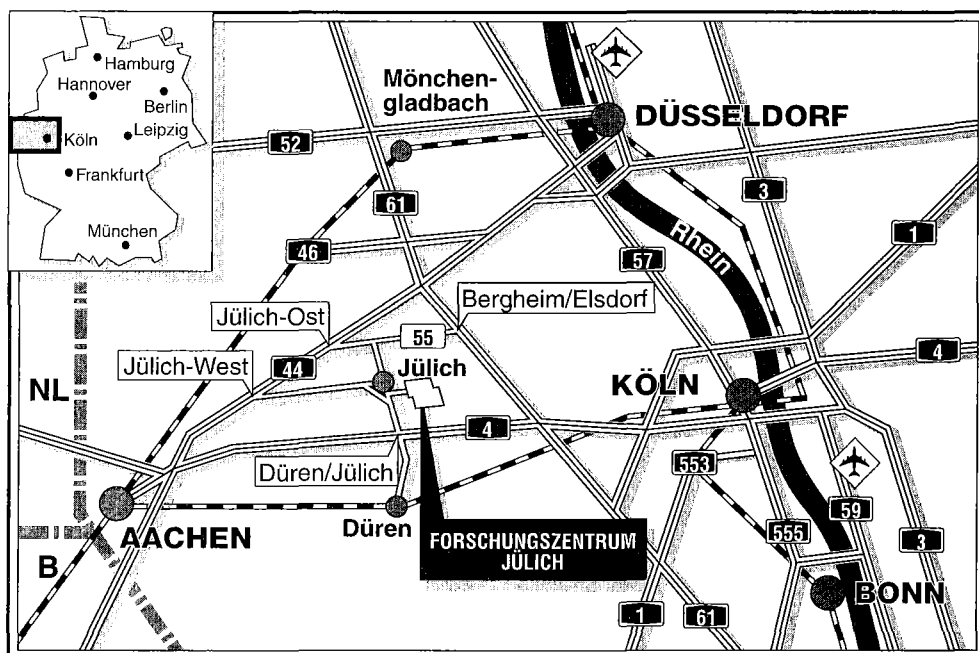


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage
zur Herstellung von CoSi_2/Si -Heterostrukturen
und in Silizium vergrabener SiO_x -Schichten
sowie Charakterisierung dieser Schichtsysteme**

Marcus Hacke



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3294

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3294

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

**Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage
zur Herstellung von CoSi_2/Si -Heterostrukturen
und in Silizium vergrabener SiO_x -Schichten
sowie Charakterisierung dieser Schichtsysteme**

Marcus Hacke

Abstract

Metal silicides are widely used as interconnect materials in integrated silicon circuits. Because of the cubic CaF_2 structure and the small lattice mismatch relative to silicon of -1.2% , CoSi_2 can be deposited epitaxially on silicon. Therefore, this metal/semiconductor heterostructure provides new means to elucidate interface physics and to develop new electronic device structures.

Surface and buried layers of epitaxial CoSi_2 were grown on $4''\text{-Si}(100)$ wafers by a modified molecular beam epitaxy (MBE) process, called molecular beam allotaxy (MBA). The final formation of the CoSi_2 layer occurs during a subsequent annealing step which is driven by Ostwald ripening and coalescence of CoSi_2 precipitates. Ostwald ripening of inhomogeneously distributed CoSi_2 precipitates was studied by computer simulation and the thermal stability of the CoSi_2 layers was estimated analytically. The shapes and sizes of CoSi_2 -precipitates were investigated by transmission electron microscopy (TEM).

A new computer controlled MBE chamber was set up which allows the homogeneous deposition of single crystal CoSi_2 layers and the doping of Si films with antimony and boron. The influence of the growth parameters, e. g. Si and Co deposition rates or growth and annealing temperatures, on the quality of the Si/ CoSi_2 -heterostructures was systematically studied. Surface and buried films of CoSi_2 with a thickness between 25 and 150 nm were grown epitaxially on Si(100) by MBA. X-ray diffraction analysis showed that the CoSi_2 films are partially strained. The degree of relaxation increases approximately linearly with layer thickness. The Si/ CoSi_2 -interface is atomically abrupt and very smooth. For a 70 nm thick CoSi_2 layer an interface roughness < 2 nm was observed. The low electrical resistivity of the CoSi_2 films amounts $13 - 14 \mu\Omega$. CoSi_2/Si -Schottky diodes were fabricated which exhibited a Schottky barrier height of 0.63 V and an ideality factor of 1.14. Such Si/ CoSi_2 -heterostructures were already successfully employed in ultrafast vertical metal/semiconductor/metal (MSM) photodetectors.

In addition, Si-MBE has been used to produce silicon oxide (SiO_x) films by evaporating Si on a heated Si(100) substrate in an ultra high vacuum system with an O_2 -pressure of 10^{-6} to 10^{-4} mbar. The SiO_x films were overgrown with pure Si. The influence of the growth parameters on the oxygen content in the SiO_x film and the crystalline quality of the Si top-layer was investigated. Epitaxial growth of the Si top-layer was observed up to a maximum concentration of ≈ 20 at.% oxygen content in the SiO_x film.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen der Allotaxie	5
2.1	Molekularstrahlallotaxie	6
2.1.1	Ostwald-Reifung	8
2.1.2	Inhomogene Ostwald-Reifung	12
2.1.3	Koaleszenz	23
2.2	Stabilität von dünnen Schichten	25
2.3	Einfluß der MBA-Prozeßparameter auf die Schichtbildung	29
3	Aufbau einer neuen Si-MBE-Anlage	33
3.1	MBE-Kammer und Vakuumsystem	33
3.2	Materialquellen und Aufdampfraten	37
3.3	Laterale Homogenität	42
3.3.1	Substrattemperatur	42
3.3.2	Schichtdicke	45
3.4	Dotierung	49
3.4.1	<i>p</i> -Dotierung (Bor)	54
3.4.2	<i>n</i> -Dotierung (Antimon)	55
3.5	Steuerung	62

