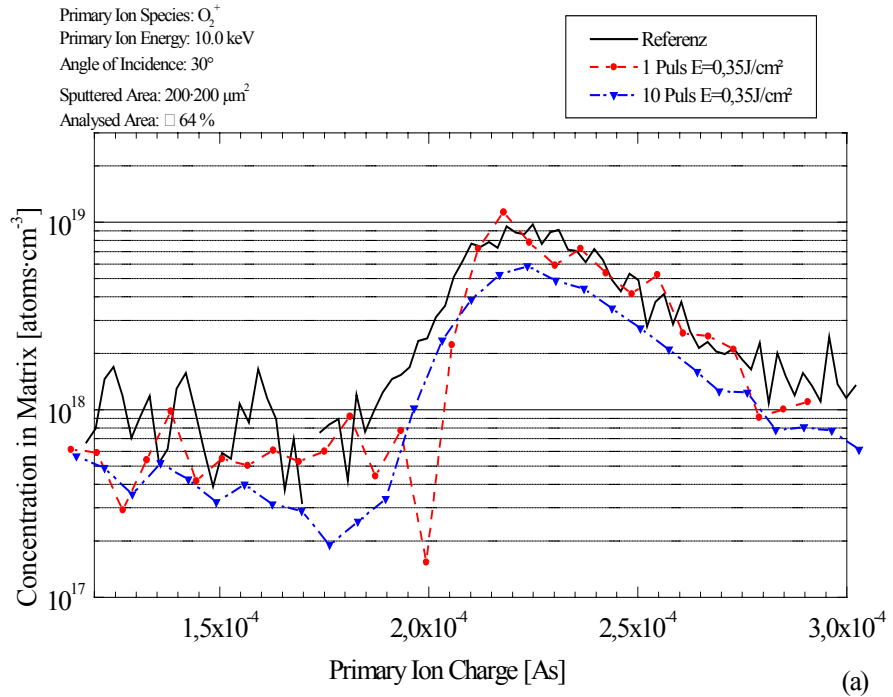


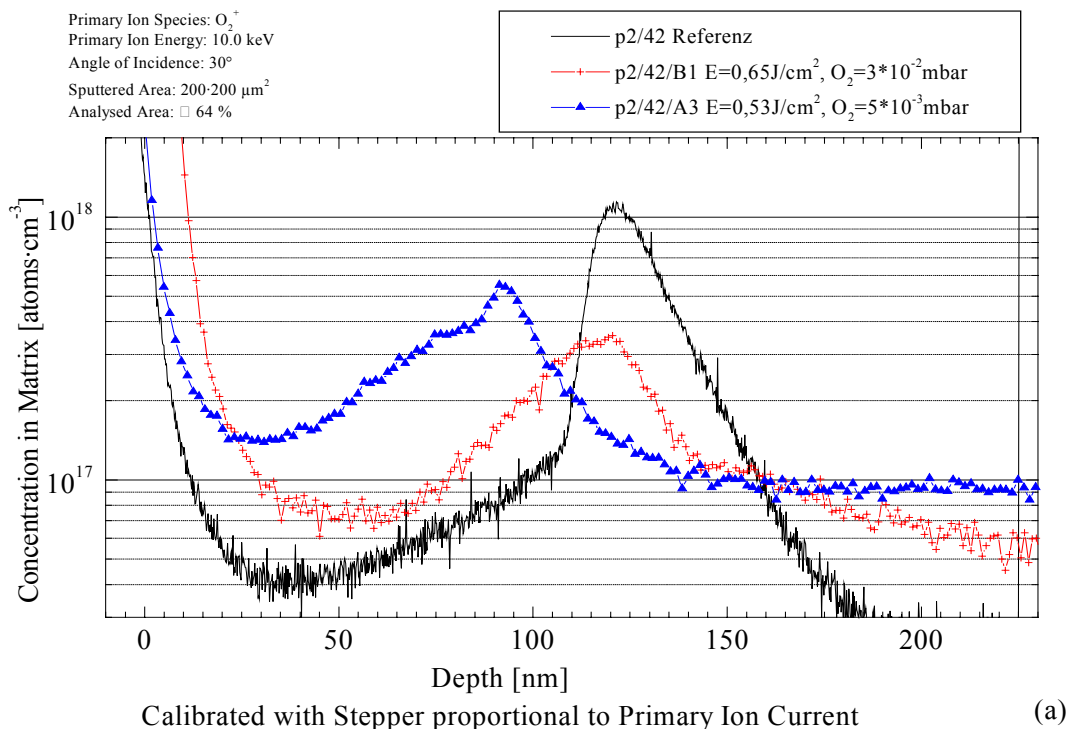
Abb. 4.6: SIMS-Messungen an einer lokalen Sb-Dotierungsprobe

- a) Vergleich zwischen Referenzstelle und mit $E=0,35J \cdot cm^{-2}$ und 1 und 10 Puls
 b) Vergleich zwischen ohne Referenzstelle und mit $E=0,65J \cdot cm^{-2}$ und 1 und 10 Puls und 500 Puls

Die unterschiedlichen Steilheiten der aufsteigenden und abfallenden Flanken der Deltas sind eine Folge der begrenzten Tiefauflösung des SIMS. Die tatsächliche Breite des Profils ist wesentlich geringer. Effekte wie Ionenmischerung (Ion Mixing) oder Oberflächenrauigkeiten verbreitern das Profil beträchtlich und verursachen ferner deren Asymmetrie. Die abfallende Flanke ist durch den “knock-on” Effekt zusätzlich verbreitert. Auch die ansteigende Flanke ist an der Auflösungsgrenze der benutzten SIMS-Apparatur.

Bei Laserenergiedichten kleiner als $0,60\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind die Profile von der mit einem oder 10 Pulsen laserbehandelten Schicht im SIMS-Spektrum nicht zu unterscheiden. Bei Laserenergiedichten von $0,80\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ und 500 Pulsen sehen die Profile anders aus. Der Sb-Peak ist ins Substrate verschoben und das Profil ist viel breiter als die anderen.

In Abb.4.7 wird die SIMS-Messung für lokale B-Dotierung gezeigt. Jeder Fleck wird mit 10,000 Pulsen bestrahlt. Die Primärenergie der Ionen von Sauerstoff betrug 10KeV. Wenn die Laserenergiedichte kleiner als $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, sind die Delta-Peak-Konzentrationen und die Lagen der Peaks fast gleich, egal ob die Stelle mit dem Laser behandelt wurde oder nicht. An der Stelle, die mit $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ behandelt wurde, ist die Borkonzentration fast 10 mal geringer als an der unbehandelten Stelle. Zudem verbreitert sich der Bor-Peak mit zunehmender Laserenergiedichte. Mit Sauerstoffion als Primärenion sieht man hier die Borkonzentration im SIMS Profil gut.



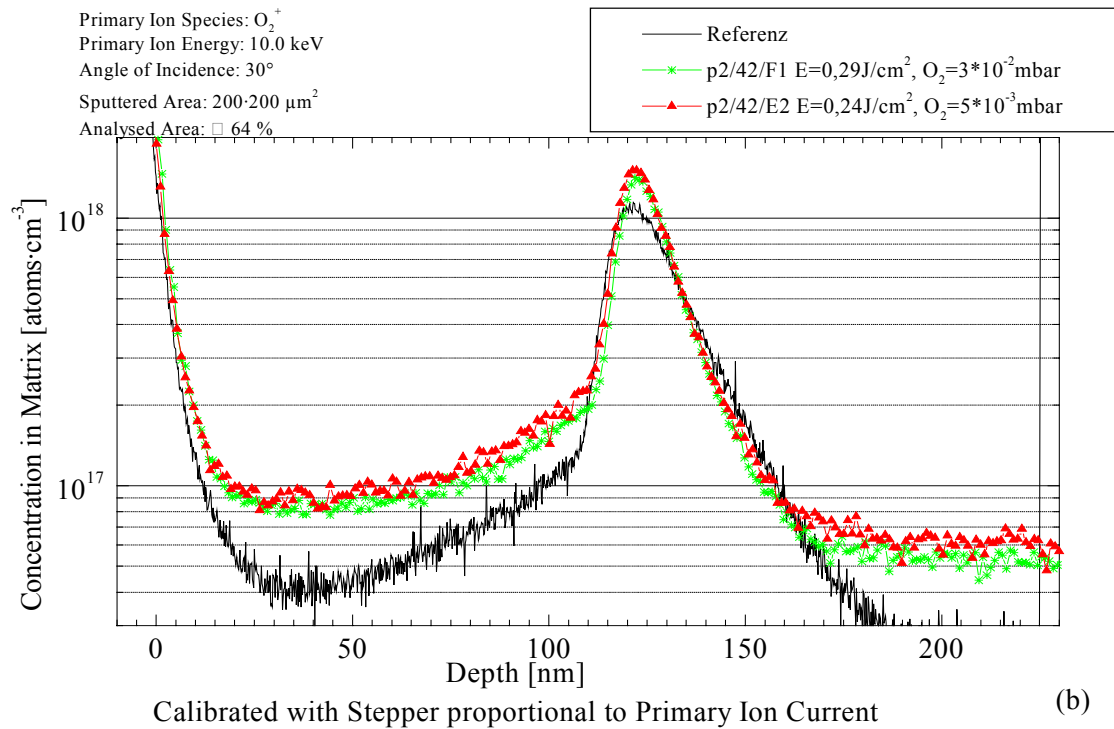


Abb. 4.7: SIMS-Messungen einer lokalen Bordotierungsprobe

- Vergleich der SIMS-Profile bei $E=0,65 J \cdot cm^{-2}$ und $E=0,53 J \cdot cm^{-2}$ und Referenz
- Vergleich der SIMS-Profile bei $E=0,29 J \cdot cm^{-2}$ und $E=0,34 J \cdot cm^{-2}$ und Referenz

Um festzustellen, ob Sauerstoff noch vorhanden ist, wird die Probe mit Cs^+ gesputtert. Abb.4.8 zeigt die Messergebnisse. Als Vergleich siehe die Abbildungen 5.17 (a) und (b) von der Probe P2/43#. Probe P2/43# ist vom Typ $n^-(111)$. Das ist gleiche Siliziumsubstrat wie Probe P2/42#. Die beide Proben werden gleich vorbehandelt und gleich mit dem Excimer Laser in der Sauerstoff Atmosphäre behandelt. Danach wird bei P2/42# Bor auf die Oberfläche aufgebracht, bei P2/43# nicht. Anschließend werden beide Proben thermisch desorbiert und es wird eine Deckschicht für die SIMS-Analyse abgeschieden. Erst ab $0,46 J \cdot cm^{-2}$ bei P2/43# ist eine Sauerstoffkurve zu erkennen. Je nach Energiebereich unterscheiden sich die Spektren wie folgt: Bei $0,65 J \cdot cm^{-2}$ tritt ein scharfer O-Peak auf, der bei $0,53 J \cdot cm^{-2}$ verbreitert ist. Bei $0,34 J \cdot cm^{-2}$ ist der O-Peak sehr flach, d.h. hier ist am wenigsten Sauerstoff vorhanden.

In Abb. 4.8 (a) und (b) ist folgendes bei P2/42# zu sehen: Erst dann, wenn die Laserenergiedichte höher als $0,46 J \cdot cm^{-2}$ ist, wird O im Silizium, das einer in O_2 -Atmosphäre ausgesetzt war, eingebaut. An diesen Stellen verbreiteten sich die Bor-Profile (siehe Abb.4.7 (a) und (b)). Es ist anzunehmen, daß Stellen, die zwischen $0,61 J \cdot cm^{-2}$ und $0,68 J \cdot cm^{-2}$ bestrahlt wurden, nicht frei von Sauerstoff sind, da die thermische Desorption nicht ausreicht, um Siliziumoxid zu desorbieren. Wenn nämlich das Silizium während der Laserbehandlung in der O_2 -Atmosphäre oxidiert, werden die Boratome mit dem Oxid zusammen desorbiert.

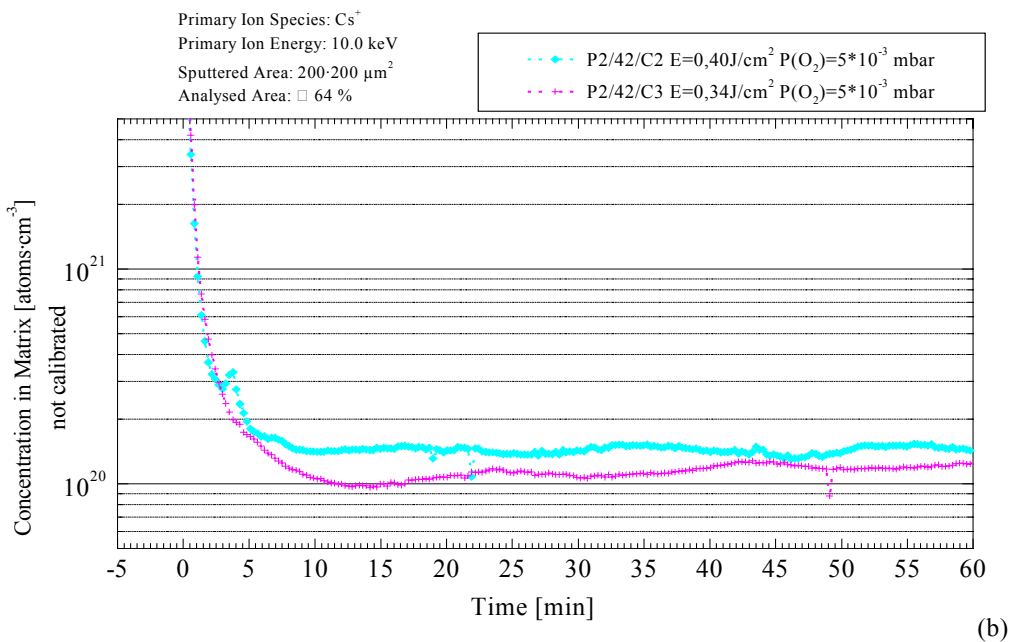
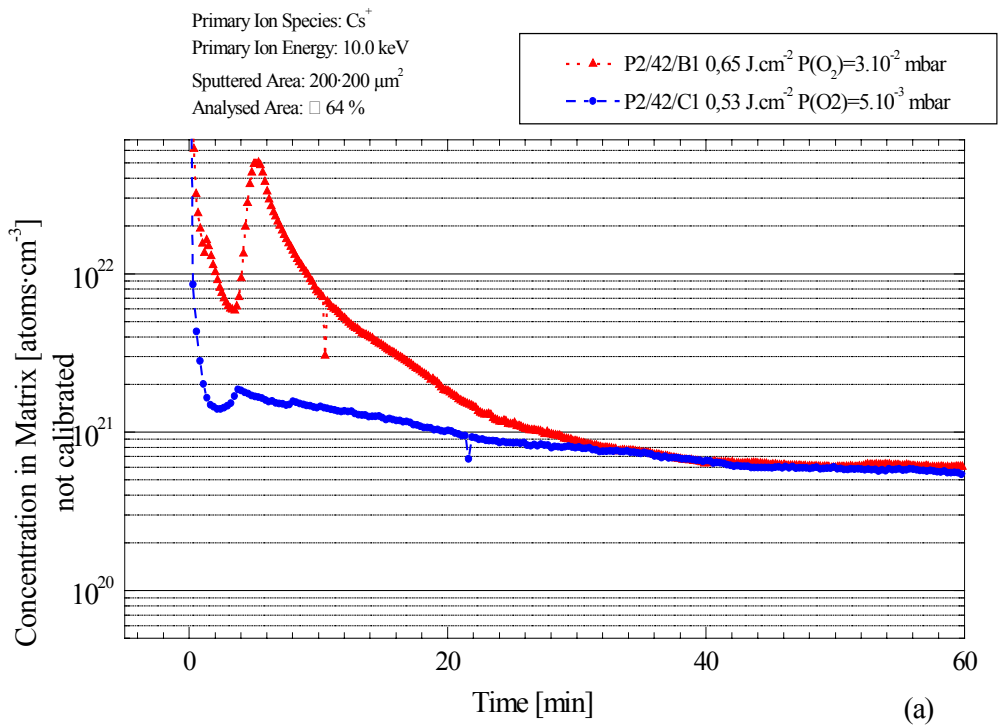


Abb. 4.8: SIMS-Messungen mit Cs⁺ als Primärlion
 a) SIMS-Profile für Sauerstoff bei E=0,68J·cm⁻² und E=0,53J·cm⁻²
 b) SIMS-Profile für Sauerstoff bei E=0,40J·cm⁻² und E=0,34J·cm⁻²

4.5 Diskussion

a) lokale Antimondotierung

Damit die Schmelztemperatur an der Siliziumoberfläche erreicht wird, ist eine Laserenergiedichte von größer als $0,60\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ erforderlich. Nach jedem Laserpuls wird eine dünne Schicht von ca. 100nm Dicke in der Siliziumoberfläche erhitzt. Die Temperatur steigt innerhalb 40ns bis zum Schmelzpunkt an und sinkt innerhalb 60ns wieder auf Raumtemperatur ab. Was in Abb.2.8, 2.9 und Abb.2.10(siehe Kapitel 2) schematisch dargestellt wird, ist durch zahlreichere Experimente nachgewiesen [Jia95, Szy95].

Die auf der Oberfläche aufgelegten Sb-Atome werden vom Laser erwärmt. Aber wie reagieren die Atome auf die Wärme? Theoretisch gibt es dafür drei Möglichkeiten:

- Desorption: Die Sb-Atome verlassen die Si-Oberfläche;
- Eindiffundieren: Die Sb-Atome dringen in die Oberflächenschicht ein;
- Dotieren in der Bufferschicht. Die Sb-Atome besetzen freie Gitterplätze in der Bufferschicht.

Die drei Möglichkeiten werden in Abb. 4.9 gezeigt.

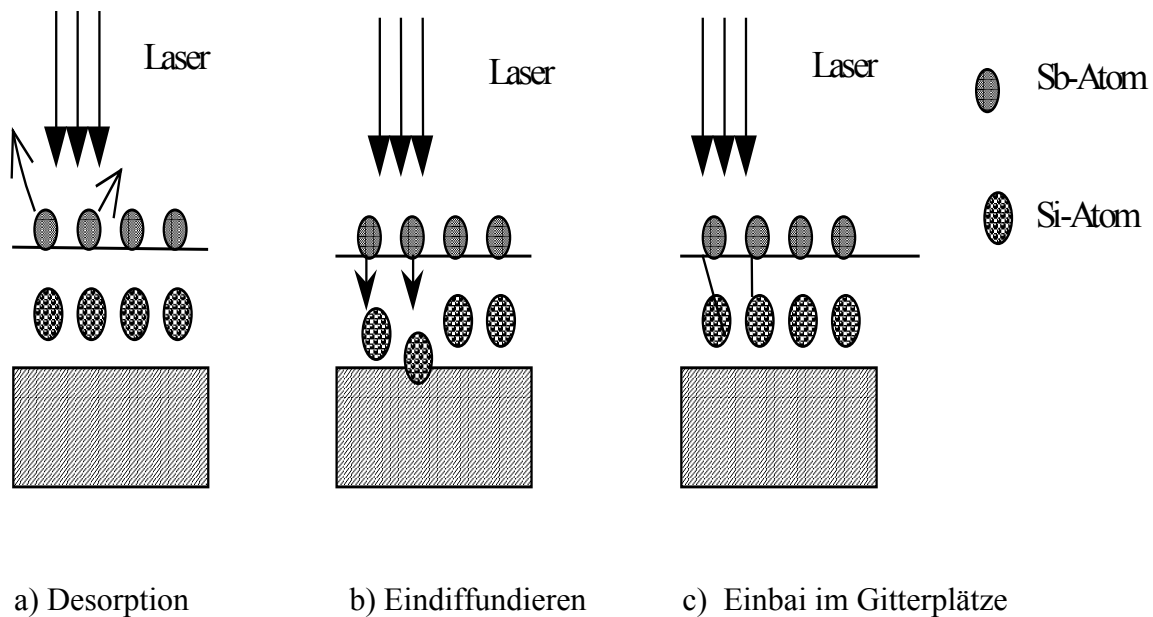


Abb.4.9: drei mögliche Reaktionen des Sb-Atoms auf die Laserbehandlung

Unter $0,60\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ hat die Laserbehandlung keinen Einfluß auf das SIMS-Profil. Alle Profile gleichen denen typischer Delta-Dotierungsprofile. Die Profile sind in Abb.4.6 zu sehen. Nach jeder Laserbestrahlung wird eine dünne ca. 100nm dicke Schicht an der Oberfläche erwärmt. Die Temperatur gradiert in die Richtung zum Substrat.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (D(T) \frac{\partial n(z,t)}{\partial z}) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die neue Sb Verteilung in der bestrahlten Schicht kann anhand der Gleichung 4.2 beschrieben werden.

$n(z, t)$ Sb Konzentration

D ist die Diffusionskonstante,

E_v ist die Aktivierungsenergie,

κ ist die Boltzmann Konstante.

Aus Gl.4.3 ergibt sich $D(T)$.

$$D(T) = D_0 \exp(-E_v / \kappa T) \quad \text{Gl. 4.3}$$

Unten Raumtemperaturbedingen:

$$N(z,0)=0, z>0$$

$$N(\infty,t)=0$$

$$N(z,0)=N_\delta(0)$$

gilt 4.4:

$$N(z,t) = \frac{N_\delta}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt} \quad \text{Gl. 4.4}$$

N_δ ist die Sb- Konzentration an der Oberfläche nach der Epitaxie-Abscheidung.

Für die Diffusion in den Festkörper gilt für die Aktivierungsenergie $E_v=2,42\text{eV}$ und $D_0=3,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Bar86, Mul98]. Da die Diffusionskonstante sehr klein ($<10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ist, ist die Diffusionslänge $l \approx \sqrt{Dt}$ in der Festkörperphase wegen der sehr kurzzeitigen Erhitzung und der bis zu 1ms dauernden Kühlungsphase auch sehr klein. In diesem Fall erhalten die Sb-Atome und Si-Atome auf der Oberfläche genügend Laser-Energie, so daß Sb freie Gitterplätze besetzen kann. Wie in Abb. 4.9 c) dargestellt wird nahe der Bufferschicht dotiert. Da die Sb-Atome von der Oberfläche nicht weiter in die Bufferschicht eindringen können, beschränkt sich eine solche Dotierung auf oberflächennahe Bereiche. Nach der Laserbehandlung wird auf die Probe 3nm Si aufgebracht und bei 700°C rekristallisiert (SPE). Diese laserunterstützte Dotierung in der Bufferschicht ist quasi nicht unterscheidbar von einer Standard- δ Dotierung.

In der Flüssigkeitsphase beträgt die Diffusionskonstante $D_L=7,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nach jeder Laserbestrahlung wird die Oberfläche des Siliziums innerhalb 20ns lokal aufgeschmolzen. Die Oberflächen-Konzentration $N(0,t)$ ändert sich mit der Zeit gemäß folgender Gleichung :

$$N(0,t) = \frac{N_\delta}{\sqrt{\pi Dt}} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Nach 500 Pulsen ist die Diffusionslänge

$$l = \sqrt{4Dt} = 2\sqrt{7,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s} \times 20\text{ns} \times 500} = 17\text{nm} \quad \text{Gl. 4.6}$$

Das Ergebnis entspricht der SIMS-Messung bei 500 Pulsen und $0,80\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ Laserenergiedichte. Hier sind die Sb-Atome ins Substrat eindiffundiert.

b) lokale Bordotierung

Abb. 4.7 (a),(b) und Abb.4.8 (a), (b) zeigen gleiche Ergebnisse. Wenn die Laserenergiedichte größer als $0,46\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, ist Sauerstoff im Silizium zusehen und die Bor-SIMS-Profile sind verbreitert. Bei beiden Proben handelt es sich um gleiche Substrate, nämlich $n(111)$. Der einzige Unterschied: bei Probe P2/42# wird nach der Excimerlaser-unterstützten Oxidation eine Borbelegung aufgebracht. An der Referenzstelle ohne Laserbehandlung von P2/43# ist kein Sauerstoff da. Es ist anzunehmen, daß an der Referenzstelle ohne Laserbehandlung von P2/42# ist auch kein Sauerstoff vorhanden ist. Von der laserunterstützten Oxidationsuntersuchung in Kapitel 5 ist zu folgern, daß die mit Wasserstoff passivierte Si-H(111)-Oberfläche keine aktive Oberfläche ist. Während der Laserbehandlung wird nicht mehr als natürliches Oxide auf der Referenzstelle gewachsen. Es verbleibt Si(111)-H 1×1 nach dem Wasserstoffplasma. Die mögliche Si-O-Bindung kann nur wie in Abb.5.23 entstehen. Diese Struktur ist nicht stabil (siehe Abb. 5.23 (a) und (b)).

