



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

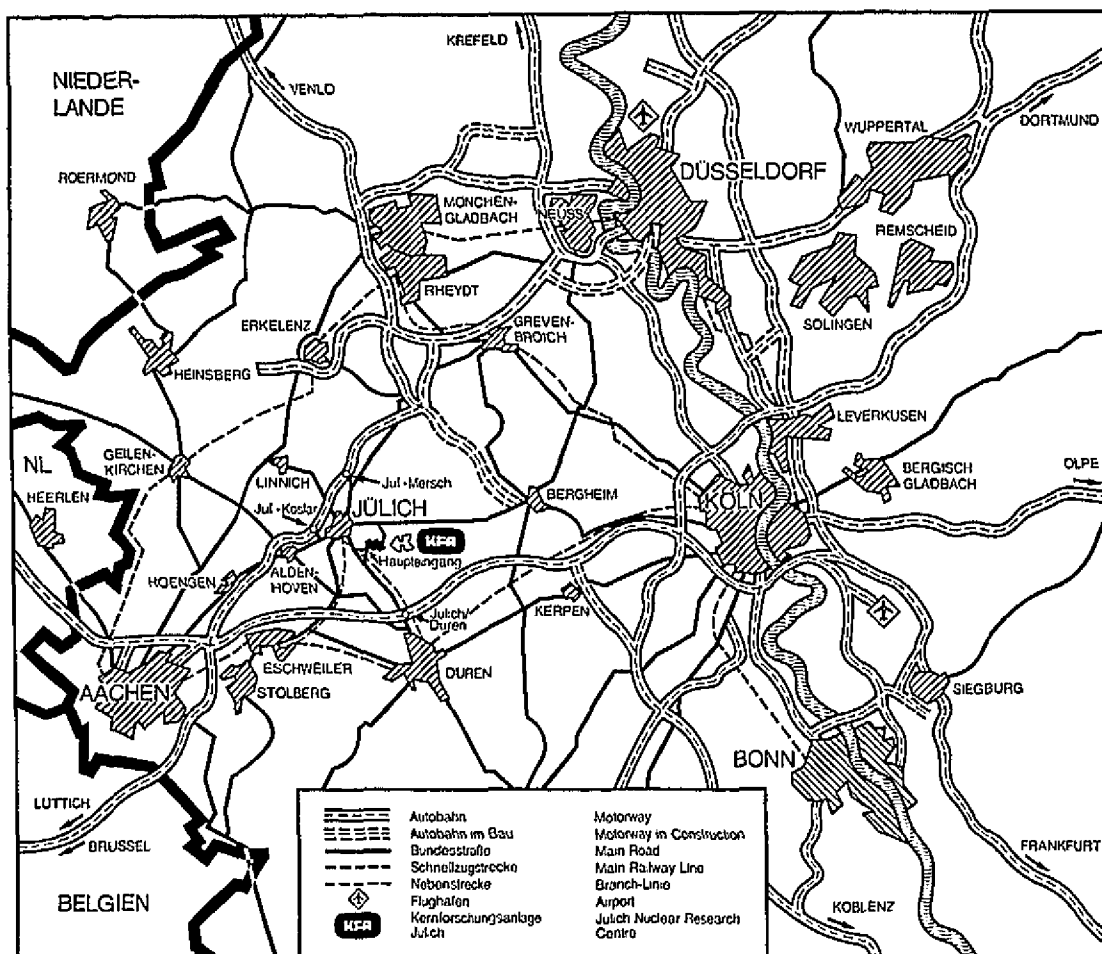
Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Herstellung und Wachstum einkristalliner
Si/CoSi₂/Si-Heterostrukturen
nach Hochdosis-Ionenimplantation**

von

Karl Kohlhof

Jül - 2299
August 1989
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich — Nr. 2299

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül - 2299

D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch : ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: (0 24 61) 610 · Telex: 8 33 556 kf d

**Herstellung und Wachstum einkristalliner
Si/CoSi₂/Si-Heterostrukturen
nach Hochdosis-Ionenimplantation**

von

Karl Kohlhof

A B S T R A C T

CoSi_2 is a favourable candidate for low ohmic interconnects in integrated circuits with high temperature stability. Its CaF_2 structure is very similar to the diamond structure of Si with a lattice mismatch of only -1.2%. This allows epitaxial growth of $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ heterostructures required for three dimensional device applications.

High dose Co^+ implantation with subsequent annealing is a valuable method to form buried epitaxial CoSi_2 layers with sharp interfaces both in (111)- and (100)-Si. Rutherford backscattering (RBS) experiments confirm that the position and thickness of the silicide layer are determined by the implantation parameters energy and dose, respectively. For the formation of buried silicides elevated substrate temperatures during implantation are required to recrystallize radiation damage dynamically. Continuous CoSi_2 layers are obtained if the Co peak concentration after implantation exceeds the percolation threshold of 16 at.%, i.e. half the stoichiometric value for Co in CoSi_2 . Electron microscopy investigations show that CoSi_2 already nucleates during implantation with a size distribution corresponding to the implantation profile. RBS and sheet resistivity measurements performed after short rapid anneal cycles reveal the mechanism of Co redistribution during post annealing. According to Ostwald ripening and coagulation theory the small CoSi_2 precipitates located in the tails of the implantation profile dissolve in favour of the growth of the larger ones in the center. The driving force for this coarsening process and thus for the sharpening of the Co distribution is the reduction of interfacial energy.

The excellent crystalline quality of the surface Si layer enables the epitaxial growth of an additional Si layer to bury the silicide layer deeper into the substrate. Buried CoSi_2 lines of several microns width were fabricated by implanting the Co^+ ions through a thermally grown SiO_2 mask patterned by photolithography. Both steps are necessary for the application of ion beam synthesis to microelectronics.

I N H A L T

	Seite
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1 Ionenimplantation	3
2.2 Keimbildung, Keimwachstum	8
2.3 Ostwald-Reifung, Koagulation	12
2.4 Ausscheidungsform	15
2.5 Verspannungen, Fehlanpassungsversetzungen	17
3 HERSTELLUNG VERGRABENER CoSi_2 -SCHICHTEN	21
3.1 Kobalt-Aufdampfen	21
3.2 Kobalt-Implantation	24
4 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	26
4.1 Schichtwiderstandsmessung	27
4.2 Ionenrückstreuung	29
5 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	37
5.1 Einfluß des Nachtemperns	37
5.2 Einfluß der Implantationsparameter	41
5.3 Kristallinität der Heterostruktur	52
5.4 Mechanische Verspannung	55
5.5 Spezifischer elektrischer Widerstand	57
5.6 Wachstumskinetik	58
6 WACHSTUM VERGRABENER CoSi_2 -SCHICHTEN	65
6.1 Implantation: Keimbildung, dynamisches Ausheilen	65
6.2 Wärmebehandlung: Reifung, Planarisierung	68
7 PROZESSCHRITTE FÜR ANWENDUNGEN	73
7.1 Si-Molekularstrahlepitaxie	73
7.2 Mikrostrukturierung	76
8 ZUSAMMENFASSUNG	79
9 LITERATUR	82
10 IM RAHMEN DIESER ARBEIT ENTSTANDENE VERÖFFENTLICHUNGEN	88

1 EINLEITUNG

Seit einigen Jahren werden für die Metallisierung in integrierten Schaltkreisen zunehmend Silizide eingesetzt. Sie sollen zum Teil die Polysilizium- oder Aluminium-Kontakte und -Bahnen ersetzen, die bei hohen Prozeßtemperaturen degradieren. Dafür bietet sich das Kobaltdisilizid CoSi_2 an, das nicht nur hochtemperaturstabil, sondern eines der niederohmigsten Silizide überhaupt ist ($\rho = 15 \mu\Omega \text{ cm}$), und das zudem wegen des geringen Gitterparameterunterschiedes von nur -1.2% und wegen der CaF_2 -Struktur epitaktisch auf Silizium wachsen kann. Damit eignet sich CoSi_2 gut für dreidimensionale Anwendungen z.B. als vergrabene Leiterbahn oder als Basis von "Metal Base" oder "Permeable Base" Transistoren. Solche Transistoren können zum Teil nur mit einkristallinen (100)-orientierten $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -Heterostrukturen verwirklicht werden, die jedoch nur schwer hergestellt werden können, weil einkristallines Wachstum von CoSi_2 auf (100)-Si kaum gelingt. In (111)-Si lassen sich dagegen mit geeigneten Aufdampftechniken epitaktische $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -Heterostrukturen herstellen.

Alternativ können vergrabene CoSi_2 -Schichten genau wie vergrabene Oxide und Nitride durch Hochdosis-Ionenimplantation hergestellt werden. Die nahezu gaußförmig verteilten Co-Atome werden während einer nachfolgenden Wärmebehandlung so umgelagert, daß sowohl in (111)- wie auch in (100)-Si einkristalline $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -Heterostrukturen mit scharfen Grenzflächen entstehen. Die physikalischen Vorgänge bei dieser Umverteilung sind jedoch weitgehend ungeklärt.

Ziel dieser Arbeit war es, die Schritte bei der Herstellung vergrabener CoSi_2 -Schichten durch Hochdosis- Co^+ -Implantation zu untersuchen und insbesondere die Mechanismen aufzuklären, die die Umverteilung der Co-Atome während des Nachtemperns bewirken. Außerdem sollte der Einfluß der Implantationsparameter auf die Lage, Schichtdicke und Morphologie der CoSi_2 -Schichten studiert werden. Dazu wurden zunächst Co^+ -Ionen mit unterschiedlicher Energie und Dosis in beheizte (111)- und (100)-Si-Substrate implantiert bevor eine zweistufige Wärmebe-

handlung erfolgte. Zur Charakterisierung der Proben wurden Rutherford-Rückstreu-, Schichtwiderstands- und Elektronenmikroskop-Untersuchungen durchgeführt.

Schließlich wurde erprobt, strukturierte vergrabene CoSi_2 -Schichten herzustellen, indem die Co^+ -Ionen durch eine Oxidmaske implantiert wurden. Um die Silizidschichten tiefer zu vergraben, wurden auf die einkristallinen Heterostrukturen mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie epitaktische Si-Schichten abgeschieden. Diese beiden Prozeßschritte sind für die Realisierung dreidimensionaler Schaltkreise erforderlich.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die Co^+ -Implantation zur Herstellung vergrabener CoSi_2 -Schichten in Silizium ist ein extremer Nichtgleichgewichtsprozeß, bei dem die Co^+ -Ionen hauptsächlich durch elastische Kernwechselwirkungen mit den Targetatomen ihre Energie verlieren und in einer gewissen Tiefe zur Ruhe kommen. Dadurch wird lokal eine Co-Konzentration erzeugt, die schnell die Gleichgewichtslöslichkeit von Co in Si übertrifft, so daß Silizid-Phasen keimen und dann wachsen können. Im Laufe der Zeit, besonders während einer Wärmebehandlung, unterliegen die meist unterschiedlich großen Cluster einem Alterungs- oder Reifungsprozeß, der eine atomare Umverteilung bewirkt. Treibende Kraft für alle diese Vorgänge ist die Reduzierung der Grenzflächenenergie.

2.1 Ionenimplantation

Implantationsprofile

Der Energieverlust ist nicht bei allen Co^+ -Ionen gleich sondern erfolgt statistisch. Daher werden die Co-Atome um eine mittlere, auf die Einfallrichtung projizierte Reichweite R_p verteilt mit einer Streuung ("Straggling"), die durch eine Standardabweichung σ ausgedrückt wird. In erster Näherung sind Implantationsprofile gaußförmig

$$c_{\text{Co}}(x) = \frac{\Phi_{\text{Co}}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

mit einer Konzentration im Maximum ("Peakkonzentration"),

$$c_{\text{Peak}} = \frac{\Phi_{\text{Co}}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \quad (2.2)$$

die von der Implantationsdosis Φ_{Co} und auch von der Breite σ der Verteilung abhängt. R_p und σ steigen mit zunehmender Implantationsenergie an.

Tab. 2.1: Pearson-Parameter für Co^+ -Implantationsprofile,
berechnet mit TRIM [2.2] für jeweils 1000 Ionen:

$$^{59}\text{Co}^+ \rightarrow \text{Si} \quad (\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3):$$

Energie/keV	$R_p/\text{\AA}$	$\sigma/\text{\AA}$	γ	β	$\sigma_{\text{lat}}/\text{\AA}$
40	370.9	141.54	0.40	3.04	111.24
60	520.0	191.47	0.26	2.83	153.28
80	668.8	255.04	0.26	2.67	188.54
100	811.9	298.80	0.22	2.77	234.71
120	979.9	354.32	0.19	2.58	271.26
140	1131.0	405.90	0.11	2.56	304.48
160	1285.2	453.52	0.03	2.50	342.83
180	1449.5	489.06	0.09	2.62	379.30
200	1588.9	556.77	0.15	2.66	402.73

$$^{59}\text{Co}^+ \rightarrow \text{CoSi}_2 \quad (\rho = 4.95 \text{ g/cm}^3):$$

Energie/keV	$R_p/\text{\AA}$	$\sigma/\text{\AA}$	γ	β	$\sigma_{\text{lat}}/\text{\AA}$
40	205.8	92.04	0.42	2.98	74.71
60	283.4	126.50	0.34	2.80	101.93
80	365.5	152.50	0.52	2.69	130.82
100	448.2	185.93	0.20	2.72	157.71
120	544.8	225.34	0.11	2.56	183.25
140	628.4	253.02	0.17	2.79	208.10
160	719.3	282.55	0.12	2.75	233.80
180	807.0	307.67	0.03	2.57	252.86
200	894.9	343.67	0.09	2.73	279.29

Die Implantationstiefenprofile weichen jedoch oft von dieser Gaußform ab. Man kann sie dann gut durch eine Pearson IV-Verteilung beschreiben [2.1], die zusätzlich zu den ersten beiden Momenten R_p und σ , noch das dritte und vierte Moment, die Schiefe ("Skewness") γ und Flachheit ("Kurtosis") β berücksichtigt. Die Skewness beschreibt die Neigung des Implantationsprofils relativ zur symmetrischen Lage einer Gaußkurve: Bei $\gamma < 0$ liegt das Maximum der Pearson-Verteilung vor R_p , was eher für rückstreuende, also leichtere Ionen (z.B. B^+ in Si) gilt. Bei $\gamma > 0$ liegt das Maximum tiefer als R_p , was eher für vorwärtsstreuende, also schwerere Ionen (z.B. As^+ in Si) zutrifft. Die Kurtosis beschreibt die Flachheit der Pearson-Verteilung im Bereich des Maximums. Ein ideales Gaußprofil liegt für $\gamma = 0$ und $\beta = 3$ vor. In Tab. 2.1 sind diese vier Pearsonparameter zusammen mit der lateralen Standardabweichung σ_{lat} für Co^+ -Implantationen in Si und CoSi_2

aufgelistet, jeweils für verschiedene Energien. Diese Parameter sind das Ergebnis von Monte-Carlo-Simulationsrechnungen ("TRansport of Ions in Matter", oder kurz TRIM [2.2]), wobei jeweils 1000 $^{59}\text{Co}^+$ -Ionen betrachtet wurden. Die γ - und β -Werte zeigen an, daß die Implantationsprofile in dem für uns interessanten Energiebereich nahezu gaußförmig sein sollten.

Sputtern

Während einer Ionenimplantation werden Oberflächenatome durch Sputtern abgetragen. Die Sputterrata Y , also die Zahl der pro Ion abgetragenen Targetatome wird nach der Theorie von P. Sigmund [2.3] im wesentlichen durch den Energieübertrag des Ions auf die Oberflächenatome, d.h. durch den nuklearen Bremsquerschnitt S_n , und durch die Bindungsenergie H_s der Atome an der Oberfläche bestimmt:

$$Y_{\text{Sigmund}} = \frac{0.42 \cdot a(M_2/M_1) \cdot S_n}{H_s} \quad (2.3)$$

a ist ein Korrekturfaktor, der nur vom Massenverhältnis M_2/M_1 abhängt. Die Oberflächenbindungsenergie ist durch die Sublimationsenergie gegeben, die für Si 107.7 kcal/mol bzw. 4.67 eV/at beträgt [2.4]. Aufgrund der rein ballistischen Vorgänge während des Sputterns sollte die Sputterrata unabhängig von der Substrattemperatur sein. Schwere Ionen sputtern durch direkte Kollisionen mit den Oberflächenatomen, während das Abtragen durch leichte Ionen eher durch rückgestreute Atome verursacht wird. Außerdem erfolgt das Abbremsen leichter oder hochenergetischer Ionen zum Teil durch elektronischen Energieverlust, der nicht zum Sputtern beiträgt. Der allgemeingültige analytische Ausdruck für die Sputterrata von N. Matsunami [2.5] enthält daher noch weitere Korrekturfaktoren. Die nach diesem Modell berechnete Sputterrata für $^{59}\text{Co}^+ \rightarrow \text{Si}$ beträgt 2.55 für 100 keV und 2.07 für 200 keV. Mit der atomaren Dichte n ($5 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ für Si) läßt sich die Dicke d_{sputter} der nach einer Implantation einer Dosis Φ abgesputterten Schicht angeben:

$$d_{\text{sputter}} = Y \cdot \Phi / n \quad (2.4)$$

Das bedeutet, daß mit den $2.59 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, die für die Herstellung einer 1000 Å dicken CoSi_2 Schicht notwendig sind, bei 100 keV etwa 1300 Å und bei 200 keV etwa 1100 Å von dem Si-Substrat abgetragen werden!

Simulation von Hochdosis-Ionenimplantationen

Zur Herstellung vergrabener CoSi_2 -Schichten durch eine Co^+ -Implantation bedarf es einer Hochdosis-Implantation: z.B. für 1000 Å CoSi_2 sind $2.59 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ notwendig. Die Implantation erfolgt daher nur anfänglich in reines Silizium. Mit fortschreitender Implantationszeit bzw. -dosis werden die Co^+ -Ionen immer häufiger in bereits gebildeten CoSi_2 -Ausscheidungen abgebremst. Wie der Tab. 2.1 zu entnehmen ist, sind die Reichweiten von Co^+ in CoSi_2 gegenüber Si drastisch reduziert, so daß das Implantationsprofil mit zunehmender Dosis von der vorhergesagten Gaußform abweichen wird. Hochdosis-Ionenimplantationen können durch mehrfache Anwendung des Monte-Carlo Algorithmus TRIM simuliert werden (HDTRIM): Dazu wird das Si-Substrat in etwa 20 Schichten aufgeteilt, in die dann sukzessive ein Bruchteil (etwa 1/10) der Gesamtdosis "implantiert" werden. Nach jeder TRIM-Rechnung werden für den nachfolgenden Simulationslauf für jede Teilschicht die Dichte, die stöchiometrischen Koeffizienten und die Bremsquerschnitte neu berechnet.

Um dem Sputtereffekt Rechnung zu tragen, wird als Ausgangsprofil für den nächsten Simulationslauf das entsprechend der Sputterraten zur Oberfläche hin verschobene Profil aus dem vorhergehenden Lauf genommen.

Das Programm HDTRIM berücksichtigt weiterhin, daß die Co-Atome nur in Form von CoSi_2 -Ausscheidungen vorkommen können, die Dichte also nirgends größer als $n_{\text{CoSi}_2} = 2.59 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ werden kann. Wenn während der Implantation lokal diese Dichte erreicht ist, werden weitere implantierte Co-Atome in die benachbarten, noch unterstöchiometrischen Bereiche umgelagert.

Dabei beschreibt ein Umverteilungsfaktor $0 \leq \beta \leq 1$, ob diese Umverteilung mehr zur Oberfläche hin ($\beta > 0.5$), mehr in Richtung Substrat ($\beta < 0.5$) oder gleichmäßig zu beiden Seiten ($\beta = 0.5$) hin erfolgt.

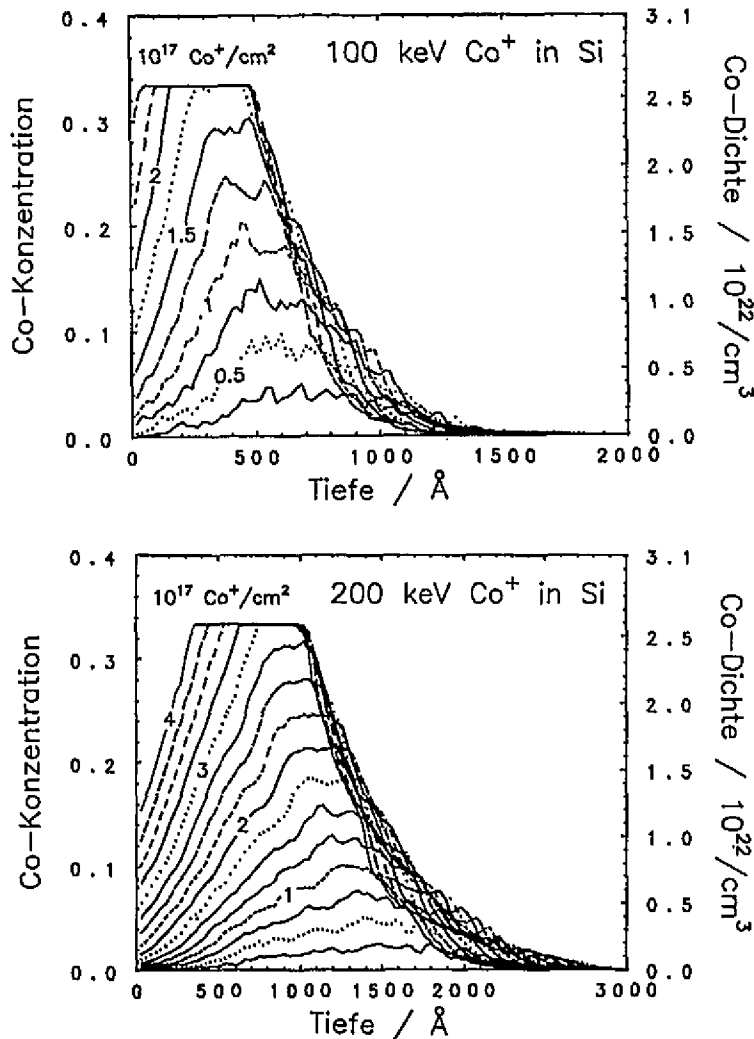


Abb. 2.1: Simulation von Hochdosis Co^+ -Implantationen in Si bei einer Dosis-Schrittweite von $2.5 \cdot 10^{16} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$

In Abb. 2.1 sind simulierte Implantationsprofile für 100 und 200 keV Co^+ -Ionen in Si dargestellt. Die Implantationsdosis wurde dabei in Schritten von $2.5 \cdot 10^{16} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ bis zu einer Gesamtdosis von 2.5 bzw. $4 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ gesteigert. Als Sputterrate wurde 1.5 gewählt und die Umverteilung bei Erreichen der CoSi_2 -Dichte symmetrisch angenommen ($\beta = 0.5$). Es ist offensichtlich, daß mit zunehmender Dosis nicht nur die Profilhöhe anwächst, sondern daß sich das Profil gleichzeitig zur Oberfläche hin verschiebt und dabei auch steiler wird. Oberhalb

von 1.75 bzw. $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ bei 100 bzw. 200 keV -Implantationen beträgt die Co-Peakkonzentration $33 \text{ at.}\%$ entsprechend der Stöchiometrie von CoSi_2 , so daß bei höheren Implantationsdosen eine zunehmend breitere Silizid-Schicht gebildet wird. In Abb. 2.2 sind für 100 und 200 keV -Implantationen die simulierten vier Pearson-Parameter R_p , σ , γ und β in Abhängigkeit der Implantationsdosis aufgetragen. Diese Berechnungen wurden für verschiedene Sputterraten $0 \leq Y \leq 2$, aber bei fest gehaltenem $\beta = 0.5$ durchgeführt.

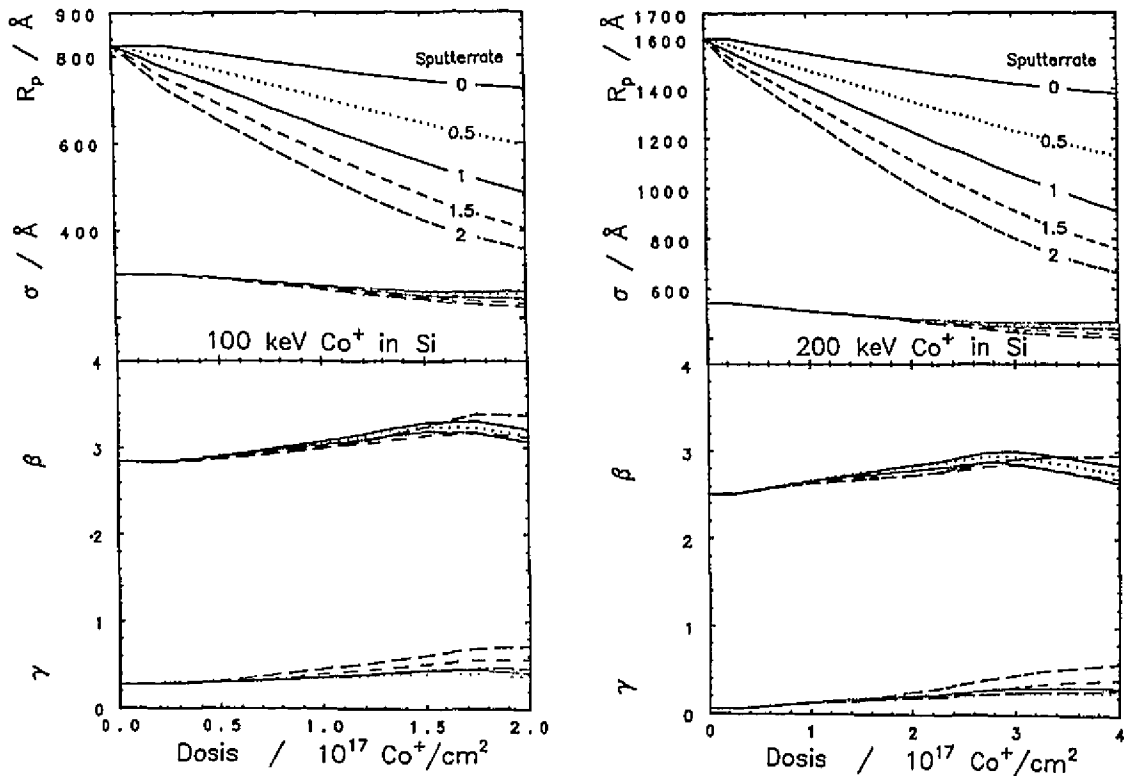


Abb. 2.2: Pearson-Parameter für die Co-Verteilung nach Hochdosis- Co^+ -Implantationen in Si bei unterschiedlichen Sputterraten

2.2 Keimbildung, Keimwachstum

Die Gleichgewichtslöslichkeit von Co in Si ist temperaturabhängig und lautet [2.6]:

$$c_{\text{Co in Si}} = 1 \cdot 10^{26} \text{ cm}^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-2.83 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Beispielsweise können bei 1000°C nur $6.2 \cdot 10^{14}$, bei 600°C nur $4.6 \cdot 10^9$ und bei 350°C sogar nur $1.3 \cdot 10^3$ Co/cm³ in Si gelöst werden. Aber schon mit einer 200 keV-Implantation von nur $3 \cdot 10^{16}$ Co⁺/cm² wird nach (2.2) eine Co-Peakkonzentration von $2 \cdot 10^{21}$ Co/cm³ erreicht. Diese Konzentration entspräche nach (2.5) einer Gleichgewichtstemperatur T_{G1} von 2700°C und ist damit nicht stabil. In Abb. 2.3 ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen freien Enthalpie G_V für eine feste Lösung von Co in Si und für CoSi₂-Ausscheidungen in einer Si-Matrix skizziert. Für Substrattemperaturen $T < T_{G1}$ wird es energetisch günstiger sein, wenn sich durch statistische Fluktuationen benachbarte Co- und Si-Atome zu einem CoSi₂-Embryo vereinigen. Der Gewinn an spezifischer freier Enthalpie $\Delta G_V = G_{\text{CoSi}_2/\text{Si}} - G_{\text{Co/Si}} < 0$ kann durch die spezifische Bildungsenthalpie ΔH_V und die begleitende Entropieänderung ΔS_V ausgedrückt werden [2.7,2.8]:

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T \cdot \Delta S_V \quad (2.6)$$

Bei der Gleichgewichtstemperatur ist $\Delta G_V = 0$ und demzufolge $\Delta S_V = \Delta H_V / T_{G1}$, so daß ΔG_V außer von ΔH_V und der Gleichgewichtstemperatur T_{G1} auch noch von der Unterkühlung $T_{G1} - T$ abhängt, die ein Maß für die Übersättigung darstellt:

$$\Delta G_V = \Delta H_V \cdot \frac{T_{G1} - T}{T_{G1}} \quad (2.7)$$

Bei der Bildung von CoSi₂-Ausscheidungen in Silizium muß noch zusätzlich die Grenzflächenenergie σ aufgebracht werden. Für kugelsymmetrische Keime beträgt die gesamte Enthalpieänderung:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sigma \cdot O + \Delta G_V \cdot V \\ &= \sigma \cdot 4\pi r^2 + \Delta G_V \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Für nicht kugelsymmetrische Keime kann man sich r durch einen effektiven Radius r_{eff} ersetzt denken, so daß $V \sim r_{\text{eff}}^3$ und $O \sim r_{\text{eff}}^2$. Durch weitere Fluktuationen können die Embryonen entweder wieder zerfallen oder aber weiter anwachsen. Mit

zunehmender Größe gewinnt der Volumenbeitrag immer mehr an Bedeutung. Da ΔG_V negativ ist, nimmt ΔG oberhalb einer kritischen Keimgröße r_{krit} bzw. nach Überwindung einer Nukleationsbarriere G^* mit wachsender Keimgröße ab, die Keime werden also stabil (Abb. 2.4). Stabilitätskriterium ist

$$\frac{d\Delta G}{dr}(r_{\text{krit}}) = 0 \quad (2.9)$$

und daraus ergeben sich mit (2.7):

$$r_{\text{krit}} = - \frac{2 \cdot \sigma}{\Delta G_V} = - \frac{2 \cdot \sigma}{\Delta H_V} \cdot \frac{T_{\text{Gl}}}{(T_{\text{Gl}} - T)} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} G^* = \Delta G(r_{\text{krit}}) &= \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2} \\ &= \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta H_V^2} \cdot \frac{T_{\text{Gl}}^2}{(T_{\text{Gl}} - T)^2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Diese Nukleationsenergie ist bei der heterogenen Keimbildung an Fremdphasen, Stufen, Punktdefekten, Versetzungen o.ä. um einen Faktor herabgesetzt, der vom Benetzungswinkel abhängt.