4	Herstellung und Charakterisierung von epitaktischen CoSi_2-Schichten	65
4.1	Kobaltdisilizid (CoSi_2)	65
4.1.1	Silizide der Übergangsmetalle	65
4.1.2	Strukturelle Eigenschaften von CoSi_2	68
4.1.3	Herstellung von CoSi_2 /Si-Heterostrukturen	70
4.2	Schichtherstellung	73
4.2.1	Reinigung der Substrate	73
4.2.2	Ausscheidungsverteilung und Wachstum der Präzipitate	75
4.2.2.1	A- und B-Typ CoSi_2 -Ausscheidungen	77
4.2.2.2	Selbstorganisation	84
4.2.3	Einfluß der Herstellungsparameter	90
4.2.3.1	Maximale Co-Konzentration (Peak-Konzentration)	90
4.2.3.2	Substrattemperatur und Temperbedingungen	95
4.2.3.3	Aufdampftrate	106
4.2.3.4	Rampenform	107
4.3	Gitterverzerrung und Relaxation	109
4.3.1	Ergebnisse der Röntgenbeugung	112
4.3.2	Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie	123
4.3.2.1	Versetzungen an der CoSi_2 /Si(100)-Grenzfläche	123
4.3.2.2	Fadenversetzungen in der Si-Deckschicht	125
4.4	Elektrische Eigenschaften	129
4.4.1	Elektrische Transporteigenschaften epitaktischer CoSi_2 -Schichten	129
4.4.2	CoSi_2 /Si(100)-Schottky-Dioden	134
5	Vergrabene SiO_x-Schichten	139
5.1	Silizium-Sauerstoff-Verbindungen	139
5.1.1	SiO_2	139
5.1.2	SiO_x	144
5.2	Oxidation von Si-Oberflächen	146
5.3	Herstellung der SiO_x -Schichten	149

5.4	Einfluß der Herstellungsparameter	151
5.4.1	Einfluß der Substrattemperatur	154
5.4.2	Einfluß des O ₂ -Partialdrucks	156
5.4.3	Einfluß der Si-Aufdampfrate	157
5.4.4	Optimierte Oxidationsparameter	158
5.5	Temperung der SiO _x -Schichten	160
5.6	Elektrische Charakterisierung	166
6	Zusammenfassung	169
	Anhang	173
	A. Parameter für numerische Berechnungen	173
	B. Reinigung der Si-Wafer	173
	C. Abkürzungen	174
	Literaturverzeichnis	175
	Abbildungsverzeichnis	187
	Tabellenverzeichnis	192
	Danksagung	193
	Lebenslauf	195

Kapitel 1

Einleitung

Die Mikroelektronik hat sich in den vergangenen Jahrzehnten explosionsartig entwickelt und eine ständig wachsende Bedeutung in fast allen Lebensbereichen gewonnen. Auch für die Zukunft wird die Fortsetzung dieser Entwicklung erwartet, so daß die zukünftige Mikroelektronik insbesondere im Bereich der Datenverarbeitung und der Steuerung von komplexen Systemen immer höhere Anforderungen erfüllen muß [1, 2]. Die Komplexität integrierter Schaltungen und die steigenden Anforderungen an deren Operationsgeschwindigkeit erfordern eine Miniaturisierung der einzelnen Komponenten und eine immer höhere Packungsdichte. Die Höchstintegration bei Speicherchips sowie die Realisierung neuer Bauelemente für die Mikro- und Optoelektronik verlangen dabei immer häufiger einen dreidimensionalen Aufbau. Die Stapelung von metallischen, halbleitenden und isolierenden Schichten in einkristalliner Form auf Silizium wird deshalb angestrebt, ist aber noch ein weitgehend unerfüllter Traum [1].

Epitaktische Schichtstrukturen auf (100)-orientiertem Silizium, dem mit Abstand wichtigsten Material in der Mikroelektronik, lassen sich jedoch bereits heute mit verschiedenen Siliziden der Übergangsmetalle realisieren [3]. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei dem Kobaltdisilizid (CoSi_2) zu: Kobaltdisilizid ist nicht nur strukturell gut an Silizium angepaßt, es kristallisiert in der kubischen CaF_2 -Struktur und hat nur eine geringe Gitterfehlانpassung von $-1,2\%$ zu Silizium, sondern zeichnet sich auch durch eine gute elektrische Leitfähigkeit, einen geringen Kontaktwiderstand und eine hohe Temperaturstabilität aus. In den vergangenen Jahren ist gezeigt worden, daß es mittels Ionenstrahlsynthese [4, 5] und Molekularstrahlallotaxie [6] möglich ist, $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen herzustellen und diese in innovativen Bauelementen, wie z. B. dem vertikalen Metall-Halbleiter-Metall (MSM)-Photodetektor [7] und dem vertikalen Feldeffekttransistor (FET) [8], einzusetzen. Zudem könnte CoSi_2 als vergrabene Leiterbahn in

integrierten Schaltungen [9] oder als Hochfrequenzleiterbahn [10] verwendet werden.

Die entscheidenden Voraussetzungen für weitere technologische Entwicklungen sind die Bereitstellung von großflächigen $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen hoher Kristallqualität und die Möglichkeit, die Si-Schichten nach Vorgabe zu dotieren. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Molekularstrahlepitaxie (MBE)-Anlage aufgebaut. Die MBE-Anlage ermöglicht es, p - (Bor) bzw. n - (Antimon) dotierte Si-Schichten auf Substrate mit einem Durchmesser von 100 mm abzuscheiden sowie vergrabene CoSi_2 -Schichten bzw. CoSi_2 -Oberflächenschichten mittels Molekularstrahlallotaxie (MBA) herzustellen. Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung zu erreichen, wird der Aufdampfprozeß vollständig von einem Computer gesteuert und mittels Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED) überwacht.

Bei dem zweistufigen MBA-Prozeß werden zunächst CoSi_2 -Ausscheidungen in einer Siliziummatrix erzeugt, die bei einer anschließenden Temperung zu einer planaren Schicht zusammenwachsen. Die Größen- und die Tiefenverteilung der CoSi_2 -Ausscheidungen bestimmen maßgeblich die Schichtbildung [11]. Deshalb wurde zunächst ein Modell entwickelt, mit dem das Wachstum von Präzipitaten in einer beliebigen Ausscheidungsverteilung (inhomogene Ostwald-Reifung) simuliert werden kann. Zudem wurde die Stabilität von dünnen CoSi_2 -Schichten theoretisch abgeschätzt. Die Form und Orientierung von CoSi_2 -Präzipitaten sowie Tendenzen zur Selbstorganisation in ausgedehnten Ausscheidungsverteilungen wurden mit Hilfe der Ionenstreuung und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht.