Die Boratome werden danach bei 900°C thermisch behandelt. Die mit Hilfe des Lasers aufgetragenen Oxide werden so desorbiert. Nach der SIMS-Messung mit Cs^+ als primäres Ion ist Sauerstoff auf dem Laserfleck noch vorhanden. Daraus läßt sich folgern, daß bei entsprechend hohen Laserenergiedichten eine relativ dicke Oxidschicht erzeugt wird, die nach lediglich 5min thermischer Desorption noch nicht verschwunden ist. Jedoch ist die Konzentration von Bor 5 bis 10 mal kleiner als auf der Referenzstelle und das Profil ist verbreitert. Um lokal mit Bor zu dotieren, müßte die thermische Desorption auf 10 bis 30 min ausgedehnt werden (bei entsprechender Energiedichte). Dann kann diese Methode für lokale Bordotierung angewendet werden.

Die Herstellung vertikaler elektrischer Bauelemente erfordert sowohl lokale p-Dotierung als auch lokale n-Dotierung. Man sollte also eine neue Methode für lokale n(Sb)-Dotierung suchen.

4.6 Zusammenfassung

Nachdem Sb-Atome auf der Siliziumoberfläche aufgebracht werden, können die durch Erwärmung des Substrates auf über 700°C desorbiert werden. Aber wenn das Substrat vom Laser beschossen wird, entsteht ein lokaler Temperaturgradient, der ins Substrate orientiert ist. In diesem Fall werden Sb-Atome nicht desorbiert sondern ins Substrate eindiffundiert. In den Festkörper diffundiert das Sb-Atom sehr langsam. Deswegen ist die Verschiebung der Sb-Verteilung im SIMS-Profil nicht zu erkennen. Bei sehr hoher Laserleistung schmilzt Silizium. Sb diffundiert dann sehr schnell im lokalen flüssigen Silizium. Nach der Rechnung stimmt die Verschiebung der Sb-Verteilung mit dem SIMS-Profil überein.

Anhand der besonderen thermischen Stabilität des Bors wird die laserunterstützte lokale Oxidation für lokale Bordotierung ausgewählt. Bor wird mit dem darunterliegenden Oxid zusammen desorbiert. Wenn die Laserenergiedichte größer als $0,46\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, wird das H_2 -Plasma-passivierte Silizium oxidiert. Je höher die Laserenergiedichte ist, um so mehr wird Silizium oxidiert. Dies stimmt mit dem SIMS-Profil überein. D.h. bei der mit hoher Laserenergiedichten behandelten Stelle sind die SIMS-Profile für Bor verbreitetet und die Profilhöhe ist 5 bis 10 mal kleiner als an der Referenzstelle, die nicht mit dem Laser behandelt wurde. Mit Cs^+ als Primäreion kann O detektiert werden. Die thermische Desorption für 5min bei 900°C reicht nicht aus, um das gesamte mit dem Laser gewachsene Oxid zu

desorbieren, wenn die Laserenergiedichte größer als $0.46\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist. An den optimalen Prozess-Bedingungen für diesen Zweck, d.h. für vollständige Desorption des Laser-Oxids, soll weiter gearbeitet werden.

5 Excimer Laser unterstützte lokale Siliziumoxidation auf der wasserstoffpassivierten Si-Oberfläche

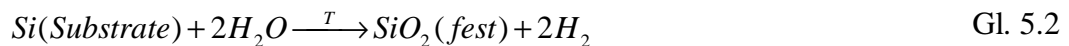
Inhalt des vorliegenden Kapitels sind die Untersuchungen zur lokalen laserunterstützten Siliziumoxidation auf der wasserstoffpassivierten Si-Oberfläche. Wasserstoffpassivierungen werden in P5 durch Wasserstoff-Plasma durchgeführt. Für elektrische Untersuchungen werden ein Hewlett-Packard 4275 oder ein programmierbares Elektrometer Keithley 617 mit einer programmierbaren Spannungsquelle Keithley 230 verwendet. SIMS-Analysen werden durch die Ion Microprobe 6500 mit Cs-Ionquelle durchgeführt.

5.1 Theorie der Siliziumoxidation

5.1.1 Wachstumsmodell der Thermischen Oxide

Radioindikatorexperimente haben bestätigt, daß für das Wachstum einiger 100Å dicker Oxidschichten die oxidierende Spezies durch den vorhandenen Film zur Grenzfläche Si/SiO₂ diffundiert und dort mit den vorhandenen Siliziumatomen reagiert. So dringt die Schnittstelle Si/SiO₂ weiter ins Substrat ein. Die kinetischen Diffusionsvorgänge wurden bereits 1965 mit DG-Modellen (*B.E.Deal* und *A.S. Grove* [Dea65]) studiert, die Eigenschaften des Si/SiO₂-Systems jedoch wurden erst 20 Jahre später genutzt [Gru86].

Die thermische Oxidation von Silizium mit Sauerstoff oder Wasserstoff erfolgt nach den folgenden chemischen Reaktionen:



Gl. 5.1 entspricht der Trockenoxidation, Gl.5.2 der Feuchtoxidation. Dabei wird ein Teil des festen Si-Substrats zum Wachsen der SiO₂ Schicht verbraucht. Für eine SiO₂-Schicht der Dicke d wird eine etwa $0,5 \cdot d$ dicke Si-Schicht verbraucht.

Sauerstoff gelangt aus der Gasphase an die SiO₂-Grenzfläche; von dort diffundiert er durch das Oxid bis an die Si-SiO₂-Grenzfläche. Dort findet dann die oben beschriebene Reaktion statt. In der Abb. 5.1 ist der Oxidationsverlauf an der Grenzfläche dargestellt.

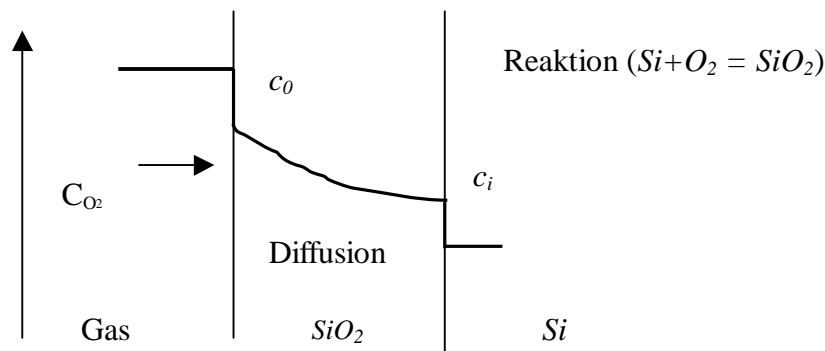


Abb. 5.1: Oxidationsverlauf an der Grenzfläche

Die Konzentration c_0 an der Oxidoberfläche ist durch Temperatur, Druck, Gasfluß und Löslichkeit im Oxid bestimmt. Bei $T=1000^\circ\text{C}$ und einem Druck von 1bar ist $c_0=5\cdot 10^{16}$ Moleküle $\cdot\text{cm}^{-3}$. Der Diffusionsfluß F_1 durch das Oxid ist näherungsweise gegeben durch:

$$F_1 = -D \frac{dc}{dx} = \frac{D(c_0 - c_i)}{d_{ox}} \quad \text{Gl. 5.3}$$

Wobei c_i die Sauerstoffkonzentration an der Si-SiO₂-Grenzfläche, D die Diffusionskonstante und d_{ox} die Oxiddicke darstellen.

Der Fluß an der SiO₂-Si-Grenzfläche, der dem Abbau des Sauerstoff durch eine Reaktion entspricht, hängt von der Oberflächen-Reaktionskonstante k_s ab:

$$F_2 = k_s \cdot c_i \quad \text{Gl. 5.4}$$

Im Gleichgewichte gilt $F_1=F_2$ und man erhält:

$$c_i = \frac{c_0}{1 + k_s d_{ox}/D} \quad \text{Gl. 5.5}$$

$$F = F_1 = F_2 = \frac{c_0}{1/k_s + d_{ox}/D} \quad \text{Gl. 5.6}$$

Die Wachstumsrate für Oxide ergibt sich aus F und der Anzahl der Moleküle (c_1), die benötigt werden, um ein Einheitsvolumen von Oxid zu generieren. SiO₂ hat $2,2\cdot 10^{22}$ Moleküle $\cdot\text{cm}^{-3}$, was derselben Konzentration an O₂ Molekülen entspricht (bei H₂O der doppelten Anzahl).

$$\frac{F}{c_1} = \frac{c_0/c_1}{1/k_s + d_{ox}/D} = \frac{\delta(d_{ox})}{\delta t} \quad \text{Gl. 5.7}$$

Die Integration liefert:

$$d_{ox} = \frac{D}{k_s} \left[\sqrt{1 + \frac{2c_0 k_s^2}{D c_1} t + \frac{k_s^2 d_i^2}{D^2} + \frac{2k_s d_i}{D}} - 1 \right] \quad \text{Gl. 5.8}$$

Wobei d_i die Dicke des ursprünglichen Oxides zur Zeit $t=0$ ist. Die Parameter sind $D(T)$, $k_s(T)$, $c_0(T,P)$, t d.h. daß Zeit, Temperatur und evtl. Druck(HIPOX) die entscheidenden Prozeßparameter sind.

Gl. 5.8 gilt, wenn die Dicke d_i des ursprünglichen Oxides relativ groß ist (typischerweise $d_i > 20\text{nm}$) oder wenn die Oxidationszeiten relativ lang sind. Es gilt näherungsweise $d_{ox} \sim t^{1/2}$, das Oxidwachstum ist durch Diffusion begrenzt (parabolische Wachstumsraten).

Für kurze Oxidationszeiten und $d_i \rightarrow 0$ ist nur die Reaktion maßgebend, die Diffusion ist vernachlässigbar. Integriert man über F_2 , so ergibt sich:

$$d_{Ox} \approx \frac{c_0 k_s}{c_1} t \quad \text{Gl. 5.9}$$

In diesem Fall gilt $d_{Ox} \sim t$ und das Oxidwachstum ist durch die Reaktion an der Si-SiO₂-Grenzfläche bestimmt (lineare Wachstumsraten). Die Gleichung 5.8 läßt sich in Gleichung 5.9 überführen, wenn man folgende Reihenentwicklung ansetzt:

$$(1+x)^{0,5} = 1 + \frac{x}{2} \pm \dots \quad \text{Gl.5.10}$$

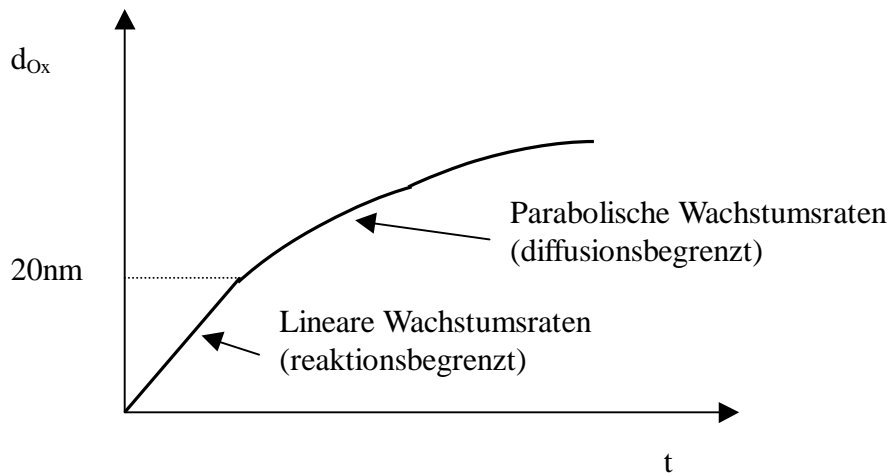


Abb. 5.2: Schematische Darstellung von linearen und parabolischen Wachstumsraten

Die höheren parabolischen Wachstumsraten bei der Feuchtoxidation rühren daher, daß die Löslichkeit von H₂O in SiO₂ etwa um den Faktor 600 größer ist als von O₂ in SiO₂.

Es ist bekannt, daß thermische Trockenoxidation von Silizium bei 850°C sehr langsam (z.B. 0,2Å·min⁻¹) ist, und unter 700°C sich die Reaktionsrate drastisch (typisch 0,02Å·min⁻¹) verringert. Dies liegt hauptsächlich an der hohen Aktivierungsenergie ($\geq 1,5\text{eV}$) für die Diffusion von O₂ durch das Oxid vor der Reaktion an der Si-SiO₂-Grenzfläche.

5.1.2 Laserunterstützte Siliziumoxidation

Optische Strahlung kann die Oxidation des Siliziums antreiben, d.h. beschleunigen. Dies kann nicht einfach auf den thermischen Mechanismus zurückgeführt werden. *Schafer* und *Lyon* [Schaf82] haben eine Siliziumprobe mit niedriger Leistung bestrahlt, die vorher im Ofen bei Hochtemperatur thermisch oxidiert wurde. Infolge der hohen Temperatur ist jedoch nur ein geringer Teil der Oxidationsrate photonisch angeregt (20%-50%). Durch Erhöhung der Laserleistung kann der thermische Beitrag vom Ofen reduziert und der Photonfluß maximiert werden. Dadurch ist die Oxidationsrate 2-5mal höher als im Ofen [Gib81, Boy81].

Die Verstärkungseffizienz um eine Größenordnung mittels Photonenergie im sichtbaren und UV-Licht wurde von *Young* und *Tiller* gezeigt [You87]. Die Energieschwelle für das Phänomen kommt vom Übergang der Elektronen vom Valenzband oder Leitungsband im Silizium ins Leitungsband des Oxids(3,15eV, 4,25eV) [Abb. 5.3].

$$Si(LB) \rightarrow SiO_2(LB), h \cdot \nu = 3,15eV, \lambda = 394nm \quad \text{Gl. 5.11}$$

$$Si(VB) \rightarrow SiO_2(LB), h \cdot \nu = 4,25eV, \lambda = 292nm \quad \text{Gl. 5.12}$$

Die Übergänge entsprechen den Wellenlängen 394nm und 292nm. Es entsteht O_2^- , und durch Dissoziation werden O und O^- gebildet.

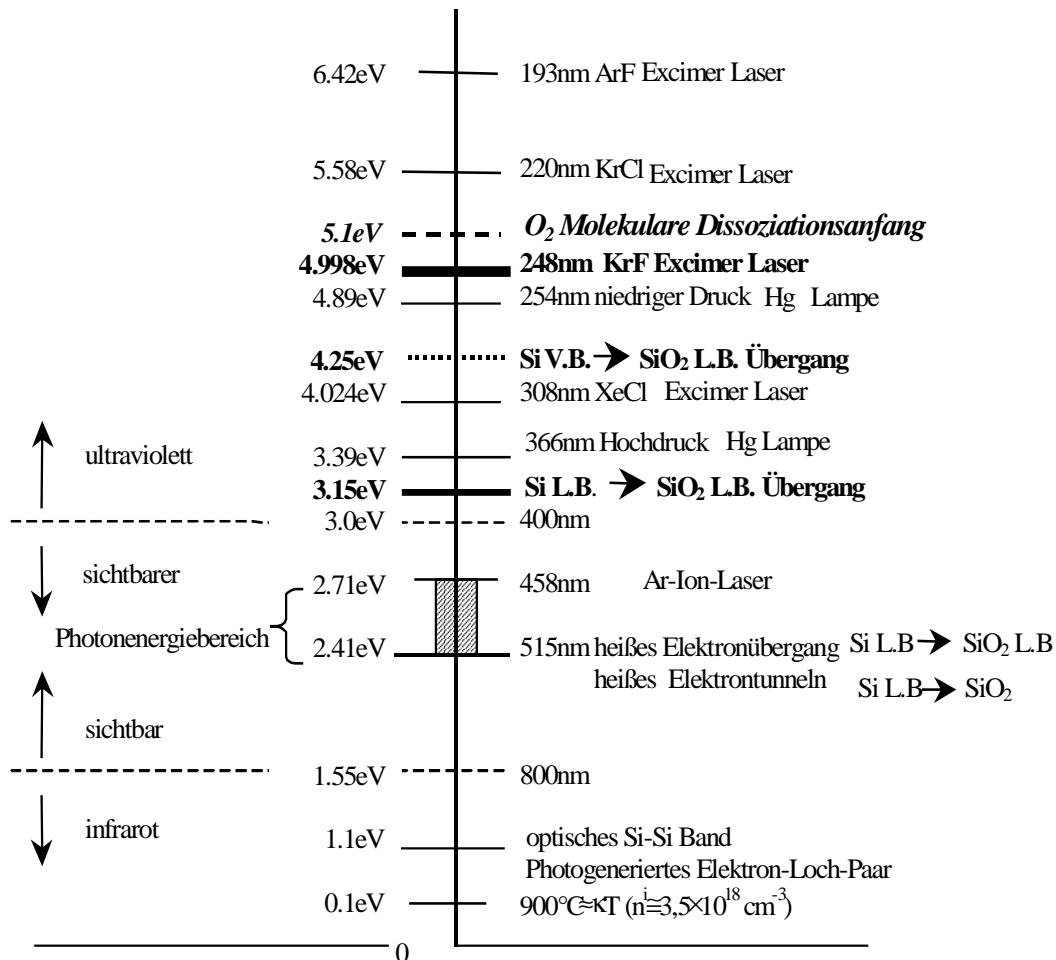


Abb.5.3: Überblick über die laserunterstützte Oxidation

Eine zusätzliche Größenordnung in der Oxidationsrate tritt auf, wenn die UV-Photoenergie gerade über die Energie der Auflösung des O_2 angehoben wird. Die Bindungsenergie von O_2 ist nah an 5.1eV und entspricht einer Wellenlänge von 240nm. Mit dieser Energie wird das Molekül in zwei extrem reaktive Atome getrennt. Wenn die Atome nicht sofort mit dem Silizium oder dem Oxidfilm reagieren, können sie bei Raumtemperatur mit restlichem O_2 zu Ozon (O_3) reagieren, weil O_3 sich bei $T > 50^\circ C$ thermisch zersetzt. Für ein gegebenes Volumen O_3 wird dieses bei $160^\circ C$ zu ca. 50% thermisch getrennt und bei $240^\circ C$ vollständig aufgelöst [Co82].

Wegen der hohen nichtlinearen Eigenschaft der Wechselwirkung zwischen der gepulsten Strahlung und Silizium ist der Temperaturanstieg nicht genau meßbar. A. Kazor und Ian W. Boyd [Kaz94] haben über die Oxidation mit kontinuierlicher UV-Strahlung niedriger Intensität auf Silizium berichtet. Der Wafer wurde auf $550^\circ C$ erhitzt. Als Photonenquelle diente die Niederdruck-Hg-Lampe, die mit hoher Intensität bei 254nm ($h \cdot \nu = 4,98eV$) und etwas

schwächer bei 185nm ($h\nu=6,7\text{eV}$) strahlt. Das kann zu Selbstbegrenzungswachstum der Oxid-Schicht bis zu ungefähr 100\AA führen. Die verursachte Reaktionsrate ist 12mal höher als die für die thermische Oxidation von Silizium bei 612°C . Hier wird der Wachstumsmechanismus optisch kontrolliert. Es wird vorgeschlagen, daß die verursachte Oxidation auf raumladungskontrollierten Bewegungen der ionisierten Sauerstoffsorte basiert, die photoinduziert vom Silizium ins SiO_2 gelangt. Eine Aktivierungsenergie von $0,56\text{eV}$ wurde ermittelt. Das liegt zwischen den Werten von $0,1\text{eV}$ - $0,7\text{eV}$, die für Siliziumoxidation durch O oder O^- Spezies vorher ermittelt wurde [Kim85, Yas90, Sha90]. Dieser Wert ist nicht konstant wegen des Einflusses der Raumladungsregion [Sho73].

Mit Elektron-Spin-Resonanz (ESR) [Ste00] hat man die grundlegenden Unterschiede zwischen VUV (Vakuum-Ultraviolett) induziertem Wachstum bei Raumtempertur und Wachstum nach herkömmlicher thermischer Oxidation von ultradünnen SiO_2 -Schichten gefunden. Das VUV Oxid ist mehr verspannt an der Si/ SiO_2 - Grenzfläche.

5.1.3 Wasserstoffpassivierte Oberfläche als Ausgangsoberfläche für Siliziumoxidation

Die H_2 -Plasmareinigung ist ein innovativer Reinigungsprozeß für die Si-Technologie [Rah94]. Ihr Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der MBE-Bauelemente wurde von W. Hansch [Han94] untersucht. Wasserstoff-passivierte Siliziumoberflächen (Si-H) haben wegen ihres gut definierten Zustandes und ihrer Oberflächenrekonstruktion viel Interesse hervorgerufen. Sie dienen als Grundsicht für Epitaxiewachstum und als resistente Schichten für nanolithographische Methoden. Weitere Anwendungsfelder wasserstoffpassivierter Oberflächen sind Raster-Tunnelmikroskopie, Atom-Kraft-Mikroskopie sowie optische Nahfeld-Lithographie. In Abb.5.4 ist das Prinzip dieser Anwendung gezeigt. Allgemein gelten hier die Strahlungen als Ursache für das lokale Auflösen der Si-H-Bindung: elektrisch oder optisch. In der Arbeit wird ein Excimer Laser als Strahlungsquelle benutzt.

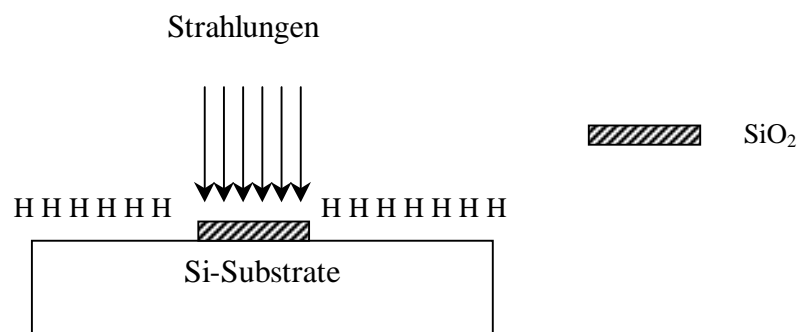


Abb.5.4: Prinzip der lokal wachsenden Oxidschicht auf wasserstoffpassivierter Oberfläche

Mit Hilfe der Oberflächeneigenschaften lassen sich ultradünne Schichten ($< 10\text{ nm}$) bei guter Abdeckung und höhere Qualität für elektrische Ströme und Felder für Maskendefinitionen realisieren. Die entstehende Oxidschicht wird als Ätzmaske verwendet.