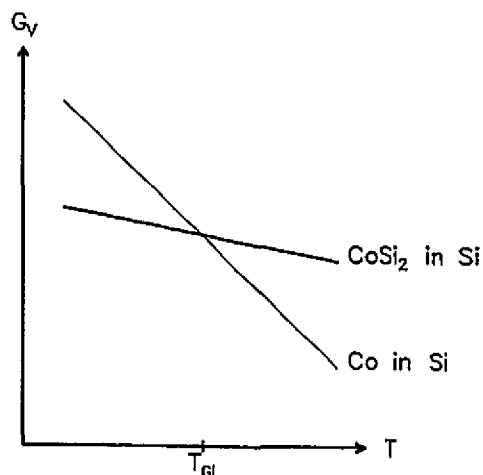


Abb. 2.3: Spezifische freie Enthalpie für CoSi_2 -Ausscheidungen und für gelöstes Co in Si

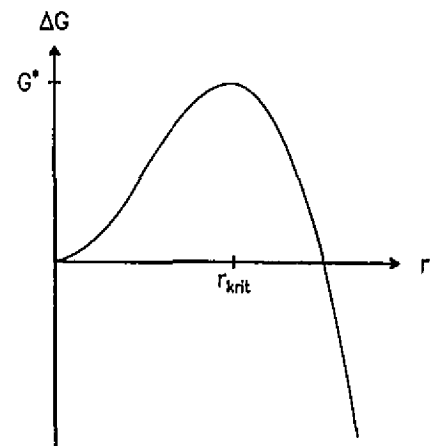


Abb 2.4: Änderung der freien Enthalpie während der Keimbildung

Schon während der Bildungsphase beginnen die Keime weiter zu wachsen. Dabei wird die Keimgröße von der Grenzflächenenergie σ und der Übersättigung bestimmt: Im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Phasen α (gelöster Stoff) und β (Lösung) besitzen bei gleichen Temperaturen $T^\alpha = T^\beta$ gleiche chemische Potentiale $\mu^\alpha = \mu^\beta$ und gleiche Dampfdrücke $p^\alpha = p^\beta$, wenn die Grenzflächen eben sind. Bei gekrümmten Grenzflächen ist der Dampfdruck gemäß der Laplace-Gleichung in der Phase erhöht, in der der Krümmungsmittelpunkt liegt [2.9]:

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (2.12)$$

Durch geeignete Substitutionen ($d\mu^\alpha = v^\alpha \cdot dp^\alpha = v^\beta \cdot dp^\beta = d\mu^\beta$ und $v^\beta \cdot p^\beta = R \cdot T$) und Vereinfachungen ($v^\alpha \ll v^\beta$) läßt sich der Dampfdruck über einer gekrümmten Fläche $p^\beta(r)$ relativ zur ebenen Fläche $p^\beta(r \rightarrow \infty)$ in Form der Gibbs-Thomson-Gleichung angeben:

$$\ln \frac{p^\beta(r)}{p^\beta(r \rightarrow \infty)} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot v^\alpha}{r \cdot R \cdot T} \quad (2.13)$$

Für gelöste Feststoffe α in einer Matrix β erhält man analog das Verhältnis der Löslichkeiten von gekrümmten und ebenen Ausscheidungen:

$$\ln \frac{c^\beta(r)}{c^\beta(r \rightarrow \infty)} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot v^\alpha}{r \cdot R \cdot T} \quad (2.14)$$

Gleichung (2.14) besagt, daß sich kleinere Ausscheidungen eher auflösen als große, oder anders ausgedrückt, daß mit zunehmender Clustergröße die Konzentration in der Matrix in direkter Nachbarschaft der Cluster sinkt. Ersetzt man $c^\beta(r \rightarrow \infty)$ durch die Gleichgewichtslöslichkeit c^* und v^α durch das molare Volumen V_m der Ausscheidungen, so läßt sich die mittlere Keimgröße in Abhängigkeit der Konzentration der übersättigten Lösung c angeben:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln(c/c^*)} \quad (2.15)$$

Während des Keimwachstums erfolgt eine Abnahme der Übersättigung der Lösung und damit eine drastische Reduktion der Keimbildungsrate. Die Konzentrationsabnahme in der Lösung bewirkt nach (2.15) ein Anwachsen des mittleren Keimradius. Es werden also immer weniger, aber immer größere Keime gebildet. Wenn die Keimbildung mangels Übersättigung gestoppt wird, gibt es neben den stabilen Keimen auch noch instabile Embryone, die kleiner als r_{krit} sind. Das ist der Zeitpunkt, wo die Alterung bzw. Reifung der primär erzeugten Ausscheidungen einsetzt.

2.3 Ostwald-Reifung, Koagulation

Liegen in einer Lösung unterschiedlich große Ausscheidungen vor, so werden sich gemäß (2.14) die kleineren zugunsten weniger, großer Ausscheidungen auflösen. Aufgrund des Konzentrationsunterschiedes in der Lösung zwischen den kleinen und großen Ausscheidungen wird ein Konzentrationsgradient aufgebaut, der eine treibende Kraft für die Diffusion der gelösten Atome darstellt. Der Alterungsprozeß besteht also in der Auflösung der kleinen Ausscheidungen, der Diffusion der so gelösten einzelnen Atome zu den großen und deren Wachstum. Dieser Vergrößerungseffekt macht sich bei Ausscheidungen von etwa 1 nm Größe bemerkbar und wird nach seinem Entdecker "Ostwald-Reifung" genannt [2.9-2.12]. Die mittlere Größe der alternden Ausscheidungen nimmt im Laufe der Zeit zu und hängt von der Grenzflächenenergie, der Gleichgewichtslöslichkeit und von den Diffusionskoeffizienten ab. Für die Reifung von CoSi_2 -Cluster in Si müssen also Co-Atome von kleinen CoSi_2 -Ausscheidungen gelöst werden und durch die Si-Matrix zu den größeren wandern. Die Co-Diffusion in Si verläuft interstitiell und ist eine der schnellsten in Si überhaupt [2.13]:

$$D_{\text{Co in Si}} = 2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \cdot \exp\left(\frac{-0.69 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

Die Diffusionslänge $2\sqrt{Dt}$ beträgt z.B. bei 1000°C und 10 sec 381 μm . Während einer solchen Wärmebehandlung können einzelne Co-Atome durch einen ganzen Si-Wafer wandern! Die zeitliche Änderung der Zahl der Atome pro Ausscheidung ist durch den Massenfluß J gegeben:

$$dN/dt = 4\pi r^2 \cdot J \quad (2.17)$$

Wird der Konzentrationsgradient, der den Fluß der gelösten Atome verursacht, der Einfachheit halber durch $(c-c^*)/r$ abgeschätzt,

$$J_{\text{diff}} = D \cdot (c-c^*)/r \quad (2.18)$$

und nähert man den Konzentrationsunterschied $c-c^*$ aus der Gibbs-Thomson-Gleichung (2.15) linear an,

$$c-c^* \sim \frac{2 \cdot \sigma \cdot c^* \cdot V_m}{r \cdot R \cdot T} \quad (2.19)$$

so läßt sich aus dN/dt die zeitliche Entwicklung der mittleren Clustergröße angeben [2.14,2.15]:

$$r^n = \frac{\alpha \cdot \sigma \cdot V_m^2 \cdot D \cdot c^*}{R \cdot T} \cdot t \quad (2.20)$$

α ist ein Geometriefaktor der Größenordnung 1. Der Exponent n hängt von den Transport- und Wachstumsdimensionen ab und ist bei diffusionskontrollierter Reifung z.B. $n=3$ bei gleichen Wachstums- und Transportdimensionen und $n=4$ bei dreidimensionalem Wachstum nach zweidimensionalem Transport. Die Temperaturabhängigkeit ist im Produkt des Diffusionskoeffizienten D und der Gleichgewichtslöslichkeit c^* enthalten. Als Aktivierungsenergie erwartet man daher die Summe der Einzelaktivierungsenergien; nach (2.5) und (2.16) folgt für die Reifung von CoSi_2 -Ausscheidungen:

$$Q_{\text{Reifung}} = 0.69 + 2.83 = 3.52 \text{ eV} \quad (2.21)$$

Ein alternativer Vergrößerungsprozeß, der nicht über die Auflösung von Ausscheidungen abläuft, ist die Koagulation [2.16-2.18]. Dabei werden nicht einzelne Atome sondern ganze Cluster durch statistisch ablaufende Bewegungen verlagert bis sie sich zufällig berühren und dadurch anwachsen. Treibende Kraft für diese Vergrößerung ist wiederum die Minimierung des chemischen Potentials, bzw. der Gesamtgrenzflächenenergie, durch den Abbau kleiner, stark gekrümmter Ausscheidungen zugunster der Bildung großer Ausscheidungen mit weniger gekrümmten Grenzflächen. Die Brown'sche Bewegung von Flüssigkeitströpfchen in Lösungen ist leicht vorstellbar. Feste Ausscheidungen in einer Matrix können jedoch nicht als Ganzes unter Beibehaltung ihrer Form bewegt werden, sondern durch Änderung der Schwerpunktsposition aufgrund statistischer Fluktuationen in der Ausscheidungsform. Die mittlere Verlagerung d des Schwerpunktes eines Clusters aus N Atomen ist auf Verschiebungen einzelner Oberflächen-Atome auf Nachbarplätze zurückzuführen, die in der Größenordnung des Gitterparameters a entfernt liegen [2.19]:

$$d = a/N \quad (2.22)$$

Die Sprungrate ν ergibt sich dabei aus der Zahl N an Atomen in der Ausscheidung, aus der Häufigkeit ν_0 eines Platzwechsels eines einzelnen Atoms und aus der Wahrscheinlichkeit $O/V = N^{-1/3}$, daß der Platzwechsel nur auf der Oberfläche statt im gesamten Ausscheidungsvolumen erfolgen kann:

$$\nu = \nu_0 \cdot N \cdot N^{-1/3} = \nu_0 \cdot N^{2/3} \quad (2.23)$$

Die Diffusionskonstante $D_{\text{Koag}} = \nu \cdot d^2 \sim \nu_0 \cdot a^2 / N^{4/3} \sim D_0 / R^4$ ist also durch die Konstante $D_0 = \nu_0 \cdot a^2$ für atomare Diffusion gegeben, gewichtet mit einem Faktor, der von dem Cluster-radius R abhängt. Das bedeutet, daß kleine Ausscheidungen erheblich leichter verlagert werden können als größere, so daß sich der Vergrößerungsprozeß verlangsamt. Die Koagulationstheorie ergibt für die Zeitabhängigkeit des Clusterwachstums ein ähnliches Potenzgesetz wie in (2.20) für die Ostwald-Reifung, nur hängt die Koagulationswahrscheinlichkeit im Gegensatz zur Reifungswahrscheinlichkeit von der Startkonzen-

tration ab. Dies ist das einzige zuverlässige Unterscheidungskriterium zwischen der Ostwald-Reifung und der Koagulation. Die Reifung läuft nur dann über einen Auflösungsprozess plus atomare Diffusion ab, wenn die Ausscheidungen isoliert sind, also nur in verdünnten Systemen. Dagegen ist die Koagulation nach statistischen Verlagerungen ganzer Cluster bei stärker konzentrierten Systemen zu erwarten.

2.4 Ausscheidungsform

Während der Keimbildungs-, Keimwachstums- und Alterungsphasen nehmen die Ausscheidungen jeweils diejenige Gestalt an, die der minimalen Gesamtgrenzflächenenergie σ entspricht. Bei flüssigen oder amorphen Ausscheidungen ist σ isotrop. Die Keimform wird also kugelsymmetrisch sein. Einkristalle besitzen unterschiedlich dicht besetzte Ober- bzw. Grenzflächen, in denen die Atome unterschiedlich fest gebunden sind. Das führt zu einer anisotropen Grenzflächenenergie $\sigma(hkl)$ und damit zu einer facettierten Keimform. Außerdem besitzen kristalline Ausscheidungen häufig eine andere Kristallstruktur und einen anderen Gitterparameter als die umgebende Matrix, wodurch es zu Verspannungen und zur Versetzungsbildung kommt. Dies ergibt einen zusätzlichen Grenzflächenenergiebeitrag, der ebenfalls auf die Ausscheidungsform Einfluß hat.

Um die Gleichgewichtsform der Ausscheidungen zu ermitteln trägt man in einem "Wulff'schen Plot" [2.20] von einem Mittelpunkt O die Strecken OP in die entsprechende Kristallrichtungen $\theta(hkl)$ mit Längen $r(hkl)$ proportional zur Grenzflächenenergie $\sigma(hkl)$ ab (Abb. 2.5). Damit ist die Gleichgewichtsbedingung $\sigma(hkl)/r(hkl) = \text{const}$ erfüllt, wobei die Konstante durch die Gibbs-Thomson-Gleichung (2.14) gegeben ist. Die stabilste Keimform erhält man, indem man in jedem Punkt P die Ebene normal zu OP zeichnet. Die innerste Einhüllende aller auf diese Weise konstruierten Ebenen stellt die Gleichgewichtsform der Ausscheidungen dar.

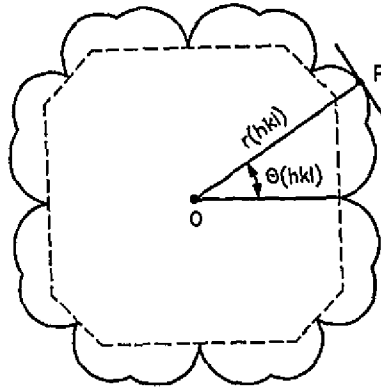


Abb. 2.5: "Wulff'scher Plot" zur Bestimmung der Gleichgewichtsform von Ausscheidungen

In der zweidimensionalen Skizze in Abb. 2.5 wird aus der energetisch möglichen "Himbeer"-Form die stabile achteckige Form. Dabei spiegelt die Gestalt der Ausscheidungen oftmals die Symmetrie des Kristalls wieder: z.B. die Dreizähligkeit in (111)- oder Vierzähligkeit in (100)-Ebenen bei kubischen Kristallen.

Abschätzung der Grenzflächenenergie

Die Oberfläche eines Kristalls, die sich im Vakuum befindet, stellt ebenfalls eine Grenzfläche dar. Die Oberflächenenergie von CoSi_2 - und Si-Kristallen kann mit Hilfe der Sublimationsenergie H_S abgeschätzt werden, der Energie, die zur Entfernung eines Atoms von der Oberfläche aufgebracht werden muß [2.4]. Betrachtet man in erster Näherung nur nächste Nachbar-Bindungen, so wird die Oberflächenenergie durch deren Anzahl Z , der Zahl $N(hkl)$ der Bindungen, die beim Spalten des Kristalls in der (hkl) -Ebene getrennt werden, von der atomaren Flächendichte $n(hkl)$ in der (hkl) -Ebene und von der Loschmidtzahl A_L bestimmt:

$$\sigma(hkl) = \frac{n(hkl) \cdot N(hkl)}{Z \cdot A_L} \cdot H_S \quad (2.24)$$

Um eine CoSi_2/Si -Grenzfläche zu vergrößern müssen Si-Si-Bindungen ($78 \text{ kcal/mol} = 3.38 \text{ eV}$) in der Si-Matrix gelöst

werden und durch Co-Si-Bindungen ($66 \text{ kcal/mol} = 2.86 \text{ eV}$) ersetzt werden [2.21]. Die Differenz dieser Bindungsenergien ($12 \text{ kcal/mol} = 0.52 \text{ eV} = 50.2 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$) ersetzt in Gleichung (2.24) die Sublimationsenergie H_S . In Tab. 2.2 sind die Werte für z , $N(hkl)$, $n(hkl)$ und $\sigma(hkl)$ für die (100)-, (110)- und (111)-Ebenen zusammengestellt. Die Grenzflächenenergien liegen in der Größenordnung 0.1 J/m^2 und sind für (111)-Ebenen um den Faktor $\sqrt{3}$ und für (110)-Ebenen um $\sqrt{2}$ kleiner als für (100)-Ebenen. Somit ist zu erwarten, daß CoSi_2 -Ausscheidungen am ehesten durch (111)-Ebenen begrenzt werden.

Tab. 2.2: Zusammengestellte Größen zur Berechnung der Grenzflächenenergie an CoSi_2/Si -Grenzflächen nach (2.24):

(hkl)	z	$N(hkl)$	$n(hkl)/\text{cm}^{-2}$	$\sigma(hkl)/\text{J/m}^2$
(100)	16	4	$6.94 \cdot 10^{14}$	0.145
(110)	16	4	$4.90 \cdot 10^{14}$	0.102
(111)	16	2	$8.01 \cdot 10^{14}$	0.083

2.5 Verspannungen, Fehlanpassungsversetzungen

Die CaF_2 -Struktur des CoSi_2 -Gitters ist der Diamantstruktur von Silizium sehr ähnlich:

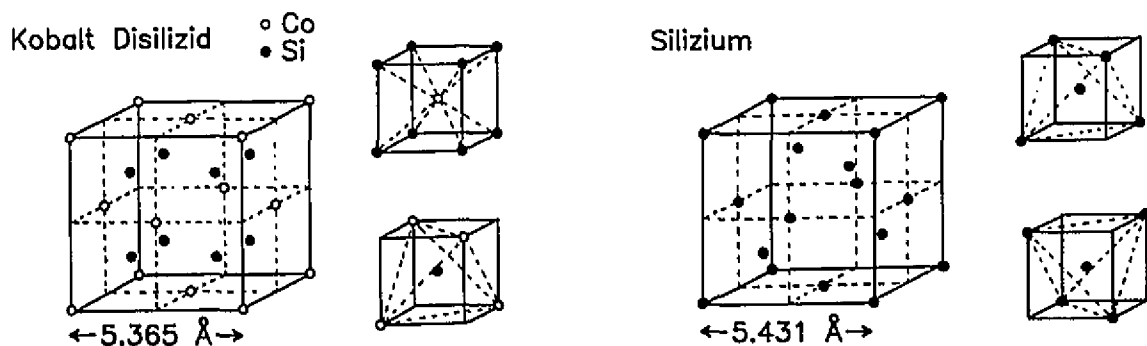


Abb. 2.6: CaF_2 -Struktur von CoSi_2 und Diamantstruktur von Si

Beide Strukturen sind kubisch und enthalten 8 Si-Atome in einer Einheitszelle. In der CoSi_2 -Einheitszelle sind zusätzlich 4 Co-Atome eingebaut, die jeweils von 8 äquidistanten Si-Atomen auf Würfecken umgeben, also achtfach koordiniert sind. Die Si-Atome ihrerseits sind innerhalb eines

Tetraeders aus Co-Atomen vierfach koordiniert. Bei Raumtemperatur ist der Gitterparameter von CoSi_2 (5.365 Å) um 1.21% kleiner als der von Si (5.431 Å). Epitaktisches Wachstum zweier ähnlicher Gitterstrukturen erfolgt bei geringen Filmdicken zunächst pseudomorph: Das CoSi_2 -Gitter versucht durch Dilatation parallel zur Grenzfläche den Gitterparameter des Si-Gitters anzunehmen (Abb. 2.7).

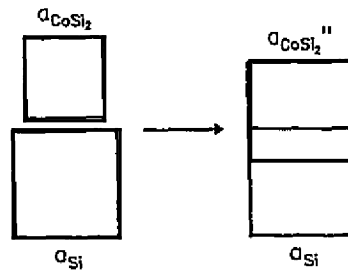


Abb. 2.7: Tetragonale Verzerrung des CoSi_2 -Gitters bei kohärentem Wachstum auf Si

Die dabei parallel zur Grenzfläche auftretende Zugspannung ist gemäß dem biaxialen Spannungsmodell über den Poisson-Effekt mit einer Druckspannung in der Vertikalen verknüpft [2.22]. Das bewirkt eine Kompression des CoSi_2 -Gitters senkrecht zur Grenzfläche. Bei idealem kohärentem Wachstum ist die Verzerrung parallel zur Grenzfläche durch die Fehlanpassung f gegeben:

$$\epsilon'' = -f = \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{CoSi}_2}}{a_{\text{Si}}} = 1.21 \% \quad (2.25)$$

Mit der Poissonzahl $\nu_{\text{CoSi}_2} = 0.285$ [2.23] kann daraus die vertikale Verzerrung berechnet werden:

$$\epsilon_{\perp} = - \frac{2 \cdot \nu_{\text{CoSi}_2}}{1 - \nu_{\text{CoSi}_2}} \cdot \epsilon'' = -0.98 \% \quad (2.26)$$

Alternativ kann die Fehlanpassung durch Einbau von Versetzungen nach jeweils n Einheitszellen ausgeglichen werden. Der Abstand dieser Fehlanpassungsversetzungen $p = n \cdot a_{\text{Si}}$ ergibt sich bei verzerrungsfreiem Gitter aus der Komponente des Burgers-Vektors in der Grenzfläche $b' = n \cdot a_{\text{Si}} - n \cdot a_{\text{CoSi}_2}$ und der Fehlanpassung f :

$$\frac{b'}{p} = f \quad (2.27)$$

Bei teilweise verzerrtem Gitter ist der Gitterparameter von CoSi_2 in der Filmebene größer als der Volumen-(Bulk-)Wert ($a_{\text{CoSi}_2}'' > a_{\text{CoSi}_2}$) und der Burgers-Vektor lautet entsprechend $b' = n \cdot a_{\text{Si}} - n \cdot a_{\text{CoSi}_2}''$ und somit:

$$\begin{aligned} \frac{b'}{p} &= \frac{n \cdot a_{\text{Si}} - n \cdot a_{\text{CoSi}_2}}{n \cdot a_{\text{Si}}} + \frac{n \cdot a_{\text{CoSi}_2} - n \cdot a_{\text{CoSi}_2}''}{n \cdot a_{\text{Si}}} \\ &\approx \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{CoSi}_2}}{a_{\text{Si}}} + \frac{a_{\text{CoSi}_2} - a_{\text{CoSi}_2}''}{a_{\text{CoSi}_2}} \\ &= -f - \epsilon'' \end{aligned} \quad (2.28)$$

Diese Gleichung besagt, daß ein Teil der Verspannung durch Bildung eines Versetzungsnetzwerkes, der andere durch elastische Verzerrungen ausgeglichen wird. Die Verzerrungsenergie pro Flächeneinheit wächst linear mit der Filmdicke und quadratisch mit der Verzerrung [2.22]. Dagegen nimmt die Energie von Versetzungen proportional zu deren Anzahl mit zunehmender Verzerrung ab und ist unabhängig von der Filmdicke [2.22]. Die Summe beider Energien $E = E_{\text{Verzerrung}} + E_{\text{Versetzung}}$ ergibt den zusätzlichen Beitrag zur Grenzflächenenergie. Die Gleichgewichtsverzerrung erhält man nach der v.d.Merwe-Theorie [2.24,2.25] durch Minimierung dieser zusätzlichen Energie ($dE/d\epsilon=0$). Sie nimmt mit zunehmender Filmdicke vom Wert bei idealem pseudomorphen Wachstum ab. Oberhalb einer kritischen Filmdicke, die für CoSi_2 -Schichten 150 Å [2.26] bis 300 Å [2.23,2.27] beträgt, sind die Schichten teilweise versetzungsangepaßt. Die Versetzungsdichte in einem planaren Netzwerk kann aus der Länge L der Versetzungslinien berechnet werden, die eine Maschenfläche F umschließen (Abb. 2.8):

$$n_{\text{Versetzung}} = \frac{L}{2 \cdot F} \quad (2.29)$$

Dabei berücksichtigt der Faktor $1/2$, daß eine Versetzungslinie jeweils zu zwei benachbarten Maschen zählt. Für ein hexagonales Versetzungsnetzwerk an (111) -Grenzflächen ist $p=d\cdot\sqrt{3}$, $F=d^2\cdot 3\cdot\sqrt{3}/2$ und $L=d\cdot 6$, während für ein quadratisches Versetzungsnetzwerk an (100) -Grenzflächen $p=d$, $F=d^2$ und $L=d\cdot 4$. Damit ergibt sich aus der Maschenweite p die Versetzungsdichte unabhängig von der Orientierung:

$$n_{\text{Versetzung}} = 2/p \quad (2.30)$$

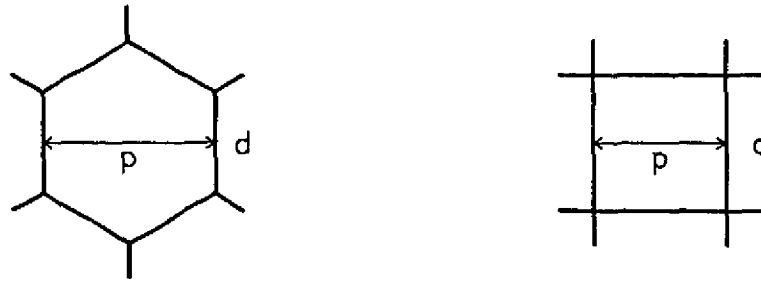


Abb. 2.8: Masche in einem hexagonalen bzw. quadratischen Versetzungsnetzwerk

3 HERSTELLUNG VERGRABENER CoSi_2 -SCHICHTEN

3.1 Kobalt-Aufdampfen

Zur Herstellung epitaktischer CoSi_2 -Schichten auf Silizium wird zunächst elementares Co mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone oder durch Sputtern auf ein Si-Substrat abgeschieden. Alternativ kann Co und Si simultan oder als Vielschichtpaket mit Aufdampfraten bzw. Schichtdicken im Verhältnis von 1:2 aufgedampft werden. Anschließend erfolgt die Silizidbildung durch Festkörperepitaxie während einer Wärmebehandlung bei 600 bis 800 °C. Dabei entsteht nicht direkt das siliziumreichste CoSi_2 , sondern anhand Röntgen-, Mößbauer-, Auger- und Widerstandsmessungen wurde folgende Reaktionsfolge identifiziert [3.1-3.6]: An der Co/Si-Grenzfläche wachsen zunächst gleichzeitig das kobaltreichste Silizid Co_2Si durch Co-Diffusion in das Si-Substrat und auch das energetisch günstigere, hochohmige CoSi . Wenn das Kobalt verbraucht ist, wird Co_2Si zugunsten von CoSi durch Si-Diffusion abgebaut. Als Aktivierungsenergien für die diffusionskontrollierte Bildung dieser beiden kobaltreichen Silizide wurden Werte zwischen 1.5 eV und 2.1 eV gefunden [3.1,3.7-3.9]. Nach Abschluß der Monosilizidbildung entsteht bei Temperaturen oberhalb 500°C das energetisch günstigste, niederohmige CoSi_2 . Bei Verwendung polykristalliner oder amorpher Si-Schichten erfolgt diese Umwandlung durch Co-Diffusion entlang Korngrenzen in der bereits gebildeten CoSi_2 -Schicht, die mit einer Aktivierungsenergie von 2.3 eV thermisch aktiviert ist [3.10]. In einkristallinen Si-Substraten ist diese Reaktion sowohl nukleations- wie auch diffusionskontrolliert und mit 2.6 eV aktiviert [3.2,3.5]. Die begünstigte Silizidbildung in ungeordnetem Silizium wird durch eine verringerte Keimbildungsenergie G^* erklärt [3.5]: die bei der Kristallisation des Si freiwerdende Energie vergrößert den Volumenbeitrag ΔG_V , der in G^* (2.11) quadratisch im Nenner eingeht. Erschwert oder sogar ganz unterdrückt wird die CoSi_2 -Bildung durch SiO_2 auf der Si-Waferoberfläche, das eine Barriere für die Co-Diffusion darstellt. Solche Diffusionsbarrieren können zwar im nachhinein durch Ionenstrahlmischen abgebaut werden, aber es ist zweckmäßiger vor dem Aufdampfen

das natürlich vorhandene Oxid auf den Si-Wafern in gepufferter Flußsäure zu entfernen.

CoSi₂/(111)-Si-Strukturen

Auf (111)-Si wächst epitaktisches CoSi₂ üblicherweise in der verzwillingten A/B-Struktur auf [3.11-3.13]: Die [111]-Normalen beider Schichten sind parallel während die verkippten $\langle 110 \rangle_{\text{Si}}$ -Richtungen parallel zu $\langle 114 \rangle_{\text{CoSi}_2}$ -Richtungen verlaufen und umgekehrt. Das entspricht einer Rotation des CoSi₂-Gitters um die [111]-Normale um 180°. Die unrotierte A/A-Struktur wird bei CoSi₂ nur selten gefunden. Je nach Aufdampf- und Temperaturbedingungen werden allenfalls A-Typ Körner in der ansonsten verzwillingten B-Typ CoSi₂-Schicht beobachtet. Jedoch NiSi₂, das ebenfalls die CaF₂-Struktur besitzt, wächst üblicherweise in der A/A-Struktur auf (111)-Si. Der wesentliche Unterschied zwischen der A- und B-Struktur ist die Atomsorte im Silizid-Gitter, die kovalent an das Si-Gitter gebunden ist, bzw. die Koordinationszahl der Metall-Atome in der letzten Ebene vor der Grenzfläche. Bei der A-Struktur sind dies Si-Si Bindungen, bei der B-Struktur dagegen Metall-Si Bindungen. Die Koordinationszahlen in der letzten Metall-Ebene lauten entsprechend 7 bzw. 5 [3.14]. Theoretische Berechnungen der Bindungsenergien bestätigen [3.15], daß das eine überzählige Elektron im Ni gegenüber Co die Besetzungsverhältnisse von bindenden und nicht bindenden Zuständen derart ändert, daß das (111)-Si-Substrat an NiSi₂ durch Si-Si, an CoSi₂ jedoch durch Co-Si Bindungen gebunden ist. Energetisch am stabilsten ist demnach für NiSi₂/Si die A/A-Struktur mit der siebenfachen Koordination des Ni, dagegen für CoSi₂/Si die A/B-Struktur mit der fünffachen Koordination des Co. Anstelle dieser fünffachen Koordination an der A/B-Grenzfläche wurde kürzlich experimentell eine achtfache wie im Volumen-CoSi₂ gefunden, wo die drei sonst offenen Bindungen zum Co durch eine zusätzliche Ebene aus nur dreifach koordinierten Si Atomen abgesättigt sind [3.15-3.17]. Charakteristisch für die A/A- bzw. A/B-Strukturen sind auch die Fehlanpassungsversetzungen. In den Silizid/Si-Grenzflächen beider Strukturen wird jeweils ein hexagonales Netzwerk aus Stufenversetzungen gebildet [3.18,3.19]. In A/A-

Grenzflächen zeigen sie in $\langle 112 \rangle$ -Richtungen mit Burgers-Vektoren $b_{(111)-A} = \langle 110 \rangle / 2$. Dagegen verlaufen sie in A/B-Grenzflächen parallel zu $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit Burgers-Vektoren $b_{(111)-B} = \langle 112 \rangle / 6$. Die Grenzflächen in gleichorientierten A/A-Strukturen sind eben, während die in A/B-Strukturen abgestuft sein müssen, um Stapelfehler zu verhindern.