Um die Verteilung der CoSi_2 -Ausscheidungen mit möglichst wenig Prozeßparametern zu kontrollieren, wurde Silizium mit einer konstanten Rate und Kobalt mit einem trapezförmigen, symmetrischen Ratenprofil aufgedampft. Der Einfluß verschiedener Herstellungsparameter, wie z. B. der Substrattemperatur, der maximalen Co-Konzentration und der Temperbedingungen, auf die CoSi_2 -Schichtbildung sowie die Kristallqualität der $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen wurde systematisch untersucht. Zudem wurde die Mikrostruktur der hergestellten $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen mittels Röntgenstreuung und TEM analysiert. Die Gitterverzerrung der CoSi_2 -Schichten sowie deren Abhängigkeit von der Schichtdicke wurden bestimmt. Darüber hinaus wurde die Dichte der Fadenversetzungen in der Si-Deckschicht, die Rauigkeit der $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche und die Anzahl der Grenzflächenversetzungen ermittelt.

Für den Einsatz in der Mikroelektronik sind die elektrischen Eigenschaften der $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen von besonderem Interesse. Die lateralen elektrischen Transporteigenschaften von vergrabenen CoSi_2 -Schichten wurden untersucht, indem die

Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands sowie der Einfluß unterschiedlicher Herstellungsparameter auf die Leitfähigkeit von CoSi_2 -Schichten bestimmt wurden. Darüber hinaus wurden die elektrischen Eigenschaften der $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche mit Hilfe von Schottky-Dioden charakterisiert.

In dieser Arbeit wird zudem untersucht, bis zu welcher Konzentration Sauerstoff in die Si-Matrix eingebaut werden kann, ohne das einkristalline Wachstum des Siliziums zu unterbrechen. Dadurch soll geklärt werden, inwieweit es möglich ist, MBA auch zur Herstellung von $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen einzusetzen. Isolierende bzw. semiisolierende Siliziumoxid (SiO_x , $x < 2$)-Schichten versprechen interessante Anwendungsmöglichkeiten in der Mikro- bzw. Optoelektronik. Im Vergleich zu gewöhnlichen bipolaren Si-Transistoren ermöglicht der Einsatz von SiO_x -Schichten als Emitter die Fabrikation von schnelleren Transistoren. Die vergrößerte Bandlücke von SiO_x verhindert die Injektion von Ladungsträgern aus der Basis in den Emitter und führt somit zu verbesserten Transistoreigenschaften [12, 13]. Zudem zeigen mit Erbium implantierte SiO_x -Schichten bei Raumtemperatur eine starke Photolumineszenz ($1,54 \mu\text{m}$), und eröffnen somit vielleicht die Möglichkeit, eine auf Silizium basierende Lichtquelle herzustellen [14, 15].

Vergrabene sauerstoffhaltige Si-Schichten wurden durch Si-MBE in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Die Abhängigkeit der Si-Kristallqualität und des Sauerstoffanteils in den SiO_x -Schichten von den Prozeßparametern: O_2 -Partialdruck, Substrattemperatur und Si-Aufdampftrate, wurden systematisch untersucht. Zudem wurden die hergestellten SiO_x -Schichten elektrisch charakterisiert. Mit Hilfe von TEM und Messungen des Energieverlustes von Elektronen (EELS) bei der Transmission der SiO_x -Schichten wurde untersucht, wie sich die Mikrostruktur der SiO_x -Schichten während des Temperns ändert.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen der Allotaxie

Epitaxie bezeichnet orientiertes, kristallines Wachstum eines Materials auf einem einkristallinen Substrat, wobei die Orientierung durch die Kristallstruktur des Substrats bestimmt wird. Eine wichtige Voraussetzung, um unterschiedliche Materialien epitaktisch aufeinander zu wachsen, ist die Möglichkeit, auf beiden Seiten der Grenzfläche ähnliche Einheitszellen zu konstruieren, die wenigstens in Ebenen parallel zur Grenzfläche die Translationssymmetrie des jeweiligen Kristallgitters besitzen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß häufig selbst Materialien, die diese Voraussetzung erfüllen, mit den routinemäßig eingesetzten Epitaxieverfahren, wie z. B. chemische Gasphasenepitaxie (chemical vapour deposition, CVD), Festphasenepitaxie (solid phase epitaxy, SPE) oder Molekularstrahl-epitaxie (molecular beam epitaxy, MBE), nicht einkristallin aufeinander abgeschieden werden können. So ist es mit den genannten Verfahren nicht möglich, vergrabene Kobaltdisilizid (CoSi_2)-Schichten epitaktisch auf (100)-orientiertem Silizium herzustellen, obwohl CoSi_2 in der kubischen CaF_2 -Struktur kristallisiert und eine Gitterfehlانpassung von nur -1,2 % gegenüber Silizium aufweist [16].

Vergrabene, epitaktische Silizidschichten der Übergangsmetalle, die interessante Anwendungen in der Mikro- und Optoelektronik versprechen, konnten jedoch durch Ionenstrahlsynthese (ion beam synthesis, IBS) hergestellt werden [4, 5]. Bei diesem Verfahren erfolgt die Silizid-Schichtbildung in zwei Schritten. Zunächst werden Silizid-Ausscheidungen durch eine Hochdosisimplantation eines Übergangsmetalls in ein geheiztes Si-Substrat erzeugt. Während einer nachfolgenden Temperung wachsen die Ausscheidungen zu einer geschlossenen Schicht zusammen, und es entsteht die gewünschte Si/Silizid/Si-Heterostruktur. Den zweistufigen Prozeß der Schichtbildung haben Mantl

und Bay [6] erfolgreich auf ein Aufdampfverfahren übertragen und die Molekularstrahlallotaxie (**m**olecular **b**eam **a**llotaxy, MBA) entwickelt.

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Allotaxie und physikalische Prozesse, die zur Schichtbildung führen, beschrieben. Es wird ein Modell entwickelt, mit dem das Wachstum von Ausscheidungen simuliert werden kann. Die Stabilität von planaren dünnen Schichten wird abgeschätzt und Konsequenzen der theoretischen Betrachtungen für die Wahl experimenteller Parameter aufgezeigt.