In Kapitel 4 wurde der Prozeß für lokale Bordotierung durch laserunterstütztes lokal gewachsenes Oxid als Maske untersucht. Die Probe wurde wie folgt behandelt: Nach der Standard- RCA- Reinigung wurde sie ins Vakuum eingeschleust. Danach wurde die Si-H Bedeckung durch Wasserstoffplasma auf der Siliziumoberfläche aufgebracht. Anschließend

wurde lokal die laserunterstützte Oxidation in O₂ Atmosphäre durchgeführt. Nach der Bor-Belegung folgt die thermische Desorption bei 900°C für 5min. Zum Schluß wurden epitaktisch 100nm Silizium bei 700°C auf der Oberfläche abgeschieden. Mittels SIMS-Messung(mit Cs⁺) läßt sich an dieser Probe Sauerstoff nachweisen, d.h. das Sauerstoff wurde in die Silizium-Matrix eingebaut.

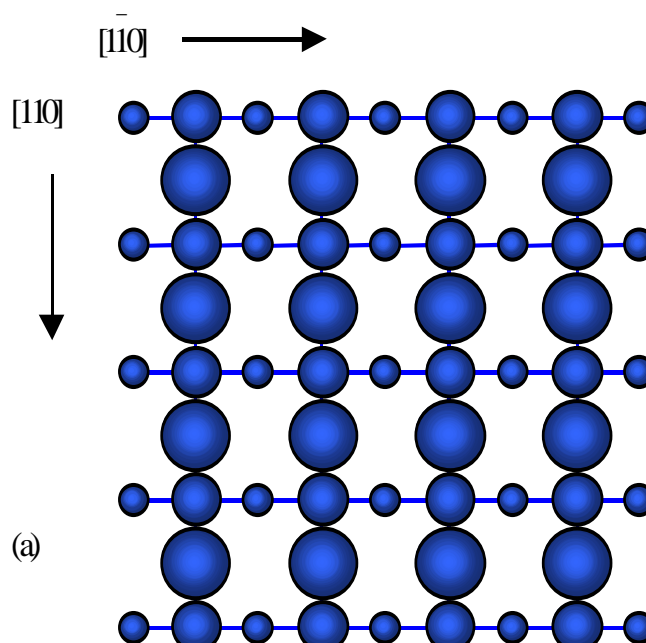
5.2 Wasserstoffpassivierte Si- Oberfläche

5.2.1 Struktur der Si-H(100) und Si-H(111) Oberfläche

Kristallsilizium ist als ‚Diamantstruktur‘ angeordnet. Jedes Si-Atom stellt ein geometrisches Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders dar, an dessen Spitzen vier Si-Atome als nächste Nachbarn sitzen. Untereinander sind Si-Atome kovalent gebunden. Die idealen kristallinen Strukturen Si(100) bzw. Si(111) können durch Spaltung erhalten werden. Wenn die Si-Atome auf der Oberfläche wie im Kristall unverändert bleiben, heißt das unrekonstruierte Oberfläche. Darauf sind die Bindungen der Si-Atome ungesättigt und "ragen aus der Oberfläche heraus". In der Fachliteratur werden solche ungesättigten Bindungen als „dangling bonds“, bezeichnet.

Auf der unrekonstruierten Si (100) Oberfläche hat jedes Si Atom zwei dangling bonds. Das ist in der Abbildung 5.5 (a) dargestellt. Auf der unrekonstruierten Si (111) Oberfläche hat jedes Si Atom nur einen dangling bond. Das ist in Abbildung 5.5 (b) dargestellt.

Die unrekonstruierte Siliziumoberfläche ist nicht stabil, weil die „dangling bonds“ hohe Energie besitzen. Eine Möglichkeit, die hohe Energie der „dangling bonds“ zu erniedrigen, ist die nebeneinander liegenden „dangling bonds“ erneut zu verbinden. Dadurch werden sich die Si-Atome auf der Oberfläche bewegen und die Energie der Oberfläche senken. Die optimale Struktur minimiert die totale Oberflächenenergie. Die Formation zur optimalen Oberflächenstruktur wird als Oberflächenrekonstruktion bezeichnet.



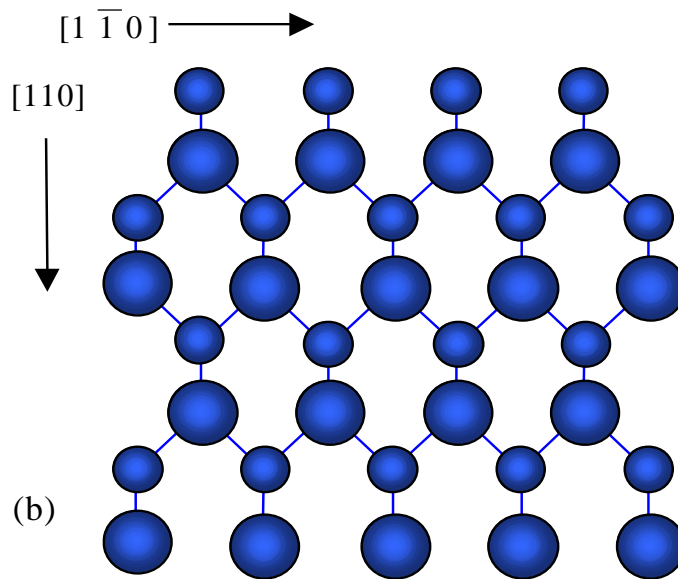
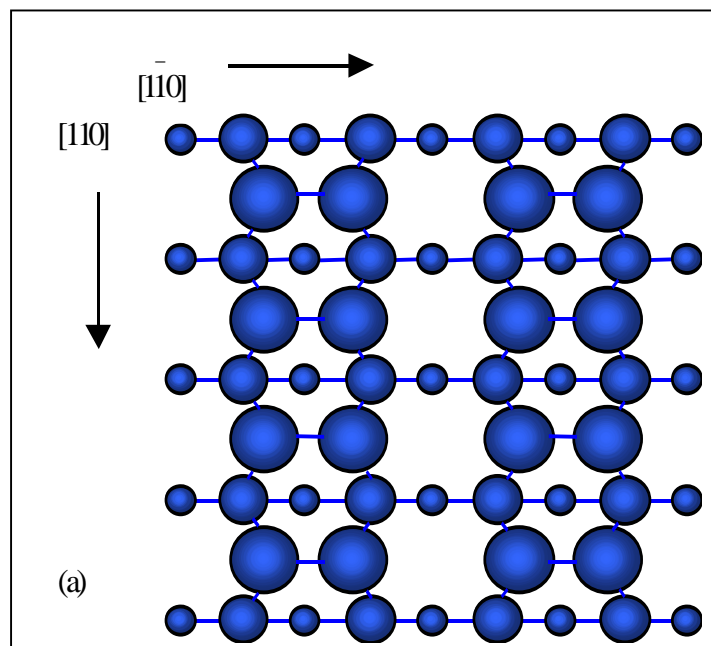


Abb.5.5 Unrekonstruierte Si(100) und Si(111) Oberfläche:
 (a) Unrekonstruierte Si(100) 1×1 Oberfläche
 (b) Unrekonstruierte Si(111) 1×1 Oberfläche

Auf der Si(100)-Oberfläche werden Siliziumatome in benachbarten Reihen entlang der $[1\bar{1}0]$ Richtung eingeführt, und zu einem starken σ Band stabilisiert, so daß sich ein Dimer bildet. Daraus ergibt sich eine 2×1 Struktur. Die übrigen beiden „dangling bonds“ (eines von jedem Dimeratom) bilden ein schwaches π Band. Das ist in Abb. 5.6 (a) zu sehen.



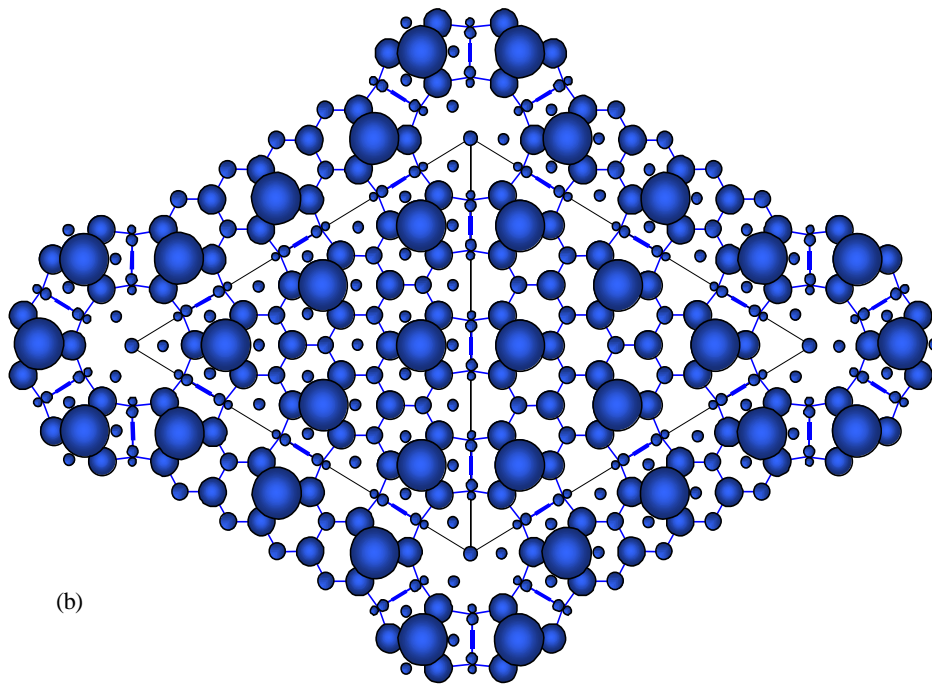


Abb.5.6: Rekonstruierte Si(100) und Si(111) Oberfläche:

(a) Rekonstruierte Si(100) 2×1 Oberfläche

(b) Rekonstruierte Si(111) 7×7 Oberfläche

In der Abbildung 5.6 (b) ist die 7×7-Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche dargestellt. Es teilt sich die Einheitsmasche der 7×7- Oberflächenrekonstruktion in zwei dreieckige Untermaschen, an deren Rändern Dimerbindungen ausgebildet werden [Schu00]. Weiterhin ergibt sich eine Asymmetrie zwischen den beiden Untermaschen bei Spiegelung an ihrer gemeinsamen vertikalen Begrenzungslinie, die durch Stapelfehler in der rechten Untermasche hervorgerufen wird. Daher wird diese Rekonstruktion der Si-Oberfläche auch DAS-(Dimer Adatom Stacking-fault)-Struktur genannt [Tak86]. Das Modell der Si(111)-(7×7) Struktur entspricht dem dimer-adatom-stacking-fault (DAS) Modell [Tak85].

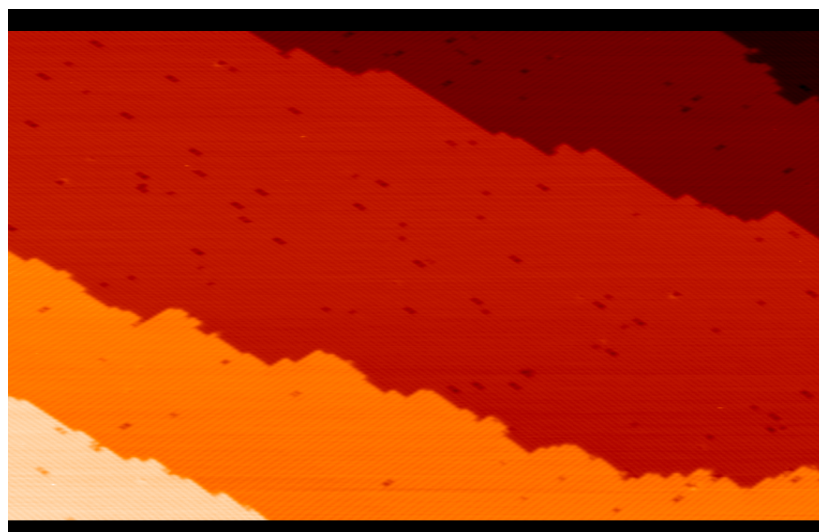


Abb. 5.7 (a) Durch thermische Aktivierung erzeugte Si(100)-2×1-Rekonstruktion:

$U_P = -3 \text{ V}$, $A = 93 \times 93 \text{ nm}^2$ [Schr01]

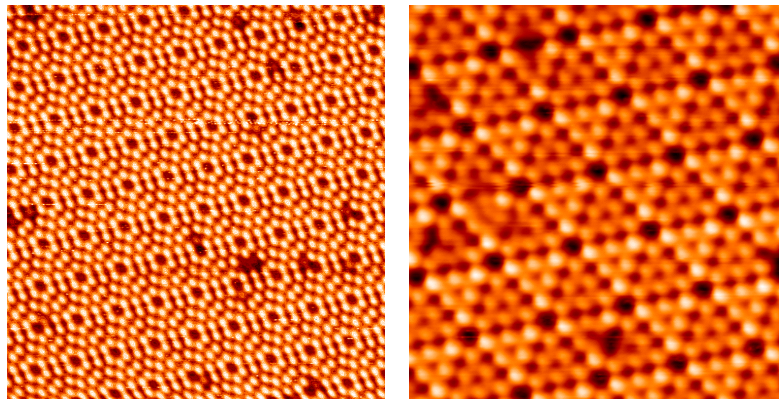
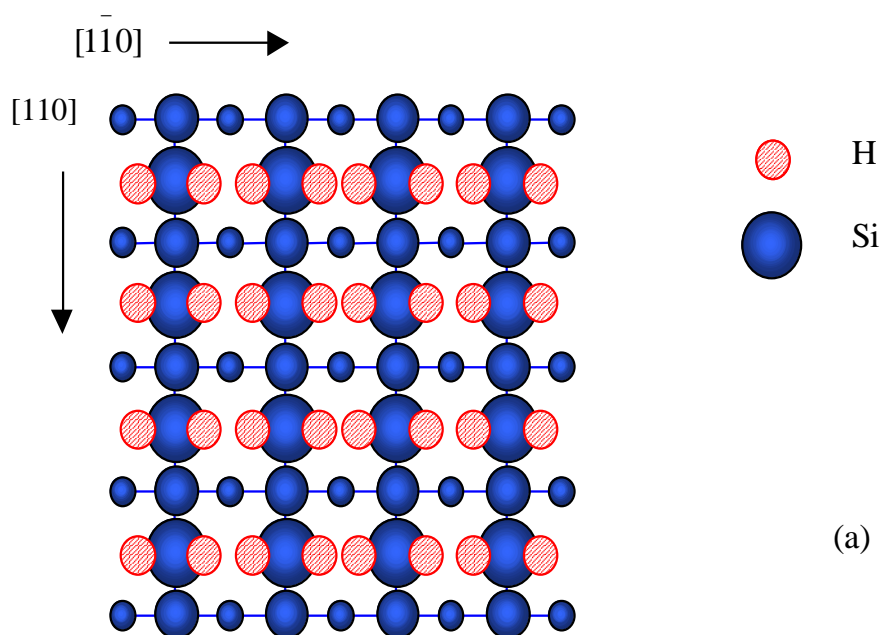


Abb.5.7 (b): Durch thermische Aktivierung erzeugte Si(111)-7×7-Rekonstruktion:
 $U_p = + 1 \text{ V}$, $A = 23 \times 23 \text{ nm}^2$ (links), $U_p = - 1 \text{ V}$, $A = 12 \times 12 \text{ nm}^2$ (rechts) [Schr01].

Das Anlagern von Dimeren auf der Si-Oberfläche ist mit Hilfe der Raster Tunnel Mikroskopie (STM) [Wol, 92] beobachtet worden. Abbildungen 5.7 (a) und (b) zeigen die STM-Aufnahmen der rekonstruierten Si(100) 2×1 Oberfläche und der rekonstruierten Si(111) 7×7 Oberfläche [Schr01].

In unserem Experiment wird das natürliche Oxid auf der Siliziumoberfläche durch H₂-Plasma weggeätzt. Um die ideale Siliziumoberfläche zu bekommen, wird das Silizium bis zu 10~15nm tief geätzt.

In der H₂-Plasma-Umgebung werden Siliziumatome auf einer Si(100) bzw. Si(111) Oberfläche mit Wasserstoffatomen gebunden. Ein Siliziumatom auf der Si(100)-Oberfläche hat zwei „dangling bonds“. Deswegen kann ein Siliziumoberflächenatom mit zwei H-Atomen gebunden werden (siehe Abb.5.8 (a)). Auf der Si(111)-Oberfläche gibt es einen dangling bond pro Si-Atom, das mit einem H-Atom gebunden werden kann (siehe Abb.5.8 (b)).



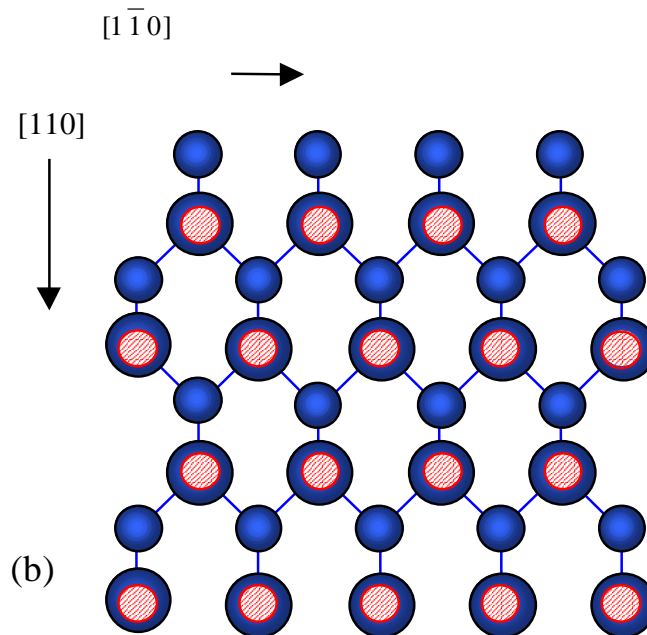


Abb. 5.8: Die wasserstoffpassivierten Siliziumoberflächen
 (a) die wasserstoffpassivierte Si(100)-H 1×1 Oberfläche
 (b) die wasserstoffpassivierte Si(111)-H 1×1 Oberfläche

5.2.2 Thermische Stabilität der Si-H-Bindung

Durch Temperaturerhöhung (TSD thermal-stimulated-desorption) wird von einer passivierten Si-Oberfläche der Wasserstoff vollständig desorbiert. Es gibt zwei Si-H-Oberflächenzustände, nämlich den β_1 -Zustand und den β_2 -Zustand. Beide sind relativ stabil und desorbieren bei Temperaturen um die 540°C bzw. 425°C zu H_2 Gas [Abe89, Yga89]. Zahlreiche Untersuchungen über die thermische Stabilität der Si-H-Bindung wurden [Stra98] am MUM-System durchgeführt. Durch desorbierenden Wasserstoff hat sich der Druck in der Kammer erhöht. Druckanstiege traten meist bei Desorptionsversuchen knapp über 600°C sowie um 500°C auf, was gut mit den oben erwähnten Literaturwerten übereinstimmt.

S. Vijayalakshmin et al. [Vij00] untersuchten mit dem UHV-Excimerlaser (PSD photon-stimulated-Desorption bei 193 nm ArF) bei Pulsdauern um 17ns die Desorption von H^+ -Ionen von wasserstoffpassivierter Si(100) Oberfläche mit der sogenannten „time-of-flight“ (TOF) Technik. Die im Experiment verwendete Pulsenergie lag bei $0,20 J \cdot cm^{-2}$. Zwei Spitzen bei 26 μs und 35 μs wurden im TOF-Spektrum von H^+ auf Si-H(100)-Oberfläche beobachtet. Diese Peaks entsprechen den kinetischen Energien von 0,38eV bzw. 0,09eV. Der Abstand zwischen zwei nebeneinanderliegenden H-Atomen auf der Si-H(100)-Oberfläche beträgt 1,64Å. Aus diesem Grund wird ein H-Atom von der dihydriden Oberfläche mit höherer Wahrscheinlichkeit von der laserinduzierten Wärme desorbiert. Erst wenn die dihydride Phase lokal zur monohydriden Phase umgewandelt wird, tritt H^+ -Desorption von der Si-H(100) Oberfläche auf.

Eine wichtige Eigenschaft der beobachteten H^+ -Desorption ist die nicht lineare Abhängigkeit der H^+ -Konzentration von der Laserenergiedichte. Die Abhängigkeit der Energiedichte erfolgt ungefähr gemäß einem Kubikgesetz. Ferner stimmt das Ergebnis mit der thermischen Desorption von H_2 Molekülen auf Si(100)-H überein, wenn die Temperatur des Substrates bis 650°C ansteigt.

An Luft ist laserinduzierte (532nm Nd:YAG pulsed Laser) Nanomodification auf (H)-passivierten Si(100) Oberflächen unter der Spitze von Rastertunnelmikroskopen (STM) durchgeführt worden. Sauerstoff wurde mittels AES(Auger-Elektron-Spektrum) nur in der geänderten Region nachgewiesen, nicht auf der restlichen Probeoberfläche. AES zeigt, daß sich nach der Modifikation eine Schicht SiO_2 auf der H-passivierten Si(100) Oberfläche gebildet hat [Mai00].

Ein CW(continuously wave) Argonlaser mit einer Wellenlänge von 458nm wurde direkt von *Mullenborn et al.*[Mul96] für laserunterstützte Oxidation von H-passiviertem Silizium verwendet. Die Laserstrahlung entfernt die lokale H-Passivierung von der Si-Oberfläche, so dass diese sofort in der Luft oxidiert.

Thermische Desorptionsexperimente mit Si-H(111) haben bestätigt, daß H_2 Moleküle als Desorptionsspezies bei 680K [Flo95] und 725K [Bo191] und H als Desorptionsspezies bei 810K [Schultz83] desorbiert werden.

PSD (photon-stimulated-desorption) an Si-H(111) wurde von *F. Komori* [Kom96] mit einem gepulsten Nd:YAG Laser und STM untersucht. Die Photonenenergie lag bei 4.7eV, die Pulsdauer betrug 4.5ns und die benutzte Laserenergiedichte $0,01\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Untersuchung hat gezeigt, daß Si-H(111) gegen die beschriebene Laserstrahlung stabil ist.

H^+ -Desorption von hydrierter Si-(111)-Oberfläche kann auch durch Si 2p Kernanregung bei ca. 100 und 120eV ausgelöst werden [Hel93].

Außerdem wird anhand von ESD (Elektron-stimulated-desorption) Untersuchungen bestätigt, daß die Desorptionsschwelle der H^+ -Ionen von Si-H(100) ca. 23eV beträgt. Dies entspricht der Schwelle zur Erzeugung zweier Löcher in der Si-H-Bindung per Si L_{23} VV Auger Zerfall [Med82]. Es wird vorgeschlagen, daß es sich bei der H^+ Desorption von Si-H(100) mit einem 157nm Excimerlaser um einen Multiphoton-Anregungsprozeß handelt. Für Photonenanregung liegt die Desorptionsschwelle für H^+ -Ion von Si-H(100) zwischen 20eV bis 30eV und für Si-(111) zwischen 100 bis 112eV [Hel93].

5.2.3 Metall-Halbleiter-Kontakt für die elektrische Untersuchung

Es gibt für den Metall-Halbleiter-Kontakt eine der vier verschiedenen Bandverbiegungen an der Grenzfläche (Abb.5.9) Im Beispiel ist die Austrittsarbeit des *n*-Halbleiters kleiner als die Austrittsarbeit des Metalls. Abb. 5.10 a) beginnt mit der Darstellung eines voneinander isolierten und neutralen Halbleiter-Metall-Paares. Die Konzentration der Oberflächenzustände ist klein ($\leq 10^{11}\text{ cm}^{-2}$). Im nächsten Bild besteht eine elektrisch leitende Bindung. Elektronen gehen aus dem Halbleiter in das Metall über, so daß sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Das Fermi-niveau liegt im Metall und im Halbleiter auf gleicher Höhe. Im Halbleiter muß sich wegen der wesentlich geringeren Elektronenkonzentration an der Grenzfläche eine positive Raumladung aus Donatorionen bilden, damit das Gesamtsystem elektrisch neutral

bleibt. Weil die Dotierkonzentration um viele Größenordnungen kleiner als die Konzentration von Elektronen im Metall ist, existiert nur im Halbleiter eine Raumladungszone der Dicke W . Über dem Spalt besteht eine Potentialdifferenz $V=Ed$, wobei d der Abstand und E das Feld in der Lücke ist.