CoSi₂/(100)-Si-Strukturen

Auf (100)-Si läßt sich CoSi₂ nur sehr schwer einkristallin abscheiden, da es mehrere gleichberechtigte Orientierungsmöglichkeiten für epitaktisches Wachstum von CoSi₂ auf (100)-Si-Ebenen gibt. Computer-Berechnungen [3.20-3.22] der möglichen CoSi₂-Orientierungen mit minimaler Fehlanpassung zu Si ergaben, daß neben dem gleichorientierten (100)-CoSi₂ auch (011)-CoSi₂ auf (100)-Si paßt. Die Zahl der Epitaxiemöglichkeiten wird noch durch ein- oder mehrfache Zwillingsbildung auf (111)-Si-Ebenen erhöht und zusätzlich durch höher indizierte Orientierungen, die einer leichten Drehung von (100)- oder (011)-CoSi₂ um die [110]-Richtung des Si entsprechen. Eine solche Vielzahl an verschieden orientierten, aber einkristallinen CoSi₂-Körnern auf (100)-Si konnten elektronenmikroskopisch identifiziert werden [3.21-3.23]. Zumindest teilkristalline Disilizid-Schichten können auch auf (100)-Si entstehen, wenn die Körner vorzugsweise an (111)-Ebenen, entlang $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zusammenstoßen. Dadurch wird ein Netzwerk aus Stufenversetzungen mit Burgers-Vektoren $b_{(100)} = \langle 111 \rangle / 4$ aufgebaut, die unter einem Winkel von 35.26° zur (100)-Grenzfläche geneigt sind [3.19, 3.24-3.26].

Si/CoSi₂/Si-Heterostrukturen

Das im vorigen Abschnitt erwähnte Computer-Programm angewendet auf (111)-Si sagt nur die beiden äquivalenten A/A- oder A/B-Strukturen voraus. Somit kann zumindest auf (111)-Si/CoSi₂-Schichtpaketen mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE) eine weitere Si-Schicht epitaktisch abgeschieden werden, um einkristalline Si/CoSi₂/Si-Heterostrukturen herzustellen. Die

Orientierung dieser zusätzlichen Schicht hängt von der Zahl der Si-Ebenen an der Oberfläche des Kobaltsilizids ab, die man durch geeignete Einstellung der Aufdampfparameter kontrollieren kann [3.27-3.30]: Endet das Silizid an der Oberfläche mit einer Si-Co-Si Ebenenfolge wie im Volumen- CoSi_2 , dann liegt die sogenannte " CoSi_2 -C" Modifikation vor und eine weitere Si-Schicht wächst um 180° verdreht auf, was zu einer A/B/A-Heterostruktur führt. Durch Aufdampfen zweier zusätzlicher Si-Ebenen auf CoSi_2 ("Si-Template") erhält man eine " CoSi_2 -S" Oberfläche, die als Keimschicht für gleichorientiertes Wachstum einer Si-Deckschicht dient, wodurch man dann A/B/B-Heterostrukturen erhält. Durch Aufdampfen einer dünnen Co-Schicht ("Co-Template") auf CoSi_2 -S Oberflächen kann wieder die CoSi_2 -C Modifikation eingestellt werden und umgekehrt, so daß die Orientierung einer Si-Epischicht auf $\text{CoSi}_2/(111)$ -Si-Strukturen definiert eingestellt werden kann.

3.2 Kobalt-Implantation

Eine neue Methode, CoSi_2 direkt in Silizium zu vergraben, hat A.E. White von AT&T Bell Labs als "Mesotaxie" vorgestellt [3.31-3.33]: Eine hohe Dosis an $^{59}\text{Co}^+$ -Ionen wird mit Hilfe eines Ionenbeschleunigers in ein beheiztes Si-Substrat implantiert. Während einer nachfolgenden Wärmebehandlung werden die Co-Atome so umgelagert, daß eine vergrabene CoSi_2 -Schicht mit scharfen Grenzflächen entsteht.

Implantationsexperimente

Die Co^+ -Implantationen zu dieser Arbeit erfolgten mit Hilfe eines Mittelstrom-Ionenbeschleunigers (Eaton NV3204) mit Energien von 100 bis 200 keV. Der Strahlfleck auf der Probe wurde durch eine Blende auf $17 \times 17 \text{ mm}^2$ begrenzt. Diese Blende war aus Si-Streifen gefertigt, um auf den Si-Proben keine Fremdatome abzuscheiden, die während der Implantation von der Blende abgesputtert werden. Die Implantationsdosen wurden von $3 \cdot 10^{16}$ bis $3 \cdot 10^{17} \text{ Co/cm}^2$ variiert. Als Substrat dienten zuerst fehlorientierte 3 Zoll-(111)-Si-Wafer, bei denen die

[111]-Richtung um 4° gegenüber der Wafernormalen verkippt war. Des weiteren wurden 3 Zoll-(111)- und -(100)-Si-Wafer ohne Fehlorientierung ($<0.5^\circ$ laut Laue-Aufnahme) verwendet. Sämtliche Substrate waren p-Bor dotiert mit einem spezifischen Widerstand von 1 bis $100 \mu\Omega \text{ cm}$. Während der Implantation wurden die Proben elektrisch auf 350°C geheizt. Jedoch wegen des relativ hohen Ionenstroms von etwa $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ könnte die tatsächliche Temperatur an der Probenoberfläche bis zu 100°C höher gelegen haben. Zur Vermeidung von Kanalisierungs- (Channeling-) Effekten wurden die Si-Proben - wie in der Halbleiterindustrie üblich - um 7° gekippt.

Nachtempern

Das Nachtempern wurde von A.E. White in zwei Stufen vorgeschlagen, bei Temperaturen von 600 bis 800°C max. 1 Stunde lang und anschließend bei 900 bis 1100°C max. 30 Minuten lang [3.26]. In dieser Arbeit erfolgte es entweder konventionell in einem Rohrofen, der auf 10^{-7} Torr evakuiert werden konnte, oder in einem Halogen-Lampen-Schnellheizofen (Rapid Thermal Annealer oder kurz RTA) (AET RMV4) in einer 99.9990 % reinen Argon-Athmosphäre. Die Aufheizzeiten betrugen im Rohrofen ca. 5 min. und im Schnellheizofen 8 sec.

4 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

Nach der Co^+ -Implantation und nach jedem Temperschritt wurden die Proben in Hinblick auf Stöchiometrie, Kristallinität, Morphologie und Verspannung untersucht. Dazu wurden Rutherford-Rückstreu- (RBS), Schichtwiderstands- und Elektronenmikroskop-Untersuchungen durchgeführt. Zum Studium der Kinetik des Schichtwachstums erfolgten diese Messungen teilweise transient in dem Sinne, daß Kurzzeittempern und Analyse mehrfach abwechselnd ausgeführt wurden: Mit zwei identischen Ausgangsproben läßt sich ohne Kenntnis der Reaktionsordnung eine Aktivierungsenergie bestimmen, wenn man eine Probe isotherm, d.h. bei einer festen Temperatur verschieden lang tempert, und die andere Probe isochron, d.h. bei jeweils steigender Temperatur immer gleich lang anläßt. Diese nach C.J. Meechan und J.A. Brinkman benannte Prozedur [4.1] geht davon aus, daß sich eine Meßgröße X zeitlich gemäß einer Reaktionsgleichung n -ter Ordnung ändert und dabei thermisch aktiviert ist:

$$dX/dt = \beta \cdot X^n \cdot \exp(-Q/k_B T) \quad (4.1)$$

In einer Graphik wird $X(t')$ für die isotherm behandelte Probe zusammen mit $X(T)$ für die isochron behandelte Probe aufgetragen (Abb. 4.1). Daraus läßt sich die isotherme Wärmebehandlungszeit $\Delta t'$ und die entsprechende isochrone Anlaßtemperatur T ablesen, die für die selbe Meßgrößenänderung von X_1 nach X_2 notwendig ist:

$$\begin{aligned} c(X_1, X_2) &:= \frac{1}{\beta} \cdot \int_{X_1}^{X_2} dx' / x'^n \\ &= \Delta t \cdot \exp(-Q/k_B T) \\ &= \Delta t' \cdot \exp(-Q/k_B T') \end{aligned} \quad (4.2)$$

Alle auf diese Weise ermittelten Wertepaare $(T, \Delta t')$ werden in einen normalisierten Arrheniusplot $\ln(\Delta t' / \Delta t)$ gegen $(1/T' - 1/T)$ eingezeichnet. Die Normalisierung erlaubt den Vergleich vieler Messerien, bei denen die isothermen Temperaturen T' und

die isochronen Zeiten Δt unterschiedlich sein können. Die Meßdaten sollten dann durch eine Gerade beschrieben werden können, die durch den Nullpunkt führt, und aus deren Steigung Q/k_B die Aktivierungsenergie Q bestimmt werden kann ($k_B^{-1} = 11604.9 \text{ K/eV}$), ohne daß die Reaktionsordnung n bekannt sein muß. Als Meßgröße X kommen bei den Co^+ -implantierten Schichten der Schichtwiderstand ρ_s , die Zahl der verlagerten Co-Atome N_{Co} und auch die Defektdichte n_{Defekt} in Frage.

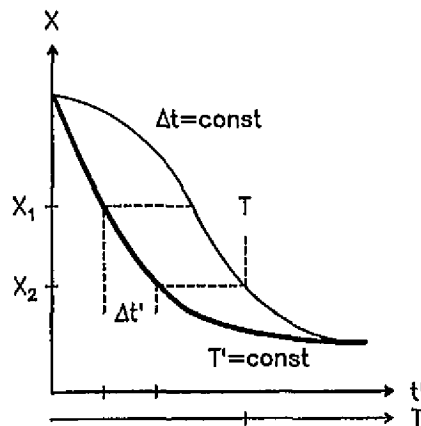


Abb. 4.1: Meechan-Brinkman-Prozedur zur Bestimmung einer Aktivierungsenergie aus einer Isothermen und einer Isochronen

4.1 Schichtwiderstandsmessungen

Der spezifische Widerstand ρ der metallischen CoSi_2 -Schichten wurde nach der v.d.Pauw-Methode [4.2] über den sogenannten Schichtwiderstand ρ_s und der Schichtdicke d bestimmt. Dabei versteht man unter Schichtwiderstand den Widerstand einer beliebig großen aber quadratischen Probe (Länge L = Breite B):

$$\rho_s = R(L=B) = \rho \cdot L / (B \cdot d) = \rho / d \quad (4.3)$$

ρ_s wird dabei in Ω/square angegeben. Van der Pauw zeigte, daß man diesen Schichtwiderstand aus einer Vierpunktmessung erhält, bei der die zwei Strom- und Spannungskontakte am Rande der beliebig geformten Probenfläche angebracht werden müssen. Sind die vier Kontakte in einem Quadrat angeordnet, so ergibt sich z.B. bei einer Spannungsmessung an den Kontakten 2 und 3:

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U_{23}}{I_{14}} \quad (4.4)$$

Abweichungen von der quadratischen Kontaktanordnung werden durch einen Geometrie-Korrekturfaktor f beschrieben und man erhält den Schichtwiderstand aus dem Mittelwert zweier Widerstandsmessungen, bei denen einmal ein Spannungs- gegen einen Stromkontakt ausgetauscht wurde (z.B. 3 $\leftrightarrow$ 4) [4.2,4.3]:

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U_{23}/I_{14} + U_{24}/I_{13}}{2} \cdot f(x) \quad (4.5)$$

Dabei hängt der Korrekturfaktor nur vom Widerstandsverhältnis, bzw. bei Verwendung einer Konstantstromquelle nur vom Spannungsverhältnis ab:

$$x := \frac{U_{23}/I_{14}}{U_{24}/I_{13}} \rightarrow \frac{U_{23}}{U_{24}} \quad (4.6)$$

Aus Symmetrieüberlegungen gilt $f(x) = f(1/x)$. Der Korrekturfaktor nimmt mit steigender Asymmetrie vom Wert 1 bei $x=1$ ab und man erhält ihn durch Lösen der transzendenten Gleichung

$$\cosh(\xi \cdot y) = \exp(y)/2 \quad (4.7)$$

mit $\xi := (x-1)/(x+1)$ und $y := \ln 2/f(x)$. In Abb. 4.2 ist $f(x)$ bis zu einem Asymmetrieverhältnis $x=1000$ dargestellt. Für $x < 10$ gilt auch die analytische Näherung,

$$f(x) = 1 - 0.34657359 \cdot \xi^2 - 0.0923612 \cdot \xi^4 \quad (4.8)$$

die in den käuflichen Widerstandsmessplätzen (BIORAD, VEECO) bereits implementiert ist, und die in Abb. 4.2 zum Vergleich gestrichelt eingezeichnet ist.

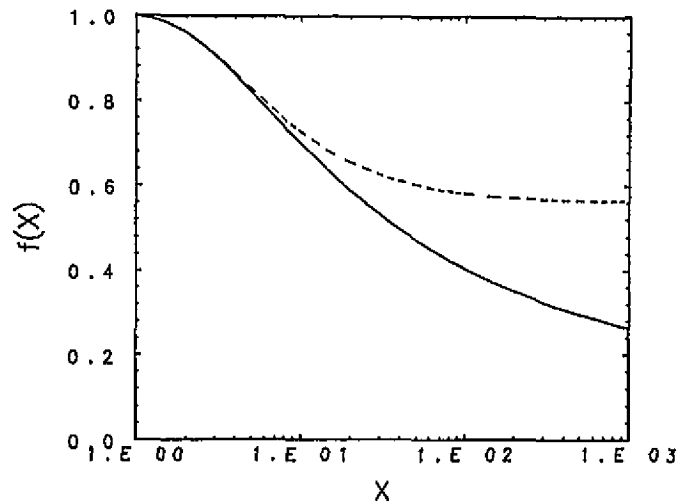


Abb. 4.2: Korrekturfaktor aufgrund Geometrieasymmetrie:
 durchgezogene Linie: exakt nach (4.7)
 gestrichelte Linie: Näherung nach (4.8)

Zur Messung des Schichtwiderstandes vergrabener CoSi_2 -Schichten muß die Kontaktierung durch die Si-Schicht an der Oberfläche erfolgen. Bei dem verwendeten Meßplatz (BIORAD) bestehen die Kontakte aus vergoldeten Wolframkarbid-Nadeln, die an Mikromanipulatoren befestigt durch die Oberflächenschichten (bis zu 5000 Å) gestochen werden konnten. Alternativ wurden die Oberflächenschichten an den Ecken der meist quadratischen Proben durch Ar-Sputtern abgetragen, so daß dort direkt das metallische Silizid mit Leitsilber kontaktiert werden konnte. Dies war insbesondere für Widerstandsmessungen bis zu Temperaturen von 4 K notwendig.

4.2 Rutherford-Rückstreuungsmessungen (RBS)

Die hauptsächlich angewandte Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der vergrabenen CoSi_2 -Schichten war die Rutherford-Rückstreu-Analyse (RBS) mittels hochenergetischer He^+ -Ionen [4.4]. Die Messungen wurden an einem Tandem-Beschleuniger ("Tandetron", General Ionex) mit einer Energie von 1.4 bzw. 2 MeV unter einem Rückstreuwinkel von 170° durchgeführt. In Abb. 4.3 ist ein typisches Rückstreuspektrum für eine vergrabene CoSi_2 -Schicht in Si skizziert, wo die Zahl der rückgestreuten He^+ -Ionen nach Energien selektiert aufgetragen

ist. Aufgrund der Kinematik der elastischen Rückstreuung erhält man erstens eine Massentrennung, weil die He^+ -Ionen von schweren Massen (z.B. Co) mit höheren Energien rückgestreut werden als von leichteren Massen (z.B. Si). Zweitens erhält man eine Tiefenauflösung durch den Energieverlust der He^+ -Ionen auf dem Weg durch die Probe, so daß tiefer liegenden Atome bei kleineren Energien im Spektrum erscheinen als die entsprechenden Oberflächenatome. Schließlich wird die Rückstreurate neben dem Rutherford-Streuquerschnitt auch durch die Konzentrationen bestimmt, so daß drittens eine Aussage über die Stöchiometrie der Probe möglich ist. Insgesamt ermöglicht die Rutherford-Rückstreuanalyse eine meist zerstörungsfreie chemische Analyse wobei die Spektren ohne großen Interpretationsaufwand Tiefenprofile der einzelnen Elemente darstellen.

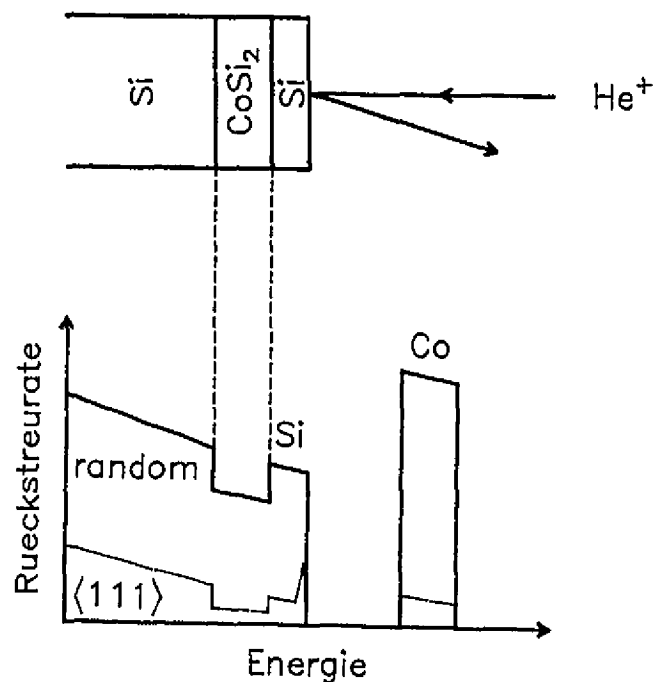


Abb. 4.3: Schematische Darstellung eines RBS-Spektrums einer $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -Heterostruktur

Zur exakten Auswertung können die RBS-Spektren entweder mit Computersimulationen verglichen werden ("RUMP"-Programm [4.5]) oder durch einen Algorithmus ("SQUEAKIE"-Programm [4.6]) in wirkliche Tiefenprofile umgerechnet werden. Beide Methoden berücksichtigen Veränderungen in Stöchiometrien und Bremsquerschnitte. Für richtige Tiefenangaben in den CoSi_2 -Si-Schichten muß die atomare Dichte nach der Bragg'schen Regel linear

zwischen der von CoSi_2 und Si interpoliert werden und nicht, wie üblich, zwischen der von Co und Si. Beide Auswertemethoden gelten jedoch nur für polykristalline oder amorphe Proben. Einkristalline Proben werden einige Grad von einer Hauptkristallrichtung, z.B. von der Normalen weggekippt (entsprechend der 7° Verkippung während der Ionenimplantation) und zusätzlich während der Aufnahme der RBS-Spektren um die Probennormale gedreht. Solche wegen der "zufälligen" Atomanordnung sogenannte "Random"-Spektren geben zum einen Auskunft über die Zusammensetzung der Silizidschichten und über die Schichtdicken, und zeigen zum anderen auch Veränderungen des Implantationsprofils auf. Die Entwicklung der zuerst breiten Co-Verteilung zur scharfen Kastenverteilung während des Nachtemperns kann quantitativ durch die Zahl N_{Co} der pro Flächeneinheit verlagerten Co-Atome beschrieben werden. Diese Anzahl erhält man aus den in Abb. 4.4 schraffierten Differenzflächen A_{diff} unter den entsprechenden Co-Signalen vor und nach einem Tempersschritt [4.7]:

$$N_{\text{Co}} = \frac{A_{\text{diff}}}{Q \cdot \Omega \cdot \sigma_R} \quad (4.9)$$

Dabei ist σ_R der Rutherford-Streuquerschnitt hier für Co, Q die Zahl der auf die Probe aufgetroffenen He^+ -Ionen und Ω der Detektorraumwinkel.

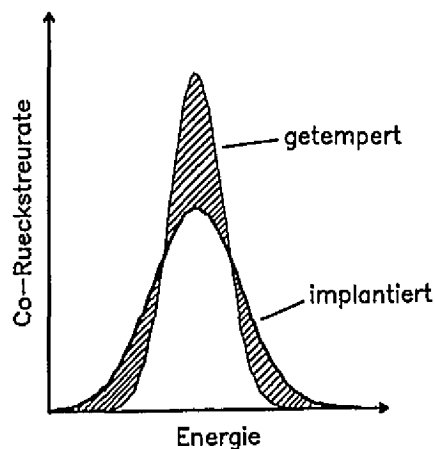


Abb. 4.4: Auswertung der Differenzflächen unter den Co-RBS-Signalen zur Bestimmung der Zahl N_{Co} der während des Temperns umverteilten Co-Atome

Eine spezielle Anwendung dieser Rückstreutechnik für einkristalline Proben ist die "Channeling-Analyse" [4.8] (weniger bekannt unter dem deutschen Begriff "Ionenstrahl-Gitterführungs-Analyse"). Dabei wird die Probe mit Hilfe eines 3-Achsen Goniometers in den sphärische Koordinaten so positioniert, daß der He^+ -Analysestrahl parallel zu einer Kristallrichtung einfällt. Dann befinden sich tiefer liegende Atomenebenen im Schatten der Oberflächenatome, so daß sie kaum zur Rückstreuung beitragen. Im Rückstreupektrum äußert sich das als Absenkung der Rückstreurrate (Abb. 4.3). Jedoch alle Atome der ersten zwei, drei Atomlagen sind dem Ionenstrahl ausgesetzt, was zu einem Oberflächenpeak im Rückstreupektrum führt. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem Random- und dem Channeling-Spektrum (meist "hinter" dem Oberflächenpeak gemessen) ist ein Maß für die Einkristallinität einer Probe und wird "Minimum Yield" $\chi_{\min}$ genannt:

$$\chi_{\min} = \frac{Y_{\text{Channeling}}}{Y_{\text{Random}}} \quad (4.10)$$

Für einkristallines Si und für 2 MeV He^+ -Ionen ist $\chi_{\min} \approx 3\%$. Weicht die Ionenrichtung etwas von der Kristallrichtung ab, so erhöht sich die Rückstreuungswahrscheinlichkeit und damit auch das Rückstreusignal. Ist die Winkelabweichung größer als ein kritischer Wert [4.9],

$$\psi_{\text{krit}} = \left(\frac{2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{E \cdot d} \right)^{1/2} \quad (4.11)$$

so verlassen die He^+ -Ionen den Kanal, der durch die Kristallrichtung vorgegeben ist. Z_1 und Z_2 sind die Ordnungszahlen der (He^+ -)Projektile bzw. der betrachteten Targetatome (Si oder Co), E ist die Analyseenergie, d der Atomabstand im Target entlang der Richtung der einfallenden Ionen und $e^2 = 14.4 \text{ eV } \text{\AA}$. In Tab. 4.1 sind d - und ψ_{krit} -Werte für $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen in Si- und CoSi_2 -Gitter zusammengestellt. Für Ionen, die weiter als ψ_{krit} abgelenkt werden, erscheint die Probe im weiteren Verlauf polykristallin oder amorph, so daß das Rückstreusignal zu kleineren Energien hin ansteigt. Dieser auch "Dechanneling" benannte Effekt tritt

mit zunehmender Tiefe immer wahrscheinlicher auf, da die He^+ -Ionen durch die Statistik des elektronischen Energieverlustes immer weiter von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt werden.

Tab. 4.1: Atomabstände und kritische Winkel ψ_{krit} nach (4.11)

für Channeling in Si:

Orient.	d_{Si}	$d_{\text{Si}}/\text{\AA}$	$\psi_{\text{Si}}/^\circ$
<100>	<100>	= 5.431	0.49
<110>	<110>/2	= 3.840	0.59
<111>	<111>/3	= 3.136	0.65

für Channeling in CoSi_2 (Si- und Co-Signale):

Orient.	d_{Si}	$d_{\text{Si}}/\text{\AA}$	$\psi_{\text{Si}}/^\circ$	d_{Co}	$d_{\text{Co}}/\text{\AA}$	$\psi_{\text{Co}}/^\circ$
<100>	<100>/2	= 2.683	0.70	<100>	= 5.365	0.69
<110>	<110>/2	= 3.794	0.59	<110>/2	= 3.794	0.82
<111>	<111>/2	= 4.646	0.53	<111>	= 9.292	0.52

Besitzt die Probe Defekte (Punktdefekte wie Zwischengitteratome, Liniendefekte wie Versetzungen oder Volumendefekte wie Blasen, Zwillingsbildung o.ä.), so erhöht sich dort die Rückstreuungswahrscheinlichkeit. Bei Versetzungen ist der Kristall nur in der Nähe der Versetzungslinie gestört. Die He^+ -Ionen sehen die einzelne eingeschobene Atomreihe kaum, denn dahinter ist der Kristall wieder perfekt. Sie spüren jedoch die Verzerrung des Gitters nahe der Versetzungen, was durch ein erhöhtes Dechanneling ausgedrückt wird. Die relative Veränderung des Minimum-Yield Wertes, gemessen bei kleinen Energien, ergibt die integrale Versetzungsdichte $n_{\text{Versetzung}}$, d.h. die Länge der Versetzungen pro Fläche bei planarem, bzw. pro Volumen bei dreidimensionalem Versetzungsnetzwerk:

$$n_{\text{Versetzung}} \cdot \lambda = \ln \frac{1 - \chi_{\text{defektfrei}}}{1 - \chi_{\text{Versetzung}}} \quad (4.12)$$

Für planare Versetzungen stellt λ eine Streulänge dar [4.10]:

$$\lambda = K \cdot \left(\frac{a_{\text{TF}} \cdot b \cdot E \cdot d}{2 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2} \right)^{1/2} = K \cdot \frac{\sqrt{a_{\text{TF}} \cdot b}}{\psi_{\text{krit}}} \quad (4.13)$$

a_{TF} ist die Thomas-Fermi-Abschirmlänge,

$$a_{\text{TF}} = \frac{0.8853 \cdot a_{\text{Bohr}}}{(z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{1/2}} \quad \text{mit} \quad a_{\text{Bohr}} = 0.529 \text{ \AA} \quad (4.14)$$

b ist der Burgers-Vektor und $K \approx 0.47$. Für (111)- und (100)-orientierte CoSi_2/Si -Schichten sind in Tab. 4.2 einige Werte für λ ausgerechnet, wobei aus Kap. 3.1 die Burgers-Vektoren $b_{(111)} = \langle 110 \rangle / 2$ und $b_{(100)} = \langle 111 \rangle / 4$ übernommen wurden.

Tab. 4.2: Charakteristische Streulängen für das Dechanneling durch planare Versetzungs-Netzwerke in Si und CoSi_2 :

Analyse-Richtung	Substrat-Orient.	in Si $\lambda_{\text{Si}} / \text{\AA}$	in CoSi_2 $\lambda_{\text{Si}} / \text{\AA}$	$\lambda_{\text{Co}} / \text{\AA}$
$\langle 111 \rangle$	(111)	33.0	40.8	38.0
$\langle 110 \rangle$	(111)	37.1	36.8	24.3
$\langle 100 \rangle$	(100)	34.5	24.3	22.6
$\langle 110 \rangle$	(100)	29.0	28.8	19.0

In Bereichen größerer Punktdefektdichte, wo Atome statistisch von ihren Gitterplätzen verlagert sind, ist das Channeling-Signal überhöht. Aus der Fläche A_{Defekt} unter diesem "Defekt-Peak" kann die Punktdefektdichte wie in (4.9) direkt bestimmt werden:

$$n_{\text{Punktdefekt}} = \frac{A_{\text{Defekt}}}{Q \cdot \Omega \cdot \sigma_R} \quad (4.15)$$

Beim Durchtritt durch diesen gestörten Bereich werden die He^+ -Ionen durch Kleinwinkelstöße so von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt, daß zusätzlich das Dechanneling ansteigt.

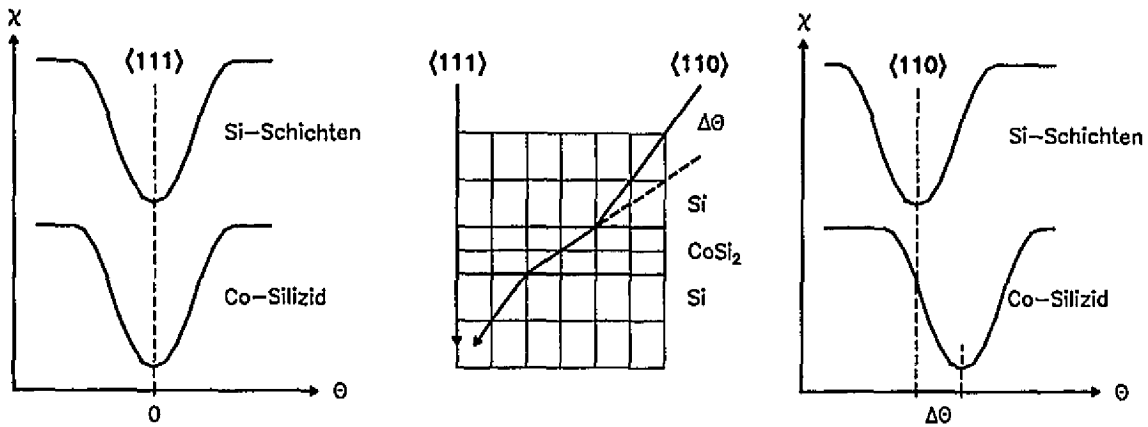


Abb. 4.5: Schematische Darstellung von "Winkelscans" zur Bestimmung der tetragonalen Verzerrung

Die Messung der Winkelabhängigkeit des Rückstreusignals beim Drehen des Kristalls von einer zufälligen in eine niedrig indizierte Kristallrichtung kann auch zur Bestimmung von Verspannungen zwischen epitaktischen Schichten und dem Substrat ausgenutzt werden. Dazu wird die integrale Rückstreurrate χ aus einem bestimmten Energiebereich (z.B. den Bereich des Co-Signals oder den Bereich des Si-Substrat-Signals) gegen den Neigungswinkel θ der Probe aufgetragen. Solche "Winkelscans" sind für (111)-orientierte Schichten in Abb. 4.5 dargestellt: Bei kohärent aufgewachsenen Schichten ist der Gitterparameter des Films parallel zur Grenzfläche gleich dem des Substrats. Das bedeutet, daß Film und Substrat in der Normalenrichtung gleich orientiert sind und daß die Rückstreusignale sowohl von der Silizidschicht wie auch vom Si-Substrat bei $\theta=0^\circ$ minimal werden. Aufgrund des kleineren Gitterparameters von CoSi_2 ist ein CoSi_2 -Film auf Si in der Vertikalen komprimiert (Poisson-Effekt), so daß die gekippte [110]-Richtung des Silizides bei größeren Winkeln erscheint als die [110]-Richtung des Si-Substrates. Der Differenzwinkel $\Delta\theta$, den man direkt aus dem Winkelscan ablesen kann, ist mit der "tetragonalen" Verzerrung verknüpft:

$$\epsilon^T := \epsilon - \epsilon^\perp = \frac{\Delta\theta}{\sin\theta \cdot \cos\theta} \quad (4.16)$$

Mit Gleichung (2.26) läßt sich daraus die Verzerrung in der Grenzfläche berechnen:

$$\epsilon'' = \frac{1-\nu}{1+\nu} \cdot \epsilon^T = \frac{1-\nu}{1+\nu} \cdot \frac{\Delta\theta}{\sin\theta \cdot \cos\theta} \quad (4.17)$$

Und mit Gleichung (2.28) erhält man schließlich den Abstand eventueller Fehlanpassungsversetzungen:

$$p = \frac{b'}{\frac{1-\nu}{2 \cdot \nu} \cdot \frac{\Delta\theta}{\sin\theta \cdot \cos\theta} - f} \quad (4.18)$$

Verkipfungswinkelmessungen mit Hilfe der Channeling-Analysentechnik ergeben aufgrund des "Beam-Steering-Effektes" nur Untergrenzen für Verzerrungen [4.11]: Durch Kleinwinkelstöße werden die He^+ -Ionen beim Durchtritt durch dicke Schichten von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt. Sind die Winkelabweichung kleiner als ψ_{krit} (4.11), so werden die He^+ -Ionen weiterhin in dem Kanal geführt, aber um den verkippten Kanal in einer tetragonal verzerrten Schicht zu treffen, reichen im günstigsten Fall kleinere als die geometrisch vorgegebenen Winkeldifferenzen $\Delta\theta$. Dieser Ablenkeffekt kann durch Verkleinern von ψ_{krit} reduziert werden, indem die Energie des He^+ -Analysestrahls erhöht wird.