2.1 Molekularstrahlallotaxie (MBA)

Allotaxie ist eine Methode, um in einer einkristallinen Matrix eine vergrabene, einkristalline Schicht eines zwei- oder mehrkomponentigen Materials, bestehend aus der Matrix-Komponente A und zumindest einer weiteren Komponente B, herzustellen. Mit einer Depositionsmethode wird eine Verteilung von Ausscheidungen AB_x in der Matrix A erzeugt, so daß bei einer anschließenden Temperung die Ausscheidungen zusammenwachsen und eine planare, einkristalline Schicht bilden. Da die Allotaxie ganz allgemein den zweistufigen Prozeß des epitaktischen Wachstums von Ausscheidungen in einer einkristallinen Matrix mit anschließender Temperung beschreibt, ist sie nicht auf eine Depositionsmethode oder ein bestimmtes Materialsystem eingeschränkt. In dieser Arbeit wurde das Materialsystem $CoSi_2/Si(100)$ untersucht und die Molekularstrahlepitaxie (MBE) als Depositionsverfahren verwendet. Bei dem Einsatz der MBE zur Schichtherstellung spricht man auch von Molekularstrahlallotaxie (MBA). Die Allotaxie wird nachfolgend beispielhaft anhand der Herstellung von vergrabenen $CoSi_2$ -Schichten erläutert.

Die Entstehung einer vergrabenen $CoSi_2$ -Schicht ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Während des gesamten Depositionsvorgangs wird Silizium mit einer konstanten Rate auf ein Si-Substrat aufgedampft. Die Koevaporation von Kobalt erfolgt mit einer sich ändernden Rate, so daß ein trapezförmiges Ratenprofil entsteht (Abb. 2.1a). Nach Beendigung der Koevaporation wird die Si-Deposition so lange fortgesetzt, bis die gewünschte Dicke der Si-Deckschicht erreicht ist. In Abbildung 2.1b ist die nach dem Aufdampfen angestrebte Mikrostruktur der Probe schematisch dargestellt. Bei der Co-Deposition wurde ein trapezförmiges Ratenprofil benutzt, um eine Größenverteilung der $CoSi_2$ -Ausscheidungen zu erreichen, bei der sich größere Ausscheidungen in der Mitte der Verteilung und kleinere am Rand befinden. Eine derartige Größenverteilung ermöglicht die Bildung einer planaren, geschlossenen Schicht während der nachfolgenden Temperung (Abb. 2.1c). Die maximale Co-Aufdampftrate muß kleiner gewählt werden, als es

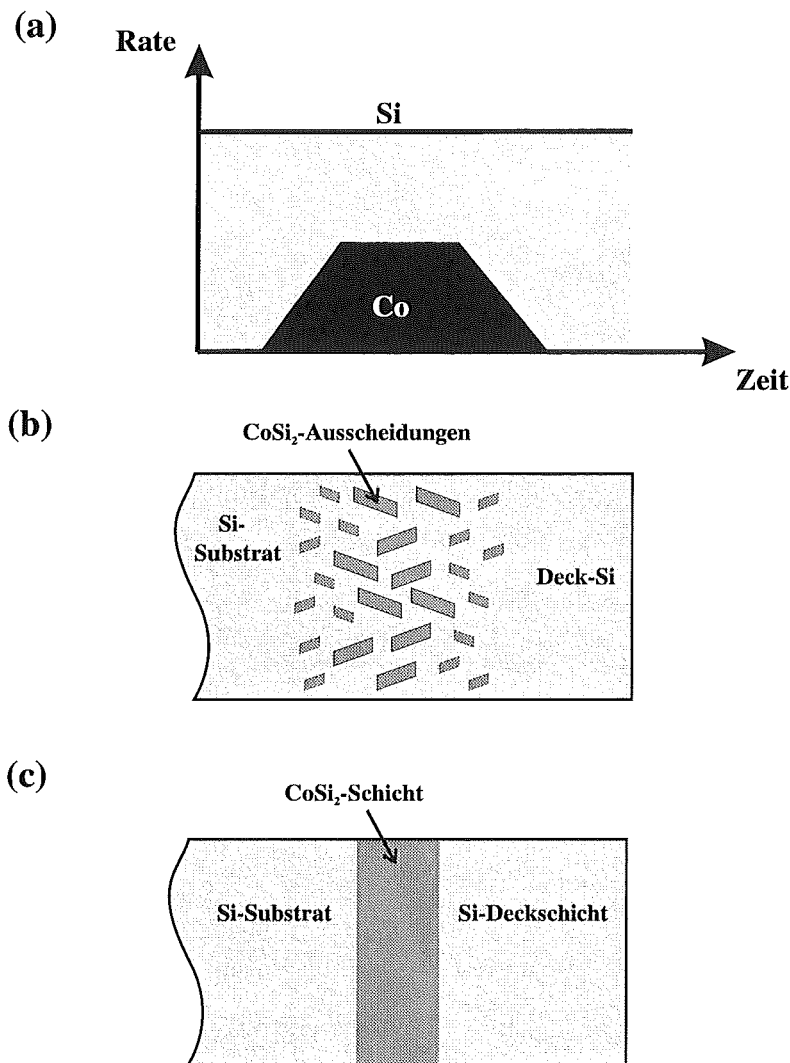


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Schichtherstellung mittels MBA: (a) Aufdampfraten von Silizium und Kobalt während des Schichtwachstums. (b) Mikrostruktur der Probe nach dem Aufdampfen: CoSi₂-Ausscheidungen in einer einkristallinen Si-Matrix. (c) Bildung einer geschlossenen CoSi₂-Schicht nach der Temperung.

die chemische Zusammensetzung der erwarteten Verbindung erfordert, d. h. kleiner als 33 at.% Co-Anteil, damit sich nicht bereits während des Aufdampfens eine geschlossene CoSi₂-Schicht bildet. Dieses muß verhindert werden, weil Silizium nicht mehr einkristallin auf einer geschlossenen CoSi₂-Schicht mit (100)-Kristallorientierung aufwächst. Die Allotaxie beruht auf der Idee, daß die Siliziummatrix zwischen den Ausscheidungen hindurchwachsen und damit die Struktur des Kristallgitters bis zur Si-Deckschicht weitergeben kann.

Die Schichtbildung beim Tempern erfolgt in zwei Schritten, die z. T. gleichzeitig ablaufen:

- Große Ausscheidungen wachsen auf Kosten der kleineren (Ostwald-Reifung).
- Benachbarte Ausscheidungen wachsen zusammen (Koaleszenz) und bilden planare Grenzflächen.

2.1.1 Ostwald-Reifung

Ein Teil der Co-Atome befindet sich nicht in den Ausscheidungen, sondern ist in der Si-Matrix gelöst. Die Konzentration c der gelösten Co-Atome am Rand von CoSi_2 -Ausscheidungen hängt von der Größe der Präzipitate ab und kann für Ausscheidungen, die in der Gleichgewichtskonfiguration nach Gibbs-Wulff vorliegen (vgl. Kapitel 2.2), mit der Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben werden [17, 18]:

$$c = c_\infty \exp\left(\frac{\gamma V_a}{k_b T} \frac{\partial O}{\partial V}\right), \quad (2.1)$$

wobei c_∞ die Konzentration am Rand einer unendlich großen Ausscheidung¹, γ die spezifische Grenzflächenenergie, V_a das Atomvolumen von Kobalt in CoSi_2 , k_b die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur sowie $\partial O/\partial V$ den Quotient von Oberflächenänderung und Volumenänderung bei Vergrößerung einer Ausscheidung unter Beibehaltung der Gleichgewichtskonfiguration bezeichnet.