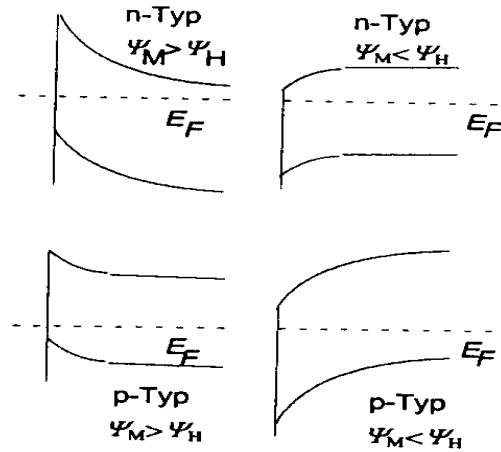


Abb.5.9: Bandverbiegung bei verschiedenem Leitungstyp mit Kontaktpotentialdifferenz als Parameter

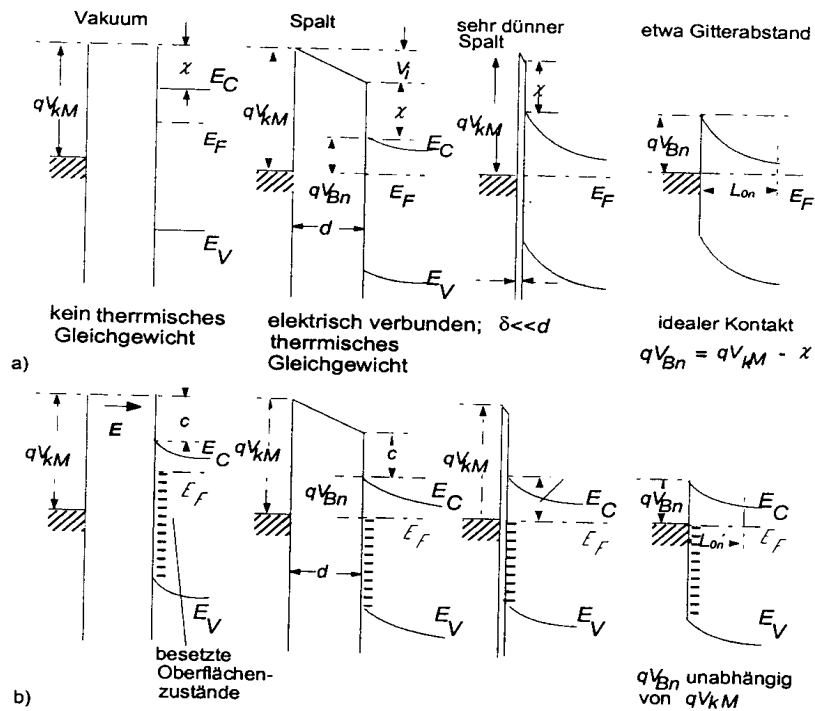


Abb.5.10: Bändermodelle für verschiedene Stufen der Ausbildung eines Metall-Halbleiter-Kontakts a) ohne und b) mit Berücksichtigung des Einflusses von Oberflächenzuständen[Eig,00]

Bei weiterer Annäherung von Metall und Halbleiter wird die Oberflächenladung im Metall größer und die Bandverbiegung im Halbleiter nimmt zu. Schließlich geht V gegen 0, wenn E dabei endlich bleibt. Der erste Grenzfall tritt ein, wenn d gegen δ geht und in die Größenordnung der Gitterkonstanten gelangt.

Es wird angenommen, daß sich eine dünne Isolierschicht zwischen Metall und Halbleiter befindet. Abb.5.10 b) zeigt einen weiteren Grenzfall. Die Konzentration der Oberflächenzustände ist sehr hoch, im Bereich $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Das erste Bild zeigt ein Gleichgewicht zwischen den Oberflächenzuständen und den Zuständen im Volumen des Halbleiters. Beim Einstellen des Gleichgewichts zwischen Halbleiter und Metall (zweites Bild) nimmt die Fermienergie im Halbleiter gegenüber der Fermienergie im Metall um die Differenz der thermodynamischen Austrittsarbeit von Metall und Halbleiter $\Psi_{\text{Met}} - \Psi_{\text{Halb}}$ ab. Im Spalt zwischen Halbleiter und Metall bildet sich ein elektrisches Feld aus. Bei einer weiteren Annäherung von Metall und Halbleiter wird die zusätzliche positive Ladung von den Oberflächenzuständen gestellt. Die Raumladung im Halbleiter ändert sich nicht. In diesem Grenzfall wird die Höhe der Potentialbarriere nur durch die Eigenschaft des Halbleiters bestimmt und hängt nicht von der Austrittsarbeit des Metalls ab.

Oberflächenzustände existieren und sind homogen über das verbotene Band verteilt. Die notwendige Ladungsneutralität im Gleichgewicht wird durch die Bedingung $Q_M + Q_{\text{RLZ}} + Q_{\text{ss}} = 0$ ausgedrückt.

5.3 Experiment und Ergebnisse

Um die mit dem Laser behandelten Stellen analysieren zu können, wird die Justierungsmaske auf jeder Probe mit Belackung, Photolithographie, Plasmasätzen und Lackentfernen so wie in Abb. 5.11 beschrieben übertragen. Dann wird die RCA-Reinigung für jeden Wafer so wie in 4.4 beschrieben durchgeführt. Anschließend werden die so prozessierten Wafer in die Vakuum-Kassetten des MUM-Systems eingebaut.

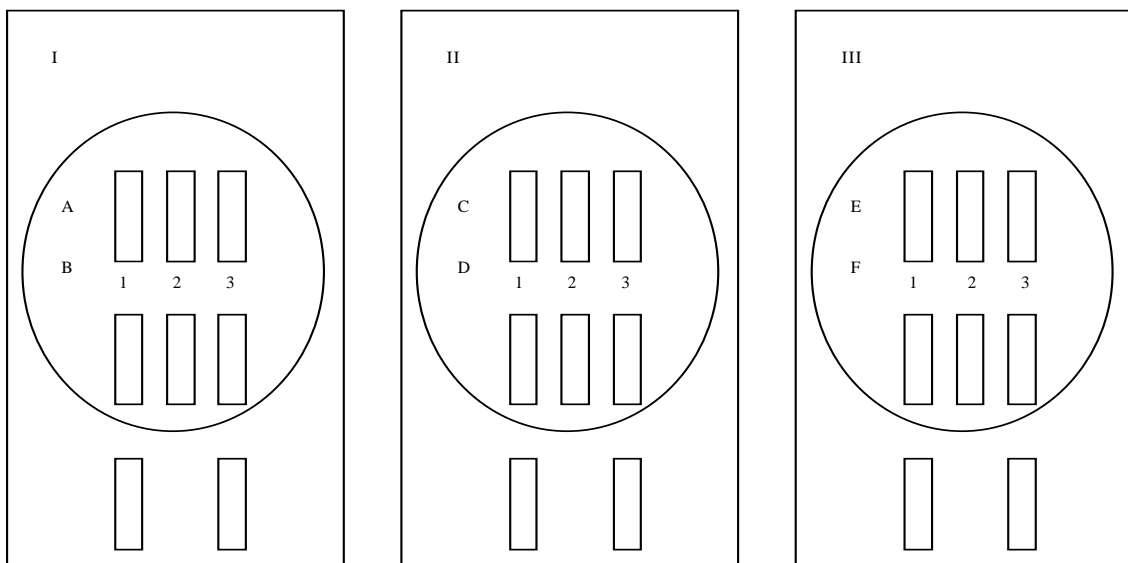


Abb. 5.11 Justierungsmaske als Arbeitsfenster auf jeder Probe

5.3.1 Si-H Oberflächenpassivierung durch Wasserstoffplasma

In einer Plasma-Reinigungskammer befindet sich eine Niederenergie-Plasma Quelle. Neben dem Arbeitsgas Ar wird gleichzeitig Wasserstoff in die Kammer eingelassen. Wasserstoff wird durch Elektronenstöße dissoziiert. Dadurch gebildete Radikale reagieren mit der natürlichen Oxidschicht sowie mit organischen und anderen Verunreinigungen an der Si-Oberfläche zu flüchtigen Bindungen. Die befreite Si-Oberfläche wird mit Si-H bedeckt. In dieser Arbeit fungiert die Si-H-Bedeckung der Si-Oberfläche als Schutz während der laserunterstützten Oxidationsphase. Dadurch wird lokale Oxidation ermöglicht.

5.3.2 Elektrische Untersuchungen und Ergebnisse

Für elektrische Untersuchungen wurden einige ausgewählte Proben wie folgt behandelt.

Nr.	Substrate	Reinigung		Laserenergiedichte (J·cm ⁻²)			Laserpuls			Sauerstoffdruck (mbar)	
48	n ⁻ (111)	RCA	H ₂ - Plasma	0,65	0,53	0,34	500	1000	2000	5·10 ⁻³	3·10 ⁻²
57	n ⁻ (111)	RCA	H ₂ - Plasma	0,65			1	10		5·10 ⁻³	3·10 ⁻²
							50	100	500		
							1000	2000			
							5000				
52	n ⁻ (111)	RCA	t.D*	0,65	0,53	0,34	500	1000	2000	ohne O ₂	
56	n ⁻ (111)	RCA	t.D*	0,65	0,53	0,34	500	1000	2000	5·10 ⁻³	3·10 ⁻²
61	p ⁻ (100)	RCA	H ₂ - Plasma	0,65	0,53	0,34	500	1000	2000	5·10 ⁻³	3·10 ⁻²

*: t. D. heißt thermische Desorption. Die Wafer werden auf 600°C für 10min und auf 900°C für 5min erhitzt, um das natürliche Oxid zu entfernen.

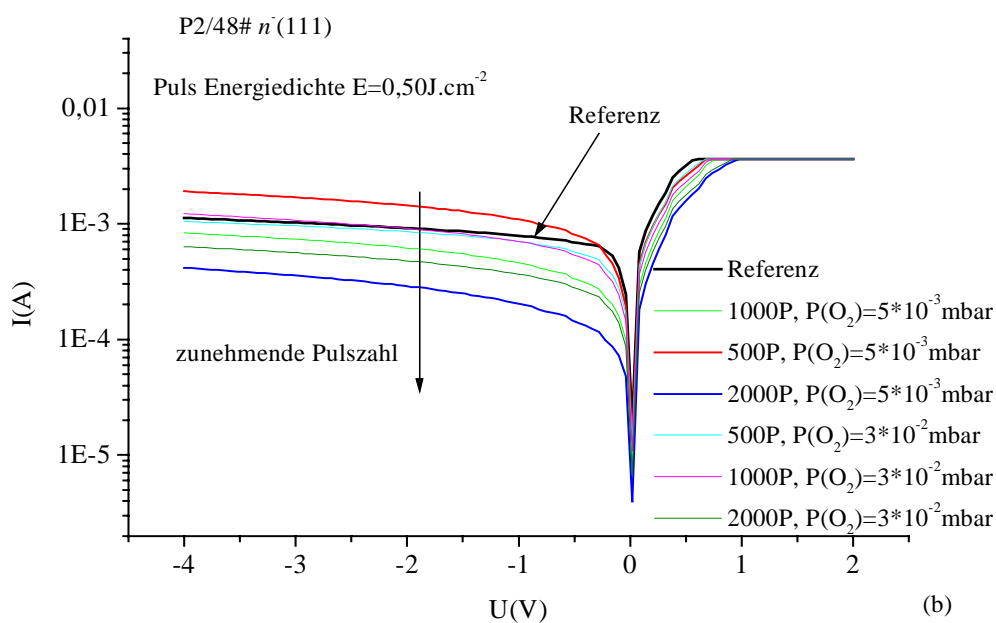
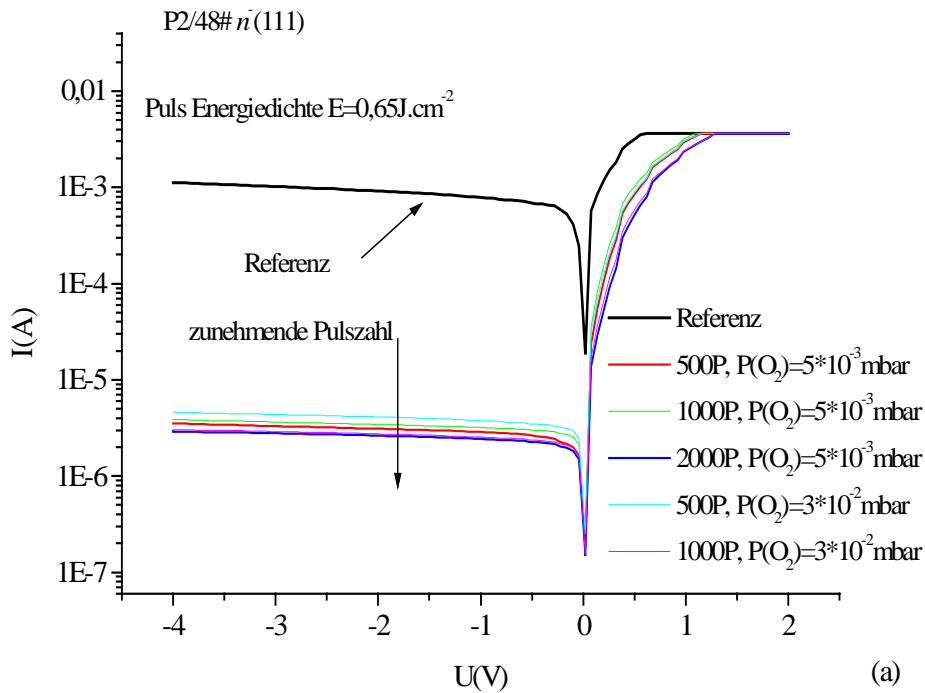
Tab.5.1: Überblick der Probe für die elektrische Untersuchungen

Nach der Laserbehandlung in O₂ Atmosphäre wird die Siliziumoberfläche entweder modifiziert oder mit einer dünnen Oxidschicht versehen. Elektrische Messungen erfolgen an Schottky-Kontakten. Dazu wurden sogenannte „contact pads“ aus Aluminium durch die Löcher einer mechanischen Schattenmaske auf die Oberflächen aufgedampft. Die Fläche der Schottky-Kontakte betrug 200µm×200µm. Der elektrische Rückseitenkontakt wurde durch Ankleben der Waferrückseite mit Leitsilber an einer auf dem leitenden Meßtisch aufliegenden Messingplatte sichergestellt. Die I(U)-Messungen erfolgten mit einer programmierbaren Spannungsquelle (Keithley 230) und einem programmierbaren Elektrometer (Keithley 617).

Probe 48#

In Abb.5.12(a), (b), (c) sind die I(U) Messungen der Probe 48# bei drei verschiedenen Laserenergiedichten dargestellt. Die schwarze Linie ist die Referenzstelle, die vom Laser unberührt blieb. Die Pulszahl des Lasers variierte zwischen 500 und 2000.

- a) Wenn die Laserenergiedichte gleich $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, ist der Sperrstrom unabhängig von der Pulszahl (500-2000) um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als an der Referenzstelle. In Durchlaßrichtung sind die Ströme ebenfalls kleiner geworden. Bei gleichem Sauerstoffdruck treten sowohl in Sperrichtung als auch in Durchlaßrichtung Ströme auf. Mit abnehmender Laserpulszahl und steigendem Sauerstoffdruck sind die elektrischen Ströme geringer. Hier ist ein Beispiel für zwei benachbarte Stellen: Bei 2000Pulsen und $5\cdot 10^{-3}\text{mbar}$ sowie bei 1000Pulsen und $3\cdot 10^{-2}\text{mbar}$ sind die I(U)- Kurven fast identisch.



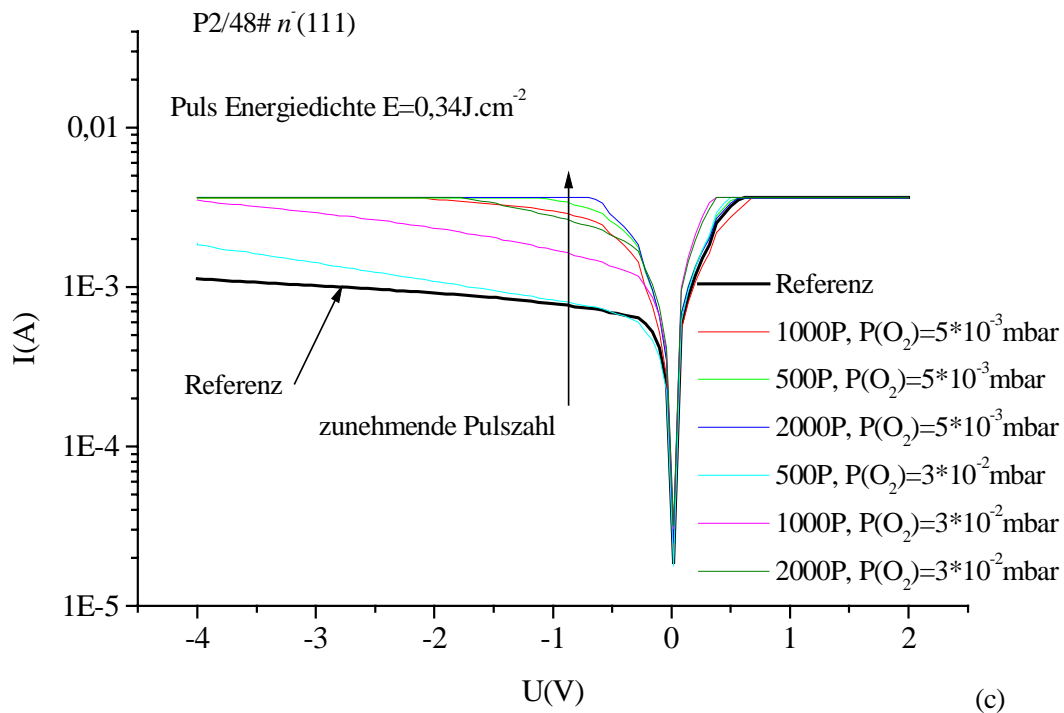


Abb. 5.12: I(U)- Messung von Probe 48#

- (a) Laserenergiedichte $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$
- (b) Laserenergiedichte $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$
- (c) Laserenergiedicht $0,34\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$

- b) Bei einer Laserenergiedichte von $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ sieht die I(U)-Kurve ganz anders aus als bei $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Sperrströme liegen in der gleichen Größenordnung wie an der Referenzstelle, nur bei der mit 2000 Pulsen bestrahlten Stelle ist der Strom etwas geringer. In Durchlaßrichtung sieht man ein ähnliches Phänomen: die Ströme der mit 2000 Pulsen behandelten Stellen sind kleiner als an der Referenzstelle.
- c) Bei einer Laserenergiedichte von $0,34\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ gleicht die I(U)-Kurve der eines ohmschen Kontakts, besonders bei der mit 2000Pulsen bestrahlten Stelle.

Probe 57#

Weil sich die I(U) Kurven bei der Energiedichte $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 500 Pulsen und 2000 Pulsen kaum unterscheiden, wurde eine Probe bei gleicher Laserenergie und Sauerstoffdruck mit 1,10,50,100,500, 1000, 2000,5000 Laserpulsen behandelt. Die I(U)- Kurven sind in Abb.4.13 dargestellt.

Bei $5\cdot 10^{-3}\text{mbar}$ Sauerstoffdruck und mehr als 10 Laserpulsen sowie beim Sauerstoffdruck $3\cdot 10^{-2}\text{mbar}$ und mehr als einem Laserpuls werden deutlich (etwa einer Größenordnung) kleinere Sperrrichtungen – und Durchlaßrichtungströme gemessen verglichen zur Referenzstelle. Bei der mit 5000 Pulsen bearbeiteten Stelle ist die Oxidschicht elektrisch durchgebrochen.