5 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

5.1 Einfluß des Nachtemperns

Die Herstellung vergrabener epitaktischer CoSi_2 -Schichten in einkristallinem Silizium erfolgt in 3 Prozessschritten: Abb. 5.1 zeigt RBS-Spektren von einem (111)-Si-Substrat, in das $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit einer Energie von 200 keV implantiert wurde, und das anschließend in zwei Stufen, 1 Stunde bei 600°C und 30 Minuten bei 1000°C , getempert wurde. Fett gezeichnete Linien stellen "Random"-, dünn gezeichnete Kurven Channeling-Spektren dar, wobei der Analyse-Ionenstrahl parallel zur $[111]$ -Normalen ausgerichtet war. Pfeile markieren dabei die Signalthöhe für stöchiometrisches CoSi_2 . Die Co-Ionen sind bis zur Probenoberfläche und auch auslaufend tief ins Substrat verteilt. Bei einer solch hohen Dosis weicht das Implantationsprofil erwartungsgemäß von der von TRIM vorhergesagten Gaußform ab. Die Co-Konzentration im Maximum des Implantationsprofils entspricht der in CoSi_2 . Das Channeling-Spektrum verdeutlicht, daß das während der Implantation auf 350°C beheizte Silizium trotz der hohen Implantationsdosis nicht vollständig amorphisiert wird, wie es bei Raumtemperaturimplantation schon bei $10^{15} \text{ Ionen}/\text{cm}^2$ beobachtet wird. Die siliziumreiche Oberflächenschicht ist zu 50% und der Silizidbereich nur zu 25% ungeordnet. An der niederenergetischen Flanke des Co-Channeling-Signals, aber auch an dem entsprechenden Si-Signal deutet eine vergrößerte Rückstreurrate auf Punktdefekte hin, die etwa doppelt so tief ins Si-Substrat hinein verteilt sind wie der mittleren Reichweite der Co^+ -Ionen entspricht. Diese Schädigung am Ende der Reichweitenverteilung (engl.: "end-of-range damage") entspricht der Erwartung, wonach in den Endbereichen der Stoßkaskaden bei Schwerionenimplantationen eine erhöhte Frenkeldefekt- und Versetzungsdichte vorzufinden ist. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zufolge handelt es sich dabei um $\{113\}$ -Defekte im Si-Substrat, die auf die Bildung einer hexagonalen Phase aus interstitiellen Si-Atomen zurückzuführen sind [5.1,5.2]. Derartige $\{113\}$ -Defekte wurden ebenfalls nach Hochdosis-Implantationen von O^+ in Si bei der

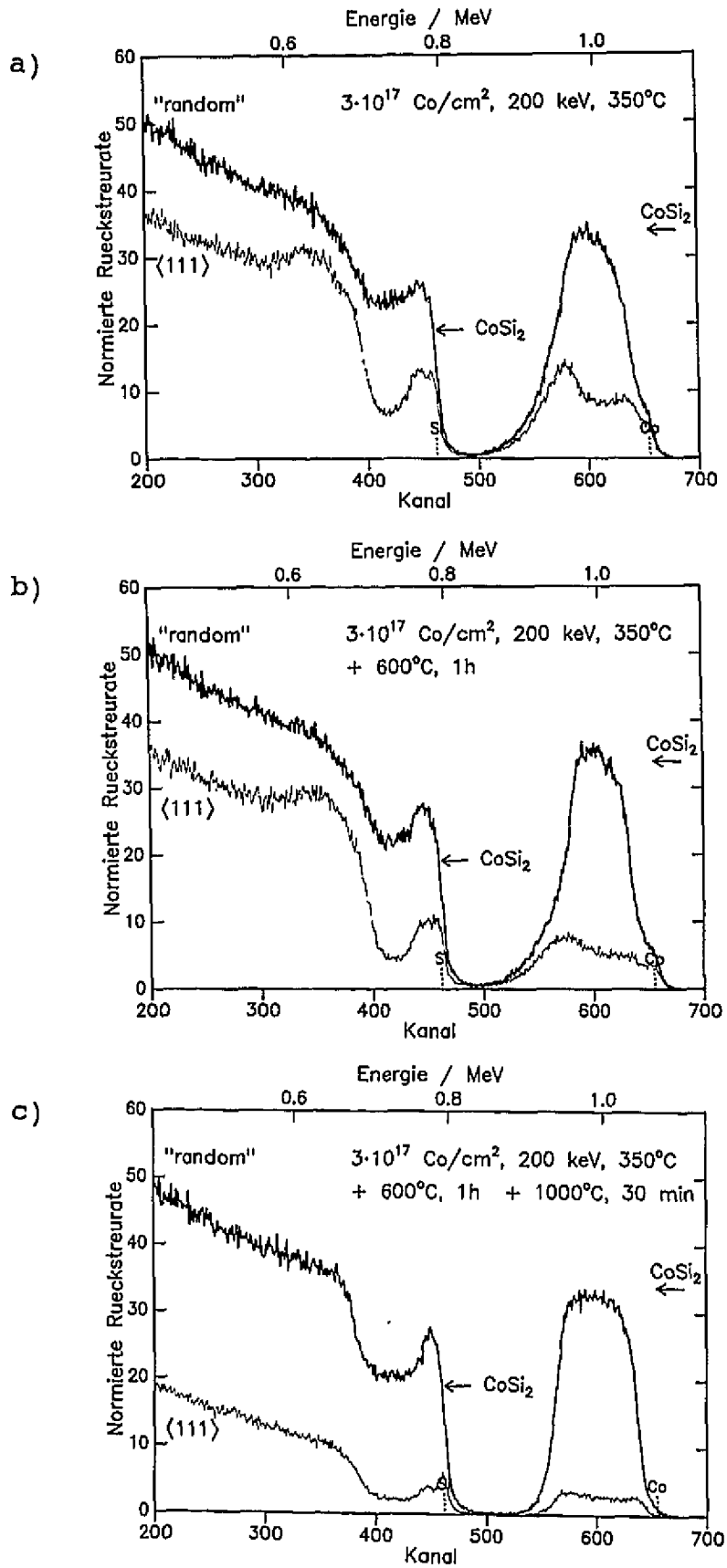


Abb. 5.1: RBS-Rückstreuenspektren, aufgenommen mit 1.4 MeV He⁺,
 a) nach Implantation von $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ in $\langle 111 \rangle$ -Si
 b) nach dem 1. Tempersschritt, 1h bei 600°C
 c) nach dem 2. Tempersschritt, 30 min bei 1000°C

Herstellung vergrabener SiO_2 -Schichten identifiziert [5.3]. Die Integration der Fläche unter dem Defektpeak in Abb. 5.1a ergibt nach (4.15) eine Punktdefektdichte von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

1. Tempersschritt

Das Spektrum nach dem ersten Tempersschritt bei 600°C (Abb. 5.1b) zeigt etwas steilere Flanken der Co-Verteilung, während die Ausläufer nahe der Oberfläche und im Substrat unverändert bleiben. Diese Umverteilung der Co-Atome an den Flanken ist offensichtlich mit dem Abbau von Punktdefekten korreliert, da das entsprechende Co-Channeling-Signal nach diesem Tempersschritt einen deutlichen Abfall zeigt. Das Si-Channeling-Signal läßt jedoch erkennen, daß die Defekte am Ende der Reichweitenverteilung durch diese 600°C -Wärmebehandlung nicht ausgeheilt werden konnten. Die Umverteilung der Atome an den Flanken des Implantationsprofils wird auch durch das Absinken des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ ausgedrückt: Nach der einstündigen Wärmebehandlung bei 600°C hat die Silizidschicht bereits einen spezifischen Widerstand von $15 \mu\Omega \text{ cm}$, wie man ihn auch bei konventionell aufgedampften Schichten findet.

2. Tempersschritt

Der größere Effekt wird während des zweiten, halbstündigen Temperschlittes bei 1000°C erzielt: Die Co-Atome sind nun nicht mehr bis zur Oberfläche und auch nicht mehr tief ins Substrat verteilt (Abb. 5.1c). Die Steilheit der hoch- und niederenergetischen Flanke des Co-Signals entspricht der endlichen Auflösung der RBS-Analysentechnik und ein Vergleich mit einer Computersimulation ergibt, daß sich die Co-Atome nunmehr in einer $1100 \text{ \AA}$ dicken, scharf abgegrenzten CoSi_2 -Schicht befinden, die unter einer $500 \text{ \AA}$ dicken reinen Si-Schicht vergraben liegt. Das Channeling-Signal ist nach diesem zweiten Tempersschritt drastisch reduziert. Der im Co-Signal gemessene Minimum-Yield Wert $\chi_{\min} \approx 6\%$ drückt die gute Einkristallinität des Silizids aus. Im Si-Signal deutet der Abbau des Defektpeaks am Ende der Reichweitenverteilung, aber

auch das Vorhandensein eines Oberflächen-Peaks eine vollständige Rekristallisation sowohl des Si-Substrates wie auch der Si-Oberflächenschicht an. Das erhöhte Dechanneling im Substratbereich ist auf Defekte vermutlich an den Grenzflächen zurückzuführen. Das Fehlen eines Defektpeaks läßt dabei eher auf Versetzungen als auf Punktdefekte schließen. In der Querschnitts-Elektronenmikroskopaufnahme in Abb. 5.2 ist die vergrabene CoSi_2 -Schicht anhand des dunklen Kontrastes mit den erwähnten scharfen Grenzflächen zu erkennen. Versetzungen sind sowohl in der Oberflächenschicht wie auch im Substrat sichtbar und erklären das vorhin erwähnte Dechanneling in Abb. 5.1c. Bei genauer Betrachtung beider Grenzflächen fällt eine sägezahnartige Facettierung auf, die ihren Ursprung in der 4° -Fehlorientierung der verwendeten Si-Wafer hat. Die gute Kristallqualität der CoSi_2 -Schicht führt zu einer weiteren Erniedrigung des elektrischen Widerstand: Nach diesem zweiten Tempersschritt wurde bei Raumtemperatur nur noch $\rho = 13 \mu\Omega \text{ cm}$ gemessen, nur unwesentlich höher als der bisher niedrigste gemessene Wert für Volumen-(Bulk-) CoSi_2 von $12.5 \mu\Omega \text{ cm}$ [5.4].

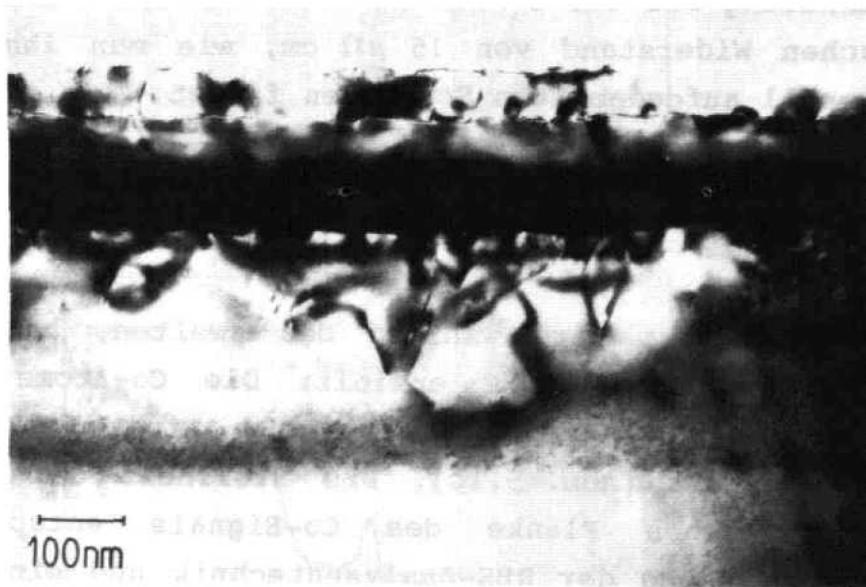


Abb. 5.2: Querschnitts-Elektronenmikroskopaufnahme einer vergrabenen CoSi_2 -Schicht nach Implantation von $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV in 4° fehlorientiertes (111)-Si und nach dem zweistufigen Tempern

Nach dem zweiten Tempersschritt bei Temperaturen um 1000°C wurden in der Si-Oberflächenschicht etwa $1 \mu\text{m}$ breite Löcher festgestellt, die jedoch nicht bis zur vergrabenen

Silizidschicht reichten und die bei (111)-Proben meist dreieckig und bei (100)-Proben quadratisch waren. Dabei waren die Kantenflächen bevorzugt {111}-Flächen. In den RBS-Spektren zeigten sie sich durch eine Verschiebung eines Bruchteils der Co-Signale zu höheren Energien. Aus den Höhen dieser "Füße" an den hochenergetischen Flanken der sonst scharfen Co-Signale wurden Flächenbelegungen bis zu 10% ermittelt. Diese Löcher wurden auch bei der Herstellung vergrabener Oxide durch Hochdosis- O^+ -Implantation in Si gefunden und entstanden während des Temperns im Vakuum durch Abdampfen von metastabilen SiO -Gebieten, die sich durch den Restsauerstoffgehalt an der Si-Oberfläche gebildet haben [3.32,5.3]. Dabei ist bei 10^{-7} Torr und $1000^\circ C$ die Bildung des Monooxids gegenüber der von SiO_2 bevorzugt [5.5]. Nach dem ersten Tempersschritt war diese Löcherbildung nicht zu beobachten und nach $1000^\circ C$ -Kurzzeittempern in einer 99.9990% reinen Ar-Atmosphäre war die Löcherdichte stark reduziert. Wird die Probe vor einer $1000^\circ C$ -Wärmebehandlung mit SiO_2 abgedeckt, oder wird die SiO_2 -Bildung durch Erhöhen des Sauerstoff-Partialdruckes erzwungen, so kann die Bildung von SiO und damit der Löcher verhindert werden.

5.2 Einfluß der Implantationsparameter

Die Lage und Dicke der vergrabenen $CoSi_2$ -Schicht werden durch die Wahl der Implantationsparameter bestimmt. Um deren Einfluß zu studieren wurden die Implantationsdosis und -energie, aber auch die Substrattemperatur variiert. Der Ionenstrom wurde dagegen konstant auf etwa $10 \mu A/cm^2$ gehalten.

Variation der Implantationsdosis

Abb. 5.3a zeigt RBS-Spektren nach der Implantation von $2 \cdot 10^{17} Co^+/cm^2$ in (111)-Si bei sonst gegenüber Abb. 5.1 unveränderten Parametern. Das Co-Implantationsprofil gleicht nun eher einer Gaußverteilung, wobei die Co-Peakkonzentration jedoch unterhalb 33 at.% bleibt. Trotz dieser unterstöchiometrischen Implantation erhält man nach

zweistufigem Tempern wie bei der $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ -Probe eine scharfe Verteilung von Co in einer $700 \text{ \AA}$ dicken CoSi_2 -Schicht, die $900 \text{ \AA}$ tief vergraben liegt (Abb. 5.3b).

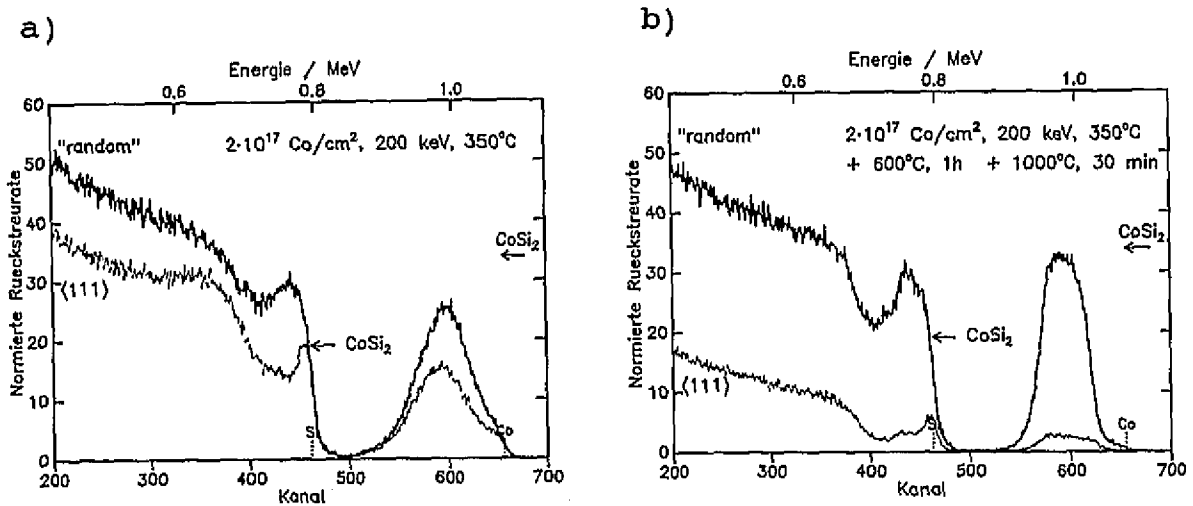


Abb. 5.3: RBS-Rückstreuenspektren, aufgenommen mit 1.4 MeV He^+ ,
 a) nach Implantation von $2 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV
 b) nach dem zweistufigen Tempern

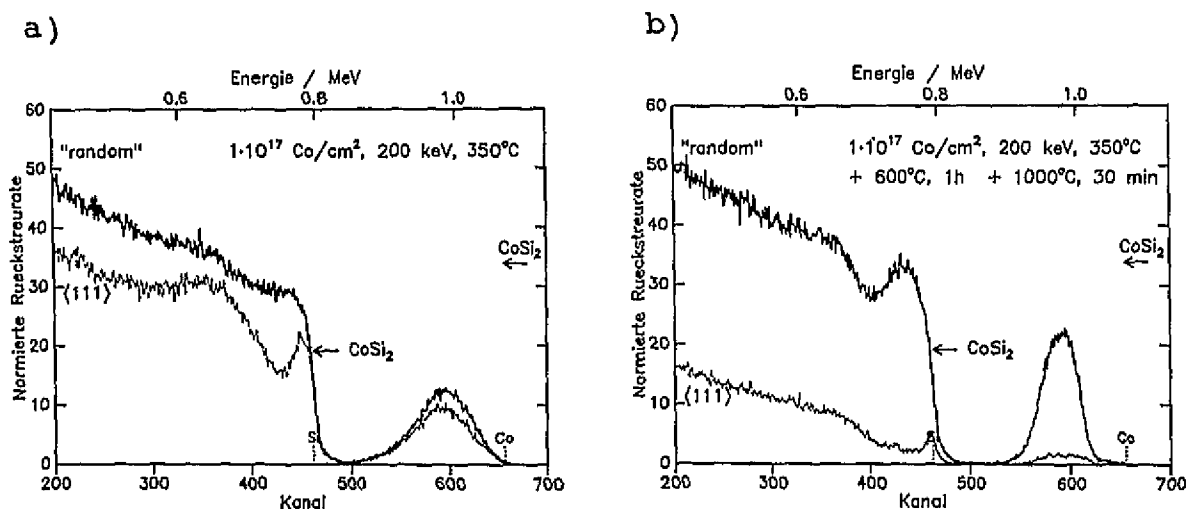
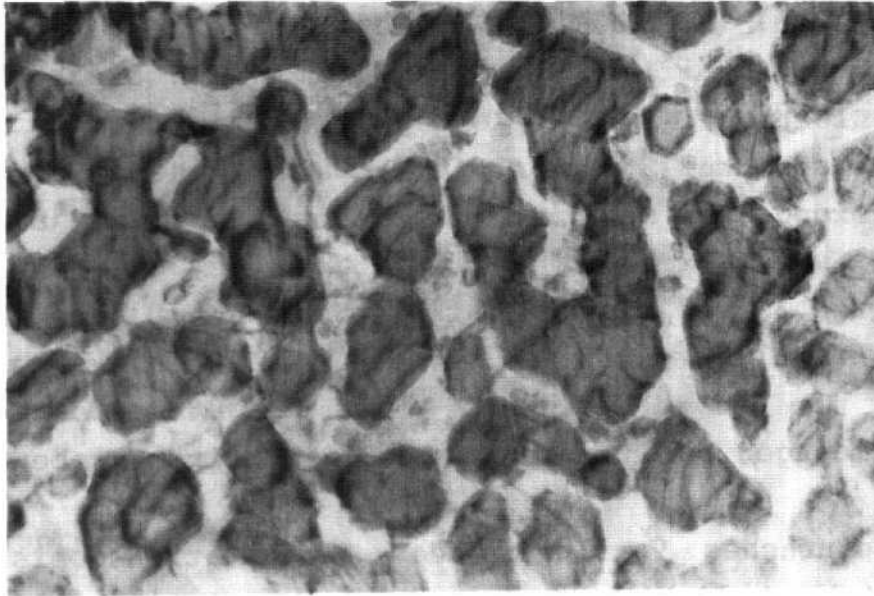


Abb. 5.4: RBS-Rückstreuenspektren, aufgenommen mit 1.4 MeV He^+ ,
 a) nach Implantation von $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV
 b) nach dem zweistufigen Tempern

Eine weitere Verringerung der Implantationsdosis auf $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ führt zu einer gaußförmigen Co-Verteilung mit einer Peakkonzentration von nur 10 at.% (Abb. 5.4a). Während der zweistufigen Wärmebehandlung wird das Co-Profil ebenfalls steiler, genau wie bei den höheren Implantationsdosen, erreicht aber nicht die Stöchiometrie von CoSi_2 (Abb. 5.4b).

Der Abbau der Strahlenschädigung in den Si-Schichten und der geringe Minimum-Yield Wert des Co-Signals lassen auf eine gute Einkristallinität aller Schichten schließen. In der Elektronenmikroskopaufnahme in Abb. 5.5a sind CoSi_2 -Ausscheidungen in einer (111)-Si-Matrix zu erkennen, die sich teilweise berühren. Sie sind zum Teil regelmäßig sechseckig oder dreieckig geformt mit "abgeschnittenen" Ecken.

a)



b)

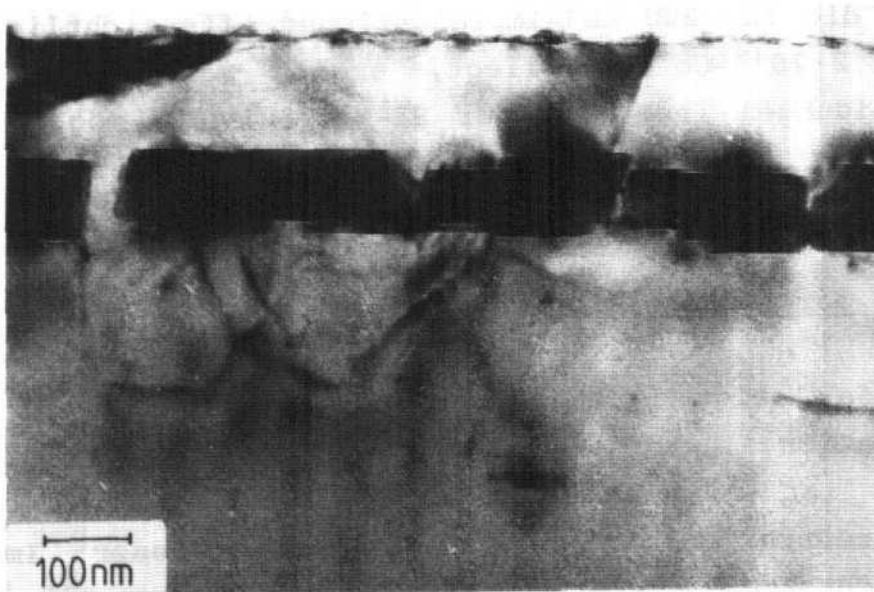


Abb. 5.5: Elektronenmikroskopaufnahmen nicht zusammenhängender CoSi_2 -Ausscheidungen nach Implantation von $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV und nach dem zweistufigen Tempern:

a) in Aufsicht

b) im Querschnitt

Anhand Elektronenbeugungsbilder konnte deren Einkristallinität bestätigt werden. In der zugehörigen Querschnitts-Elektronenmikroskopaufnahme in Abb. 5.5b sind die in etwa gleich dicken Ausscheidungen mit scharfen Grenzflächen zu sehen, wobei die vertikalen Grenzflächen nicht orthogonal zur (111)-Oberfläche, sondern geneigt sind. Dabei handelt es sich erwartungsgemäß ebenfalls um die energetisch stabilsten {111}-Ebenen, die untereinander einen Winkel von 73.22° einschließen. Wie in Abb. 5.2 sind auch hier Versetzungen an den beiden Grenzflächen zu erkennen. In Übereinstimmung mit den Elektronenmikroskopie-Ergebnissen läßt sich das Rückstreupektrum-Spektrum in Abb. 5.4b sehr gut als eine Überlagerung der Spektren für reines Silizium und für eine $1100 \text{ \AA}$ tief vergrabene $500 \text{ \AA}$ dicke, homogene CoSi_2 -Schicht simulieren, wobei das $\text{Si/CoSi}_2/\text{Si}$ -Spektrum mit 67% und das Si-Spektrum mit 33% gewichtet wurde. Demnach ist die implantierte Fläche zu zwei Dritteln mit einkristallinen CoSi_2 -Ausscheidungen belegt, die in der Si-Matrix eingebettet sind.

Durch einfaches Verringern der Implantationsdosis kann man also nicht beliebig dünne und gleichzeitig zusammenhängende CoSi_2 -Schichten herstellen. Unterhalb einer kritischen Dosis Φ_{krit} , die für 200 keV-Implantationen offensichtlich zwischen 1 und $2 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ liegt, erhält man nur noch CoSi_2 -Ausscheidungen innerhalb der Si-Matrix! Ein möglicher Ausweg besteht in der Reduzierung der Implantationsenergie.

Einfluß der Implantationsenergie

Abb. 5.6a zeigt RBS-Spektren nach einer $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ -Implantation, durchgeführt mit 100 keV. Das Implantationsprofil ist gegenüber Abb. 5.4 steiler und hat eine Peakkonzentration von 18 at.%. Nach dieser Implantation entspricht die Defektstruktur und -dichte am Ende der Reichweitenverteilung etwa der nach einer 200 keV-Implantation. Nach dem zweistufigen Tempern bei 600 und 1000°C erhält man jetzt jedoch ein scharfes Co-Profil (Abb. 5.6b), das auf eine zusammenhängende $400 \text{ \AA}$ dünne CoSi_2 -Schicht

hinweist. Wegen der kürzeren Reichweite der 100 keV-Ionen ist das Silizid nur 450 Å tief vergraben.

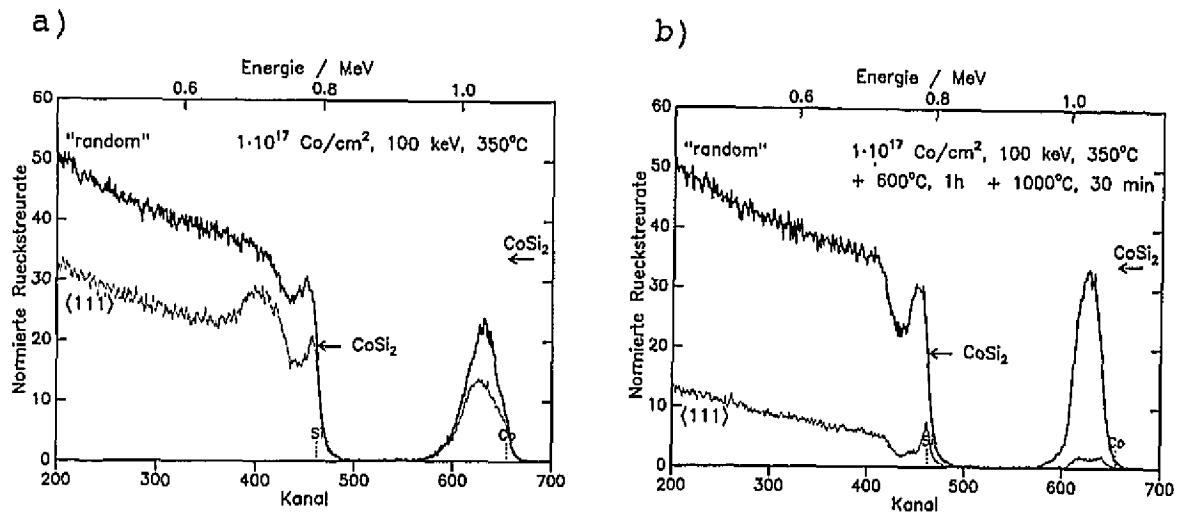


Abb. 5.6: RBS-Rückstreuenspektren, aufgenommen mit 1.4 MeV He^+ ,
 a) nach Implantation von $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 100 keV
 b) nach dem zweistufigen Tempern

Schichtdickenrelationen

Vergrabene CoSi_2 -Schichten wurden nicht nur, wie bisher gezeigt, in (111)- sondern auch in (100)-orientierte Si-Wafer hergestellt. Dabei ergaben sich unabhängig von der Substratorientierung die gleichen Lagen der Implantationsprofile und auch gleiche Schichtdicken- und Flächenbelegungsrelationen: Für alle zu dieser Arbeit durchgeführten 100 keV- und 200 keV-Implantationen zeigt Abb. 5.7 die Dosisabhängigkeit der mittleren Lage R_p und Breite σ des Implantationsprofils wie auch der Peakkonzentration c_{peak} . Zu den experimentellen Messpunkten sind die Ergebnisse aus dem Simulationsprogramm HDTRIM (aus Abb. 2.2.) für verschiedene Sputterraten Y eingezeichnet. Der Vergleich ergibt für beide Implantationsenergien eine Sputterrate $Y_{\text{Co} \rightarrow \text{Si}} \approx 1.5$, die offensichtlich kleiner als die in Kap. 3.2 berechnete ist, aber mit dem kürzlich veröffentlichten Ergebnis einer anderen Gruppe [5.6] übereinstimmt. Diese Reduzierung der Sputterrate ist auf eine größere Bindungsenergie H_s in den bereits gebildeten CoSi_2 -Ausscheidungen zurückzuführen.