In den nachfolgenden Ausführungen werden als Vereinfachung kugelförmige Ausscheidungen angenommen, auch wenn die tatsächliche Form der CoSi_2 -Präzipitate davon abweicht (vgl. Kapitel 2.2). Die Ergebnisse der folgenden Rechnungen haben daher für nicht-kugelförmige Teilchen nur halbquantitative Bedeutung. Die besonderen Ansätze für das Wachstum von langen Nadeln oder dünnen Platten [19] können hier außer Betracht bleiben, da Kristalle in der Gleichgewichtskonfiguration vorausgesetzt werden. Die Einführung eines effektiven Radius $r_{eff} = 2 \frac{\partial V}{\partial O}$ zusammen mit einer entsprechenden Modifikation von Gleichung 2.3 ermöglichen, die nachfolgenden Betrachtungen auf beliebig geformte Ausscheidungen zu übertragen.

Für kugelförmige Ausscheidungen mit dem Radius r gilt:

$$\frac{\partial O}{\partial V} = \frac{2}{r},$$

und daher kann man anstelle von Gleichung 2.1 schreiben:

$$c(r) = c_\infty \exp\left(\frac{2 \gamma V_a}{r k_b T}\right). \quad (2.2)$$

¹ c_∞ entspricht damit dem Wert, der üblicherweise als Löslichkeit bezeichnet wird.

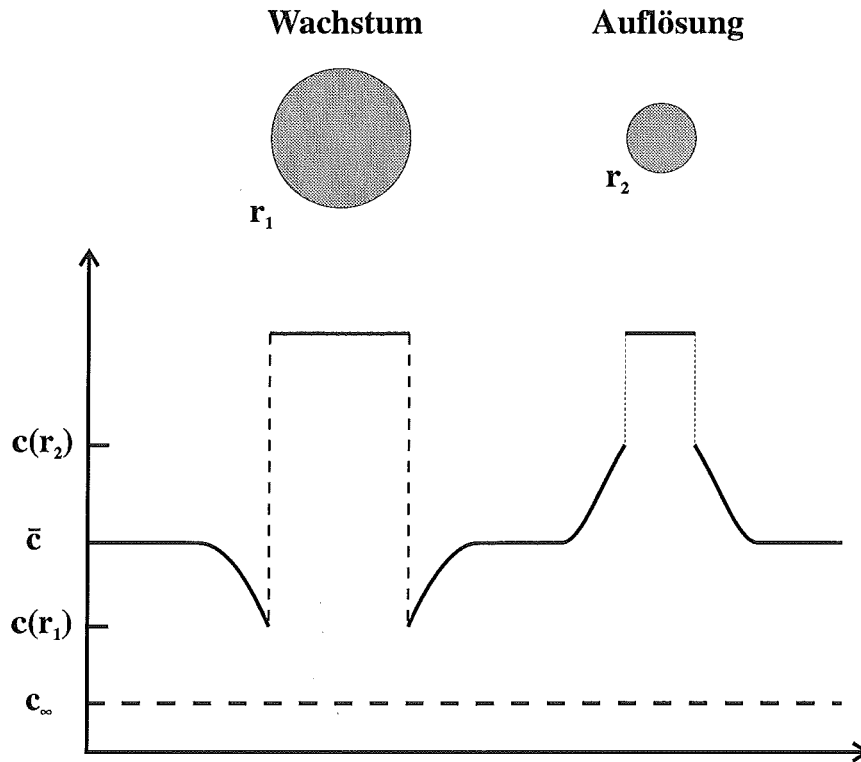


Abbildung 2.2: Konzentration in Silizium gelöster Co-Atome in der Umgebung kleiner und großer CoSi_2 -Ausscheidungen im Vergleich zur mittleren Konzentration $\bar{c}$ in der CoSi_2 -Schicht und zur Löslichkeit c_∞ am Rand einer unendlich großen Ausscheidung.

Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Konzentration von gelösten Co-Atomen in der Nähe von CoSi_2 -Ausscheidungen, deren Radius größer (r_1) bzw. kleiner (r_2) als der mittlere Radius der Präzipitate ist. Nach Gleichung 2.2 gilt für die Konzentration gelöster Co-Atome: $c(r_2) > \bar{c} > c(r_1)$, wobei $\bar{c}$ die mittlere Konzentration gelöster Co-Atome ist und alle Konzentrationen größer als die Löslichkeit c_∞ sind. Als Folge des Konzentrationsgradienten erfolgt eine Umverteilung der Co-Atome von kleinen zu den großen Ausscheidungen, d. h. die großen Präzipitate wachsen, die kleinen lösen sich auf. Dieser als Ostwald-Reifung bekannte Prozeß wurde von Lifshitz und Slyozov [20] sowie Wagner [17] theoretisch untersucht (LSW-Theorie). Ausgangspunkt der LSW-Theorie ist die Gleichung 2.2 in der linearisierten Version. Die Ostwald-Reifung ermöglicht die CoSi_2 -Schichtbildung während des Temperns, da Co-Atome von kleinen Ausscheidungen am Rand der CoSi_2 -Schicht zur Mitte diffundieren und die großen Präzipitate dort zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen.