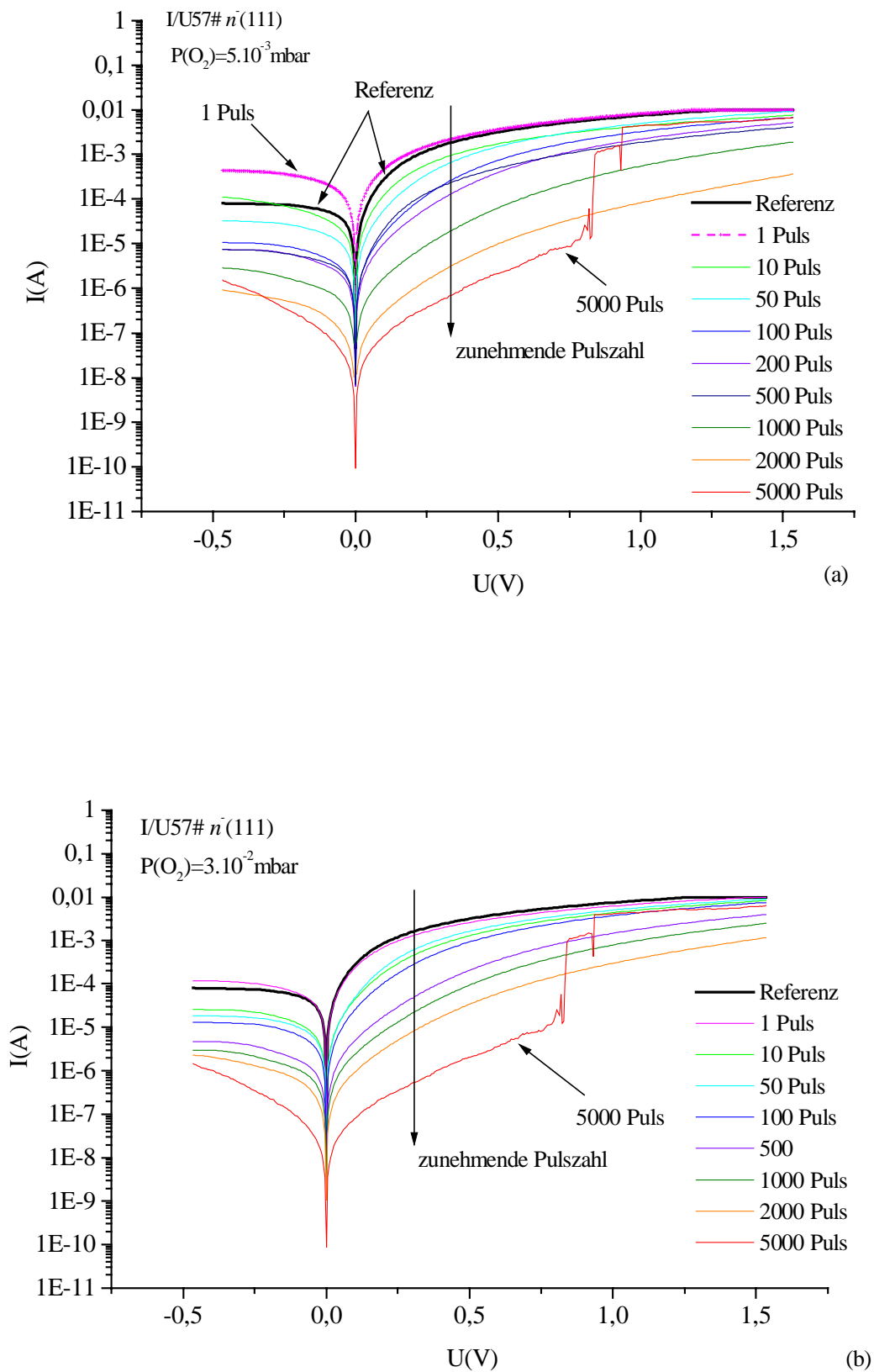
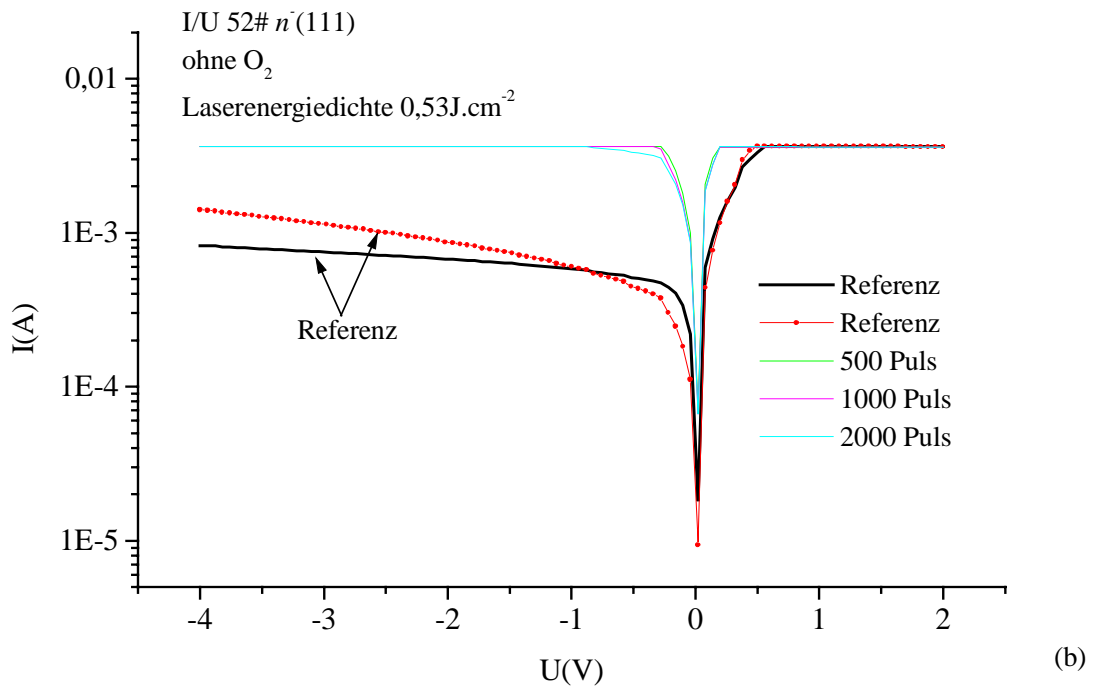
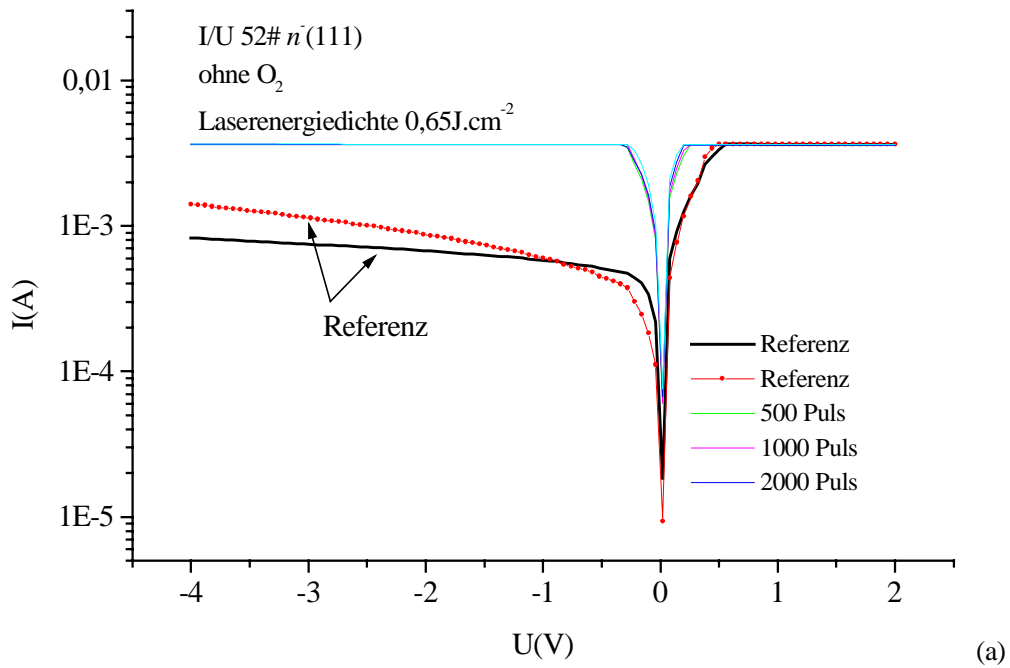


Abb.5.13: I(U)- Messung von der Probe 57#

(a) I/U Messung bei $P(O_2) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

(b) I/U Messung bei $P(O_2) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$

Probe 52#



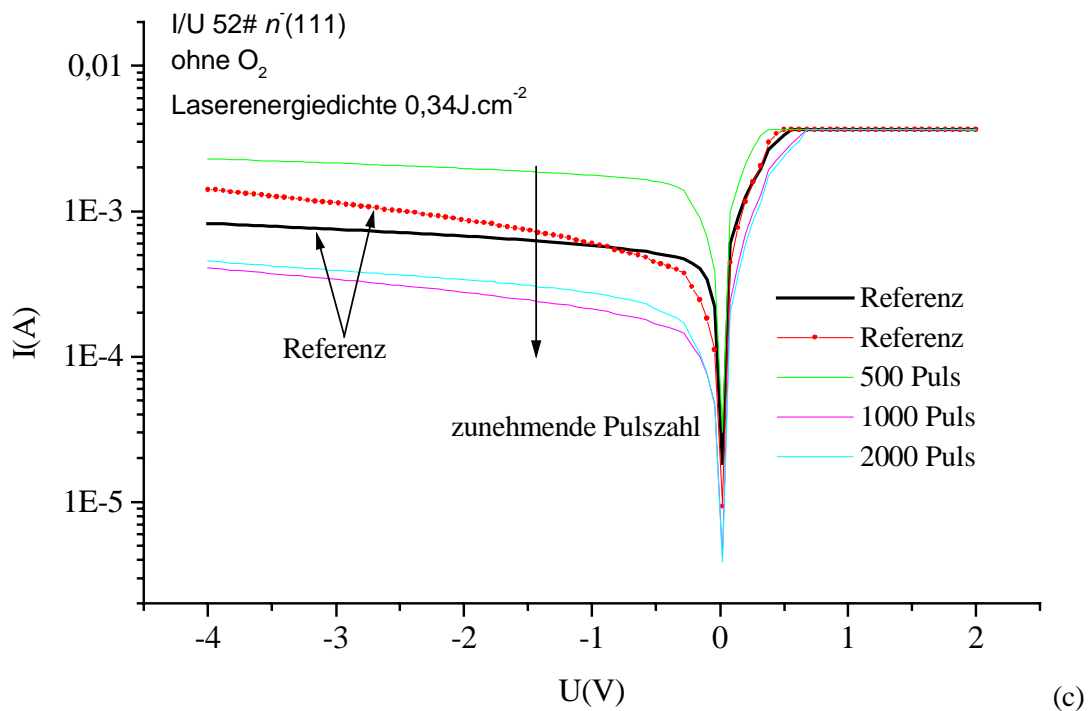


Abb.4.14: I(U)- Messung von der Probe 52#

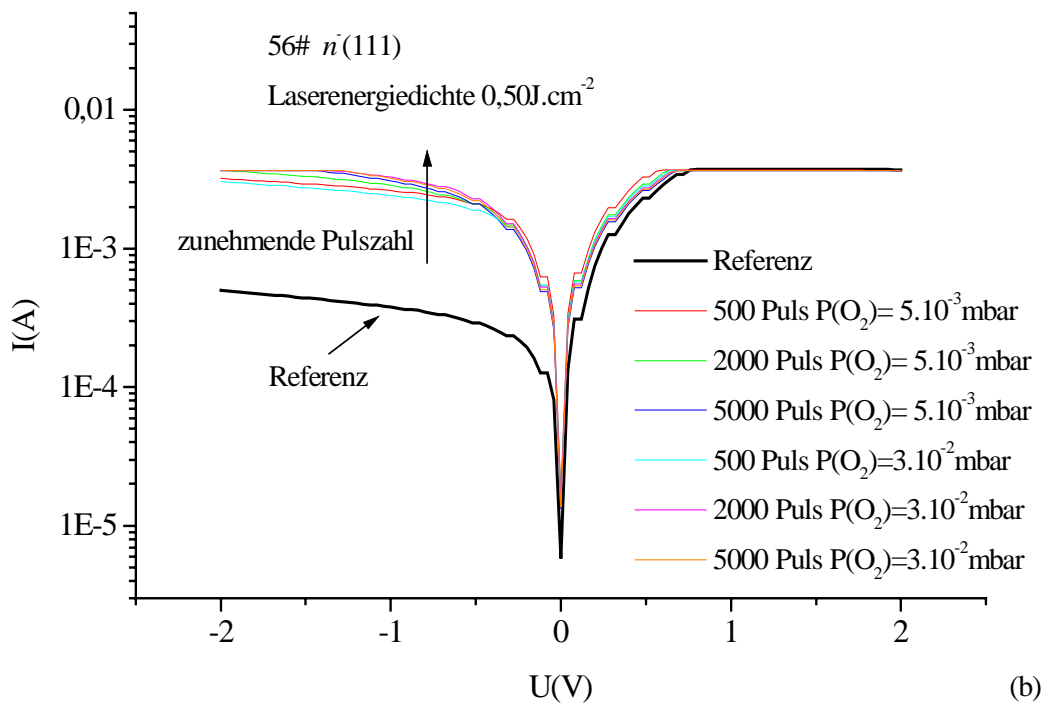
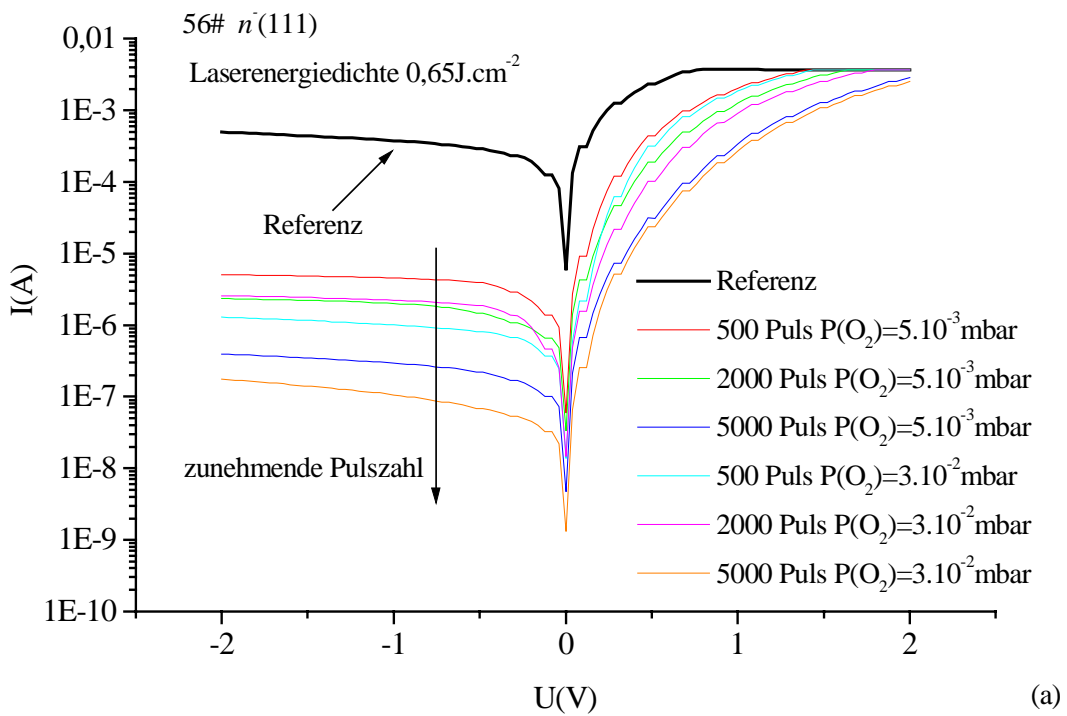
- (a) Laserenergiedichte $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$
 (b) Laserenergiedichte $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$
 (c) Laserenergiedichte $0,34\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$

Wie beeinflusst der Laser allein die Siliziumoberfläche in diesem Versuchssystem? Dazu wurden einige Versuche am gleichen Substrat ohne O_2 bei drei verschiedenen Laserenergiedichten durchgeführt.

In Abb. 4.14 (a), (b) und (c) sind die I(U)-Messkurven dargestellt. Wenn die Energiedichte des Lasers größer als $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, verhalten sich die Kurven wie ohmsche Kontakte, wie in Abb. 4.14(a) und (b) zu erkennen ist. Bei $0,34\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ unterscheidet sich die I(U)-Kurve nur minimal zu jener der Referenzstelle.

Probe 56#

Um die mit H_2 -Plasma erzeugte Si-H-Bedeckung nach laserunterstützter Oxidation besser zu verstehen, werden an Probe 56# einige Versuche mit thermischer Desorption statt H_2 -Plasmareinigung durchgeführt. Es handelt sich jeweils um zwei gleiche $n(111)$ Si-Substrate. Die I(U)-Messungen sind in Abb. 4.15 (a), (b) und (c) dargestellt. Nur bei der Laserenergiedichte $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ verläuft die I(U)-Kurve ähnlich wie bei Probe 48#, deren Oberfläche mit H_2 -Plasma gereinigt wurde. Bei den mit $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $0,34\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ behandelten Stellen sind sowohl Sperr- als auch Durchlassströme größer als an der Referenzdiode. Bei der mit $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ behandelten Stelle gleicht die I(U)-Kurve fast der eines ohmschen Kontakts.



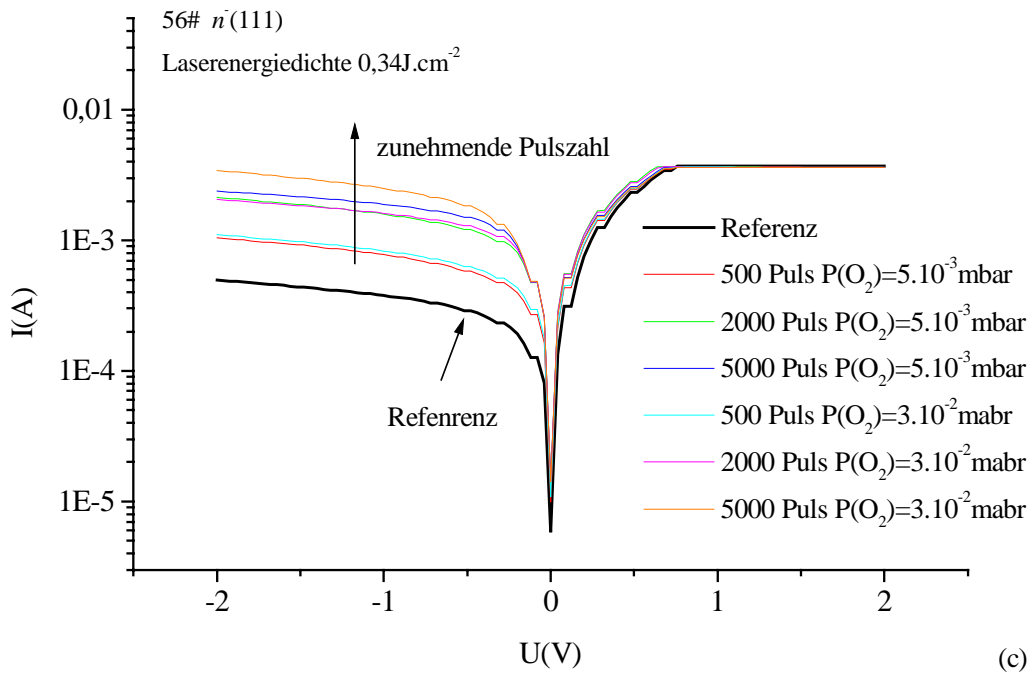


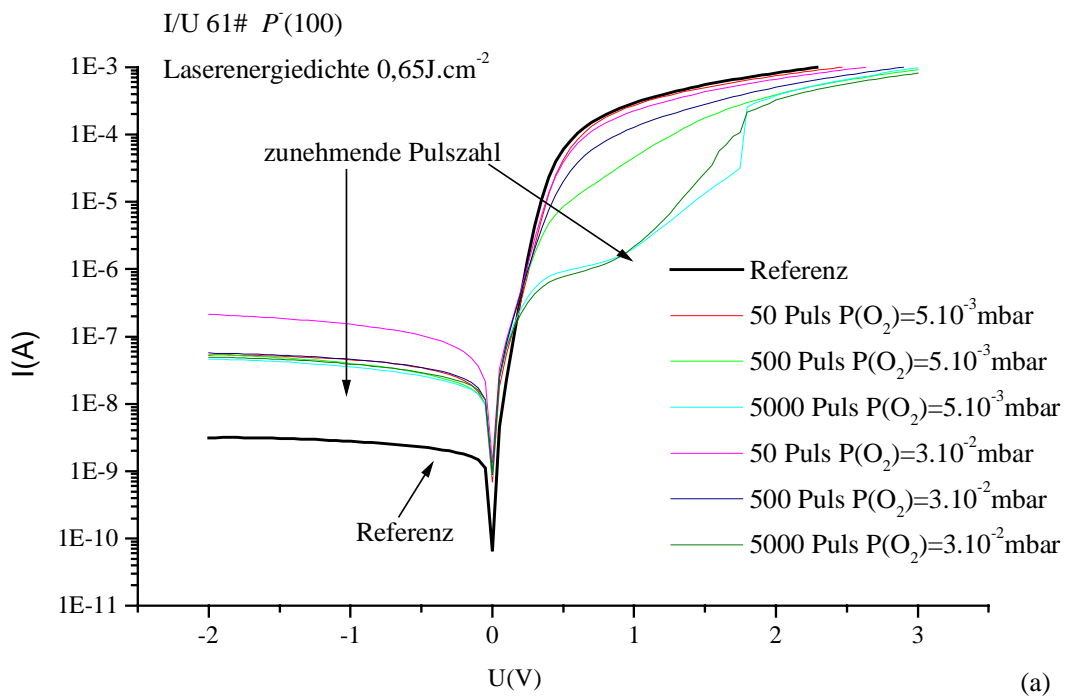
Abb.4.15: I(U)- Messung von Probe 56#

(a) Laserenergiedichte $0,65\text{J}/\text{cm}^2$

(b) Laserenergiedichte $0,53\text{J}/\text{cm}^2$

(c) Laserenergiedichte $0,34\text{J}/\text{cm}^2$

Probe 61#



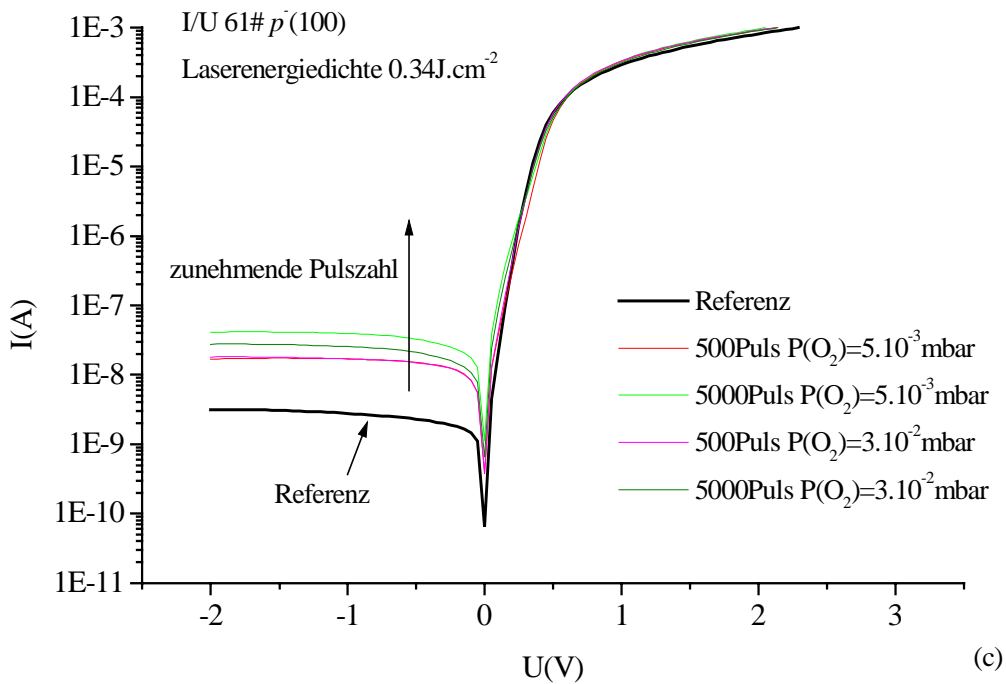
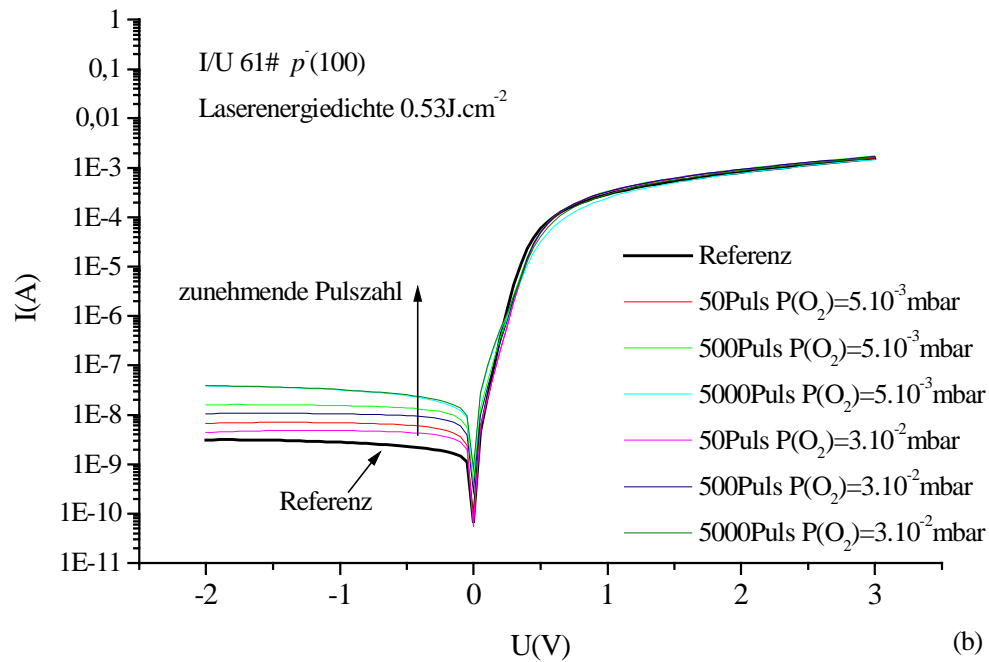


Abb.4.16 I(U)- Messung von Probe 61#
 (a) Laserenergiedichte $0,65 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$
 (b) Laserenergiedichte $0,53 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$
 (c) Laserenergiedichte $0,34 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$

Zum Vergleich werden an einer $p^-(100)$ Probe dieselben Versuche wie bei Probe 48# durchgeführt. Die I(U)-Messungen werden in Abb. 4.16 (a), (b) und (c) gezeigt. Im Gegensatz

zur Probe 48# sind die Ströme in Durchlaßrichtung für alle drei Laserenergiedichten größer als an der Referenzdiode ohne Laserbehandlung.