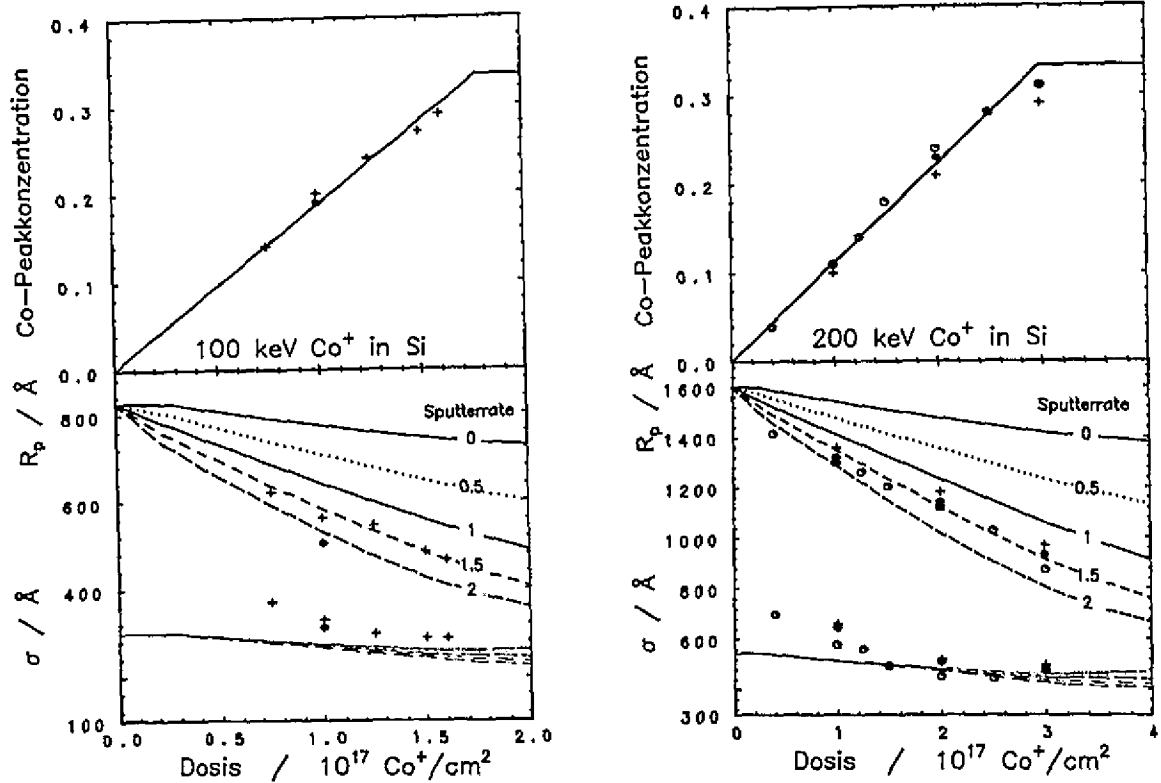


Abb. 5.7: Lage R_p , Breite σ und Höhe c_{peak} des Implantationsprofils (* : in (100)-Si; ○, + : in (111)-Si). Durchgezogene Linien sind Simulationsergebnisse für verschiedene Sputterraten aus Abb. 2.2.

R_p nimmt in erster Näherung linear mit der Dosis Φ_{Co} ab:

$$R_p(\Phi_{\text{Co}}) = R_p^* - \alpha \cdot \Phi_{\text{Co}} \quad (5.1)$$

Der Startwert R_p^* ist die mit TRIM berechnete Reichweite von Co⁺-Ionen in reinem Silizium. Die graphisch aus den Halbwertsbreiten FWHM der Implantationsprofile ermittelten Werte für $\sigma = \text{FWHM} / (2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2})$ liegen besonders bei kleineren Dosen oberhalb der von HDTRIM berechneten. Dies kann durch das Auswerteprogramm SQUEAKIE für RBS-Spektren bedingt sein, das die Oberflächenkanäle falsch auswertet. Die Peakkonzentration nimmt offensichtlich proportional mit der Implantationsdosis zu (Abb. 5.7), was mit den nahezu konstanten, mit HDTRIM bestimmten σ -Werten zu erklären ist:

$$c_{\text{peak}} = \frac{\Phi_{\text{Co}}}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma \cdot n_{\text{CoSi}_2}} = \delta \cdot \Phi_{\text{Co}} \quad (5.2)$$

n_{CoSi_2} ist dabei die molekulare Dichte von CoSi_2 . Oberhalb einer Dosis $\Phi_{\text{Co}} = 1/3\delta$, erhält man bereits nach der Implantation vergrabene und zusammenhängende CoSi_2 -Schichten.

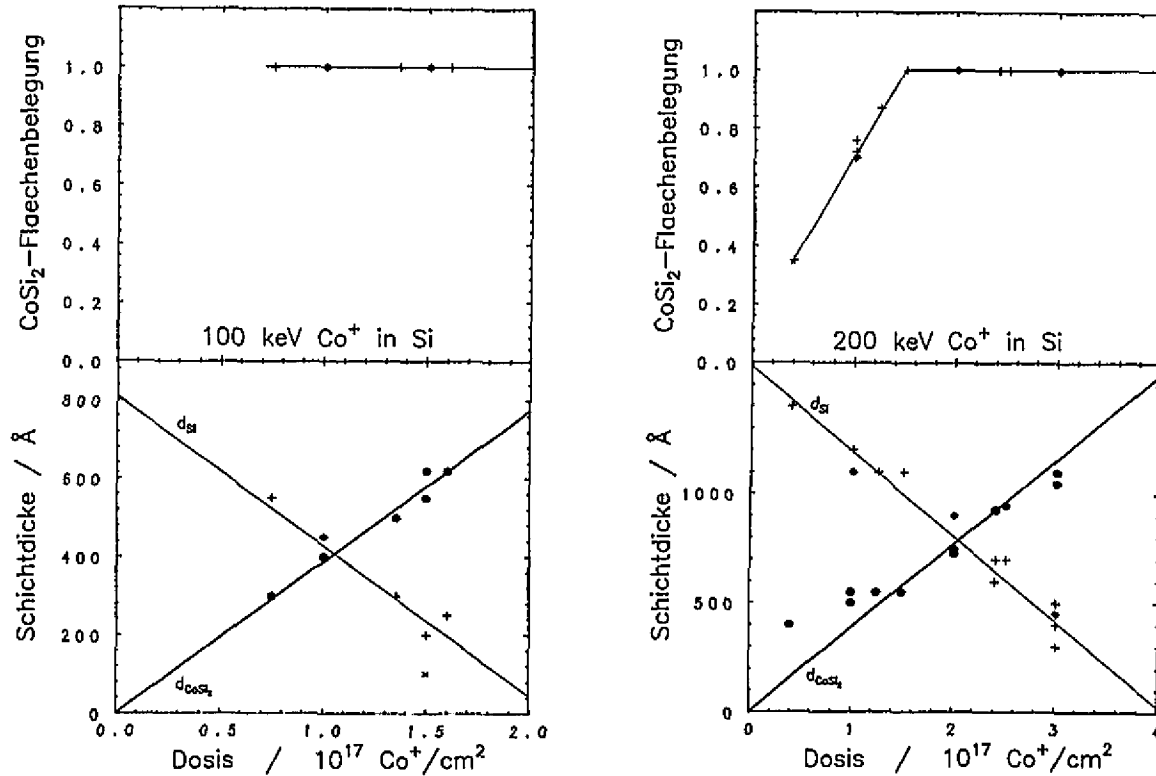


Abb. 5.8: Schichtdicken der Si-Oberflächenschicht (d_{Si}) und der Silizidschicht (d_{CoSi_2}) und CoSi_2 -Flächenbelegungsfaktor (f_{CoSi_2}) nach dem zweistufigen Tempern (x, ⊗ : in (100)-Si; +, ⊕ : in (111)-Si).

In Abb. 5.8 sind die Dicken d_{CoSi_2} der Silizid- und d_{Si} der Si-Oberflächenschicht sowie der Flächenbelegungsfaktor f_{CoSi_2} in Abhängigkeit der Dosis Φ_{Co} für 100 und 200 keV-Implantationen nach dem zweistufigen Tempern aufgetragen. Bei zusammenhängenden Schichten nimmt die Schichtdicke linear mit der Implantationsdosis entsprechend dem Volumen $1/n_{\text{CoSi}_2}$ zu, das pro Co-Atom zur Silizidbildung verbraucht wird:

$$d_{\text{CoSi}_2} = \frac{\Phi_{\text{Co}}}{n_{\text{CoSi}_2}} = \frac{1}{2.59} \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot \Phi_{\text{Co}} \quad (5.3)$$

Die Abweichungen bei 200 keV-Implantationen mit kleineren Dosen als $1.5 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ rühren daher, daß die Silizidschichten nicht mehr zusammenhängen ($f_{\text{CoSi}_2} < 1$). Deren

Dicke muß daher größer sein als die nach (5.3) berechnete. Der Flächenbelegungsfaktor f_{CoSi_2} wächst nach Abb. 5.8 näherungsweise linear mit Φ_{Co} :

$$f_{\text{CoSi}_2} = \epsilon \cdot \Phi_{\text{Co}} + f_0 \quad (5.4)$$

Die in Kap. 5.2 angesprochene kritische Dosis Φ_{krit} für zusammenhängende Schichten erhält man aus $f_{\text{CoSi}_2}(\Phi_{\text{krit}})=1$. Sie entspricht nach (5.2) einer Co-Peakkonzentration von (16.4 ± 1.1) at.%, etwa dem halben stöchiometrischen Wert für CoSi_2 , wie auch von anderen Gruppen bestätigt wurde [3.33, 5.7].

Die Dicke der Si-Oberflächenschicht läßt sich nach dem einfachen Modell von T. Hayashi et al. [5.8] aus der mittleren Reichweite R_p der Ionen berechnen, abzüglich der Schichtdicke der abgesputterten Schicht d_{sputter} und der Schichtdicke d_{sil} , die zur Silizidbildung verbraucht wird:

$$\begin{aligned} d_{\text{Si}} &= R_p - d_{\text{sputter}} - d_{\text{sil}} \\ &= R_p^* - \alpha \cdot \Phi_{\text{Co}} - \frac{2 \cdot \beta}{n_{\text{Si}}} \cdot \Phi_{\text{Co}} \\ &= R_p^* - \gamma \cdot \Phi_{\text{Co}} \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\gamma = \alpha + \frac{2 \cdot \beta}{n_{\text{Si}}} = \alpha + \frac{2 \cdot \beta}{5} \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \quad (5.6)$$

Die mittlere Reichweite der Ionen und der Sputtereffekt wurden in (5.1) durch eine lineare Beziehung ausgedrückt. Zur Bildung eines CoSi_2 -Moleküls werden zwei Si-Atome mit einem Gesamtvolumen $2/n_{\text{Si}}$ benötigt, wobei jedoch nur ein Bruchteil β aus dem Oberflächenbereich vor R_p stammt. Der Parameter $0 \leq \beta \leq 1$ beschreibt wie beim Programm HDTRIM, ob das zur Silizidbildung benötigte Silizium eher aus dem Oberflächenbereich ($\beta > 0.5$), eher vom Substrat ($\beta < 0.5$) oder gleichmäßig aus beiden Bereichen ($\beta = 0.5$) verbraucht wird. Insgesamt ergibt sich die auch experimentell ermittelte lineare Abnahme von d_{Si} mit zunehmender Dosis. In Tab. 5.1 sind die Parameter R_p^* , α , β , γ ,

δ , ϵ und Φ_{krit} für alle durchgeführten 100 und 200 keV-Implantationen zusammengestellt. Demnach wächst das Silizid also nicht symmetrisch um R_p sondern mehr in Richtung des Substrates!

Tab. 5.1: Geradenparameter in Gleichungen (5.1)-(5.6)
für 100 und 200 keV Co^+ -Implantationen
in (111)- und (100)-Si:

E	/ keV	:	100	200
R_p^*	/ Å	:	812	1589
α^p	/ 10^{-23} cm ³	:	2.30 ± 0.09	2.38 ± 0.08
γ	/ 10^{-23} cm ³	:	3.85 ± 0.15	3.90 ± 0.09
δ	/ 10^{-18} cm ²	:	1.88 ± 0.03	1.11 ± 0.03
ϵ	/ 10^{-18} cm ²	:		5.95 ± 0.29
f_0		:		0.12 ± 0.03
β		:	0.390 ± 0.044	0.385 ± 0.030
Φ_{krit}	/ 10^{17} cm ⁻²	:	<0.75	1.48 ± 0.09

Variation der Substrattemperatur

Einen entscheidenden Einfluß auf die Lage einer CoSi_2 -Schicht in einem Si-Substrat hat auch die Temperatur des Substrates während der Co^+ -Implantation. Erste Versuche die Hochdosis-Implantation bei Raumtemperatur durchzuführen ergaben immer Oberflächensilizide statt vergrabener Schichten [5.9,5.10]. Um die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen wurden Implantationen mit 200 keV mit einer Dosis $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ in (111)-Si bei 100, 200 und 300°C durchgeführt [5.11]: In Abb. 5.9a sind die zugehörigen RBS- und Channeling-Spektren nach der Implantation zusammengestellt. Die Co-Profile sind in allen drei Proben ähnlich. Auffallend jedoch ist eine Verschiebung des Co-Profiles in die Tiefe für die 300°C-Implantation, so daß dort wie bei den Proben zu Abb. 5.1 eine Si-Schicht an der Oberfläche erhalten bleibt. Das Channeling-Spektrum nach der 300°C-Implantation gleicht dem in Abb. 5.1a; d.h. der implantierte Bereich ist noch relativ gut einkristallin. Implantationen bei 100°C führen zur vollständigen Amorphisierung der gesamten Implantationstiefe,

während nach der 200°C-Implantation am Ende der Reichweitenverteilung ein ähnlicher Defektberg wie nach der 300°C- bzw. 350°C-Implantation vorliegt. Das zweistufige Anlassen bei 600°C und 1000°C bewirkt bei der 300°C-Probe das Zusammenziehen der Co-Verteilung zu epitaktischen, scharf abgegrenzten vergrabenen CoSi_2 -Schichten, die 1100 Å dick sind (Abb. 5.9b). Jedoch die größere Rückstreuintensität der Si-Schicht an der Oberfläche deutet auf einen stark gestörten oder amorphen Zustand hin. Nach den zwei Temperschritten ist das Co-Rückstreu-Signal der 100°C- bzw. 200°C-Probe auf 82% abgesunken, während das entsprechende Si-Signal angestiegen ist.

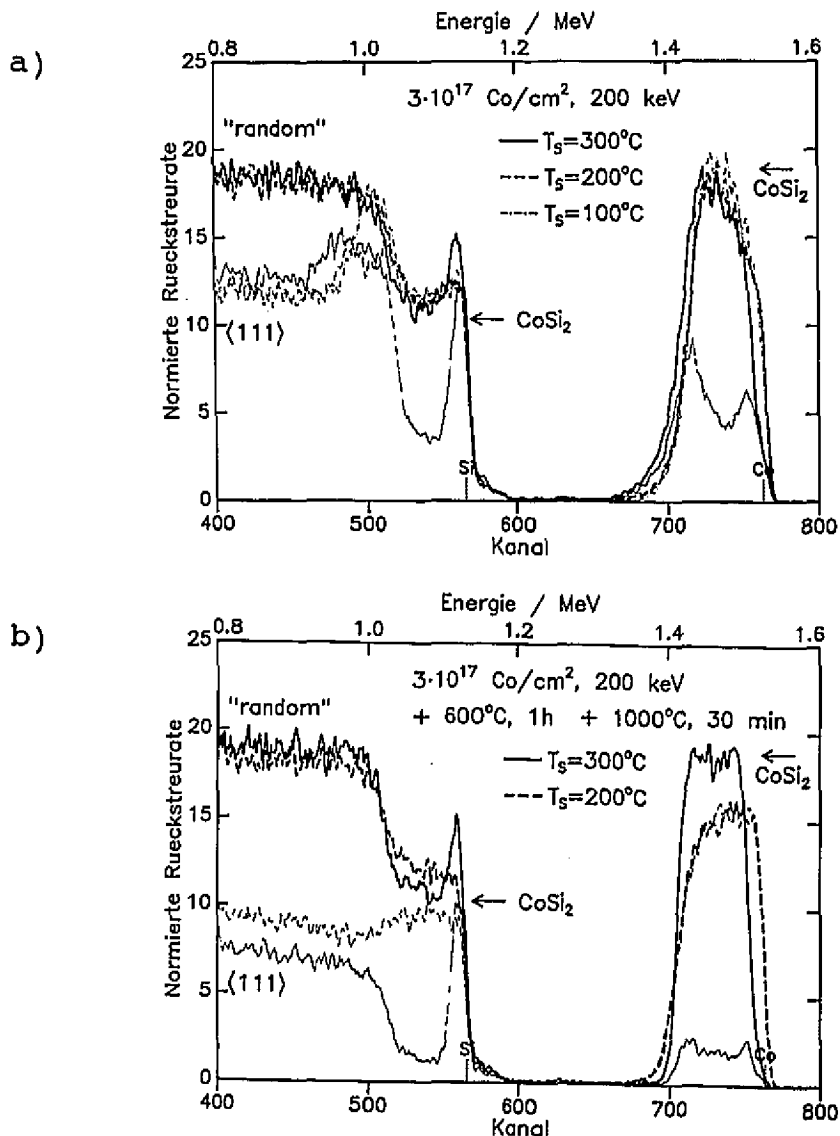


Abb. 5.9: RBS-Rückstreupektren, aufgenommen mit 2.0 MeV He^+ ,
a) nach Implantation von $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV
bei unterschiedlichen Substrattemperaturen T_s
b) nach dem zweistufigen Tempern

Dabei gleicht das Co-Channeling-Signal dem "Random"-Signal, während das Si-Channeling-Signal reduziert ist. Demnach hat sich an der Oberfläche dieser beiden Si-Proben jeweils eine 1300 Å dicke Schicht gebildet, die zu 82% mit polykristallinem CoSi_2 belegt ist. Die Verschmierung der niederenergetischen Co-Signalfanke wird durch eine Rauheit von ± 240 Å verursacht.

Aus diesen Messungen wird deutlich, daß vergrabene, einkristalline CoSi_2 -Schichten nur durch Heiß-Implantationen bei Substrattemperaturen oberhalb 200°C hergestellt werden können.

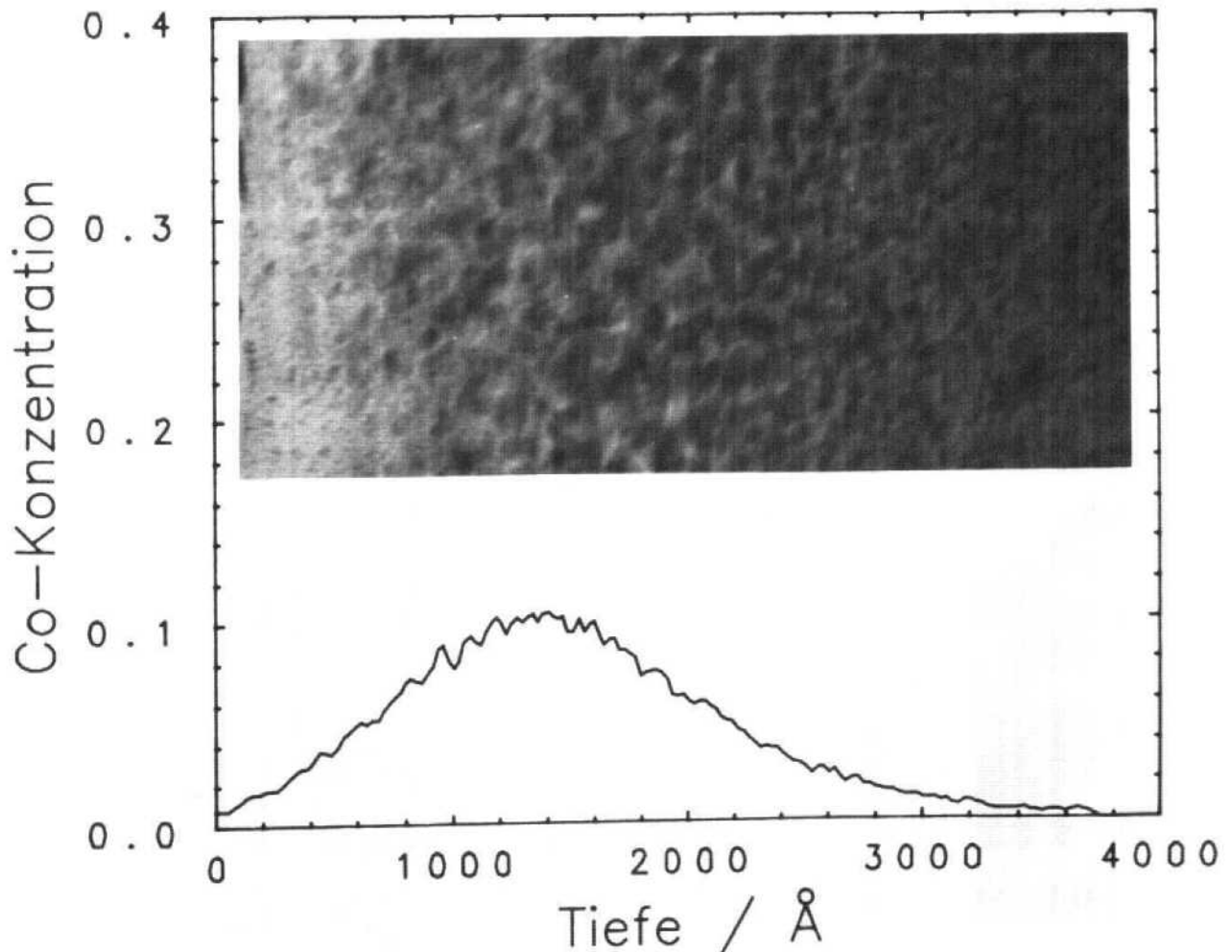


Abb. 5.10: Querschnitts-Elektronenmikroskopaufnahme und Co-Profil nach Implantation von $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV

5.3 Kristallinität der Heterostruktur

Die bisher gezeigten Channeling-Spektren nach der Implantation bei $T_{\text{Substrat}} \geq 300^\circ\text{C}$ drücken eine gewisse Einkristallinität der Schichten aus. In Abb. 5.10 ist eine Querschnitts-Elektronenmikroskopaufnahme nach einer 200 keV-Implantation von $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ dargestellt zusammen mit dem Co-Tiefenprofil, das aus einer RBS-Messung (Abb. 5.4a) ermittelt wurde. Die Größenverteilung der CoSi_2 -Ausscheidungen entspricht dem Implantationsprofil. Elektronenbeugungsaufnahmen bestätigen, daß diese Ausscheidungen einkristallin sind und die gleiche Kristallorientierung wie die Si-Matrix haben. Die minimalen Ausbeuten der Channeling-Spektren χ_{min} , gemessen im Co-Signal, sind in Abb. 5.11 in Abhängigkeit der Implantationsdosis für verschiedene Energien und Substratorientierungen aufgetragen. Mit zunehmender Dosis, d.h. mit zunehmender Co-Konzentration sinkt χ_{min} . Dabei ist die Einkristallinität in dem implantierten Bereich in (111)-Si besser als in (100)-Si.

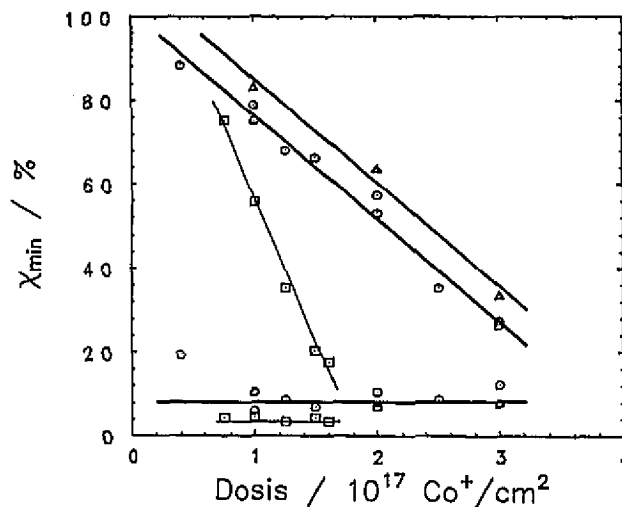


Abb. 5.11: Relative minimale Rückstreuerausbeute im Co-Signal, nach 200 keV- bzw. 100 keV-Implantationen (fette bzw. dünne Linien) in (111)-Si (○, □) und in (100)-Si (△). Horizontal verlaufende Punkte und Linien wurden nach dem zweistufigen Tempern gemessen.

Nach einer 100 keV-Implantation ist die Wiederherstellung einer guten Kristallqualität leichter möglich als nach einer

tiefer reichenden 200 keV-Implantation. Nach dem zweistufigen Tempern ist $\chi_{\min}$ im Mittel auf 4% bei 100 keV implantierten Proben gesunken gegenüber 8.7% nach 200 keV-Implantationen, unabhängig von der Implantationsdosis. Einen Eindruck von der guten Kristallqualität geben die Winkelscans in Abb. 5.12, die aus 31 nebeneinander dargestellten RBS-Spektren bestehen, wobei die Probe jeweils in 0.1° -Schritten verkippt wurde. Im Scan um die $[111]$ -Normale wird das die Silizidschicht repräsentierende Co-Signal wie die Signale von beiden Si-Schichten bei $\theta=0^\circ$ minimal. Der Scan um die geneigte $[110]$ -Richtung beweist, daß auch diese Richtungen parallel verlaufen. Diese Gleichorientierung wurde anhand Elektronenbeugungsaufnahmen bestätigt und sie drückt aus, daß das CoSi_2 "unrotiert" zwischen die Si-Schichten gewachsen ist. Eine solche A/A/A-Heterostruktur ohne B-Typ-Bereiche konnte durch konventionelle Aufdampftechniken bisher nicht hergestellt werden. Wie in Kap. 3.1 geschildert, erhält man dabei gewöhnlich A/B/A- oder A/B/B-Strukturen. Die Winkelscans in Abb. 5.13 bestätigen, daß durch eine Hochdosis-Ionenimplantation von Co^+ auch in (100) -Si einkristalline, gleichorientierte CoSi_2 -Schichten vergraben werden können. Dies ist nach den Ausführungen in Kap. 3.1 durch Aufdampfen kaum zu erreichen.

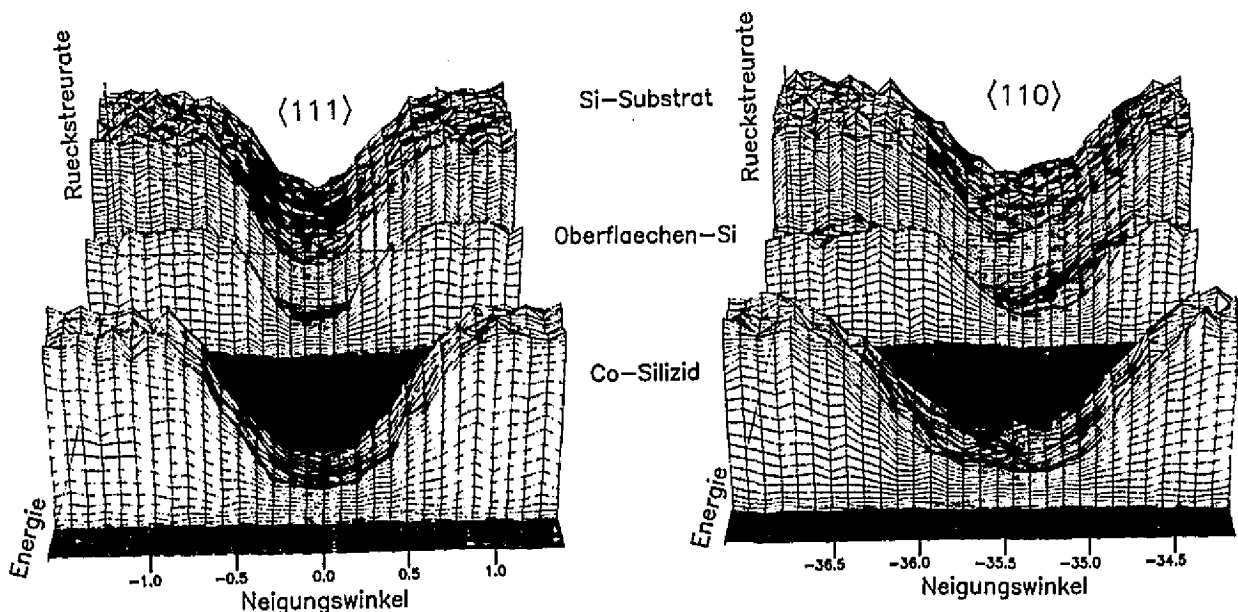


Abb. 5.12: Winkelscans durch die $\langle 111 \rangle$ -Normale und $\langle 110 \rangle$ -Richtung einer (111) -Si/ CoSi_2 /Si-Heterostruktur, hergestellt mit einer 200 keV Co^+ -Implantation und einer Dosis von $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$.

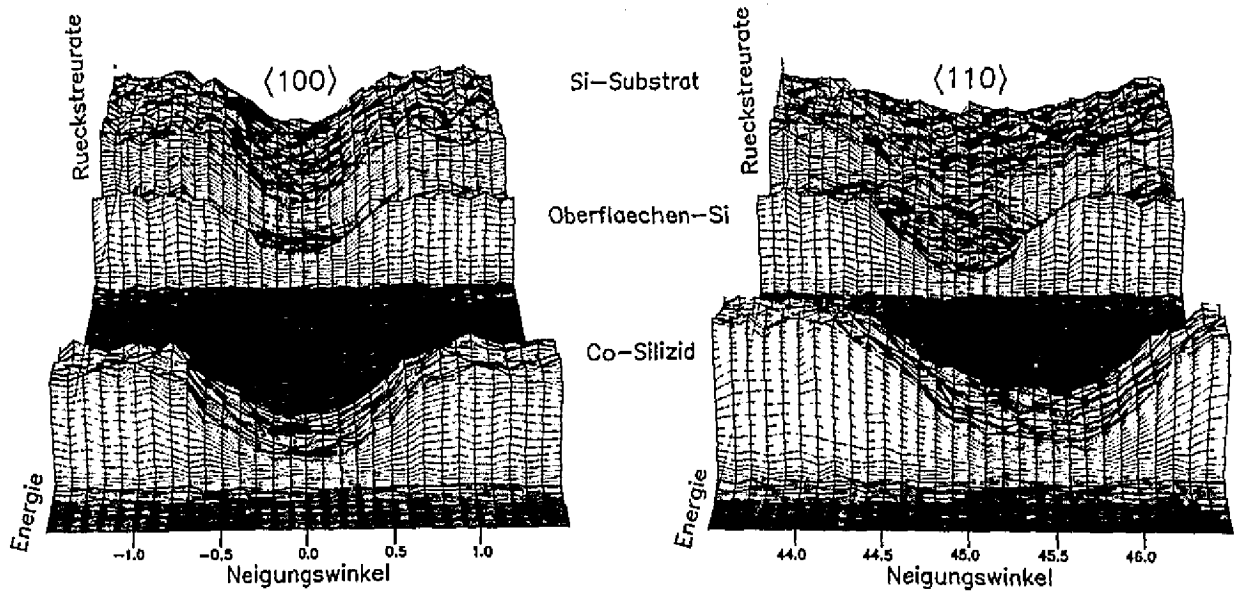


Abb. 5.13: Winkelscans durch die $\langle 100 \rangle$ -Normale und $\langle 110 \rangle$ -Richtung einer (100) -Si/CoSi₂/Si-Heterostruktur, hergestellt mit einer 200 keV Co⁺-Implantation und einer Dosis von $3 \cdot 10^{17}$ Co⁺/cm².