Es wird angenommen, daß der Phasenübergang an der Grenzfläche zwischen Si und CoSi_2 kaum gehemmt abläuft. Daher kann mit lokalem Gleichgewicht an der Phasengrenze

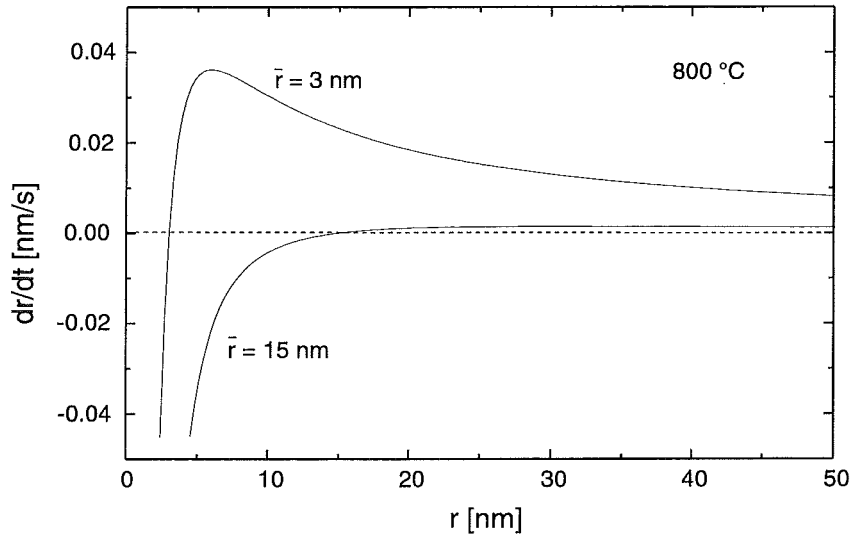


Abbildung 2.3: Wachstumsrate von CoSi_2 -Ausscheidungen bei 800 °C für zwei Ausscheidungsverteilungen mit einem mittleren Radius von 3 nm bzw. 15 nm.

gerechnet werden, d. h. der Phasenübergang ist diffusions- und nicht reaktionsbestimmt. Ist der Abstand zwischen benachbarten Ausscheidungen groß gegenüber ihrem Radius, ändert sich die Anzahl N der Co-Atome einer CoSi_2 -Ausscheidung beim diffusionsbestimmten Phasenübergang pro Zeiteinheit mit:

$$\dot{N} = \frac{dN}{dt} = -4\pi r D (\bar{c} - c), \quad (2.3)$$

wobei D die Diffusionskonstante von Kobalt in Silizium bezeichnet. Die Ausscheidungen wachsen mit der Rate:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= \omega \frac{1}{r^2} \frac{r - \bar{r}}{\bar{r}}, \\ \text{mit: } \omega &= \frac{2\gamma c_\infty D V_a^2}{k_b T}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

wobei $\bar{r}$ der mittlere Radius der Ausscheidungen ist. Die Wachstumsrate für CoSi_2 -Ausscheidungen bei 800 °C ist für zwei Ausscheidungsverteilungen mit verschiedenen mittleren Radien in Abbildung 2.3 dargestellt². Nach dem LSW-Modell folgt, daß nur Ausscheidungen wachsen, deren Radius größer ist als der mittlere Radius der jeweiligen Verteilung. Die größte Wachstumsrate wird für Ausscheidungen mit $r = 2\bar{r}$ erreicht. Präzipitate in Verteilungen mit kleinem mittleren Radius wachsen deutlich schneller als Ausscheidungen in Verteilungen mit größerem mittleren Radius.

Falls die anfängliche Verteilungsfunktion durch eine schmale Gauß-Kurve gegeben ist, kann die Änderung der Verteilungsfunktion während der Ostwald-Reifung analytisch be-

²Die verwendeten Parameter sind im Anhang A aufgeführt.

T [°C]	k [nm ³ /s]	t [s]
800	0,578	$1,1 \cdot 10^5$
1000	192,7	332
1100	1849	34,6
1200	12981	4,9

Tabelle 2.1: $t - T$ -Korrelation für das Wachstum von CoSi_2 -Ausscheidungen. Für verschiedene Temperaturen T sind die Zeiten t aufgeführt, bei denen der mittlere Radius der Ausscheidungen $\bar{r}(t = 0) = 2$ nm auf $\bar{r}(t) = 40$ nm angewachsen ist.

rechnet werden. Für Temperzeiten t , die größer als eine charakteristische Zeit τ sind³, stellt sich eine quasistationäre Verteilung $f(\varrho)$, mit $\varrho = r/\bar{r}$, ein:

$$f(\varrho, t) = \begin{cases} \frac{\text{const.}}{(1+\frac{t}{\tau})^{4/3}} \varrho^2 \left(\frac{3}{3+\varrho}\right)^{7/3} \left(\frac{\frac{3}{2}}{\frac{3}{2}-\varrho}\right)^{11/3} \exp\left(\frac{-\varrho}{\frac{3}{2}-\varrho}\right) & \text{für } \varrho \leq \frac{3}{2}, \\ 0 & \text{für } \varrho \geq \frac{3}{2}. \end{cases} \quad (2.5)$$

Die zeitliche Änderung des mittleren Radius $\bar{r}(t)$ wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$[\bar{r}(t)]^3 - [\bar{r}(t = 0)]^3 = \frac{4\omega}{9}t = kt. \quad (2.6)$$

Für ein gegebenes Materialsystem ist die Vergrößerungsrate k nur eine Funktion der Temperatur: $k = k(T)$. Damit gilt in der LSW-Theorie eine strikte $t - T$ -Korrelation, d. h. das Ausscheidungswachstum erfolgt in gleicher Weise, ob bei einer hohen Temperatur für kurze Zeit oder bei niedrigerer Temperatur für längere Zeit getempert wird (Tabelle 2.1).

Die LSW-Theorie setzt voraus, daß der Volumenanteil Q der Ausscheidungen klein ist. Es wurden verschiedene Modelle und Computeralgorithmen entwickelt, um den Einfluß größerer Volumenanteile Q auf die Ostwald-Reifung zu untersuchen [21]-[26]. Die quasistationäre Verteilung ist bei einem höheren Volumenanteil Q etwas breiter und weniger asymmetrisch als in der LSW-Theorie (Gl. 2.5); das Skalierungsgesetz 2.6 gilt aber weiterhin. Die Vergrößerungsrate k ist nun auch vom Volumenanteil Q der Präzipitate abhängig: $k = k(T, Q)$. Die auf den Wert der LSW-Theorie normierte Vergrößerungsrate k nimmt dabei für Volumenanteile Q zwischen 5 – 15 % von 1,5 auf 1,9 zu [26]. Größere Volumenanteile Q , wie sie auch für die Allotaxie benötigt werden, führen somit zu Modifikationen der LSW-Theorie, ändern aber nicht deren prinzipielle Aussagekraft. Wegen

³ $\tau = \frac{9}{4\omega} [\bar{r}(t = 0)]^3.$

der wesentlich einfacheren Struktur dient das LSW-Modell als Grundlage für die weiteren Betrachtungen.

Die dargestellten Ergebnisse der LSW-Theorie gelten für Ausscheidungsverteilungen, die räumlich homogen sind. Bei der Allotaxie wird jedoch eine räumlich inhomogene Größenverteilung der Ausscheidungen angestrebt, um die Ostwald-Reifung als treibende Kraft für die Schichtbildung zu nutzen. Im folgenden Abschnitt wird ein Modell für die Beschreibung der inhomogenen Ostwald-Reifung entwickelt.