In Sperrrichtung ist kaum ein Unterschied unten der Laserzahl zwischen 50Puls und 5000Puls unterhalb der Laserenergiedichte $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu sehen.. Mit zunehmende Laserpulszahl verringert sich der Sperrstrom. Hier wird mehr Oxid gewachsen. In Durchlaßrichtung ist ähnliche I/U Kennline zusehen, d.h. die Ströme in der Durchlaßrichtung auch kleiner als der Referenzstelle. Auf der mit 5000Puls bestrahlten Stelle bildete sich offenbar eine Oxidschicht, da ein Durchbruch bei etwa 2V zu erkennen ist.

Wenn die Laserenergiedichte kleiner als $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist, sind die Sperrströme auch größer als an der Referenzdiode. Aber mit steigender Laserpulszahl nimmt sich der Sperrstrom zu. Hier wird eine schlechte Grenzfläche zwischen der Metallkontakt und dem Substrate durch der Laserbehandlung verursacht. Der Sauerstoffdruck hat auf diese Ergebnisse kaum Einfluß. In der Durchlaßrichtung sind die Ströme in diesem Experiment kaum Unterschiede zur Referenzdiode.

5.3.3 SIMS-Analytik

Die SIMS-Messungen wurden mit der Ion Microprobe 6500 im Institut für Physik an der Universität der Bundeswehr durchgeführt. Die Energie der unter 30° einfallenden Cs^+ Primärionen beträgt 10KeV. Von der gesputterten Fläche $200\cdot 200\mu\text{m}^2$ liegt der Analysebereich bei 64%.

In Tabelle 5.2 sind alle mit SIMS analysierten Proben aufgelistet.

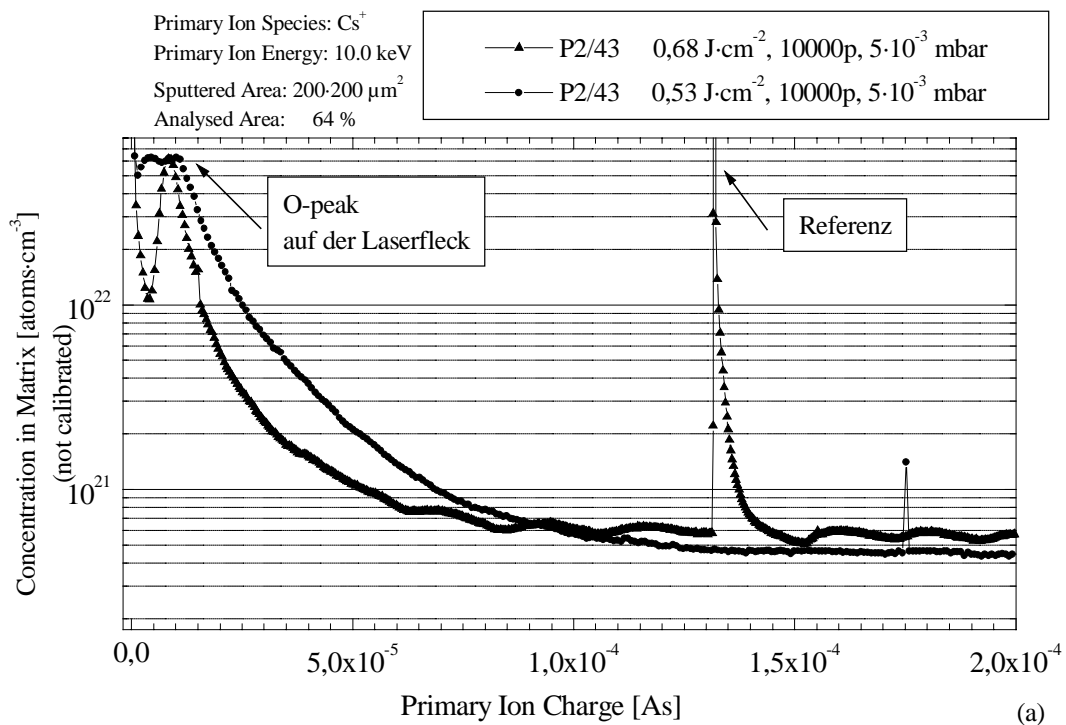
Nr.	Substrat	Reinigung		Laserenergiedichte ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)		Laserpulszahl	P(O_2) (mbar)	Nachherthermische Desorption	Deckungsschicht (nm)
43	n^+ (111)	RCA	H ₂ -Plasma	0,65 0,46 0,34	0,53	10,000	$5\cdot 10^{-3}$ $3\cdot 10^{-2}$	Ja	50
65	n^- (100)	RCA	H ₂ -Plasma	0,65 0,46 0,34	0,53	500	$3\cdot 10^{-2}$	Nein	100
66	n^- (100)	RCA	H ₂ -Plasma	0,65 0,46 0,34	0,53	5000 10,000	$3\cdot 10^{-2}$	Nein	100
72	n^+ (100)	RCA	H ₂ -Plasma	0,65 0,46 0,34	0,53	10,000	$5\cdot 10^{-3}$ $3\cdot 10^{-2}$	Ja	50
77	n^- (100)	RCA	H ₂ -Plasma	ohne Laser		-	$3\cdot 10^{-2}$	Ja	30
78	n^- (100)	RCA	H ₂ -Plasma	ohne Laser		-	$3\cdot 10^{-2}$	Nein	30

Tab.5.2: Überblick der Probe für SIMS-Analytik

Jede Probe wird zuerst einer nasschemischen RCA-Standardreinigung und in der Vakuum-Kammer einer H₂-Standardplasmareinigung unterzogen. Dadurch wird das natürliche Oxid von der Oberfläche entfernt und eine Si-H-Bedeckung darauf erzeugt. Nach der laserunterstützten Oxidation wurden einige ausgewählte Proben thermisch desorbiert. Durch diesen Schritt wird sichergestellt, daß dünne Oxidschichten wie das natürliche Oxid desorbiert werden. Um die Tiefenprofile von der Oberfläche zu bekommen, wird eine 30nm bis 100nm dicke c-Si-Schicht bei 700°C auf die laserbehandelte Si-Oberfläche abgeschieden.

P2/43#

Diese Probe wurde nach dem H₂-Plasmaprozess auf jedem Arbeitsfeld mit 10,000 Pulsen der Laserenergiedichte 0,29-0,65J·cm⁻² in O₂ Atmosphäre bei 5·10⁻³mbar und 3·10⁻²mbar bestrahlt. Danach wurde eine thermische Desorption durchgeführt. Anschließend wurden 50nm c-Si bei 700°C epitaktisch abgeschieden. Die SIMS-Messung ist jeweils in Abb.5.17 (a) und (b) dargestellt. Es ist weder an der Referenzstelle noch im nicht laserbehandelten Feld O zu sehen. Wenn die Laserenergie kleiner als 0,40J·cm⁻² ist, ist auch kein Sauerstoff zu sehen.



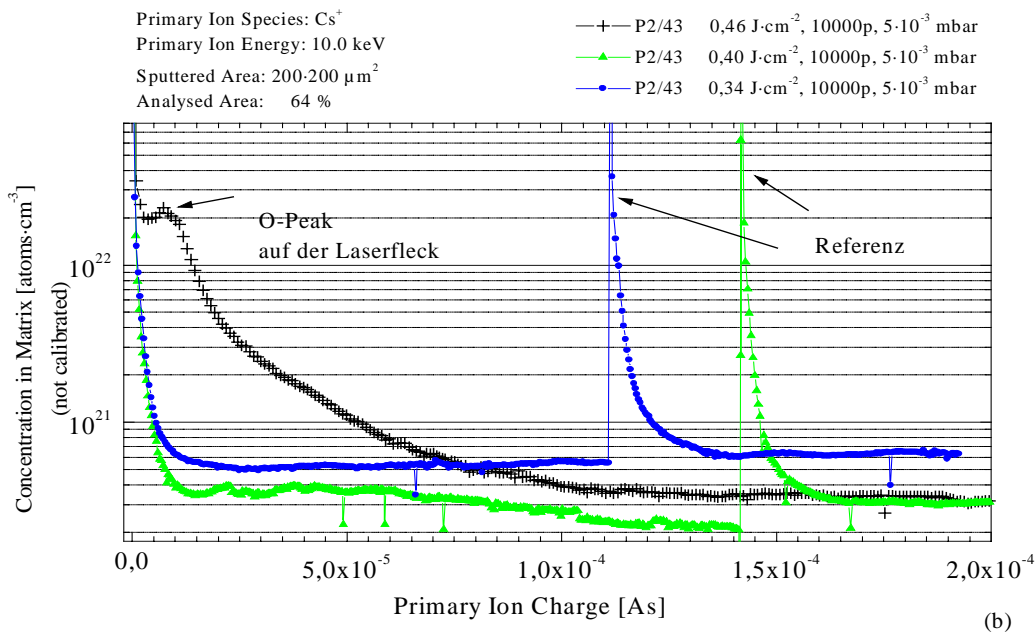


Abb.5.17: SIMS-Messungen der Probe 43#

- a) SIMS-Profile bei der Laserenergiedichte 0,65J·cm⁻² und 0,53J·cm⁻²
 b) SIMS-Profile bei der Laserenergiedichte 0,46 J·cm⁻²; 0,40 J·cm⁻²; und 0,34 J·cm⁻²

Erst ab 0,46J·cm⁻² ist eine Sauerstoffkurve zu erkennen. Je nach Energiebereich unterscheiden sich die Spektren wie folgen: Bei 0,65J·cm⁻² tritt ein scharfer O-Peak auf, der bei 0,53J·cm⁻² verbreitert ist. Bei 0,34J·cm⁻² ist der O-Peak sehr flach, d.h. hier ist am wenigsten Sauerstoff vorhanden.

P2/65/66#

Hier handelt es sich um ein *n*(100) Substrat. Ein weiterer Unterschied zur Probe 43# ist, daß nach der Laserbehandlung keine thermische Desorption durchgeführt wurde. Die Laserenergie ist bis 500 Puls gesunken. Es wurden Pulszahlen von 500, 5000 und 10,000 gewählt. Zu dem wurden folgende Werte der Energiedichte ausgewählt: 0,65J·cm⁻²; 0,53J·cm⁻²; 0,46 J·cm⁻² und 0,34J·cm⁻². Der Sauerstoffdruck betrug 3·10⁻²mbar.

Abb. 5.18 (Probe 65#) und Abb. 5.19 (Probe 66#) zeigen die Profile der SIMS-Messungen. Im Referenzfeld ist ein scharfer O-Peak zu sehen. Wenn die Laserenergie kleiner als 0,46 J·cm⁻² ist, ist die SIMS-Kurve von dem Referenzfeld kaum zu unterscheiden. Bei gleicher Laserenergie, z.B. 0,53J·cm⁻², zeigen sich unterschiedliche Profile. Bei 500 Puls ist eine scharfe Peak zu erkennen, welche auf einen geringen Sauerstoffanteil hinweist. Bei 5000 Puls ist eine breitere Kurve zu sehen dies bedeutet, das ein hoher Sauerstoffanteil vorhanden ist. Unter dem Mikroskop sind auch bei 500 Pulsen die mit 0,65J·cm⁻², 0,53J·cm⁻² bestrahlten Felder milchig zu sehen. Bei 0,46J·cm⁻² und 0,34J·cm⁻² sind sie glatt.

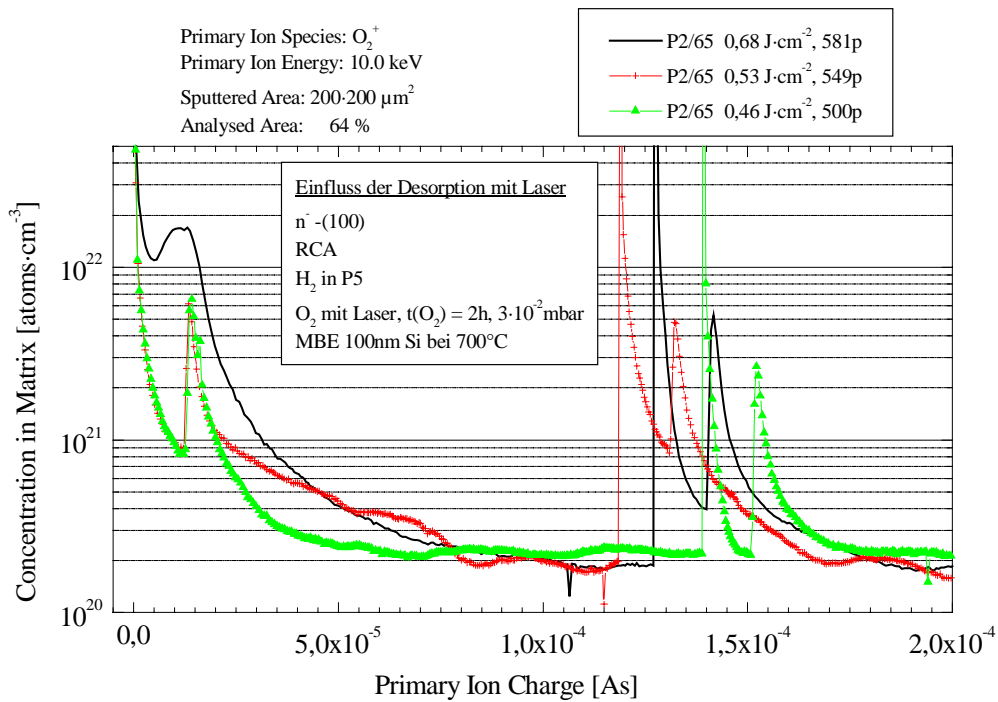


Abb.5.18: SIMS-Messungen der Probe 65#, Laserpuls 500

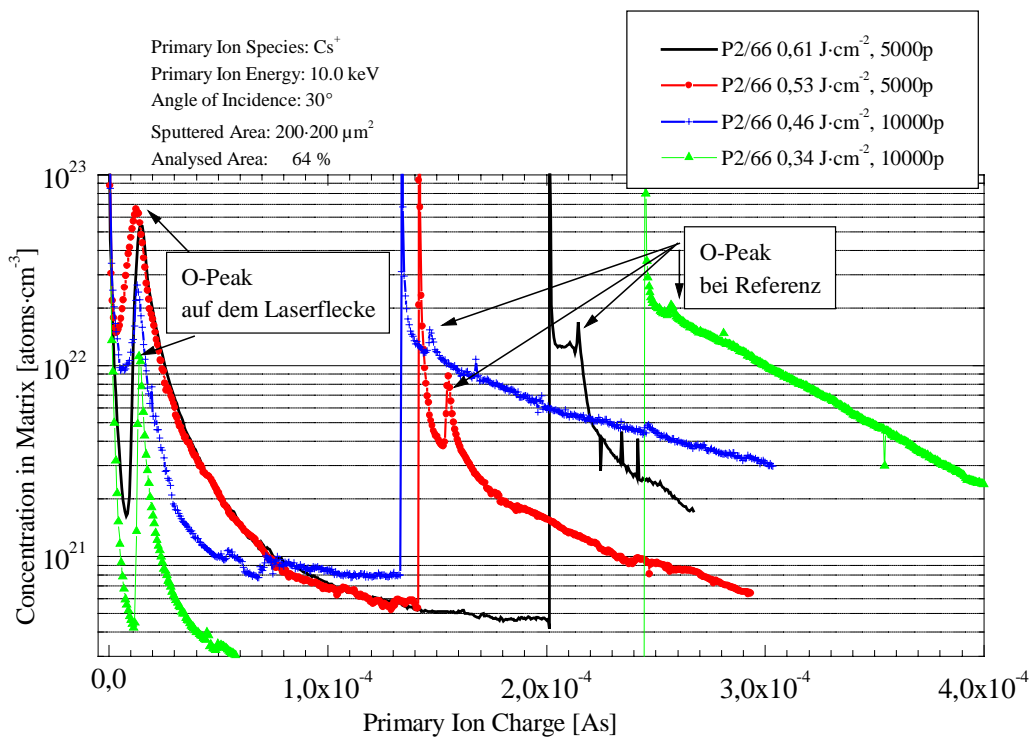


Abb.5.19 SIMS-Messungen der Probe 66#, Laserpulszahl 5000, 10.000

P2/72#

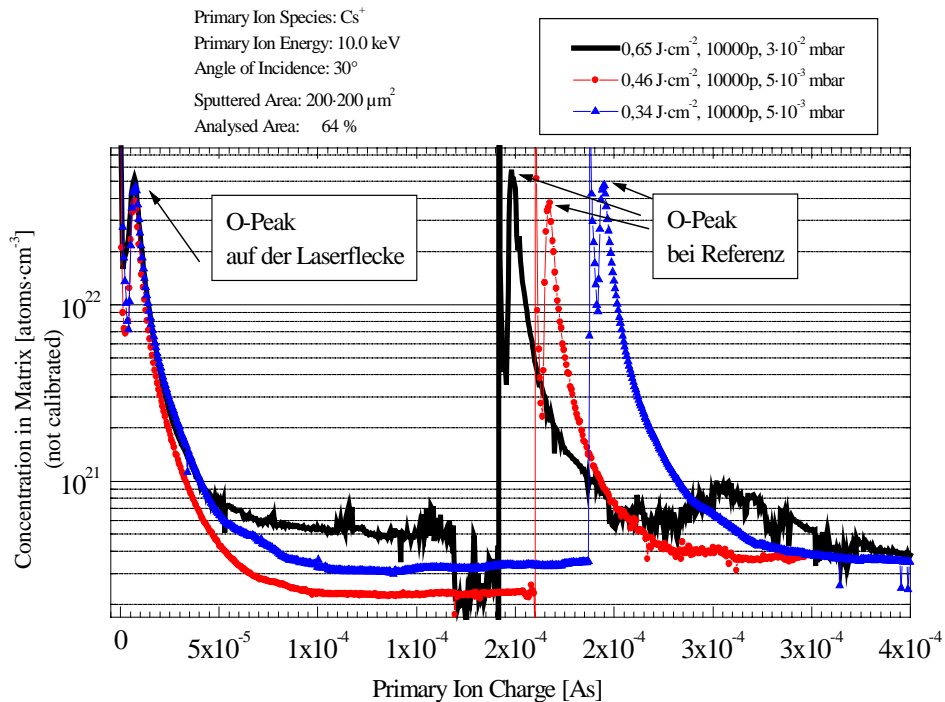


Abb.5.20: SIMS-Messungen der Probe 72#

Zum Vergleich wurde eine n^+ (100) Probe mit dem Laser genauso wie die Probe 43# n^- (111) behandelt, d.h., nach der Laserbehandlung wird eine thermische Desorption durchgeführt. Die SIMS-Messung ist in Abb. 5.20 dargestellt.

Hier ist auch Sauerstoff im Referenzprofil zu erkennen. Bei Energien niedriger als 0,46J·cm⁻² unterscheiden sich die Kurven nicht mehr. Nur bei höherer Energie ist die Kurve von laserbehandelte Stelle verbreitert.

P2/77/78# Einfluß der thermischen Desorption ohne Laser

Zwei $n^-(100)$ Proben wurden nach dem Plasmaprozeß ohne Laserbehandlung für 3 Stunden einer 3·10⁻²mbar O₂ Atmosphäre ausgesetzt. Die SIMS-Profile beider Proben sind in Abb. 5.21 dargestellt. Danach wurde die Probe 77# bei 900°C für 5min thermisch desorbiert. Die Probe 78# wurde danach nicht weiter behandelt. Bei der thermisch desorbierten Probe (77#) ist kein O nachweisbar. Die Probe 78# liefert eine scharfe Kurve mit geringer Höhe.

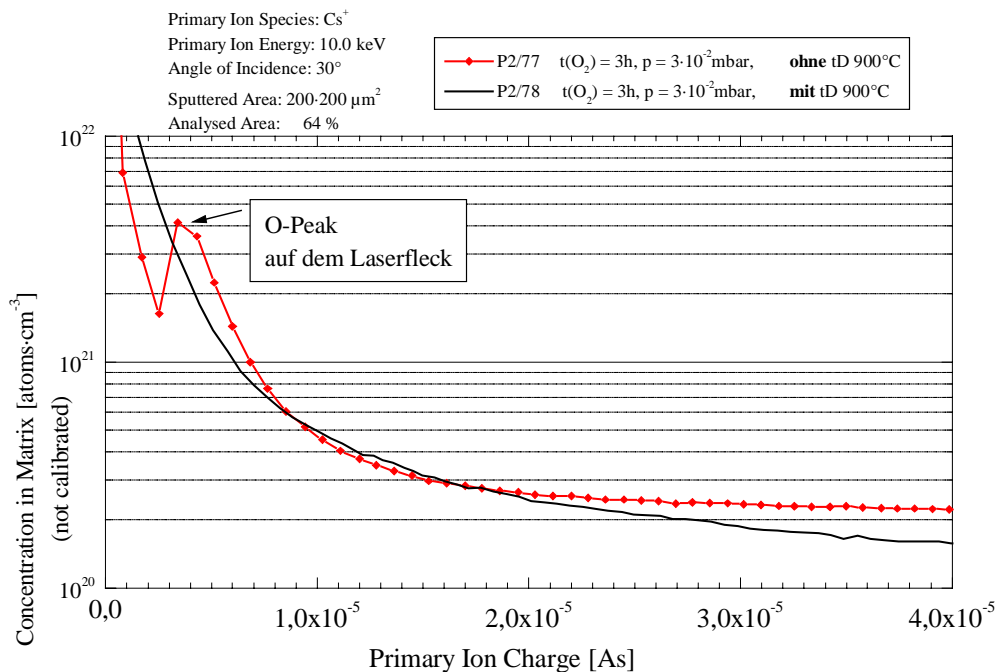


Abb.5.21: SIMS-Messungen der Probe 77#/78#

5.4 Diskussion

5.4.1 Einfluß des Lasers auf die Siliziumoberfläche

Nach der thermischen Desorption (900°C, 5min) wird das natürliche Oxid von der Si-Oberfläche entfernt. Dadurch entsteht eine saubere Si Oberfläche. Die Oberfläche wird nur mit dem Laser erwärmt. Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert, wird die Oberfläche bei einer Laserenergiedichte größer als $0,50\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufgeschmolzen. Die Temperatur steigt zuerst innerhalb 50ns bis zum Maximum und fällt dann innerhalb 50ns bis auf 600K ab (siehe Abb.2.9). Dabei wird kristallines *Si* in poly *Si* umgewandelt und der Dotierungsstoff wird in Oberflächennähe angereichert. Außerdem enthält die poly Oberfläche zahlreiche Rekombinationszustände, die mit Elektronen besetzt werden. Daher entstehen ohmsche Kontakte an den laserbehandelten Stellen. Die I(U)-Kurve von Probe 52# (Abb.5.14 (a) und (b)) entspricht der eines typischen ohmschen Kontakts.

5.4.2 Einfluß des Lasers und des Sauerstoffs auf die Siliziumoberfläche

Auf einer sauberen Si-Oberfläche, die in O_2 -Atmosphäre mit dem Laser bestrahlt wurde, ist folgender Vorgang zu erwarten: ($\text{Si}+\text{O}_2$ +hohe Temperatur). An der unbehandelten Referenzstelle ist ein natürliches Oxid gewachsen. Bei einer Laserenergiedichte von $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist Silizium in die flüchtige Phase übergegangen und oxidiert. Das sieht man in Abb.5.15 (a) (Probe 56#): Hier sind die Ströme in Sperr- und Durchlaßrichtung kleiner als an der Referenzdiode, weil sich eine dünne Oxidisolierschicht zwischen Metall und Si befindet. Bei

$0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ steht das Silizium in einer Umwandlungsphase: c-Si wird zu a-Si. Die Oberfläche wird ebenfalls amorph. Das ist in Abb. 5.15 (b) anhand der I(U)-Kurve von Probe 56# zu erkennen. Wenn die Laserenergiedichte $0,34\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt, wird die Oberfläche nach jedem Laserbeschuss innerhalb von 100ns bis auf ca. 800°C erhitzt. Bei dieser Temperatur ändert sich die kristalline Si-Struktur nicht. Jedoch wird die natürliche Oxidationsphase von der Laserbehandlung gestört. Der Diodenstrom ist in beide Richtungen größer als an der Referenzstelle, an der sich nur natürliches Oxid befindet.