Nach dem zweistufigen Tempern sind die Heterostrukturen nicht ohne Gitterfehler, was an dem erhöhten Dechanneling in den Si-Channeling-Signalen abzulesen ist. Nach (4.12) kann aus dem Vergleich der $\chi_{\min}$ -Werte für die gestörten Gitter und für ein perfektes (z.B. Si-) Gitter die integrale Versetzungsdichte direkt angegeben werden. In etwa 2000 Å Tiefe beträgt $\chi_{\min}$ für defektfreies (111) - und (100) -Si 7%. Für die implantierten Heterostrukturen sind in Tab. 5.2 $\chi_{\min}$ -Werte, die Streulängen λ und die resultierenden integralen Versetzungsdichten n_{Vers} zusammengestellt.

Tab. 5.2: Integrale Versetzungsdichte n_{Vers} , bestimmt nach (4.12) aus $\chi_{\min}$ in den Si-Substraten und aus den Streulängen λ (laut Tab. 4.2):

Substrat-Orient.	E/keV	$\chi_{\text{Vers}}/\%$	$\lambda/\text{\AA}$	$n_{\text{Vers}}/\text{cm}^{-1}$
(111)	200	39.8	36.8	$1.18 \cdot 10^6$
(100)	200	37.2	28.8	$1.36 \cdot 10^6$
(111)	100	23.7	36.8	$5.38 \cdot 10^5$

5.4 Mechanische Verspannung

Bei genauer Betrachtung der Winkelskans um die nichtnormalen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in Abb. 5.12b und Abb. 5.13b fällt auf, daß die Winkelpositionen der Minima in den Co-Signalen gegenüber den Si-Signalen verschoben sind. Dieser Effekt ist bei der (111)-Heterostruktur weniger deutlich als bei der (100)-Heterostruktur. Die genaue Lage der Minima erhält man durch Integration der Rückstreusignale über einen gewissen Tiefen-, d.h. Energiebereich. In Abb. 5.14 sind die Winkelabhängigkeiten der Rückstreuintensitäten für (111)- und (100)-Heterostrukturen aufgetragen, die durch Implantation von 1 und $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ -mit 200 keV hergestellt wurden. Die Verkipfungswinkel $\Delta\theta$ zwischen den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen im CoSi_2 - und Si-Gitter weisen auf eine tetragonale Verzerrungen des Silizidgitters hin.

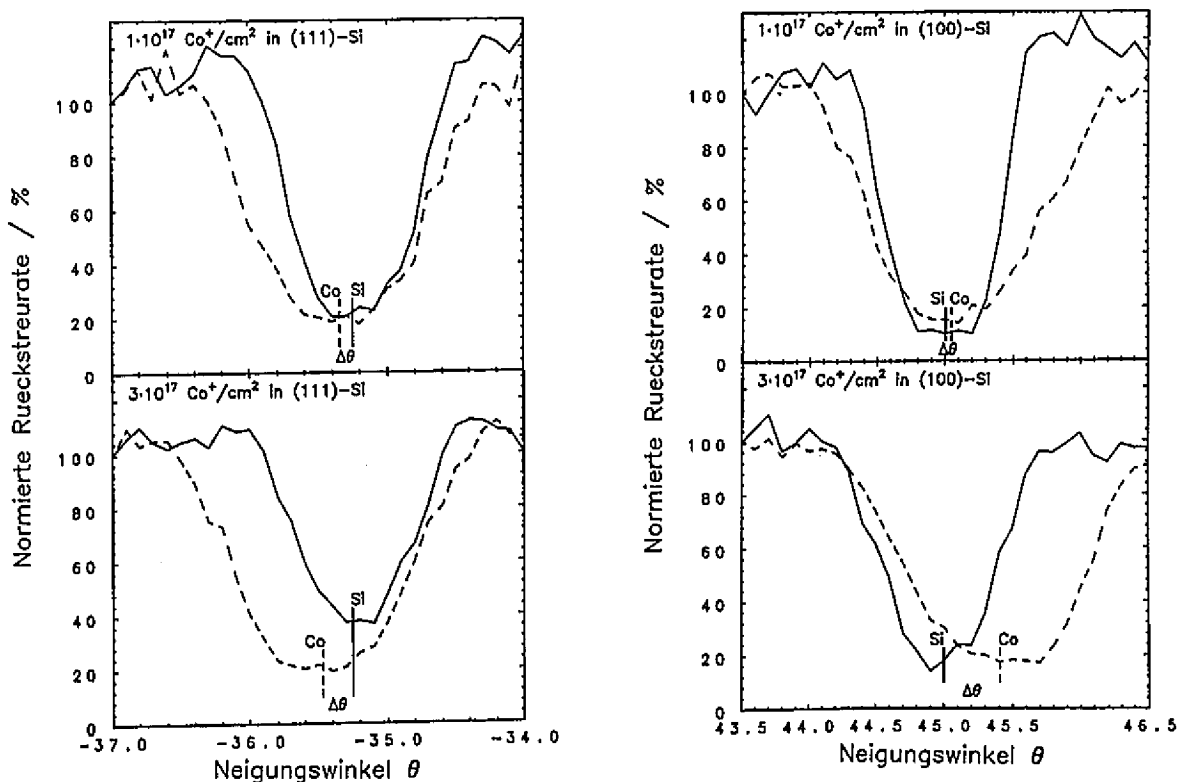


Abb. 5.14: Winkelabhängigkeit der Rückstreuintensitäten von (111)- und (100)-Si/CoSi₂/Si-Heterostrukturen nach 1 und $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ -Implantationen mit 200 keV, durchgezogene Linien: Si-Oberflächensignale gestrichelte Linien: Co-Signale

Für die $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ -Implantation ist die nach (4.17) berechnete Verzerrung ϵ'' in der Wachstumsebene kleiner als die Fehlanpassung von 1.2% (Tab. 5.3). Der Wert für die (100)-Schicht ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [5.10]. Nach den Ausführungen in Kap. 2.5 wird ein Teil der Verspannung durch die Bildung eines Netzwerkes aus Fehlanpassungsversetzungen ausgeglichen, da die Siliziddicken oberhalb der kritischen Schichtdicke von 300 Å liegen. Aus $\Delta\theta$ wurde nach (4.18) der Versetzungsabstand, d.h. die Maschenweite p , und nach (2.30) die Versetzungsdichte berechnet (Tab. 5.3). Dabei wurde entsprechend der in Kap. 3.1 beschriebenen Beobachtungen an den (111)-Grenzflächen ein hexagonales und an den (100)-Grenzflächen ein quadratisches Versetzungsnetzwerk angenommen mit projizierten Burgers-Vektoren

$$b'_{(111)\text{-A}} = a_{\text{CoSi}_2}/\sqrt{2} = 3.794 \text{ Å} \quad \text{bzw.}$$

$$b'_{(100)} = a_{\text{CoSi}_2} \cdot \sqrt{3}/4 \cdot \cos(35.26^\circ) = 1.897 \text{ Å}.$$

Da die Fehlanpassungsversetzungen an beiden CoSi_2/Si -Grenzflächen gebildet werden, sollte die gesamte Versetzungsdichte doppelt so hoch wie der in Tab. 5.3 genannte Wert sein. Aus den Si-Channeling-Signalen (Tab. 5.2) wurde jedoch eine größere integrale Versetzungsdichte gewonnen, vermutlich weil noch einige verbleibende Volumenversetzungen mitgezählt wurden, wie sie in den Querschnitts-Elektronenmikroskopbildern in Abb. 5.2 und Abb. 5.5b zu sehen sind.

Tab. 5.3: Verzerrung ϵ'' der vergrabenen CoSi_2 -Schicht in der Wachstumsebene, und Abstand p und Dichte n_{Vers} der Fehlanpassungsversetzungen, bestimmt durch Messung der Verkippungswinkel $\Delta\theta$:

Substrat-Orient.	E/keV	$\Delta\theta/^\circ$	$\epsilon''/\%$	$b'/\text{Å}$	$p/\text{Å}$	$n_{\text{Vers}}/\text{cm}^{-1}$
(111)	200	0.17	0.35	3.794	446	$4.48 \cdot 10^5$
(100)	200	0.41	0.80	1.897	470	$4.25 \cdot 10^5$
(111)	100	0.27	0.56	3.794	589	$3.39 \cdot 10^5$

Die in Tab. 5.3 angegebenen elastischen Verzerrungen entsprechen in etwa der Verzerrung, die durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung der Si- und CoSi_2 -Gitter

($\alpha_{\text{Si}} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{CoSi}_2} = 10.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3.20,3.21]) während des Abkühlens nach dem zweiten Temperschritt bei $T=1000^\circ\text{C}$ hervorgerufen wird:

$$\epsilon_{\text{therm}} = (\alpha_{\text{CoSi}_2} - \alpha_{\text{Si}}) \cdot (T - T_{\text{Raum}}) = 0.73\% \quad (5.7)$$

Ähnlich wie durch Korngrenzen wird die Verspannung durch Grenzflächen der CoSi_2 -Ausscheidungen in den $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ -Proben nahezu vollständig abgebaut, so daß nur noch eine geringe Verkipfung von $\Delta\theta = 0.09^\circ$ in (111)-Schichten und $\Delta\theta = 0.07^\circ$ in (100)-Schichten gemessen werden kann. Nach 100 keV-Implantationen ergibt sich qualitativ die gleiche Dosis- und Orientierungsabhängigkeit wie nach den 200 keV-Implantationen.

Die Halbwertsbreiten der Minimum-Yield Kurven in Abb. 5.14 sind ein Maß für die kritischen Winkel ψ_{krit} (4.11). Das Verhältnis $\psi_{\text{krit}}(\text{CoSi}_2)/\psi_{\text{krit}}(\text{Si})$ gemessen in dem Co- und in dem Oberflächen-Si-Signal beträgt 1.44 in guter Übereinstimmung mit den theoretischen ψ_{krit} -Werten aus Tab. 4.1.

5.5 Spezifischer elektrischer Widerstand

CoSi_2 ist ein Metall, dessen spezifischer Widerstand ideal der Matthiessen-Regel folgt:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{Phonon}}(T) \quad (5.8)$$

Zu dem temperaturunabhängigen Restwiderstand ρ_0 , der durch Streuung der Leitungselektronen an Defekten und Verunreinigungen hervorgerufen wird, addiert sich ein temperaturabhängiger Beitrag $\rho_{\text{Phonon}}(T)$ durch die Streuung der Leitungselektronen an Phononen. Weit unterhalb der Debye-Temperatur ($\Theta_D=450 \text{ K}$ für CoSi_2 [5.12,5.13]) verschwindet dieser Beitrag mit $(T/\Theta_D)^5$, während er oberhalb $0.2 \cdot \Theta_D$, also für $T > 90 \text{ K}$, linear mit T zunimmt. Konventionell aufgedampfte CoSi_2 -Schichten besitzen bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von $15 \mu\Omega \text{ cm}$ und einen Restwiderstand bei 4 K von $2.6 \mu\Omega \text{ cm}$ [5.4,5.12,5.13] (Abb. 5.15).

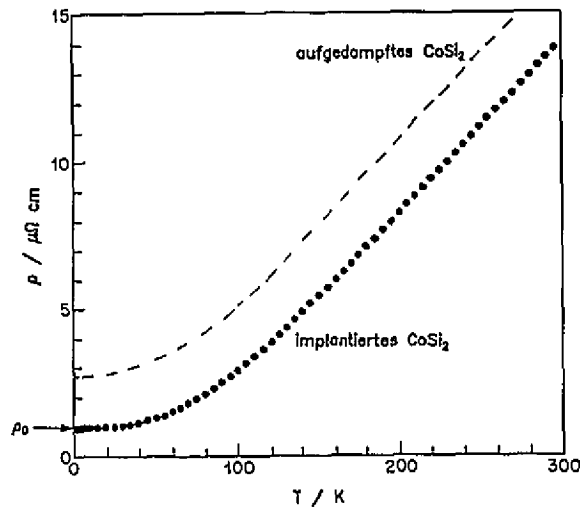


Abb. 5.15: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes aufgedampfter und implantierter CoSi_2 -Schichten (aus Ref. [3.31-3.33])

Ionenimplantierte CoSi_2 -Schichten haben dagegen bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von nur $13 \mu\Omega \text{ cm}$ und die $\rho(T)$ -Kurve ist dadurch nach unten parallel verschoben [3.31-3.33] (Fig 5.15). Die Abnahme des Raumtemperaturwertes um $2 \mu\Omega \text{ cm}$ ist demnach auf die Reduzierung des Restwiderstandes zurückzuführen, die durch die perfekte Kristallqualität hervorgerufen wird und durch die hohe Reinheit der Silizidschicht aufgrund der massenselektierten $^{59}\text{Co}^+$ -Implantation.

Die Defekterzeugung während einer MeV-He^+ -Ionenbestrahlung von $10^{16} \text{ Ionen/cm}^2$ - z.B. bei einer RBS-Analyse - bewirkt dagegen einen Anstieg von ρ_0 , d.h. eine Parallelverschiebung der $\rho(T)$ -Kurve nach oben [5.12,5.13], so daß Widerstandsmessungen immer vor einer RBS-Analyse durchgeführt werden müssen.

5.5 Wachstumskinetik

Die Entwicklung des zunächst nahezu gaußförmigen Implantationsprofils zu einer Rechteckverteilung nach dem zweistufigen Tempern kann sehr gut anhand des elektrischen Widerstandes der Schichten verfolgt werden. Nach der Implantation liegen die dispers verteilten CoSi_2 -Ausscheidungen meist so dicht beisammen, daß eine - wenn auch hochohmige - elek-

trische Leitung zustande kommt. Für Implantationsdosen oberhalb Φ_{krit} fällt der Widerstand während der nachfolgenden Wärmebehandlung kontinuierlich mit zunehmender Temperzeit entsprechend der zunehmenden Größe der leitfähigen Bereiche. In Abb. 5.16a ist der zeitliche Verlauf des Schichtwiderstandes einer mit 200 keV und einer Dosis von $2.4 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ implantierten Schicht nach kurzzeitigen Temperschritten bei 4 verschiedenen Temperaturen (650, 675, 700 und 750°C) aufgetragen (Linien). Zum Vergleich ist auch die Widerstandsabnahme einer gleich implantierten Probe nach isochronen Wärmebehandlungen mit steigender Anlaßtemperatur dargestellt (+). Auf die 4 Isothermen und die eine Isochrone kann die zu Beginn des Kap. 4 beschriebene Meechan-Brinkman-Prozedur angewendet werden. In dem normalisierten Arrheniusplot in Abb. 5.17 sind die isothermen Anlasszeiten $\Delta t'$ und die isochronen Anlassertemperaturen T für die 4 Datensätze aus Abb. 5.16b zusammen mit 4 weiteren dargestellt, bei denen die Implantationsdosis ($\Phi > \Phi_{\text{krit}}$) oder die Anlasstemperatur variiert wurde.

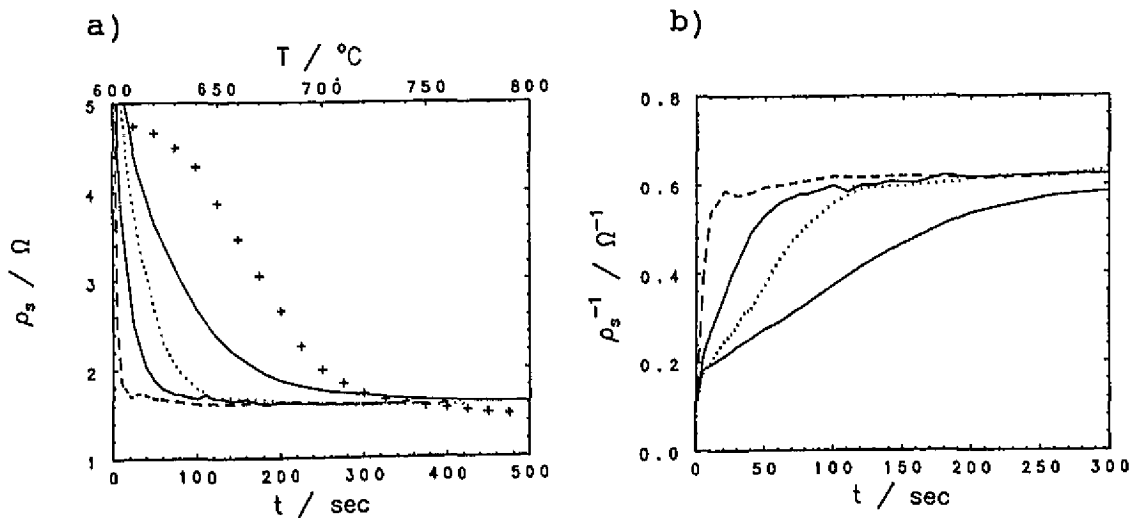


Abb. 5.16a: Temperatur- bzw. Zeitabhängigkeit des Schichtwiderstandes, nach Implantation von $2.4 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV und nach isochroner Wärmebehandlung (+ : 10 sec), nach isothermer Wärmebehandlung (— : 650°C; : 675°C; — — : 700°C; — — — : 750°C)

Abb. 5.16b: Zeitabhängigkeit der Schichtleitfähigkeit nach denselben isothermen Wärmebehandlungen wie in a).

Diese 8 Datensätze werden durch eine Gerade beschrieben, die durch den Ursprung führt. Deren Steigung entspricht einer Aktivierungsenergie von (2.68 ± 0.15) eV für die Umverteilung während des ersten Temperschlittes bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C. Die große Schwankung der Meßpunkte ist durch die graphische Auswertung von Kurven wie in Abb. 5.16a bedingt.

Der zeitliche Verlauf einer "unterkritisch" mit 200 keV und einer Dosis von $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ implantierten Probe weicht erheblich von denen in Abb. 5.17a ab: Nach einem anfänglichen Absinken steigt der Widerstand nach längerem Heizen wieder auf einen Sättigungswert an, vermutlich wegen der zunehmend isolierten Lage der metallischen Ausscheidungen.

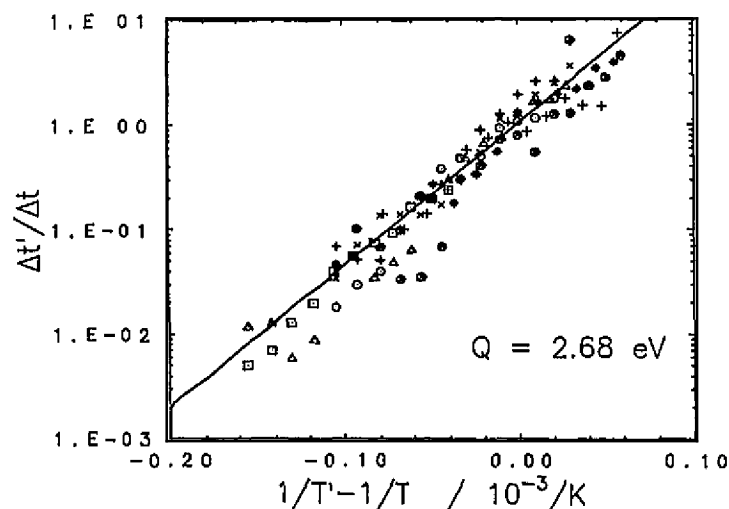


Abb. 5.17: Normalisierter Arrheniusplot zur Bestimmung einer Aktivierungsenergie mit der Meechan-Brinkman-Prozedur gemäß Gleichung (4.2), nach 200 keV-Implantationen mit unterschiedlichen Dosen Φ und nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen:

- * : $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 650^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- + : $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 675^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- : $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 700^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- : $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 750^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- + : $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 700^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- x : $\Phi = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 700^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- ⊗ : $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 700^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- △ : $\Phi = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 750^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$

Makroskopische Messmethoden wie die Widerstandsmessung erlauben keine direkte Aussage über mikroskopische Vorgänge. Daher kann aus der Zeitabhängigkeit des Schichtwiderstandes ρ_s die zeitliche Entwicklung der Ausscheidungsgröße nicht direkt berechnet werden. Jedoch unter der Annahme, daß alle CoSi_2 -Ausscheidungen den gleichen spezifischen Widerstand ρ besitzen, kann aus ρ_s eine mittlere ("effektive") Schichtdicke d_{eff} angegeben werden, auch für Proben, in denen das Silizid keine scharfen Grenzflächen bildet:

$$d_{\text{eff}} = \rho / \rho_s \quad (5.9)$$

Weiterhin angenommen d_{eff} nehme mit der Größe r_{eff} der Ausscheidungen zu, $r_{\text{eff}} \sim d_{\text{eff}}$, dann sollte die zeitliche Entwicklung $r_{\text{eff}}(t)$ proportional zur Schichtleitfähigkeit $1/\rho_s(t)$ verlaufen. $1/\rho_s$ wächst für die 4 in Abb. 5.16a dargestellten Kurven zunächst linear mit der Zeit (Abb. 5.16b), bei kleineren Temperaturen langsamer als bei größeren. Bei einer bestimmten Zeit knicken die Kurven ab, um dann erheblich langsamer aber weiterhin proportional t anzusteigen. Dabei handelt es sich um den Umverteilungs-, Planarisierungs- und Rekristallisationsprozess, der während des zweiten Tempereschrittes bei 1000°C zur Bildung scharf abgegrenzter, einkristalliner CoSi_2 -Schichten in Si führt. In Abb. 5.18a sind die RBS-Co-Signale einer mit 200 keV und einer Dosis von $2 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ implantierten Probe nach einem Temperschritt bei 750°C und nach unterschiedlich langen Wärmebehandlungen bei 950°C dargestellt. Schon nach wenigen Sekunden beginnt die Umverteilung des Kobalts an den Flanken der Co-Verteilung, wie es auch in Abb. 5.1b zu sehen war, während die Co-Atome in den Ausläufern nahe der Oberfläche und im Substrat zunächst unberührt bleiben. Diese werden erst nach längerem Heizen in die Silizidschicht inkorporiert. Die Differenzfläche zwischen den Co-Signalen einer bei 950°C getemperten und einer nur vorbehandelten Probe ist nach (4.9) ein Maß für die Zahl der pro Flächeneinheit umgelagerten Co-Atome, auf die wiederum die Meechan-Brinkman-Prozedur zur Bestimmung einer Aktivierungsenergie angewendet werden kann.

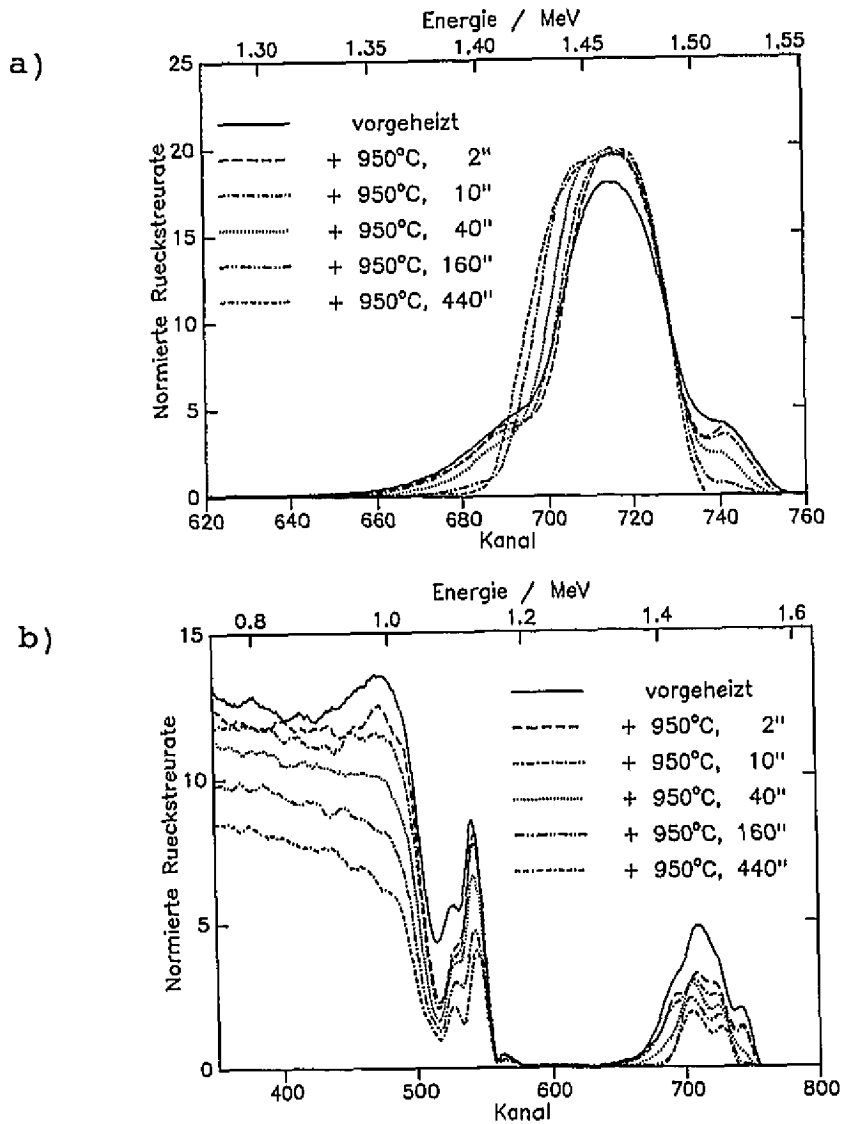


Abb. 5.18: RBS-Rückstreuenspektren, aufgenommen mit 2.0 MeV He^+ , nach Implantation von $2 \cdot 10^{17} \text{Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV, nach einem Vorheizen bei 750°C und nach Kurzzeittempern bei 950°C

a) Co-Signale
b) Channeling-Signale entlang [111]-Normale

In dem normalisierten Arrheniusplot in Abb. 5.19 sind für 3 verschiedene Implantationsdosen die $(\Delta t', T)$ -Wertepaare sowohl für die Zahl der umverteilten Co-Atome wie auch für die damit verbundene Widerstandsabsenkung zusammen aufgetragen. Diese 6 Datensätze werden bis auf den Sättigungseffekt bei größeren Zeiten oder Temperaturen durch eine Gerade beschrieben, die wieder durch den Ursprung führt. Die Geradensteigung ergibt eine Aktivierungsenergie von (3.49 ± 0.21) eV für den Umverteilungsprozeß während des zweiten Temperschritts bei 1000°C. In

Abb. 5.18b sind die zu Abb. 5.18a gehörigen Channeling-Signale aufgetragen. Das Zusammenziehen der Co-Profile ist direkt mit der Verbesserung der Kristallqualität sowohl der Silizid- wie auch der Si-Schichten korreliert. Schon nach wenigen Sekunden ist $\chi_{\min}$ im Co-Signal auf den niedrigen Wert von $\approx 8\%$ abgesunken, so daß damit die Bildung einkristalliner CoSi_2 -Schichten abgeschlossen ist. Längeres Heizen ist jedoch notwendig, um zuerst die Punktdefektdichte hinter der zweiten Grenzfläche und dann die Versetzungsdichte zu reduzieren, wie an dem stetigen Abbau des Defektpeaks im Si-Channeling-Signal und an der anschließenden Reduzierung des Dechannelings zu erkennen ist. Dieses Ausheilen der Defekte an den Grenzflächen drückt sich auch in einer Verringerung der Breite des Co-Channeling-Signals aus.

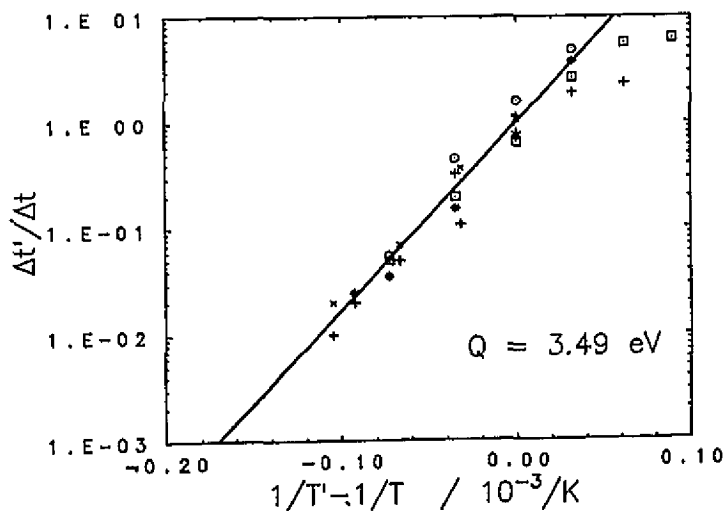


Abb. 5.19: Normalisierter Arrheniusplot zur Bestimmung einer Aktivierungsenergie mit der Meechan-Brinkman-Prozedur gemäß Gleichung (4.2), nach 200 keV-Implantationen mit unterschiedlichen Dosen Φ , nach einem Vorheizen bei 750°C und nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen:

- +,*: $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 950^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- ,○: $\Phi = 2 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 950^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- ×,⊕: $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, $T' = 1000^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10 \text{ sec}$
- + , □ , ×: aus Differenzflächen in Abb. 5.18a
- * , ○ , ⊕: aus Schichtwiderstandsmessungen

Die Widerstandsabnahme und das Zusammenziehen der Co-Profile während des zweistufigen Temperns ist mit einer Vergrößerung

der CoSi_2 -Ausscheidungen verbunden: Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Zahl der Ausscheidungen abgenommen hat. Gleichzeitig sind die großen Ausscheidungen im Zentrum der Co-Verteilung auf Kosten der kleinen am Rande, die aufgelöst wurden, angewachsen.