2.1.2 Inhomogene Ostwald-Reifung

Die mittels Molekularstrahl-Allotaxie erzeugte Verteilung von Ausscheidungen in einem Substrat ist im Mittel lateral konstant, variiert jedoch mit der Tiefe (vgl. Abb. 2.1b). Es wird eine Probe betrachtet, für die in jeder Tiefe z eine Verteilung von Ausscheidungen gegeben ist. Trinkaus und Mantl [11] haben ein analytisches Modell entwickelt, welches die inhomogene Ostwald-Reifung einer solchen Ausscheidungsverteilung beschreibt. Das Wachstum von Ausscheidungen wird dabei durch zwei Erhaltungssätze bestimmt, die in Form von gekoppelten partiellen Differentialgleichungen geschrieben werden können:

- Erhaltung der Anzahl der CoSi_2 -Ausscheidungen in der Tiefe z :

$$\frac{\partial C_N(z)}{\partial t} = -\frac{\partial [\dot{N}(z)C_N(z)]}{\partial N}, \quad (2.7)$$

wobei C_N die Anzahl der Präzipitate pro Volumen ist, die N Co-Atome enthalten.

- Erhaltung der Co-Atome in der Probe:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\int N C_N(z) dN \right] + \frac{\partial \dot{\bar{c}}(z)}{\partial t} = D \Delta \bar{c}(z), \quad (2.8)$$

wobei $\bar{c}$ die mittlere Konzentration der in Silizium gelösten Co-Atome ist.

Die Anzahl der Co-Atome, die sich in den CoSi_2 -Präzipitaten befinden ist für typische Ausscheidungsverteilungen um Größenordnungen höher als die Anzahl der im Silizium gelösten Co-Atome (vgl. Abb. 2.5). Da beide Größen jedoch gemeinsam als Summanden in Gleichung 2.8 auftreten, ergeben sich bei der numerischen Lösung dieser Gleichung große Schwierigkeiten. Zusätzliche Probleme bei der Wahl geeigneter Randbedingungen, die bei solchen Aufgabenstellungen die Ergebnisse stark beeinflussen, haben die Entwicklung eines neuen Modells motiviert, das numerisch leichter ausgewertet werden kann.

Ausscheidungen einer bestimmten Größe (Index i) werden durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

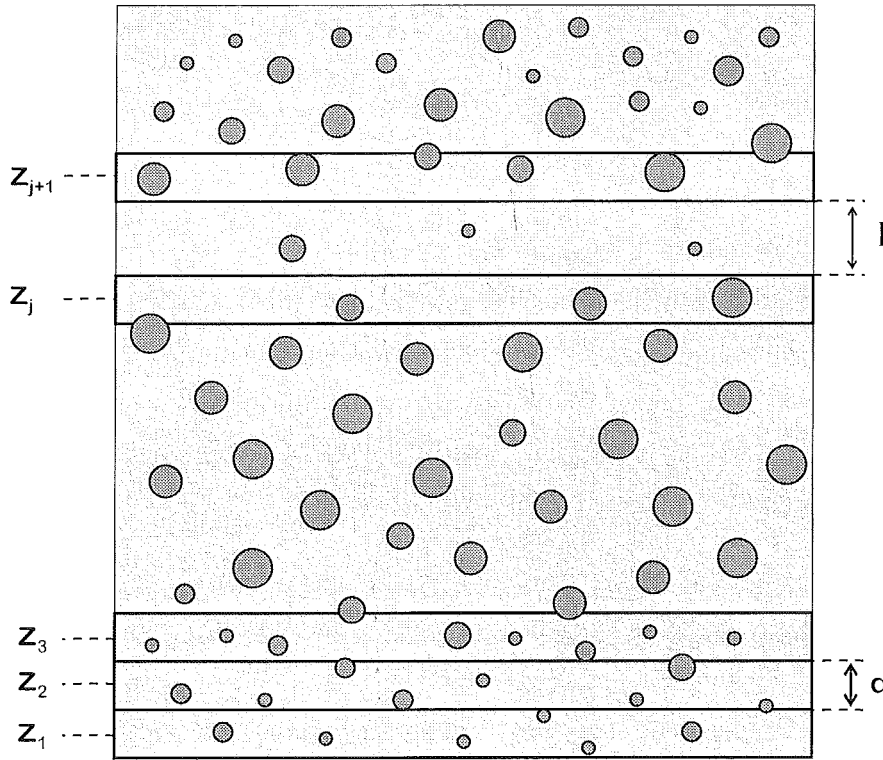


Abbildung 2.4: Die Unterteilung einer Ausscheidungsverteilung in verschiedene Schichten ist exemplarisch dargestellt. Die Schichten haben alle die gleiche Dicke d . Bereiche (Ausdehnung l), in denen die Dichte der Ausscheidungen zu klein ist, werden bei der Aufteilung übersprungen.

- $N_i(z)$: Anzahl der Atome in einer Ausscheidung bzw.
 $r_i(z)$: Radius der Ausscheidung,
- $h_i(z)$: Häufigkeit einer Ausscheidung pro Volumen.

Die zu betrachtende Probe wird in m Schichten der Dicke d unterteilt. Jede Schicht liegt in einer Tiefe z_j (Abb. 2.4). Die folgenden Überlegungen beruhen darauf, daß lokal mittlere Konzentrationen $\bar{c}(z_j)$ von in Silizium gelösten Co-Atomen definiert werden können (local mean field approximation). Bei der Einteilung der Probe in Schichten müssen daher zwei Bedingungen berücksichtigt werden:

- Die Ausscheidungsverteilung darf sich von Schicht zu Schicht nur hinreichend langsam ändern:

$$\left(\left| \frac{d \ln \left(\frac{\bar{c}(z)}{c_\infty} \right)}{dz} \right| \right)^{-1} > d.$$

- Es werden nur Bereiche berücksichtigt, in denen die Dichte der Ausscheidungen hinreichend groß ist [11]:

$$d > \kappa, \quad \text{mit: } \kappa = (4\pi\bar{r}\bar{c})^{-1/2}, \quad (2.9)$$

wobei κ auch als diffusive Abschirmlänge bezeichnet wird. Bereiche, in denen die Dichte der Ausscheidungen zu klein ist, werden bei der Aufteilung übersprungen (vgl. Abb. 2.4). In solchen Bereichen wird eine mittlere Konzentration von gelösten Co-Atomen angenommen, welche dem Mittelwert der Konzentrationen in den oben und unten angrenzenden Bereichen entspricht.