5.4.3 Einfluß des Lasers und der H_2 -Plasmareinigung auf die Siliziumoberfläche

a) H_2 -Plasmagereinigte Siliziumoberfläche in O_2 -Atmosphäre

In einer H_2 -Plasmakammer befindet sich atomarer Wasserstoff. Dieser kann mit Si, SiO_2 und Si_3N_4 zur flüchtigen Bindung reagieren. Die Ätzprozesse sind wie folgt:



Si wird abhängig von den Prozeßparametern fünf bis zehn mal schneller geätzt als SiO_2 . Das liegt daran, daß die ungesättigten Bindungszustände (dangling bonds) an der Si-Oberfläche für atomares H eine ideale Angriffsfläche zum Abtragen von Si-Atomen bieten. Die Energie der Si-Si-Bindung ist mit $3,4\text{eV}$ viel geringer als die der Si-O-Bindung mit $8,3\text{eV}$ [CRC93]. Nachdem das natürliche Oxid weggeätzt ist, werden an der Siliziumoberfläche "dangling bonds" frei. Atomarer Wasserstoff wird von den "dangling bonds" an der Si-Oberfläche absorbiert und bildet eine stark gebundene Si-H-Bedeckung. Es wird angenommen, daß nach der H_2 -Plasmareinigung die Si-Oberfläche von 1ML Si-H bedeckt ist und die Struktur der Oberfläche 1×1 bleibt (siehe Abb. 5.5 a) und b)). Zwei Proben 77/78 $n(100)$ (SIMS-Profilie siehe Abb. 5.21) wurden nach der H_2 -Plasmareinigung 3 Stunden lang einer $3\cdot 10^{-2}\text{mbar}$ O_2 Atmosphäre ausgesetzt. Nach der Theorie des idealen Gases errechnet sich die Flächenstoßrate, d.h. die Zahl der pro Zeit auf eine Flächeneinheit auftreffenden Teilchen wie folgt:

$$f = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad \text{Gl. 5.16}$$

Hier ist f die Flächenstoßrate

p Gasdruck

k Boltzmannkonstante ($1,38\cdot 10^{-23}\text{JK}^{-1}$)

M Masse des Gases

T absolute Temperatur

Bei Raumtemperatur (300K) und für Sauerstoff (Masse 36) beträgt die Flächenstoßrate:

$$f = \frac{p(\text{mbar})}{3,08\times 10^{-6}} \quad \text{Gl. 5.17}$$

Für 3 Stunden in $3\cdot 10^{-2}\text{mbar}$ O_2 Atmosphäre ergibt sich die Stoßzahl pro Flächeneinheit zu:

$$Z=f \times 3 \times 360 = 1.05 \times 10^7$$

Die Si-H Bindungsenergie auf der passivierten Siliziumoberfläche beträgt ungefähr 3eV [Mad96, Cha85]. Nach $1,05 \cdot 10^7$ Stößen von O_2 ist die schwache Si-H-Bindung teilweise gelöst und die vom H befreite Si-Oberfläche wird natürlich oxidiert. Deswegen ist das O-Atom bei der Probe 78# nachzuweisen. Bei der Probe 77# wird nach den 3 Stunden in O_2 noch einen thermischen Desorptionsschritt (900°C 5min) durchgeführt. Das Oxid desorbiert dabei vollständig (siehe Abb.5.21).

b) aktive Oberfläche

Wenn man die SIMS-Messungen von den zwei Proben 43# $n^-(111)$ (Abb. 5.17 (a), (b)) und 72# $n^-(100)$ (Abb. 5.20) vergleicht, sieht man einen deutlichen Unterschied zwischen den Referenzfeldern:

Bei Probe 43# $n^-(111)$ ist kein O-Atom nach dem thermischen Schritt nachweisbar, jedoch bei Probe 72# $n^-(100)$ ist O vorhanden d.h. im Referenzfeld der Probe 72# ist mehr als nur natürliches Oxid gewachsen. Im diesem Versuchsystem werden mehr Funktionen eine Rolle spielen.

Das Ergebnis gilt auch für die Referenzstelle bei den Proben, an denen elektrische Untersuchung durchgeführt wurden, weil in beiden Fällen keine thermische Desorption nach der Laserbehandlung erfolgte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte diese Beobachtung nicht erklärt werden. Es ist aber zu vermuten, daß auf der Si(100)-Oberfläche der in Abbildung 5.22 dargestellt SiO-Film gebildet wird. Die Oberfläche der Si(100) Probe wird nach der H_2 -Plasmareinigung mit Si-H bedeckt und die Struktur der Oberfläche bleibt 1×1 . Mit der Laserbehandlung wird die Oberfläche von den adsorbierten H-Atomen befreit. Die ankommenden O-Atome können die freien "dangling bonds" besetzen. Dadurch entsteht dann der in Abb.5.22 (a) oder (b) gezeigte Si-O-Si-Film.

Nach Abb.5.22 ähnelt die Struktur einer H_2O Bindung der einer Si-O-Si Bindung. Daher ist zu vermuten, daß der entstandene Film auf der Si(100)-Oberfläche stabil gegen thermische Desorption ist.

Ähnlich wie die Si(100)-H-Oberfläche, bleibt Si(111)-H auch 1×1 . Aber die mögliche Si-O-Bindung kann nur wie in Abb. 5.23 gezeigt entstehen. Diese Struktur ist nicht stabil. Aber diese experimentelle Vermutung müßte eine späte Untersuchung noch beweisen.

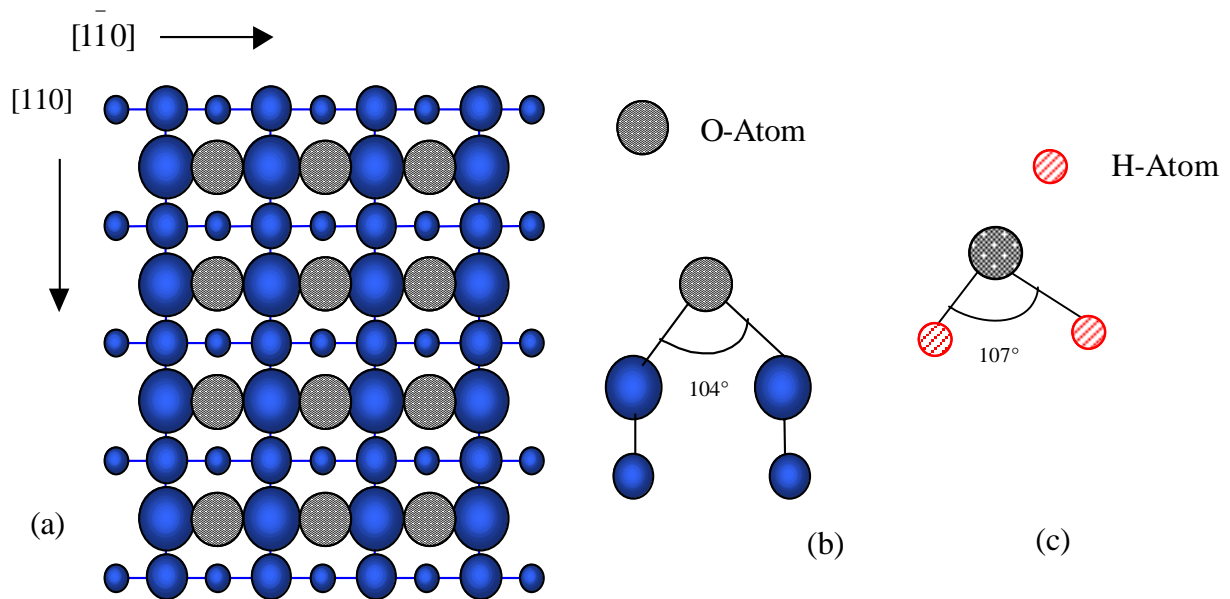


Abb. 5.22: Mögliche Si-O-Si-Bindung auf der unrekonstruierten Si(100)-Oberfläche:
 (a) obere Ansicht ; (b) seitliche Ansicht; (C) die Struktur des Wasserstoff

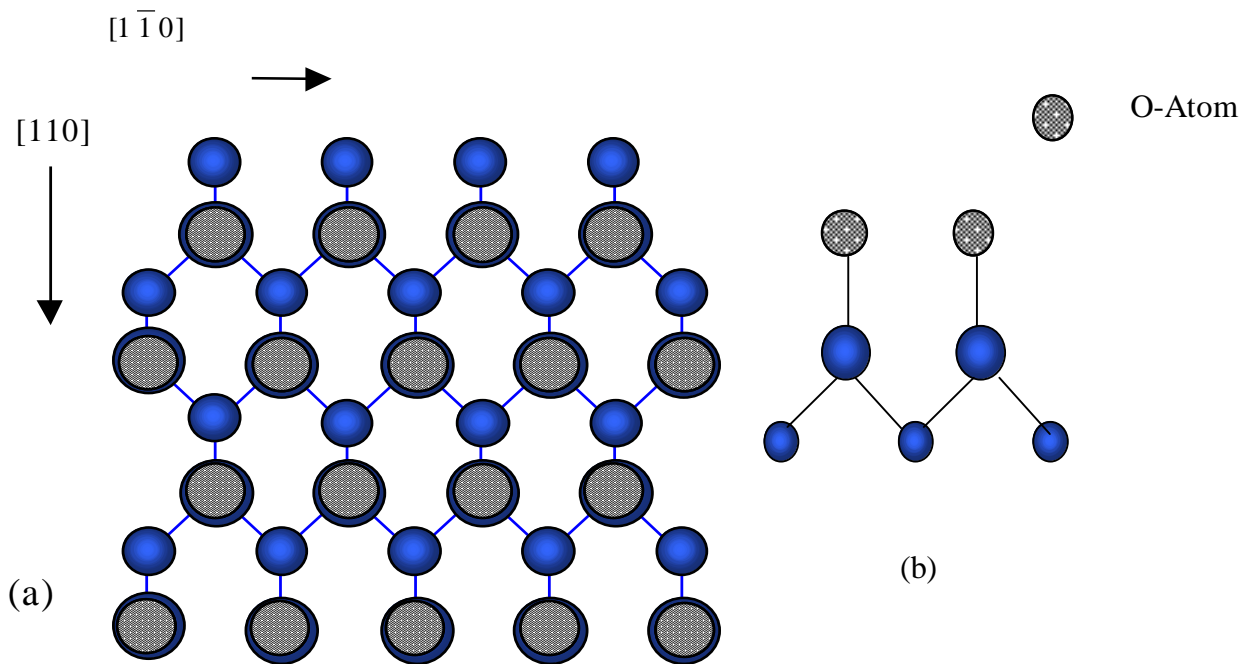


Abb. 5.23: Mögliche Si-O-Si-Bindung auf der unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche:
 (a) obere Ansicht ; (b) seitliche Ansicht.

Nach der Literatur werden während der Bestrahlung des 193nm Excimer Lasers (Photonenergie 6,4eV) H⁺ Ionen von der hydrierten Si-(100)-Oberfläche desorbiert. Dieser Desorptionsprozess ist ein Multiphoton-Anregungsprozess. Der in dieser Arbeit benutzte Laser ist ein XeF Excimer Laser, der bei einer Wellenlänge von 248nm betrieben wird, was einer Photonenergie von 5,0eV entspricht. Durch Multiphoton-Anregung können die H⁺-Ionen

von Si-H(100) desorbiert werden, weil die Desorptionsschwelle dafür zwischen 20-30eV liegt. Für Si-H(111) ist die H⁺-Desorption durch Multiphoton Anregung sehr schwer, weil die Desorptionsschwelle zwischen 100-112eV liegt [Hel93]. Anhang der Literatur lässt sich vermuten, daß bei der Probe 43# n⁺(111)(siehe Abb.5.17) keine H⁺-Ionen im Versuchungssystem vorhanden sind und bei der Probe 72# n⁺(100) (siehe Abb.5.20) H⁺-Ionen vorhanden sind.

c) aktives Gas

Im Versuchssystem spielt die Reaktion zwischen dem Laser und den O₂ eine wichtige Rolle. Die Trennenergie von O₂ ist 5.1eV und die Photonenergie des 248nm Lasers ist 5.0eV. Atomarer Sauerstoff könnte im Versuchssystem durch den Laser erzeugt werden und mit vorhandenem Sauerstoff wie folgt Ozon (O₃) bilden:



M ist das dritte Atom in der Kammer. Atomarer Sauerstoff und Ozon O₃ sind wesentlich aktiver als O₂. Jetzt kann man den Unterschied der SIMS-Kurven zwischen Probe 43# n⁺(111) (Abb.5.17 (a) und (b) und 72# n⁺(100) (Abb. 5.20) erklären. Beide Proben waren aktivem Gas ausgesetzt, weil die Laserstrahlung mit Sauerstoff in der Versuchungskammer erfolgte. O₂, O und O₃ werden auf Si-H aufprallen. Die Si-H-Bindungsenergie beträgt lediglich ca. 3eV. Nachdem die Si-H Bindung zerbrochen ist, kann die freie Oberfläche, gleich ob Si(100) oder Si(111), in der aktiven Gasumgebung natürlich oxidiert werden. H⁺-Ionen von der Si-H(100) Oberfläche werden durch den Laserstrahl desorbiert und sind daher als freie Spezies in der Kammer vorhanden. Jedoch sind bei Probe 43# Si-H(111) keine H⁺-Ionen in der Kammer. Nach der SIMS-Messung in Abb.5.17 (a) und (b) (Probe 43#) ist kein O-Atom im Referenzfeld zu erkennen, weil das natürliche Oxid durch thermische Desorption entfernt wurde. Bei Probe 72# n(100) in Abb. 5.20 gibt es noch O-Atome im Referenzfeld, d.h. hier ist mehr als natürliches Oxid gewachsen. Während H⁺-Ionen von Si-H(100) durch den Laser desorbieren, werden zwei Löcher nach Auflösung der Si-H-Bindung entstehen[Vij00], d.h. dabei sind zwei Elektronen frei. Dann sind folgende Reaktionen möglich:



Wie reagiert ein H⁺-Ion mit O⁻, O, O₂⁻, O₂ und O₃ auf der freien Si-H(100) Oberfläche und warum wird die Oberfläche mehr als natürlich oxidiert? Das ist sicher ein komplizierter chemischer Vorgang. Es ist anzunehmen, daß Wasser aus einer anderen Reaktion auf die Si-H(100)-Oberfläche auftrifft. Die aktiven Oxidationspezies O⁻, O²⁻ und O³ dann schnell ins Siliziumsubstrat diffundieren. So daß eine Oxidschicht entsteht, die dicker ist als nach natürlicher Oxidation.

Für die Proben 65# in Abb. 5.18 und 66# in Abb.5.19 sind O-Atome im Referenzfeld zu sehen, weil keine thermische Desorption durchgeführt wurde.

d) Einfluss der Laserenergiedichte

In dieser Arbeit wurden die Versuche bei drei Laserenergiedichten, $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$; $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $0,34\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, durchgeführt. Zwar kann man die Laserenergiedichte von $0,1\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $1,1\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ einstellen, jedoch nicht mit beliebig kleinem Abstand. Die Siliziumoberfläche befindet sich je nach Laserenergiebereich in der flüssigen, geschmolzenen oder festen Phase.

Hier ist deutlich zu erkennen, ob ein Oxid erzeugt bzw. wie ein Oxid erzeugt wird. Dies hängt vom Ausgangszustand der Si-Oberfläche (rekonstruiert oder unrekonstruiert) ab.

Nach der thermischen Desorption ist die Si-Oberfläche rekonstruiert (siehe Abb. 5.6 (a) für Si(100) und (b) für Si(111));

Nach der Wasserstoff-Plasma-Reinigung ist die Si-Oberfläche unrekonstruiert (siehe Abb.5.5 (a) für Si(100) und (b) für Si(111)).

Eine Rekonstruktion (Si(111) 7×7 bzw. Si(100) 2×1) minimiert die Anzahl der "dangling bonds". Deswegen ist eine rekonstruierte Si-Oberfläche weniger aktiv als eine unrekonstruierte Oberfläche.

I. Laserenergiedichte $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$

Bei $0,65\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ geht die Si-Oberfläche in die flüssige Phase über, d.h. die laserbehandelten Stellen werden lokal geschmolzen. Die Rekonstruktion der Oberfläche bricht zusammen. Das Oxidationsverhalten ist dann gleich, egal ob die Oberfläche vorher rekonstruiert oder unrekonstruiert war. Das ist ähnlich wie bei einer konventionellen thermischen Oxidation.

Wenn die Oberfläche mit Si-H-Bindungen passiviert ist, wird zuerst die Passivierung vom Laser entfernt, dann kann die Oberfläche oxidiert werden. Mit Zunahme der Laserpulse werden alle Wasserstoffatome desorbiert. Vergleicht man die I/U-Kurve der Proben 48# (Abb.5.12 (a)) und 57# (Abb.5.13 (a) und (b)) (beide $n^-(111)$), ist folgendes zu sehen: Nach 10 Pulsen bei $P(\text{O}_2)=5\cdot 10^{-3}\text{mbar}$ und nach 1 Puls bei $P(\text{O}_2)=3\cdot 10^{-2}\text{mbar}$ ist der Strom in Sperrichtung kleiner als an der Referenzdiode. Das würde bedeuten, daß nach 10 bzw. 1 Puls die Si-Oberfläche von der Si-H-Passivierung befreit ist. Danach spielt die Si-H-Passivierung an dieser Stelle keine Rolle. Die maximale Oxiddicke ist von der Pulszahl der Laserschüsse abhängig. Bei etwa 5000Puls wird zwischen Metall und Silizium ein dünnes Oxid gebildet. Das ist an den I/U-Kurven der Proben 57# $n^-(111)$ (Abb.5.13 (a) und (b) und 61# $p^-(100)$ (Abb.5.16 (a)) zu erkennen. Eine Durchbruchspannung von 10^6V/cm , läßt auf etwa 2nm gewachsenes Oxid (mit Unterstützung des Lasers prozessiert) schließen. In Abb. 5.18 (Probe 65#) und in Abb. 5.19 (Probe 66#) sind nicht nur O-Atome in den SIMS-Messungen zu sehen. Bei 500, 5000 und 10000 Pulsen sind die Kurven breiter. Gleiche Untersuchungen mit kleinerer Pulszahl, z. B. 1 bis 100 waren wegen der Analytikgrenze für SIMS nicht möglich. Wegen der hohen Temperatur durch die Laserstrahlung sind auch viele Defekte entstanden, so daß das gewachsene Oxid milchig erscheint.

II. Laserenergiedichte $0,53\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$

Nach der Simulation wird Silizium ab dieser Energiedichte anfangen zu schmelzen. Man muß den Verlust des Lasers von Quelle zu Probe berücksichtigen. In der Praxis ist im Silizium erst nach 10,000 Puls eine Schmelzzone (Kap.2.2.3 c)) zu erkennen. D.h. bei unseren Versuchen werden sich die Oxidationsverhalten deutlich unterscheiden, da eine unrekonstruierte Oberfläche leichter oxidiert. Dazu vergleichen wir die Proben 48# und 56#. Bei Probe 48# wird die Ausgangsoberfläche durch Wasserstoffplasma behandelt. Bei Probe 56# wird die Siliziumoberfläche durch thermische Desorption behandelt. Deswegen ist die Oberfläche von Probe 48# aktiver als von Probe 56#. In Abb. 5.12 (b) (Probe 48#) sind die Ströme in Sperrichtung deutlich kleiner als in Abb.5.15 (b) (Probe 56#)

III. Laserenergiedichte $0,34\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$

Bei ganz kleiner Laserenergiedichte ist die Oberflächenerwärmung zu gering, um SiO_x zu bilden, da O_2 kaum aufgebrochen sind. Die I/U-Kurven zeigen kaum Unterschiede zur Referenzdiode. Darauf weist ein Schottky-Kontakt hin.

Die SIMS-Messungen zeigen, daß O-Peaks erkennbar sind, wenn die Proben (65#, 66#) (siehe Abb. 5.18 und 5.19) nach der Laserbehandlung nicht thermisch desorbiert wurden. Wenn die Proben so wie 43# (siehe Abb.5.17) und 72# (siehe Abb.5.20) nach der Laserbehandlung thermisch desorbiert wurden, ist der O-Peak verschwunden. Mehr dazu siehe Abb.5.4.3 (b) bei aktiver Oberfläche.

Man muß anmerken, die alle I/U Proben keinen thermischen Schritt nach der Laserbehandlung gesehen hatten. Deswegen ist nicht mehr als natürliches Oxid bei dieser Laserenergie gewachsen.

5.5 Zusammenfassung

Um Sauerstoff in Silizium nachzuweisen, wird Cs^+ als primäres Ion für SIMS-Analytik gebraucht.

Ohne O_2 wird die Si-Oberfläche vom Laser nur erwärmt (bei niedriger Laserleistung) aufgeschmolzen oder amorphisiert (bei hoher Laserleistung).

In der O_2 -Atmosphäre wird die Si-Oberfläche vom Laser schwach oxidiert (bei niedriger Laserleistung) oder amorph oxidiert (bei hoher Laserleistung).

Ohne Laser wird die wasserstoffpassivierte Si-Oberfläche in der O_2 -Atmosphäre schwach oder natürlich oxidiert. Mit anschließender thermischer Desorption ist O-Atom bei dieser Probe nicht nachweisbar. Ohne anschließender thermischer Desorption dagegen ist ein O-Atom-Peak im SIMS-Profil erkennbar.

Mit der Laserbehandlung werden H^+ Ionen von Si-H(100) durch die Strahlung desorbiert. Bei Si-H(111) sind keine H^+ Ionen vorhanden. Durch die H^+ Desorption entstehen Löcher und freie Elektronen. Mit angeregtem Sauerstoff können folgende Spezies in der Prozeßkammer entstehen: $\text{O}, \text{O}^-, \text{O}_2^-, \text{O}_3$. Daher wird die Si-H(100)-Oberfläche mehr als natürlich oxidiert,

5. Excimer Laser unterstützte lokale Siliziumoxidation auf der wasserstoffpassivierten Si-Oberfläche

weil auch nach der thermischen Desorption noch Sauerstoff im SIMS-Profil nachweisbar ist. Bei Si-H(111) ist kein O-Atom in Silizium nachweisbar, weil keine H^+ Ionen desorbiert wurden und somit keine Oxidation der Oberfläche stattfinden konnte.

Bei hoher Laserleistung wird Silizium amorph oxidiert. Optisch sieht das gewachsene Oxide milchig aus. Bei niedriger Laserleistung wird Sauerstoff im Silizium eingebaut.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 In-situ Excimer Laser unterstützte Siliziumstrukturierung mit XeF₂.

XeF₂ wird als reaktives zum Ätzen von Silizium verwendet. Es liegt als kristallines Pulver vor, das bei Raumtemperatur sublimiert. Es dissoziiert, so daß atomares F freigegeben wird. Die Siliziumoberfläche wird in XeF₂ Atmosphäre fluoriert. Zuerst reagiert Silizium mit den F-Atomen und eine Monolage SiF wird gebildet. Mit auftreffenden F-Atomen wird die Siliziumoberfläche weiter nach der Gleichung 3.6-3.9 fluoriert. Eine dünne Schicht mit SiF_x (x=1-3) entsteht. Schließlich wird flüchtige SiF₄ gebildet. So funktioniert das spontane Ätzen.

Der Siliziumätzprozeß in XeF₂-Atmosphäre hat eine viel größere Ätzraten als in der Cl₂-Atmosphäre. Besonders gut funktioniert das Ätzen bei sehr niedriger Laserenergiedichte, wenn das Silizium noch nicht von Laser aufgeschmolzen wird. Hier dominiert der Quanteneffekt des Lasers.