Dieser Vergrößerungseffekt und auch die zuvor beschriebene Reihenfolge bei der Umverteilung der Co-Atome, zuerst an den Flanken und dann an den Ausläufern der Co-Verteilung, wurden von A.H. van Ommen et al. [5.7] ebenfalls beobachtet. Das scheint aber nicht nur für Co^+ -Implantationen zu gelten sondern eher typisch für Hochdosis-Implantationen in Si zu sein: Gleiche Beobachtungen wurden auch bei der Herstellung vergrabener Oxide und Ni-Silizide durch O^+ -Implantation [5.14-5.16] bzw. Ni^+ -Implantation [5.17,5.18] gemacht.

6 WACHSTUM VERGRABENER CoSi_2 -SCHICHTEN

Die RBS-, Widerstands- und Elektronenmikroskop-Untersuchungen ergeben, daß schon während einer Hochdosis- Co^+ -Implantation in Si unterschiedlich große, einkristalline CoSi_2 -Ausscheidungen entstehen, die während der nachfolgenden Wärmebehandlung reifen und dabei so umverteilt werden, daß scharf abgegrenzte CoSi_2 -Schichten mit minimaler Grenzflächenenergie wachsen.

6.1 Implantation: Keimbildung, dynamisches Ausheilen

Nach der Abschätzung in Kap. 2.2 führt schon die Implantation mit der geringen Dosis $3 \cdot 10^{16} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ zu einer Übersättigung an Co in Si. Dieser thermodynamische Nichtgleichgewichtszustand kann durch Bildung der energetisch stabilen CoSi_2 -Keime abgebaut werden. Die dazu notwendige Nukleationsenergie G^* wird in den Stoßkaskadenbereichen durch den Energieverlust beim Abbremsen der Co^+ -Ionen zur Verfügung gestellt. Die dabei erzeugte hohe Frenkeldefektdichte beschleunigt die Diffusion von Co- und Si-Atomen ("Strahlungsverstärkte Diffusion"), durch die die geordnete CaF_2 -Struktur des CoSi_2 entstehen kann. Mößbauer-Spektroskopie-Untersuchungen bestätigen die substitutionelle Einlagerung von ^{57}Co -Atomen in die Si-Matrix und die lokale Bildung der CoSi_2 -Phase sogar nach Raumtemperaturimplantationen mit kleinen Dosen [6.1]. Röntgenbeugungsexperimente nach Co^+ -Implantationen in beheizte (111)- und (100)-Si-Substrate zeigen, daß in diesen teilkristallin gehaltenen Substraten Keimbildung kohärenter CoSi_2 -Ausscheidungen stattfindet [5.6]. Wie in der in Kap. 3.1 beschriebenen " CoSi_2 -S"-Modifikation sind die Atomebenen im Silizid an die Si-Ebenen der Si-Matrix gebunden, wodurch die Keimbildung gleichorientierter CoSi_2 -Ausscheidungen begünstigt wird. In hochauflösenden Elektronenmikroskop-Aufnahmen wurden jedoch zusätzlich zu diesen gleichorientierten A-Typ- auch auf {111}-Ebenen verzwilligte B-Typ-Ausscheidungen identifiziert [3.22,5.1]. Wegen des nahezu isotropen dreidimensionalen Wachstums haben die gleichorientierten CoSi_2 -Ausscheidungen eine sphäroidische Form meistens mit den energetisch günstigsten {111}-, aber auch mit {100}-Grenzflächen. Dagegen wachsen

die verzwillingten Ausscheidungen häufig parallel zu den $\{111\}$ -Zwillings Ebenen und besitzen daher eine längliche Form. Die Zwillingsbildung ist dabei durch die Verspannung aufgrund des Gitterparameterunterschiedes bedingt [3.21]. Die zu Beginn der Implantation gebildeten, stabilen CoSi_2 -Cluster dienen den nachfolgend implantierten Co-Atomen als Keimzentren, so daß mit zunehmender Implantationsdosis, d.h. mit wachsender Co-Konzentration die CoSi_2 -Ausscheidungen größer werden. Das erklärt auch die in Abb. 5.10 dargestellte Korrelation zwischen der Ausscheidungsgröße und dem Implantationsprofil. Größere, einkristalline CoSi_2 -Ausscheidungen zeigen eine zunehmend bessere Kristallqualität als kleinere, wie aus den mit wachsender Implantationsdosis fallenden $\chi_{\min}$ -Werten in den Co-Channeling-Signalen abzulesen ist (Abb. 5.11). Die höheren $\chi_{\min}$ -Werte in (100)- gegenüber (111)-Schichten sind auf die in Kap. 3.1 zitierte Vielzahl an Orientierungsmöglichkeiten für CoSi_2 auf (100)-Si zurückzuführen. Der Gitterparameterunterschied zwischen dem CoSi_2 - und Si-Gitter verursacht eine tetragonale Verzerrung der Schichten. Die elastische Verzerrung der CoSi_2 -Ausscheidungen wird, solange sie nicht zusammenhängen, auch auf die umgebende Si-Matrix übertragen und somit zu deren Verzerrung führen. So nimmt der vertikal gemessene Gitterparameter der CoSi_2 -Ausscheidungen mit wachsender Implantationsdosis ausgehend vom Volumenwert des unverzerrten CoSi_2 linear auf einen 2.3% kleineren Wert bei idealem pseudomorphen Wachstum sehr dünner Schichten ab [5.7].

Da die Co-Atome schon während der Implantation nicht elementar sondern nur in Form von CoSi_2 -Ausscheidungen vorliegen, entspricht die maximale Co-Dichte der des CoSi_2 . Das rechtfertigt die lineare Interpolation der Dichten und Bremsquerschnitte zwischen den CoSi_2 - und den Si-Werten bei der Simulation von Hochdosis-Implantationen mit dem Programm HDTRIM und bei der Auswertung der RBS-Spektren mit den Programmen RUMP und SQUEAKIE. Aus diesem Grunde muß auch bei Hochdosis- Co^+ -Implantationen, die einer größeren Peakkonzentration als 33.3 at.% entsprechen, eine Umverteilung der überzähligen Co-Atome in die unterstöchiometrischen Bereiche erfolgen, wie es in dem Programm HDTRIM auch berücksichtigt wurde (Abb. 2.1).

Die dazu erforderliche Co-Diffusion ist während der Ionenimplantation strahlungsverstärkt und somit genügend schnell.

Die Keimbildungsenergie G^* hängt nach den Ausführungen in Kap. 2.2 von der Morphologie des Siliziums ab: Die Keimbildung ist in ungeordneten oder amorphen Bereichen leichter möglich als in mehr geordneten oder einkristallinen Gebieten. Demnach hängt die Keimwachstumsgeschwindigkeit und -richtung empfindlich vom Amorphisierungsgrad ab. Bei vollständig amorphisierten Oberflächenschichten, wie sie bei Substrattemperaturen $\leq 200^\circ\text{C}$ gefunden wurden (Abb. 5.9), ist das Silizidwachstum zur Oberfläche hin gegenüber dem Wachstum in Richtung des einkristallinen Substrates bevorzugt, so daß nur Oberflächensilizide gebildet werden können. Bei höheren Substrattemperaturen nimmt die Beweglichkeit der strahleninduzierten Frenkeldefekte zu. Durch diese strahlungsverstärkte Diffusion kommt es in dem Implantationsbereich zu einer Defektrekombination d.h. zu einem dynamischen Ausheilen, und damit zu einer gewissen Teilkristallinität. Diese ist Voraussetzung für ein Silizidwachstum sowohl zur Oberfläche als auch in die Tiefe, um eine vergrabene Schicht zu erhalten. Die minimal notwendige Substrattemperatur für vergrabene CoSi_2 -Bildung ergibt sich aus den beiden konkurrierenden Prozessen während der Ionenimplantation: Defekterzeugung und dynamisches Ausheilen. Die Frenkelpaarerzeugung während einer Ionenimplantation hängt nach der Kinchin-Pease Theorie [6.2] mit dem nuklearen Energieverlust der Ionen zusammen. Dabei ist die Defekterzeugungsrate proportional zum Implantationsstrom, aber wegen der reinen Ballistik bei den nuklearen Energieüberträgen temperaturunabhängig. Die strahlungsverstärkte Defektwanderung ist jedoch über einen Boltzmannfaktor thermisch aktiviert, so daß mit der Substrattemperatur die Rekombinations- oder Ausheilrate eingestellt werden kann. Ist die Defekterzeugungsrate größer als die Ausheilrate, z.B. bei hohen Implantationsströmen und zu geringen Substrattemperaturen, dann wächst ein amorpher Bereich. Im umgekehrten Fall, bei genügend hohen Substrattemperaturen, können Strahlenschäden zum Großteil ausgeheilt werden bevor weitere erzeugt werden. Dieses dynamische Ausheilen während Hochdosis-Ionenimplantationen ist eng verwandt mit der dynamischen Rekristallisation amorpher

Schichten durch Schwerionenbestrahlung [6.3]. So werden für eine Rekristallisation von amorphen Si-Schichten mit Edelsonen Substrattemperaturen $\geq 200^\circ\text{C}$ benötigt [6.3-6.6] in guter Übereinstimmung mit den in Kap. 5.2 gefundenen Temperaturen zur Herstellung vergrabener CoSi_2 -Schichten.

6.2 Wärmebehandlung: Reifung, Planarisierung

Nach der Co^+ -Implantation liegen unterschiedlich große CoSi_2 -Ausscheidungen in der Si-Matrix vor. Nach den Ausführungen in Kap. 2.2 sind die vielen kleinen Ausscheidungen in den Ausläufern der Co-Verteilung energetisch instabiler als die größeren im Zentrum und haben daher die Tendenz sich aufzulösen. So kommt es während der Wärmebehandlung nach der Implantation zu der Umverteilung der Co-Atome, die zunächst an den Flanken der Verteilung und erst anschließend an den Ausläufern nahe der Oberfläche und tief im Substrat beobachtet wurden (Abb. 5.1b, Abb. 5.18a). Das Zusammenziehen der Gaußverteilung der Silizidausscheidungen zu einer Rechteckverteilung erfordert eine Diffusion gegen einen Konzentrationsgradienten, die nicht durch Brown'sche Bewegungen alleine erklärt werden kann. Sie erfordert eine treibende Kraft, wie sie durch die Reduzierung der Grenzflächenenergie gegeben ist.

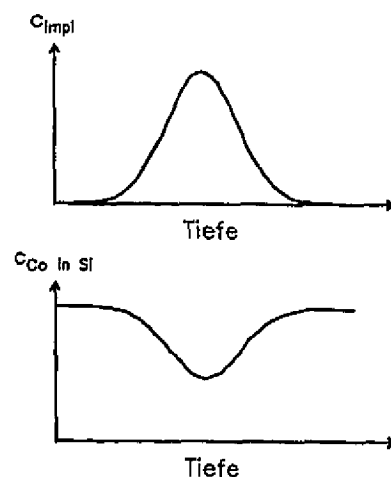


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des Co-Implantationsprofils c_{impl} und der Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{Co in Si}}$ der in der Si-Matrix gelösten Co-Atome

Da die Größenverteilung der Ausscheidungen dem Implantationsprofil entspricht (Abb. 5.10), wird die Co-Konzentration $c_{\text{Co in Si}}$ in der umgebenden Si-Matrix nach (2.15) den in Abb. 6.1 skizzierten Verlauf annehmen: Nahe kleiner Ausscheidungen in den Ausläufern sind mehr Co-Atome gelöst als nahe den großen, so daß ein Konzentrationsgradient in Richtung des Maximums des Implantationsprofils aufgebaut wird, der die atomare Diffusion zu den großen Ausscheidungen vorantreibt. Dazu kommen drei Prozesse in Frage:

1. die Diffusion durch bereits vorhandene CoSi_2 -Gebiete
2. die Diffusion gelöster Co-Atome durch die Si-Matrix
3. die Verlagerung ganzer CoSi_2 -Ausscheidungen.

Die atomare Diffusion durch CoSi_2 -Schichten erfolgt für große Atome in der Regel nicht interstitiell, mit einer relativ großen Aktivierungsenergie von 2.0 bis 2.7 eV [6.7]. Für die Umwandlung aufgedampfter CoSi-Schichten zu CoSi_2 werden in der Literatur Aktivierungsenergien von 2.3 bis 2.6 eV angegeben (Kap. 3.1). Ein vergleichbarer Wert (2.68 ± 0.15 eV) wurde für den ersten Tempersschritt bei Temperaturen $< 800^\circ\text{C}$ ermittelt. Während dieses Temperschlittes erfolgt zwar eine Widerstandsabnahme auf den bekannten Wert von $15 \mu\Omega \text{ cm}$, jedoch kann dies allenfalls durch kurzreichweitigere Verlagerungen erfolgt sein, da die mit RBS gemessene Co-Verteilung nahezu unverändert bleibt.

Diffusion durch CoSi_2 -Gebiete wäre eine Möglichkeit die experimentell gefundene Aktivierungsenergie zu erklären. Ein wahrscheinlicherer Prozess, der auch die beobachtete Vergrößerung beschreibt, ist die Ostwald-Reifung großer CoSi_2 -Ausscheidungen. Dieser Prozess beruht nach Kap. 2.3 auf der Auflösung der instabilen kleinen CoSi_2 -Ausscheidungen und der Diffusion der gelösten Co-Atome zu den großen Ausscheidungen im Zentrum der Co-Verteilung. Die theoretische Aktivierungsenergie für diese Art der Umverteilung, die sich nach (2.21) aus der Summe der Einzelenergien für die Lösung und Diffusion von Co in Si zu 3.52 eV ergibt, ist jedoch größer als der experimentell ermittelte Wert von (2.68 ± 0.15) eV. Wenn die Umverteilung während des ersten Temperschlittes durch Ostwald-Reifung verursacht wird, dann

muß die Co-Lösung und/oder -Diffusion durch Prozesse erfolgen, die thermisch geringer aktiviert sind als in (2.5) und (2.16) angegeben ist.

Nach dem anfänglichen Umlagern der Co-Atome von den Flanken der Verteilung werden auch die weiter entfernt an der Oberfläche und tief im Substrat gelösten Co-Atome zu den anwachsenden Ausscheidungen im Zentrum der Verteilung gebracht. Im Gegensatz zum ersten Tempersschritt stimmt die experimentell für diesen zweiten Tempersschritt ermittelte Aktivierungsenergie von (3.49 ± 0.21) eV sehr gut mit der aus Löslichkeit und Diffusion berechneten Aktivierungsenergie von 3.52 eV überein. Die Vergrößerung kann aber nur dann über die Kombination aus Co-Lösung und Co-Diffusion in Si ablaufen, wenn die kleinen Ausscheidungen von den großen isoliert liegen. Diese Bedingung gilt nur in den Ausläufern der Co-Verteilung oder bei Implantationen mit geringen Dosen.

Im Zentrum der Co-Verteilung liegen die Ausscheidungen jedoch sehr nahe zusammen oder sie berühren sich sogar. In diesem Fall kann die Gesamtgrenzflächenenergie durch das Zusammenwachsen ganzer Ausscheidungen nach statistischen Fluktuationen ihrer Form, also durch die in Kap. 2.3 beschriebene Koagulation erniedrigt werden. Das Lösen einzelner Co-Atomen von kleinen CoSi_2 -Ausscheidungen wie bei der Ostwald-Reifung ist dann nicht mehr notwendig. Da die Diffusionskonstante für die Verlagerung ganzer Cluster von deren Größe abhängt (2.22, 2.23), werden die kleinen beweglichen Ausscheidungen zu den großen immobilien im Zentrum wandern. Die Frage nach dem dominierenden Prozeß, Ostwald-Reifung oder Koagulation, kann anhand der RBS- und Widerstandsmessungen nicht geklärt werden. Unterscheidungsmerkmal ist allein die Abhängigkeit der zeitlichen Entwicklung der Ausscheidungsgröße von der Startkonzentration [2.18], d.h. von der Implantationsdosis. Zur Klärung dieser Frage sind Serien von Elektronenmikroskop-Untersuchungen notwendig. Es ist aber auch ein für RBS zugängliches Experiment vorstellbar: Nach einer Hochdosis-implantation wird eine Implantation mit geringerer Energie und erheblich kleinerer Dosis durchgeführt, um eine Verteilung sehr kleiner Ausscheidungen vor dem eigentlichen Profil aus

größeren Ausscheidungen zu erhalten. Das Auflösen dieser zusätzlichen Verteilung während einer Wärmebehandlung kann dann mit Hilfe der Rutherforddrückstreutechnik in Abhängigkeit von der Temperatur und Temperzeit aber auch von der Implantationsdosis verfolgt werden.

Durch den Reifungs- und/oder Koagulationsprozeß wachsen sowohl gleichorientierte wie auch verzwilligte Ausscheidungen. Dabei können benachbarte gleichorientierte Ausscheidungen zu beliebig großen zusammenwachsen. Verzwilligte Ausscheidungen mit unterschiedlichen $\{111\}$ -Zwillingsebenen können dagegen nicht zusammenwachsen und werden zugunsten der großen, gleichorientierten Ausscheidungen aufgelöst [5.1]. Damit können schließlich nur die auch experimentell bestätigten gleichorientierten Si/CoSi₂/Si-Heterostrukturen entstehen (Abb. 5.12 und Abb. 5.13).

Nach statistischen Überlegungen wachsen zweidimensional verteilte Cluster erst zu einem einzigen Gebilde zusammen, wenn die betrachtete Fläche zur Hälfte belegt ist [6.8]. Angewendet auf CoSi₂-Ausscheidungen, die auf der Implantationsfläche keimen, entspricht diese "Perkolations-Schwelle" von 0.5 einer Co-Peakkonzentration von $0.5 \cdot 33.3 \text{ at.}\% = 16.7 \text{ at.}\%$, also der halben Stöchiometrie in CoSi₂. Ein solcher zusammenhängender Keim wächst während der nachfolgenden Wärmebehandlung auf Kosten eingelagerter Si-Bereiche bis eine zusammenhängende, homogene CoSi₂-Schicht gebildet ist. Nach Implantationen geringerer Dosen können die isoliert voneinander liegenden Ausscheidungen unabhängig voneinander wachsen, so daß schließlich statt zusammenhängender Silizidschichten nur CoSi₂-Ausscheidungen mit den energetisch günstigsten $\{111\}$ -Grenzflächen entstehen (Abb. 5.5). Damit ist die experimentell gefundene kritische Dosis zu erklären, die zur Bildung zusammenhängender CoSi₂-Schichten notwendig ist, und die einer Konzentration im Maximum der Co-Verteilung von etwa 16 at.% entspricht. Bei gleicher Dosis aber kleinerer Implantationsenergie nimmt das Stragglings und somit die Breite σ eines angenommenen gaussförmigen Implantationsprofils ab, wodurch die Peak-Konzentration c_{peak} zunimmt (2.2, 5.2). Somit wird verständlich, warum nach einer

Implantation von $1 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit einer Energie von 200 keV ($c_{\text{peak}}=10 \text{ at.}\%$) nur CoSi_2 -Ausscheidungen (Abb. 5.4) und nach einer Implantation gleicher Dosis bei 100 keV ($c_{\text{peak}}=18 \text{ at.}\%$) zusammenhängende CoSi_2 -Schichten (Abb. 5.6) gebildet wurden. Die Perkolations-Schwelle kann verwendet werden, um mit Hilfe des HDTRIM-Programms die Bildung vergrabener CoSi_2 -Schichten vorherzusagen: Solange die Co-Konzentration an der Probenoberfläche weniger als 16.7 at.% beträgt, liegen die CoSi_2 -Ausscheidungen isoliert voneinander und können während des Nachtemperns zugunsten der größeren Ausscheidungen im Zentrum der Co-Verteilung aufgelöst werden. Ist die Oberflächenkonzentration jedoch oberhalb dieses halben stöchiometrischen Wertes, so erhält man schon nach der Implantation an der Oberfläche zusammenhängendes CoSi_2 . Während des Nachtemperns wird sich dieses Oberflächen-Silizid nicht auflösen, wodurch keine vergrabene Silizidschicht hergestellt werden kann.

Wenn die Widerstandsabsenkung während des ersten Temperschrittes durch den gleichen Reifungsprozeß verursacht wird wie die Umverteilung der Co-Atome während des zweiten Temperschrittes, dann sollten beide Temperschritte durch einen einzigen bei 1000°C zu ersetzen sein. Es bleibt jedoch zu klären, ob die Vergrößerung der CoSi_2 -Ausscheidungen durch die bei 1000°C gleichzeitig einsetzende Rekristallisation der Schichten nicht behindert wird.

Die in Kap. 5.5 zitierten ähnlichen Beobachtungen bei der Umverteilung implantierter Co-, O- und Ni-Atome lassen vermuten, daß die hier beschriebenen Keimbildungs-, Keimwachstums-, Reifungs- und Koagulationsvorgänge allgemein bei der Herstellung vergrabener Si-Legierungen durch Hochdosis-Implantationen in Si gelten.

7 PROZESSSCHRITTE FÜR ANWENDUNGEN

Für eine technische Anwendung müssen die CoSi_2 -Schichten in den meisten Fällen tiefer vergraben liegen als es mit einer Standard-Ionenimplantation möglich ist. Dazu müssen die ionenimplantierten und nachgetemperten $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -Heterostrukturen mit einer zusätzlichen Si-Epitaxieschicht abgedeckt werden. Mit weiteren Co^+ -Implantationen können dann mehrere Metallisierungsebenen hergestellt werden, wie sie in dreidimensionalen integrierten Schaltkreisen benötigt werden. Die Realisierung vergrabener Leiterbahnen und Bauelemente wie den "Metal Base Transistor" erfordert weiterhin die Strukturierung der CoSi_2 -Schichten. Dabei darf die Einkristallinität und Morphologie der Si-Oberflächenschichten nicht beeinträchtigt werden, um epitaktisches Wachstum weiterer Si-Schichten zu ermöglichen.

7.1 Si-Molekularstrahlepitaxie

Im Gegensatz zu herkömmlich aufgedampften $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -Heterostrukturen sind die Si-Oberflächenschichten ionenimplantierter (111)- und (100)-Heterostrukturen so gut einkristallin, daß sie als Keimschicht für epitaktisches Wachstum von Si zu verwenden sind. Mit 200 keV und $3 \cdot 10^{17} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ implantierte 3 Zoll-Wafer wurden nach der Implantation in eine Si-Molekularstrahl-Epitaxie-(MBE-) Anlage (Vacuum Generators) eingeschleust. Vor dem eigentlichen Epitaxieschritt wurde das zweistufige Tempern, 1 h bei 600°C und ebenfalls 1 h bei 900°C, durchgeführt (1000°C waren technisch nicht möglich!). Anschließend wurden bei Substrattemperaturen von 800 bis 850°C etwa 1400 Å Si mit einer Rate von 1.5 Å/sec epitaktisch abgeschieden. Die LEED-Bilder in Abb. 7.1 beweisen anhand der 7x7- bzw. der 2x1-Rekonstruktion die gute Einkristallinität dieser (111)- und (100)-orientierten Si-Epischichten. Die RBS-Rückstreuenspektren in Abb. 7.2 zeigen 1100 Å dicke CoSi_2 -Schichten, die vor dem Si-MBE-Schritt unter einer 450 Å und nachher unter einer 1850 Å dicken Si-Schicht vergraben liegen. Während die Kristall-

qualität vor dem MBE-Schritt in (100)-Strukturen nur unwesentlich schlechter als in (111)-Strukturen ist, zeigen die Channeling-Spektren in Abb. 7.2b die unterschiedliche Qualität der (111)- und (100)-Si/CoSi₂/Si-Heterostrukturen nach dem Aufwachsen der Epi-Schichten:

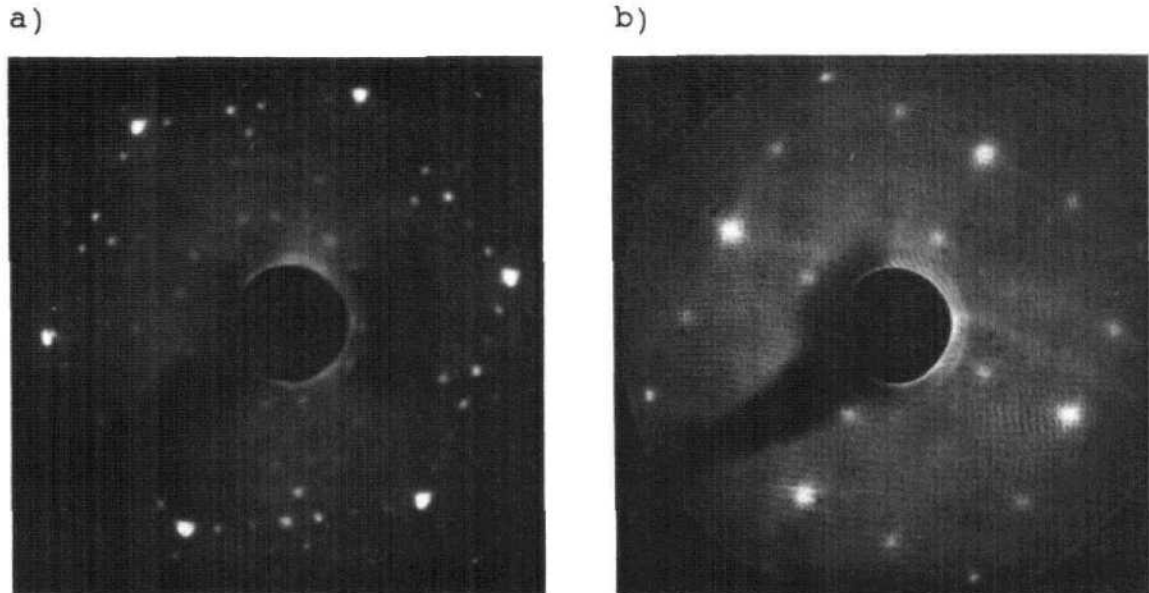


Abb. 7.1: LEED-Aufnahmen epitaktisch abgeschiedener Si-Schichten:

- a) auf einer (111)-Si/CoSi₂/Si-Heterostruktur
- b) auf einer (100)-Si/CoSi₂/Si-Heterostruktur

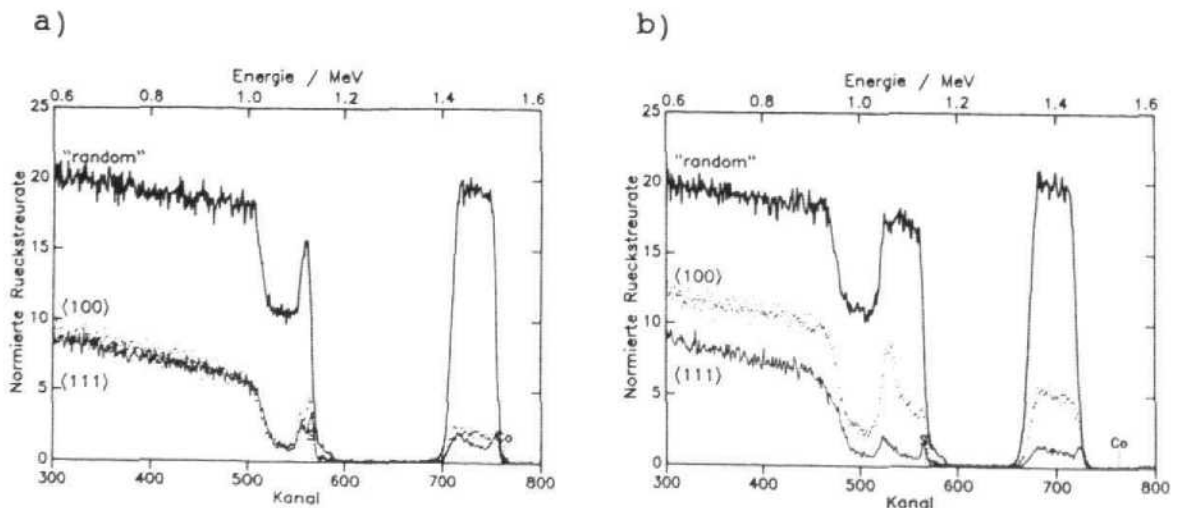


Abb. 7.2: RBS-Rückstreuenspektren, aufgenommen mit 2.0 MeV He⁺,
a) nach Implantation von $3 \cdot 10^{17}$ Co⁺/cm² mit 200 keV in (111)-Si (dünn gezeichnet) und in (100)-Si (gepunktet), nach dem zweistufigen Tempern
b) nach zusätzlichem Si-MBE-Schritt (1400 Å)

Die gute Kristallqualität der (111)-orientierten A/A/A-Strukturen bleibt unverändert. Dagegen wächst die Si-Epischicht auf (100)-orientierte Heterostrukturen in erheblich schlechterer Qualität auf, vermutlich wegen der in Kap. 3.1 erwähnten möglichen Vielzahl an gleichberechtigten Orientierungen. Eine Verbesserung könnte eventuell durch Tempern bei höheren als der hier verwendeten Temperatur ($T \geq 1000^\circ\text{C}$) vor dem Wachstum des Si erzielt werden. Die Winkelscans durch die [111]- bzw. [100]-Normalen in Abb. 7.3 zeigen, wie die Scans in Abb. 5.12a und Abb. 5.13a, daß auch nach dem Si-MBE-Schritt alle Schichten gleichorientiert sind. Die deutlichere Ausprägung der Minima bei der (111)- gegenüber der (100)-Heterostruktur drückt nochmals die unterschiedliche Kristallqualität aus. Auf eine 4° fehlorientierte (111)-Heterostruktur wächst eine zusätzliche Si-Epischicht jedoch nicht gleichorientiert, sondern um 1.5° zur Normalen verkippt auf (Abb. 7.4). Dies ist auf die Bildung von Kleinwinkelkorn-grenzen zurückzuführen, durch die eventuell vorhandene Verspannungen in der Oberflächenschicht abgebaut werden [7.1].

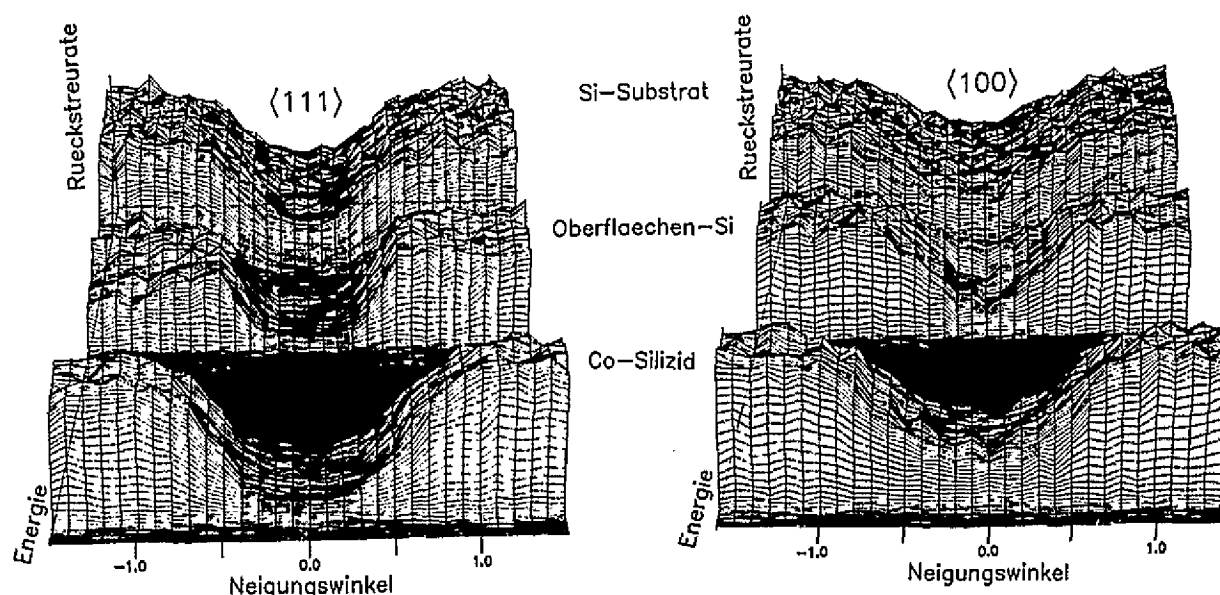


Abb. 7.3: Winkelscans durch die Normalen von (111)- und (100)-Si/CoSi₂/Si-Heterostrukturen, auf die epitaktisch 1400 Å Si abgeschieden wurden.