Wenn die Laserenergiedichte größer als 0,60J·cm⁻² ist, steigt die Ätzrate gegen die Laserenergiedichte linear an. Da die Oberflächentemperatur des Siliziums dann linear gegen die Laserenergiedichte linear ansteigt, dominiert in diesem Energiebereich der Wärmeeffekt des Lasers.

Mit Argon als Puffergas läßt sich mit einer mechanischer Ni-Mesh-Maske das spontane Ätzen unterdrücken [Li,95]. Das Ziel dieser Arbeit war, Silizium ohne Maske selektiv zu ätzen. Die Ätzrate kann mit Argon Puffergas tatsächlich verringert, jedoch nicht vollständig unterdrückt werden.

Die Kanten der Ätzstrukturen sind nicht sauber. Das wird durch spontanes Ätzen verursacht. Diese Kanteneffekte sind nicht von der Laserenergiedichte anhängig. Die laterale Auflösung wird durch diesen Effekt begrenzt.

Aus den SIMS Messungen geht außerdem vor, daß C-F-Bildung zusätzlich Einfluß auf den Kanteneffekt hat. Ferner wird durch SIMS-Messungen nachgewiesen, daß nach den Ätzversuchen die flurierte Schicht SiF_x (x=1-3) auf der Si-Oberfläche verbleibt. Dadurch wird die Rauigkeit der geätzten Oberfläche verursacht. Diese dünne flurierte Schicht wird in HF-Lösung zerstört, so daß eine neue Oberflächentopographie entsteht.

Das excimerlaserunterstützte Siliziumätzen mit XeF₂ hat eine gute Selektivität zu SiO₂. SiO₂ kann daher als Maske für einen Ätzprozeß dienen, weil die Ätzrate des Siliziums mit XeF₂ sehr groß ist.

Unter 150K kondensiert XeF₂ auf der Siliziumoberfläche und bildet eine Passivierungsschicht, die das Ätzen blockiert [Vug96, Seb00]. Unter Beschuß mit Ionenstahlung wird diese Schicht entfernt und das Siliziumätzen beginnt.

Das Siliziumätzen mit XeF₂ in einer gekühlten Kammer wäre eine mögliche Lösung. Leider war dies mit der vorhanden Anlage nicht möglich.

6.2 In-situ Excimer Laser unterstützte Oberflächenmodifikation des Siliziums

6.2.1 Temperaturaktivierte Oberflächenmodifikation durch physikalische Prozesse-Desorption

Nachdem Antimonatome auf der Siliziumoberfläche aufgebracht werden, können diese durch Erwärmung des Substrates auf über 700°C desorbiert werden [Met84, Zei89]. Bei Bestrahlung mit dem Laser entsteht ein lokaler Temperaturgradient, der ins Substrate orientiert ist. In diesem Fall werden Antimonatome nicht desorbiert, sondern diffundieren ins Substrat. Bei niedriger Laserenergiedichte bleibt das Silizium immer ein Festkörper. Sb diffundiert nur sehr langsam in das Volumen von Silizium. Die Verschiebung der Sb-Profile bei der SIMS-Messungen ist nicht zu erkennen. Bei sehr hoher Laserenergiedichte schmilzt Silizium. Hier dominiert die Diffusion (Volumeneffekt). Sb diffundiert sehr schnell im lokalen flüssigen Silizium. Nach der Rechnung stimmt die Verschiebung der Sb-Profile mit der SIMS-Messungen überein.

Aufgrund der hohen thermischen Stabilität des Bors wird die laserunterstützte lokale Oxidation für Bordotierung ausgewählt. Boratome werden zusammen mit der darunterliegenden Oxidschicht desorbiert. Die Verteilung der Boratome wird mit O_2^+ als primäres Ion mit SIMS analysiert. Der Sauerstoffpeak in Silizium wird mit Cs^+ als primäres Ion detektiert. Beide SIMS-Messungen lieferten folgende Ergebnisse: Wenn die Laserenergiedichte größer als $0,46J\cdot cm^{-2}$ ist, wird H_2 -plasmapassiviertes Silizium modifiziert und zwar oxidiert, je höher die Laserenergiedichte ist. D.h. bei der mit hoher Laserenergiedichte behandelten Stelle sind die SIMS-Peaks für Bor sowohl breiter als auch 5 bis 10 mal flacher als an der Referenzstelle, die ohne Laser behandelt wurde. Mit Cs^+ als Primärion kann Sauerstoff bei solcher laserbehandelten Stelle detektiert werden. Die thermische Desorption für 5min bei 900°C reicht nicht aus, um das gesamte laserunterstützte Oxid zu desorbieren, wenn die Laserenergiedichte größer als $0,46J\cdot cm^{-2}$ ist. Bei den Referenzstellen sind kein Sauerstoff nach der thermischen Desorption zu finden. An den optimalen Prozessbedingungen für diese Zweck soll weiter gearbeitet werden.

6.2.2 Temperaturaktivierte Oberflächenmodifikation durch chemische Prozesse-Oxidation

Auf der Rekonstruktionsoberfläche (die Probe mit thermischen Desorption vorbereitet) wird das Oxid oder amorph Oxid bei hohe Laserenergiedichte gewachsen. Bei niedrigen Laserenergiedichte wird nur natürliches oder natürlich ähnliches Oxid gewachsen. Das wurde durch elektrische Messungen (I/U) und durch SIMS-Analytik nachgewiesen.

Eine Rekonstruktion (Si(111) 7×7 bzw. Si(100) 2×1) minimiert die Anzahl der "dangling bonds". Deswegen ist eine rekonstruierte Oberfläche nicht aktiv. Bei der hoher Temperatur hört die Rekonstruktion auf und das Silizium schmilzt.

Nach Wasserstoff-Plasma-Reinigung wird das natürliche Oxid weggeätzt und die Oberfläche bleibt unrekonstruiert. Folglich wird bei einer unrekonstruierten Oberfläche mehr oxidiert als bei einer rekonstruierten Siliziumoberfläche.

Ohne Laserbehandlung wird eine wasserstoffpassivierte Siliziumoberfläche in O_2 -Atmosphäre schwach oder natürlich oxidiert. Mit Laserbehandlung werden H^+ Ionen von Si-H(100) durch die Strahlung desorbiert. Durch die H^+ Desorption entstehen Elektronen. Mit angeregtem Sauerstoff können folgende mögliche Spezies nach der Gleichung 5.21-5.24 in der Prozeßkammer entstehen: O, O^-, O_2^-, O_3^- . Daher wird die Si-H(100)-Oberfläche modifiziert. Das ist eine neue stabile Oberflächenphase, weil auch nach der thermischen Desorption noch Sauerstoff im SIMS-Profil nachweisbar ist. Bei Si-H(111) sind keine H^+ Ionen vorhanden. Da kein Sauerstoff bei den SIMS-Messungen zu nachweisen ist, kann keine temperaturstabile Si-O-Bindung auf der Oberfläche vorhanden sein. Diese Beobachtungen sind bisher aus der Literatur nicht bekannt.

Die Struktur der nicht rekonstruierten Si(100)-Oberfläche ist 2×1 und hat 2 „dangling bonds“. Eine stabile Oberflächenphasen von Si-O-Si auf der Oberfläche würde entstehen können. Die Struktur der nicht rekonstruierten Si(111)-Oberfläche ist 1×1 und hat 1 „dangling bond“. Daher ist eine stabile Si-O-Bindung nur auf der Oberfläche nicht möglich. Eventuell würden N-Atome temperaturstabile Oberflächenphasen auf der nicht rekonstruierten Si(111)-Oberfläche bilden können. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig.

Literatur

Kap. 1

- [Bäu86] Bäuerle, D., "chemical Processing with Lasers", In Springer Series in Materials Science, Vol.1, Springer Verlag, New York 1986;
- [Boy87] Boyd, I.W., "Laser processing of thin Films and Microstructures", In Springer Series in Materials Science, Vol.3, Springer Verlag, New York 1987;
- [Jia96] W. Jiang , Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1995;
- [Li95] B.Li, U.Streller et al, J.Appl. Phys. 77, 350(1995);
- [Rei85] Reintjes, J.F. Coherent UV and vacuum UV source. In „Laser Handbook“ (Bass,M., and Stitch,M.L., eds.). North-Holland, New York, 1-202, 1985);
- [Sma87] Smart,D.V. and Stewart, D. M. 1987."Laser processing for application specific integrated circuits. In „Lasers in Microlithography“, (Ehrlich, D.J., Batchelder, J.s., and Tsao, J.Y. eds. SPIE, Vol. 774, 88-92;
- [Von87] Von Allmen, „Laser beam interactions with materials“, In Springer Series in Materials Science, Vol.2, Springer Verlag, New York 1987

Kap.2

- [Bas70] N.G. Basov, V.A. Danilychev, Yu.M.Popov, D.D. Khodkevich: JETP lett.12(1970),329;
- [Bro81] W.Brown: In Laser and Electron beam Solid Interactions and Material Processing, edit. by J.F. Gibbons, L.D.Hess, T.W.Sigmon (North Holland,Amsterdam 1981) p.20;
- [Bru89] W.Brunner, K,Junge: Lasertechnik, Hüzhig,1989;
- [Gos94] H.Gossner, G.Fehlauer, W.kiunke,I.Eisele,et.al.: mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 351; S.393, 1994;
- [Jel86] G.E.Jellison, Jr., D.H.Lowndes, D.N.Mashburn, and R.F.Wood: Phys.Rev. B34(1986),2407;
- [Jia96] W. Jiang , Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1995;
- [Lax77] M. Lax: J.Appl.Phys. 48(1977),3919;
- [Lax78] M.Lax: Appl.Phys. Lett.33(1978),786;
- [Lev89] J.Levoska, T.T.Rantala, and J.Lenkkeri:Appl.Surf.Sci. 36(1989)12;
- [Luk92] I.Lukes, etl. Appl.Phys.A54(1992),327;
- [Mar87] Martin von Allen, Laser-Beam interaction with Materials, Springer-Verlag Berlin,1987, Appendix A-1;
- [Pol85] Handbook of optical contants of solids, E.D. Polik[Academic, London,1985];
- [Rupp98] T. Rupp, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1998;
- [Schu00] J.Schulze, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 2000;
- [Sea75] S.K.Searles, G.A.Hart: Appl. Phys. Lett. 27(1975),243;
- [Szy95] W.Szyzko, Appl.Surf.Sci. 90, 325(1995);
- [Una89] Se.de Unamuno and E.Fogarassy: Appl.Surf.Sci. 36(1989),1;
- [Zei87] H.P. Zeindl T.Wegehaupt, I.Eisele, et.al.: Appl. Phys. Lett. 50(1987), 1164

Kap. 3

- [Ali93] A. Aliouchouche, J. Boulmer, B. Bourguignon, J.-P. Bidin and D. Debarre, *Appl. Surf. Sci.* 69,52(1993);
- [And79] S. Anderson, *Acta crystallogr., sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 35, 1321(1979);
- [Bla81] G. Black, R. L. Sharpless, D.C. Lorents, et al. *J. Chem. Phys.* 75,4840(1981);
- [Bou89] J. Boulmer, B. Bourguignon, et al., *Appl. Surf. Sci.* 43, 424(1989);
- [Bou91] Boulmer, B. Bourguignon, et al., *J. Vac. Sci. Technol.* A9,2923(1991);
- [Bra89] J. H. Brannon, *J. Vac. Sci. Technol.* B7,1064(1989);
- [Chu80] T.J. Chuang, *J. Appl. Phys.* 51,2614(1980);
- [Chu81] T.J. Chuang, *J. Chem. Phys.* 74,1461(1981);
- [Cob79] J.W. Coburn and H.F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.* 16, 391(1979);
- [Gab49] N. Gabrera and N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* 12, 163(1949);
- [Gau76] R. Gauthier and C. Guittard, *Phys. Stat. Solidi.* A38, 477(1976);
- [Her81] D.J. Ehrlich, R.M. Osgood, Jr. and T.F. Deutsch, *Appl. Phys. Lett.* 38, 1018(1981);
- [Her89] G. Herzberg, *molecular Spectra and Molecular Structure*, 2nd ed. (Krieger, Malabar, 1989), p.569;
- [Hol68] J.H. Holloway, *Nobel Gas Chemistry*, Methuen London, p.108, 1968;
- [Hol86] F.A. Houle, *J. Appl. Phys.* 60,3018(1986);
- [Hor87] Y. Horriike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nakase and H. Okano, *Appl. Phys.* A44,313/1987);
- [Hou83-1] F.A. Houle, *Chem. Phys. Lett.* 95, 5(1983);
- [Hou83-2] F.A. Houle, *J. Chem. Phys.* 79, 4237(1983);
- [Hou84] F.A. Houle, *J. Chem. Phys.* 80,4851(1984);
- [Ibb 84] D. E. Ibbotson, D.L. Flamm et al., *Appl. Phys. Lett.* 44, 1129(1984);
- [Jia96] W. Jiang, *Dissertation der Universität Bundeswehr München*, 1996;
- [Kul87] R. Kullmer and D. Bäuerle, *Appl. Phys.* A43,227(1987);
- [Kul88] R. Kullmer and D. Bäuerle, *Appl. Phys.* A47,377(1988);
- [Li95] B. Li, U. Streller et al, *J. Appl. Phys.* 77, 350(1995);
- [Mad88] A. Madan, M.P. Shaw, *The Physics and Applications of Amorphous Semoconductors (academic, bosten, 1988)*, p. 168;
- [McF86] F.R. McFeely, J.F. Morar und F.J. Himpsel, *Surf. Sci.* 165,277(1986);
- [McF88] F.R. McFeely, J.F. Morar & F.J. Himpsel, *Surf. Sci.* 277,165(1988);
- [Nar91] Y. Nara, Y. Sngita, N. Nakayama und T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1753(1991);
- [Okn82] H. Okano, T. Yamazaki, M. Sekine and Y. Horiike, in *Proceedings of 4th Symposium on dry Processes (Tokyo, Japan, 1982)*, p,6;
- [Rix70] R.N. Rixon, M. Helle, *J. Mol. Spectrosc.* 36,192(1970);
- [Scho90] T.A. Schoolcraft and B.J. Garrison, *J. Vac. Sci. Technol.* A 8, 3496(1990);
- [Seb00] P.G.M. Sebl, L.J. Hermans und H.C. Beijerinck, *J. Vac. Sci. Technol.* A 18, 2090(2000);
- [Ses89] W. Sesselmann, E. Hudeczek and F. Bachmann, *J. Vac. Sci. Technol.* B7,1284(1989);
- [Sie63] S. Siegel and E. Gebert, *J. Am. Chem. soc.* 85, 241(1963);
- [Stre96] U. Streller, A. Krabbe, N. Schwentner, *App. Surf. Sci.* 341, 106(1996);
- [Tu81] Y.Y. Tu, T.J. Chuang und H.F. Winters, *Phys. Rev. B* 23,823(1981);
- [Vug96] M.J.M. Vugts. et al., *J. Vac. Sci. Technol.* A14,2820(1996);
- [Wal88] C.G. Van der Walle, F.R. McFeely, and S.T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1867 (1988);
- [Wea92] P.C. Weakliem, C.J. Wu and E.A. Carter, *Phys. Rev. Lett.* 69, 200 (1992);
- [Win79] H.F. Winters und J.W. Coburn, *Appl. Phys. Lett.* 34,70(1979);

- [Win83] H.F.Winters, J.W.Coburn und T.J.Chuang, J.Vac. Sci.Technol. B1,469(1983);
 [Win83-1] H.F. Winters, J.W.Coburn and T.J.Chuang, J. Vac. Sci. Technol. B1, 469(1983);
 [Win83-2] H.F.Winters und F.A.Houle, J.Appl.Phys.54,1218(1983);
 [Win87] H.F.Winters und D.Haarer, Phys.Rev. B36,6613(1987);
 [Win88] H.F.Winters and D.Haarer, Phys.Rev. B38, 2057(1988);
 [Win91] H.F. Winters and I.C.Plumb, J.Vac.Sci.Technol. B9,197(1991);
 [Win92] H.F.Winters und J.W.Coburn, Surf. Sci. Rep.14,161(1992);
 [Wu92] C.J.Wu and E.A. Carter, Phys. Rev. B 45, 9065(1992);
 [Yar88] J.A.Yarmoff und F.R.McFeely,Phys.Rev. B38,2057(1988)

Kap. 4

- [Bar86] S.A. Barnett, H.F. Winters und J.E. Greene, Surf. Sci. 165, 303(1986); [Mul, 98] P. Müller, A. Ranguis etl. Surf. Sci 417, 107 (1998)
 [CA00] The National Technology Roadmap for Semiconductor, Semiconductor Industry Association, San Jose, CA, 2000];
 [Gor87] A. van Gorkum K. Nakagawa and Y. Shiraki, Japanese J. Appl. Phys. L1933-1936, 26(1987);
 [Gos94] H. Goßner, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1994;
 [Ham92] E. Hammerl Dissertation der Universität der Bundeswehr München,1992
 [Jia95] W. Jiang , Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1995;
 [Met84] R.A. Metzger and F.G. Allein, Surf. Sci. 137(397-411), 1984;
 [Mur94] E. Murakami, H. Kujirai and S. Kimura, Appl. Surf. Sci. 82/83, 338(1994)];
 [Nar87] J. Narayan, S.Y.Kim, K.Vedam, R. Manukonda, Appl. Phys. Lett. 51(5), 343 (3.8.1987);
 [Oni71] N. Onishi, Japan. J. Appl. Phys. 10(1971),517];
 [Schul94] D. Schulze, G.G.Gobsch, I.Eisele und W.Kiunke, J.Appl. Phys.75, 2502(1994)];
 [Szy95] W.Szyzko, Appl.Surf.Sci. 90, 325(1995);
 [Zei87] H.P. Zeindl T.Wegehaupt, I.Eisele, et.al.: Appl. Phys. Lett. 50(1987), 1164;
 [Zei89] H.P. Zeindl, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1989

Kap. 5

- [Abe89] J. Aberfah, D.R. Olander, Surf. Sci. 209, 291(1989);
 [Bol91] J.J. Boland, Surf. Sci. 244, (1991)1];
 [Boy81] I.W. Boyd, J.I.B. Wilson and J.L:West, Thin Solid Films 83, L173(1981);
 [Cha85] Y.j. Chabal und K. Raghavachari, Phys. Rev. Lett. 54, 1055(1985);
 [Cos82] C. Coste, Ozonisierungshandbuch für Wasser und Abwasserbehandlung, bearbeitet von W. J. Masschelein (Wiley, neues York, 1982), P. 206;
 [CRC93] Chemical Rubber Company, CRC Handbook of chemistry and physics, 1993 ⁷³;
 [Dea65] B.E. Deal, A.S. Grove, J.Appl. Phys. Vol. 36,No. 12(1965), 3770;
 [Eig00] H. Eigler, Mikrosensorik und Mikroelektronik, Renningen-Malmsheim : expert-Verl. 2000
 [Flo95] M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan et.al. J. Chem.Phys. 102(1995)1034;
 [Gib81] J.F.Gibbons, CW laser processing of silicon, Jpn. J. Appl. Suppl. 19, 121(1981);
 [Gru86] F.J. Grunthner, P.J.Grunthner, Chemical and Electronic Structure of the Si/SiO₂-interface, Materials Science Reports, Vol. 1 No. 2, 3(1986), 65-160;

- [Han94] W. Hansch, E. Hammerl, W. Kiunke, I. Eisele, J. Rahm and E. Beck, Jpn.J. Appl.Phys. 33, Part 1, No. 4B, 2263(1994)];
- [Hel93] L. Hellner, L. Phillippe, G. Dujardin et.al. Phys. Rev. B78 (1993) 342;
- [Kaz94] A. Kazor und Ian W. Boyd, J. Appl. Phys. 75, 227(1994);
- [Kim85] S. Kimura, E. Murakami, J. Electrochem. Soc. 132, 1460(1985);
- [Kom96] F.Komori, K. shudo, K. Hattori et.al. Surf. Sci. 363(1996) 268;
- [Mad82] H.H. Madden, D.R.Jennison et.al. Phys.Rev. B 26, 896(1982);
- [Mad96] S. Madsen, M.Mullenborn, K.Birkelund, F. Grau, Appl. Phys.Lett. 69, 544(1996);
- [Mai00] Z.H. Mai, Y.F. Lu, S.M. Huang, W.K. Chim und J.S. Pan, J.-Vac.Sci. Technol. B 18, 1853(2000);
- [Mul96] M.Mullenborn, K.Birkelund, F. Grey und S. Madsen, Appl. Phys. Lett. 69, 3013 (1996);
- [Rah94] J. Rahm, E. Beck, A. Dornmann, I. Eisele, Thin Solid Films 246, 158(1994)];
- [Schaf82] Schafer und Lyon J. Vac.Sci.Technol.19(1982), 422;
- [Schr01] "Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Si(100)-2x1-Oberflächenrekonstruktion im Ultrahochvakuum", Studienarbeit von Lt. Martin Schraufstetter, Universität der Bundeswehr München (EIT 9.2), 2001;
- [Schul00] J. Schulze, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 2000;
- [Schultz83] G. Schultz and M. Henzler, Surf.Sci 124(1983) 336;
- [Sha90] S.K. Sharma, B.C. Chakravarty, S.N. Singh und. Al, Sci. Lett. 9, 982(1990);
- [Sho73] D. Show, Atomic Diffusion in Semiconductors(Plenum, London, 1973), p.590;
- [Ste00] A. Stesmens and V.V. Afanas'ev, Appl. Phys. Lett. 77, 1469(2000);
- [Stra98]A. Strass, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1998;
- [Tak85] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi, Surf. Sci. 164 (1985) 367;
- [Tak86] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, Phys. Rev. B 34(1986), 1034
- [Vij00] S. Vijayalakshmin, H.t. Liu und Z. Wu, Sur. Sci. 451, 255(2000);
- [Wol92] R.A. Wolkow, Phy. Rew. Lett. 68, 2636(1992);
- [Yas90] Y. Yasuda, S. Zaima et al., J. Appl. Phys. 67, 2603 (1990);
- [Yga89] S.M.Ygates, R.R.Kunz, C.M. Greenlief, Surf.Sci. 207, 364(1989);
- [You87] E.M. Young, W.A. Tiller , Appl. Phys.Lett. 50(1987), 80]

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde mit Unterstützung des DAAD's (Deutscher Akademischer Austauschdienst) realisiert. Hierfür möchte ich mich bedanken.

Mein besonderer Dank richtet sich an **Herrn Prof. I. Eisele**, für die Betreuung dieser Arbeit und die Möglichkeit, diese im Institut durchzuführen sowie für die umfassende Unterstützung in wissenschaftlicher und organisatorischer Hinsicht. Seine Ratschläge waren für den Fortschritt meiner Arbeit stets sehr wertvoll.

Bedanken möchte ich mich auch bei nachfolgenden Personen,

Herrn Dr. J. Schulze für die vielseitigen Anregungen und Diskussionen, die Weiterbetreuung der noch notwendigen Arbeiten während meiner Abwesenheit.

Herrn Prof. H. Baumgärtner für die umfassenden Gespräche, besonders beim Thema Ätzen und seinem großen Beitrag zur erfolgreichen Durchführung der Prozesse.

Herrn Dr. A. Strass für die Mithilfe bei der korrekten fachsprachlichen Umsetzung.

Herrn T. Sulima für die SIMS-Analysen und seinen Berichten über die Ergebnisse hierzu .

Herrn H. Messarrosch, dessen umfangreiche praktische Erfahrung mit dem MUM-System sehr hilfreich waren. **Herrn T. Bayerstadler** für die tatkräftige Mithilfe im Labor.

Frau E. Grüner vom Sekretariat für Ihre organisatorische Unterstützung und dafür, daß Sie jederzeit stets ein paar freundliche Worte übrig hatte.

Weiterhin gilt mein Dank den ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern im Institut für die kollegiale Hilfe.