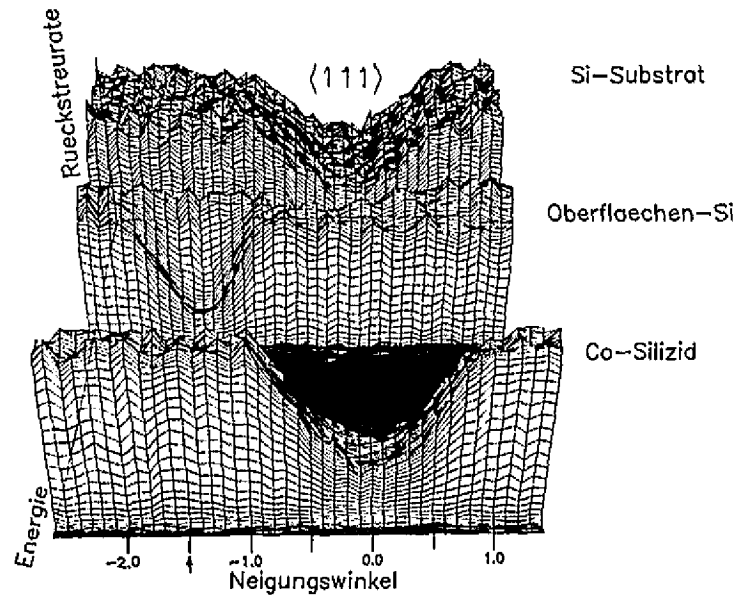


Abb. 7.4: Winkelscan durch die $\langle 111 \rangle$ -Richtung einer 4° fehl-orientierten (111) -Si/ CoSi_2 /Si-Heterostruktur, auf die epitaktisch $850 \text{ \AA}$ Si abgeschieden wurde.

7.2 Mikrostrukturierung

Die Strukturierung eines Metallfilms erfolgt üblicherweise durch Ätzen nach dem Aufbringen einer lithographisch erstellten Ätzmaske. CoSi_2 läßt sich durch Plasmaätzen und reaktives Ionenätzen nur schwer entfernen, löst sich aber naßchemisch in Flußsäure. Zur Strukturierung vergrabener CoSi_2 -Schichten müßte zuerst die einkristalline Si-Oberfläche abgeätzt werden, die jedoch für weitere MBE-Schritte als Keimschicht benötigt wird. Die Strukturierung ist aber schon während der Implantation möglich, indem die Co^+ -Ionen durch Öffnungen einer lithographisch hergestellten Maske implantiert werden (Abb. 7.5).

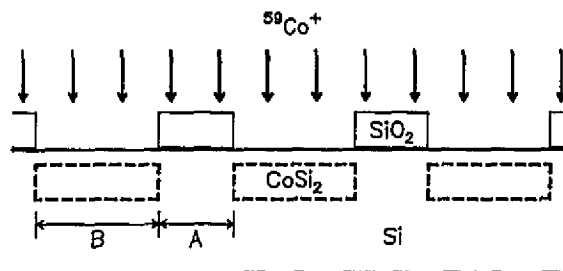


Abb. 7.5: Strukturierung vergrabener CoSi_2 -Schichten mit Hilfe einer SiO_2 -Implantationsmaske

Gewöhnlicher Photolack kann dabei als Implantationsmaske nicht verwendet werden, weil er bei den notwendigen Implantationstemperaturen von 300°C und höher zerfließt bzw. zerfällt. Statt dessen können hochtemperaturstabile SiO_2 -Masken durch Oxidation der Si-Proben hergestellt werden. Damit das Implantationsprofil für 200 keV Co^+ -Ionen, das TRIM-Simulationen zufolge maximal $3500\text{ \AA}$ tief reicht, vollständig in der Maske liegt, wurden für die Strukturierungsversuche Oxiddicken von $5000\text{ \AA}$ gewählt. Auf (100)-Si wurden photolithographisch zwei Masken mit Linien im Abstand A von $3\text{ bzw. }8\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Die Breiten B der Maskenöffnungen betrugen $7\text{ bzw. }12\text{ }\mu\text{m}$. Abb. 7.6 zeigt RBS-Spektren nach 200 keV -Implantationen von $2.5 \cdot 10^{17}\text{ Co/cm}^2$ durch diese beiden Masken, jeweils nach dem zweistufigen Tempern bei 600°C und 1000°C und nachdem die Oxidmaske in gepufferter Flußsäure abgeätzt wurde. Da der He^+ -Analysestrahl über die Strahlfleckfläche von etwa 1 mm^2 mittelt, sind die Spektren eine Überlagerung von Spektren der vergrabenen CoSi_2 -Bahnen und der reinen Si-Stege dazwischen. Der Vergleich mit simulierten Spektren ergibt eine CoSi_2 -Flächenbelegung von 72% bei der $3/7\text{ }\mu\text{m}$ -Struktur und 57% bei der $8/12\text{ }\mu\text{m}$ -Struktur.

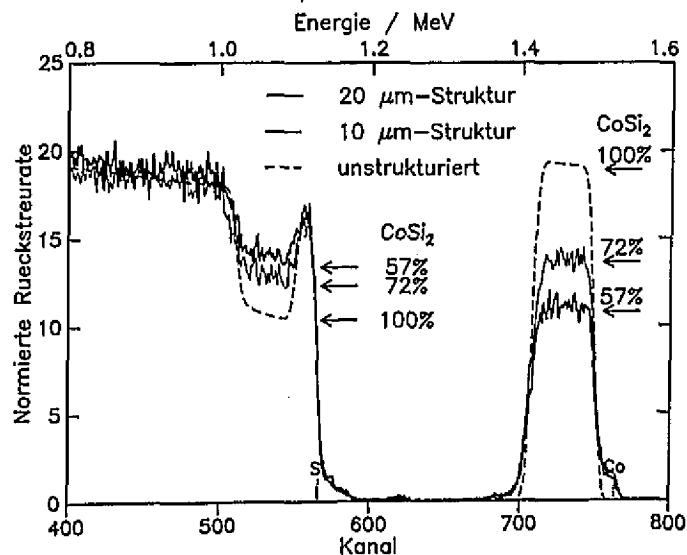


Abb. 7.6: RBS-Rückstreuungsspektren vergrabener CoSi_2 -Linien, aufgenommen mit 2.0 MeV He^+ , nach Implantation von $2.5 \cdot 10^{17}\text{ Co}^+/\text{cm}^2$ mit 200 keV durch SiO_2 -Masken mit $7\text{ bzw. }12\text{ }\mu\text{m}$ breiten Öffnungen im Abstand von $3\text{ bzw. }8\text{ }\mu\text{m}$. Gestrichelt ist ein simuliertes Spektrum einer gleich dicken, unstrukturierten CoSi_2 -Schicht

Daraus ergeben sich Linienbreiten für die CoSi_2 -Bahnen von 7.2 bzw. $11.4 \mu\text{m}$, in guter Übereinstimmung mit den lichtmikroskopisch bestimmten Maskendimensionen. Entsprechend den Ergebnissen in Abb. 5.8b sind die CoSi_2 -Bahnen $1100 \text{ \AA}$ dick und liegen unter einer $600 \text{ \AA}$ dicken Si-Schicht vergraben. Aus der Steilheit der hoch- und niederenergetischen Flanken der RBS-Co-Signale und aus der Gleichheit von Maskendimensionen und Linienbreiten folgt, daß sich das Co-Implantationsprofil während des Nachtemperns nicht nur in der Tiefe, sondern auch lateral zu einer Kastenverteilung zusammengezogen hat. Querschnitts-Elektronenmikroskop-Aufnahmen bestätigen, daß die CoSi_2 -Bahnen sowohl parallel zur Oberfläche wie auch seitlich scharf vom Silizium abgegrenzt sind.

Die Co-Atome sind nach der Implantation bis zur Probenoberfläche verteilt und können während des naßchemischen Ätzens in gepufferter Flußsäure abgelöst werden. Daher sollte das Abätzen der Implantationsmaske erst nach dem ersten Tempersschritt bei 600°C erfolgen, durch den die CoSi_2 -Ausscheidungen vergrößert und resistenter gegen HF werden. Die mit Co^+ implantierte Oxidmaske blüht, vermutlich wegen einer Co-Diffusion durch die ternäre Si-O-Co-Legierung, während des zweiten Tempersschrittes bei 1000°C besonders an den Maskenrändern auf. Weil zu befürchten ist, daß dabei auch Co-Atome in die nicht implantierten Si-Bereiche gelangen, sollte die Oxidmaske vor dem zweiten Tempersschritt entfernt werden. Erfolgt die 1000°C -Wärmebehandlung im Vakuum, so ist zu empfehlen die Si-Oberflächenschicht durch eine neu aufgedampfte SiO_2 -Schicht zu passivieren, um die in Kap. 3.1 erwähnte Löcherbildung zu vermeiden. Bei den Proben zu Abb. 7.6 wurde kein Passivierungsoxid verwendet, so daß in dem Oberflächen-Si etwa $1 \mu\text{m}$ breite Löcher entstanden sind. Davon sind etwa 10% der CoSi_2 -Fläche betroffen, wie aus den Höhen der Rückstreuungssignale ("Füße") oberhalb der hochenergetischen Flanke der Co-Signale abgeschätzt werden kann.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen, daß durch Hochdosis- Co^+ -Implantation und anschließendes Anlassen bei 600°C und 1000°C einkristalline und epitaktische $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -Heterostrukturen sowohl in (111)- wie auch in (100)-Si hergestellt werden können. Dabei wächst die Silizidschicht mit scharfen Grenzflächen und gleicher Orientierung wie die Si-Schichten. Durch die massenselektierte $^{59}\text{Co}^+$ -Implantation in die Si-Substrate wird eine hohe Reinheit der CoSi_2 -Schichten gewährleistet, die sich in dem geringen spezifischen Widerstand von $13\ \mu\Omega\ \text{cm}$ ausdrückt. Aufgrund des Gitterparameterunterschiedes zwischen dem Si- und dem CoSi_2 -Gitter und bedingt durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten wird nach der Wärmebehandlung eine Verspannung der Silizidschicht beobachtet, die jedoch teilweise durch Bildung planarer Netzwerke aus Fehlanpassungsversetzungen abgebaut wird.

Mit Rutherford-Rückstreuungsmessungen konnte gezeigt werden, daß die Lage und Schichtdicke der Silizidschicht durch die Implantationsparameter bestimmt wird: Zu Beginn einer Implantation liegt das Silizid genau im Implantationsmaximum, so wie es mit Monte-Carlo-Simulationen (TRIM) für eine vorgegebene Implantationsenergie berechnet werden kann. Entsprechend dem Verbrauch an Si und aufgrund der Sputterrate von 1.5 Atome/ Co^+ -Ion nimmt die Dicke der Si-Deckschicht mit zunehmender Implantationsdosis linear ab. Gleichzeitig wächst die Siliziddicke proportional zur Co^+ -Dosis an. Zusammenhängende CoSi_2 -Schichten erhält man nach zweistufigem Tempern auch bei unterstöchiometrischen Implantationen solange das Maximum des Co-Konzentrationsprofils oberhalb der Perkolationsschwelle von 16.7 at.% bleibt. Diese Peakkonzentration hängt nicht nur von der Implantationsdosis, sondern über die Breite des Implantationsprofils auch von der Implantationsenergie ab. Ist die Implantationsdosis so hoch, daß nach der Implantation die Co-Konzentration an der Probenoberfläche größer als die Perkolationsschwelle von 16.7 at.% ist, so erhält man Oberflächen-Silizide. Zur Herstellung einkristalliner, vergrabener CoSi_2 -Schichten muß die Co^+ -Implantation wie bei der Ionenstrahl-

induzierten Rekristallisation amorpher Schichten in beheizte Substrate erfolgen, bei Temperaturen von etwa 300°C, um Strahlenschäden schon während der Implantation dynamisch auszuheilen.

Elektronenmikroskop- und Channeling-Untersuchungen zeigten, daß während der Co^+ -Implantation in Si unterschiedlich große, einkristalline CoSi_2 -Keime gebildet werden, wobei die Größenverteilung dem Implantationsprofil entspricht. Die mit Rutherford-Rückstreu- und Schichtwiderstandsmessungen nach Kurzzeitempern beobachtete Umverteilung der Co-Atome wurde anhand der Ostwald-Reifungs- und Koagulationstheorie diskutiert: Die kleinen Ausscheidungen in den Ausläufern des Implantationsprofils werden zugunsten der großen Ausscheidungen im Zentrum der Verteilung aufgelöst, bis eine zusammenhängende CoSi_2 -Schicht mit scharfen Grenzflächen gebildet ist. Diese Umverteilungsprozesse sind thermisch aktiviert, mit einer Aktivierungsenergie von 2.68 eV während des ersten Temperschrittes bei 600 bis 800°C und mit 3.49 eV während des zweiten Temperschrittes bei 900 bis 1100°C. Die letztere kann als Summe der Aktivierungsenergie für die Lösung der Co-Atome von den CoSi_2 -Ausscheidungen von 2.83 eV und der Aktivierungsenergie für Co-Diffusion in Si von 0.69 eV verstanden werden, in Übereinstimmung mit der Ostwald-Reifungs-Theorie für die Umverteilung isoliert liegender CoSi_2 -Ausscheidungen. Nach Implantation sehr hoher Dosen und in der Endphase der Wärmebehandlung liegen die CoSi_2 -Ausscheidungen so dicht beisammen, daß sie sich fast berühren können. Eine zusammenhängende CoSi_2 -Schicht entsteht dann durch die Koagulation benachbarter CoSi_2 -Ausscheidungen nach statistischer Änderung ihrer Gestalt. Dafür müssen nicht mehr einzelne Co-Atome von CoSi_2 -Ausscheidungen abgelöst werden. Treibende Kraft für das Zusammenziehen der Co-Verteilung ist die Reduzierung der Gesamtgrenzflächenenergie. Die Reifungsprozesse, die hier für Co^+ -Implantationen in Si diskutiert wurden, scheinen allgemein für Hochdosis-Implantationen in Si zu gelten, denn ähnliche Beobachtungen wurden ebenfalls nach O^+ - und Ni^+ -Implantation in Si gemacht. Eine Klärung des dominierenden Reifungsprozesses, Ostwald-Reifung oder Koagulation, konnte wegen der

ausgeprägten Ähnlichkeiten der beiden Theorien im Rahmen dieser Arbeit nicht erzielt werden.

Die Kristallqualität der Oberflächen-Si-Schicht ist so gut, daß sie als Keimschicht für epitaktisches Wachstum einer weiteren Si-Schicht dienen kann. Damit ist es möglich die Silizidschichten für dreidimensionale Strukturen und für spezielle Bauelemente tiefer zu vergraben. Es ist auch gelungen einkristalline CoSi_2 -Bahnen mit scharfen Grenzflächen in Si zu vergraben, indem die Co^+ -Ionen durch eine hochtemperaturstabile Oxidmaske implantiert wurden. Dabei entspricht die Linienbreite von wenigen μm den Maskendimensionen. Die Machbarkeit dieser beiden Schritte ist Voraussetzung für den Einsatz der Hochdosis-Ionenimplantation bei der Fertigung integrierter Bauelemente. So ist im "Institut für Schicht- und Ionentechnik" (ISI) der Kernforschungsanlage Jülich ein "Permeable Base Transistor" geplant, dessen Basis aus μm breiten, parallelen CoSi_2 -Linien besteht, die unter einer dicken Si-Emitterschicht vergraben liegen. Dieser Transistor soll durch Hochdosis- Co^+ -Implantation in Si, Nachtempern und einem Si-MBE-Schritt verwirklicht werden.

Die herausragenden Vorteile der Hochdosis-Ionenimplantation im Vergleich zu Aufdampftechniken sind die Möglichkeit der Strukturierung bereits während der Implantation durch die Verwendung einer SiO_2 -Maske und die Herstellung von Si/ CoSi_2 /Si-Heterostrukturen mit A/A/A-Orientierung nicht nur in (111)- sondern auch in (100)-Si-Substraten.

9 LITERATUR

- [2.1] H. Ryssel in "Ion Implantation Technique",
eds: H. Ryssel, H. Glawischnig,
(Springer, Berlin, 1982) S. 179
- [2.2] J.P. Biersack, L.G. Haggmark,
Nucl. Instr. Meth. 174 (1980) 257
- [2.3] P. Sigmund,
Phys. Rev. 184 (1969) 383
- [2.4] K. Ishibashi, S. Furukawa,
Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 912
- [2.5] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh,
Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu,
H. Tawara,
Inst. of Plasma Physics, Nagoya University, Japan
IPPJ-AM-32
- [2.6] E.R. Weber in "Properties of Silicon",
EMIS Datareviews Series No. 4,
(INSPEC, London, 1988) S. 435
- [2.7] "The Kinetics of Phase Transformations in Metals",
ed: J. Burke, (Pergamon Press, Oxford, 1965) S. 100 ff
- [2.8] "Chemical Thermodynamics of Materials",
ed: C.H.P. Lupis
(North Holland, Amsterdam, 1983) S. 93 f
- [2.9] in [2.6] S. 362 ff
- [2.10] W. Ostwald,
Zeitschr. Phys. Chem., 34 (1900) 495
- [2.11] W. Ostwald in "Analytische Chemie", 3. Edition,
(Engelmann, Leipzig, 1901) S. 581
- [2.12] in [2.7] S. 169 ff
- [2.13] in [2.6] S. 416
- [2.14] C. Wagner,
Zeitschr. Elektrochem. 65 (1961) 581
- [2.15] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman,
wird veröffentlicht
- [2.16] M. von Smoluchowski,
Physik. Zeitschrift 17 (1916) 585
- [2.17] M. von Smoluchowski,
Zeitschr. Phys. Chem. 92 (1917) 129
- [2.18] J.T.G. Overbeek in "Colloid Science", ed: H.R. Kruyt,
(Elsevier, London, 1952) Vol 1, S. 278

- [2.19] "Migration of Macroscopic Inclusions in Solids",
eds: J.E. Geguzin, M.A. Krivoglaz
(Consultants Bureau, New York, 1973)
- [2.20] in [2.8] S. 368 ff
- [2.21] "Handbook of Chemistry and Physics",
(Chemical Rubber Company, 1988)
- [2.22] M. Murakami, T.S. Kuan, I.A. Blech,
in "Treatise on Materials Science and Technology",
Vol. 24, ed: H. Herman,
(Academic Press, New York, 1982) Chapt. 5, S. 163
- [2.23] Y.C. Kao, K.L. Wang, E. de Fresart, R. Hull, G. Bai,
D. Jamieson, M.A. Nicolet,
J. Vac. Sci. Technol. B5 (1987) 745
- [2.24] J.H. van der Merwe,
Surf. Sci. 31 (1972) 198
- [2.25] J.H. van der Merwe,
J. Appl. Phys. 34 (1962) 123
- [2.26] C.D. d'Anterroche, F. Arnaud d'Avitaya,
Thin Solid Films, 137 (1986) 351
- [2.27] K.L. Wang, Y.L. Kao,
MRS Symp. Proc. 67 (1986) 235

- [3.1] G.J. van Gurp, C. Langereis,
J. Appl. Phys. 46 (1975) 4301
- [3.2] L. van den Hove, R. Wolters, K. Maex,
R. de Keersmaecker, G. Declerk,
J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986) 271
- [3.3] A. Vantomme, I. Dezsi, G. Langouche,
Nucl. Instr. Meth. B39 (1989) 284
- [3.4] F. Arnaud d'Avitaya, S. Delange, E. Rosencher,
J. Derrien, J. Vac. Sci. Technol. B3 (1985) 770
- [3.5] F.M. d'Heurle, C.S. Petersson,
Thin Solid Films 128 (1985) 283
- [3.6] J.M. Gibson, J.L. Batstone, R.T. Tung,
Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 45
- [3.7] S.S. Lau, J.W. Mayer, K.N. Tu,
J. Appl. Phys. 49 (1986) 4005
- [3.8] C.D. Lien, M.A. Nicolet, C.S. Pai, S.S. Lau,
Appl. Phys. A36 (1985) 153
- [3.9] B.S. Lim, E. Ma, M.A. Nicolet, M. Natan,
J. Appl. Phys. 61 (1987) 5027

- [3.10] C.D. Lien, M.A. Nicolet, S.S. Lau,
Appl. Phys. A34 (1984) 249
- [3.11] R.T. Tung, J.M. Gibson, J.C. Bean, J.M. Poate,
D.C. Jacobsen, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 684
- [3.12] J.M. Gibson, J.C. Bean, J.M. Poate, R.T. Tung,
Thin Solid Films 93 (1982) 99
- [3.13] J.M. Gibson, J.C. Bean, J.M. Poate, R.T. Tung,
Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 818
- [3.14] A.E.M.J. Fischer, T. Gustafsson, J.F. van der Veen,
Phys. Rev. B37 (1988) 6305
- [3.15] P.J. van den Hoek, W. Ravenek, E.J. Baerends,
Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1743
- [3.16] D.R. Hamann,
Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 313
- [3.17] G. Rossi, X. Jin, A. Santaniello, P. de Padova,
G. Chandesris, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 191
- [3.18] R.A. Hamm, J.M. Vandenberg, J.M. Gibson, R.T. Tung,
MRS Symp. Proc. 37 (1985) 367
- [3.19] L.J. Chen, J.W. Mayer, K.N. Tu,
Thin Solid Films 93 (1982) 135
- [3.20] A.H. van Ommen, C.W.T. Bulle-Lieuwma, C. Langereis,
J. Appl. Phys. 64 (1988) 2706
- [3.21] C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen, J. Hornstra,
MRS Symp. Proc. 102 (1988) 377
- [3.22] C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen,
L.J. van IJzendoorn,
in "Heterostructures on Silicon: One Step Further with
Silicon", eds: Y.I. Nissim, E. Rosencher,
NATO ASI Series, Series E, Vol. 160, S. 247
(Kluwer Academic Publishers, 1989)
- [3.23] R.T. Tung, J.L. Batstone, S.M. Yalisove,
MRS Symp. Proc. 102 (1988) 265
- [3.24] D. Cherns, C.J.D. Hetherington, C.J. Humphreys,
Phil. Mag. A49 (1984) 165
- [3.25] D. Cherns,
MRS Symp. Proc. 94 (1987) 99
- [3.26] J.L. Batstone, J.M. Gibson, R.T. Tung, A.F.J. Levi,
Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 828
- [3.27] R.T. Tung, J.M. Gibson,
MRS Symp. Proc. 67 (1986) 211

- [3.28] R.T. Tung, J.L. Batstone,
Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1611
- [3.29] R.T. Tung, F. Hellmann,
MRS Symp. Proc. 94 (1987) 65
- [3.30] F. Hellmann, R.T. Tung,
Phys. Rev. B37 (1988) 10786
- [3.31] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.M. Gibson,
R. Hull, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 95
- [3.32] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garino,
J.M. Gibson, MRS Symp. Proc. 74 (1987) 481
- [3.33] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.M. Gibson,
R. Hull, MRS Symp. Proc. 100 (1988) 3

- [4.1] C.J. Meechan, J.A. Brinkman,
Phys. Rev. 103 (1956) 1193
- [4.2] L.J. van der Pauw,
Philips Res. Repts. 13 (1958) 1
- [4.3] P.L.F. Hemment in [3.3] S. 209
- [4.4] "Backscattering Spectrometry",
eds: W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet,
(Academic Press, New York, 1978)
- [4.5] L.R. Doolittle,
Nucl. Instr. Meth. B9 (1985) 344
- [4.6] P.Borgesen, R. Behrisch, B.M.U. Scherzer,
Appl. Phys. A27 (1982) 183
- [4.7] in [4.4] S. 125
- [4.8] "Materials Analysis by Ion Channeling",
eds: L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux,
(Academic Press, New York, 1982)
- [4.9] in [4.8] S. 42
- [4.10] in [4.8] S. 98
- [4.11] S. Hashimoto, Y.Q. Feng, W.M. Gibson, L.J. Schowalter,
B.D. Hunt, Nucl. Instr. Meth. B13 (1986) 45

- [5.1] C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen,
L.J. van IJzendoorn, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 244
- [5.2] A. Bourret,
Inst. Phys. Conf. Ser. 87 (1987) 39

- [5.3] A.E. White, K.T. Short, J.L. Batstone, D.C. Jacobsen, J.M. Poate, K.W. West, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 19
- [5.4] A.F. Levi, R.T. Tung, J.L. Batstone, M. Anzlowar, MRS Symp. Proc. 102 (1988) 361
- [5.5] F.W. Smith, G. Ghidini, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1300
- [5.6] A.H. van Ommen, J.J.M. Ottenheim, A.M.L. Theunissen, A.G. Mouwen, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 669
- [5.7] A.H. van Ommen, J.J.M. Ottenheim, C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.M.L. Theunissen, erscheint in Appl. Surf. Sci.
- [5.8] T. Hayashi, H. Okamoto, Y. Homma, Inst. Phys. Conf. Ser. 59 (1981) 533
- [5.9] F. Namavar, F.H. Sanchez, J.I. Budnick, A.H. Fasihuddin, H.C. Hayden, MRS Symp. Proc. 74 (1987) 487
- [5.10] J.C. Barbour, S.T. Picraux, B.L. Doyle, MRS Symp. Proc. 102 (1988) 371
- [5.11] K. Radermacher, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1989)
- [5.12] J.C. Hensel, MRS Symp. Proc. 54 (1986) 499
- [5.13] J.C. Hensel, R.T. Tung, J.M. Poate, F.C. Unterwald, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 913
- [5.14] S.R. Wilson, M.E. Burnham, M. Kottke, R.P. Lorigan, S.J. Krause, C.O. Jung, J.A. Leavitt, L.C. McIntyre (jr.), J. Seerveld, P. Stoss, J. Mat. Res. 4 (1989) 167
- [5.15] C. Jaussaud, J. Margail, J. Stoemenos, M. Bruel, MRS Symp. Proc. 107 (1988) 17
- [5.16] A.H. van Ommen, M.P.A. Viegers, Appl. Surf. Sci. 30 (1987) 383
- [5.17] J.K.N. Lindner, E.H. te Kaat, MRS Symp. Proc. 107 (1988) 275
- [5.18] J.K.N. Lindner, vorgestellt auf der DPG-Frühjahrstagung 1989 in Münster
- [6.1] G. Langouche, M. de Potter Nucl. Instr. Meth. B19/20 (1987) 322
- [6.2] G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rep. Progr. Phys. 18 (1955) 1

- [6.3] K.A. Jackson,
J. Mat. Res. 3 (1988) 1218
- [6.4] J. Linnros, G. Holmen, B. Svensson
Phys. Rev. B32 (1985) 2770
- [6.5] R.G. Elliman, J.S. Williams, W.L. Brown, A. Leiberich,
D.M. Maher, R.V. Knoell,
Nucl. Instr. Meth. B19/20 (1987) 435
- [6.6] A. Leiberich, D.M. Maher, R.V. Knoell, W.L. Brown,
Nucl. Instr. Meth. B19/20 (1987) 457
- [6.7] O. Thomas, P. Gas, A. Charai, F.K. LeGoues, A. Michel,
G. Scilla, F.M. d'Heurle, J. Appl. Phys. 64 (1988) 2973
- [6.8] "Introduction to Percolation Theory",
ed: D. Stauffer,
(Taylor and Francis, London, 1985) S. 16

- [7.1] G. Bai, D.N. Jamieson, M.A. Nicolet, T. Vreeland (jr.),
MRS Symp. Proc. 102 (1988) 259

10 IM RAHMEN DIESER ARBEIT ENTSTANDENE VERÖFFENTLICHUNGEN

K. Kohlhof, S. Mantl, B. Stritzker,
*"Formation of Buried Epitaxial Co Silicides by Ion
Implantation"*,
in "Heterostructures on Silicon: One Step Further with
Silicon", eds: Y.I. Nissim, E. Rosencher,
NATO ASI Series, Series E, Vol. 160, S. 239
(Kluwer Academic Publishers, 1989)

K. Kohlhof, S. Mantl, B. Stritzker,
*"Formation of Buried Epitaxial Co Silicides by Ion
Implantation"*,
Nucl. Instr. Meth. B39 (1989) 276

K. Kohlhof, S. Mantl, B. Stritzker,
"Ion Channeling Analysis of Buried Epitaxial Co Silicides",
Fresenius Z. Anal. Chem. 333 (1989) 583

K. Kohlhof, S. Mantl, B. Stritzker, W. Jäger,
"Formation of Buried CoSi_2 by Ion Implantation",
erscheint in Appl. Surf. Sci.

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. B. Stritzker danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit, diese Arbeit am "Institut für Schicht- und Ionentechnik" (ISI) der Kernforschungsanlage Jülich (KFA) durchführen zu können.

Herrn Dr. S. Mantl danke ich für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit sowie für die stete Bereitschaft zu Diskussionen.

Herrn Dr. W. Jäger und Frau W. Sybertz danke ich für die Elektronenmikroskop-Untersuchungen und für die entsprechende Probenpräparation.

Herrn Dr. R. Butz danke ich für das Aufdampfen epitaktischer Silizium-Schichten mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie.

Frau Dr. L. Vescan danke ich für die Durchführung der Photolithographie-Schritte zur Mikrostrukturierung.

Herrn U. Kurz danke ich für die Beschaffung der Implantationsmaske.

Herrn Dr. H. Trinkaus und Herrn Dr. M. Zinke-Allmang danke ich für die zahlreichen Diskussionen zur Ostwald-Reifungstheorie.

Herrn M. Gebauer danke ich für die zuverlässige Bedienung des Implantations-Ionenbeschleunigers.

Den Herren S. Berger, D. Donimierski, W. Pieper, H. Scheeren und H. Schwalbach danke ich für die Bedienung des TANDETRON-Beschleunigers.

Schließlich gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Gruppe "Ionentechnik-Methoden" im ISI der KFA Jülich für das angenehme Arbeitsklima.