Die durch die Diffusion bedingte Wachstumsgeschwindigkeit $v_i(z_j)$ einer Ausscheidung läßt sich nach Gleichung 2.3 durch

$$v_i(z_j) \equiv \frac{\Delta N_i(z_j)}{\Delta t} = 4\pi r_i(z_j) D [\bar{c}(z_j) - c_i(z_j)] \quad (2.10)$$

beschreiben. Ziel der Betrachtung ist es, für jeden Ort z_j ein mittleres Feld $\bar{c}(z_j)$ und damit das Wachstum der Ausscheidungen in einem Zeitintervall Δt zu bestimmen.

Ist die Konzentration an gelösten Co-Atomen in benachbarten Schichten unterschiedlich, so kommt es zu Diffusionsströmen $j_{z_j}^-$ bzw. $j_{z_j}^+$, die den Austausch von Atomen zwischen einer Schicht und der darunter bzw. darüber liegenden Schicht beschreiben:

$$\begin{aligned} j_{z_j}^+ &= \frac{\Delta N^+(z_j)}{A \Delta t} = D \frac{\bar{c}(z_{j+1}) - \bar{c}(z_j)}{d + l^+(z_j)}, \\ j_{z_j}^- &= \frac{\Delta N^-(z_j)}{A \Delta t} = D \frac{\bar{c}(z_{j-1}) - \bar{c}(z_j)}{d + l^-(z_j)}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dabei bezeichnen $\Delta N^+(z_j)$ bzw. $\Delta N^-(z_j)$ den Austausch von Atomen mit der oberen bzw. unteren Schicht, A die Fläche der Probe und d die Schichtdicke. $l^-(z_j)$ und $l^+(z_j)$ sind Bereiche zwischen benachbarten Schichten, in denen die Dichte der Ausscheidungen zu klein ist, um eine lokale Co-Konzentration zu definieren. Damit bezeichnen $d + l^-(z_j)$ und $d + l^+(z_j)$ Abstände zwischen benachbarten Schichten, für die eine lokale Co-Konzentration bestimmt wird. Die Zahl der in Silizium gelösten Co-Atome ist sehr klein im Vergleich zu der Anzahl der Co-Atome in den CoSi_2 -Ausscheidungen und kann somit vernachlässigt werden (Abb. 2.5). Es wird daher ausschließlich eine Umverteilung der Atome zwischen Ausscheidungen benachbarter Schichten berücksichtigt, nicht jedoch die Änderung der Konzentration gelöster Co-Atome.

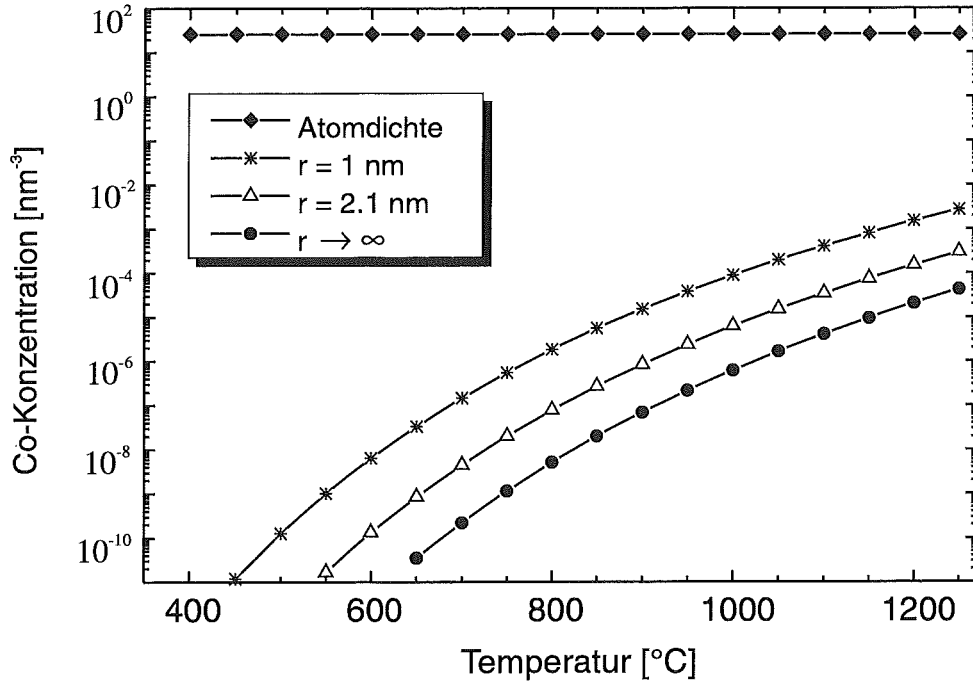


Abbildung 2.5: Die Konzentration in Silizium gelöster Co-Atome am Rand von verschiedenen großen CoSi₂-Präzipitaten in Abhängigkeit der Temperatur. Zum Vergleich ist die Atomdichte von Kobalt in CoSi₂-Ausscheidungen dargestellt.

Aus der Teilchenzahlerhaltung und unter Beachtung der Gleichungen 2.10 und 2.11 folgt für die Änderung der Anzahl der Atome pro Volumen $\Delta n(z_j)$:

$$\Delta n(z_j) = \Delta n^-(z_j) + \Delta n^+(z_j), \quad (2.12)$$

$$\text{mit } \Delta n(z_j) = \sum_i h_i(z_j) \Delta N_i(z_j), \quad \Delta n^-(z_j) = \frac{\Delta N^-(z_j)}{A d}, \quad \Delta n^+(z_j) = \frac{\Delta N^+(z_j)}{A d}.$$

Eine Umformung von Gleichung 2.12 macht deutlich, daß es sich hierbei um eine Bestimmungsgleichung für die m mittleren Felder $\bar{c}(z_j)$ ($j = 1, \dots, m$) handelt:

$$-\alpha(z_j) \bar{c}(z_{j-1}) + [B(z_j) + \alpha(z_j) + \beta(z_j)] \bar{c}(z_j) - \beta(z_j) \bar{c}(z_{j+1}) = C(z_j), \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } \alpha(z_j) &= \frac{D \Delta t}{d [d + l^-(z_j)]}, \\ \beta(z_j) &= \frac{D \Delta t}{d [d + l^+(z_j)]}, \\ B(z_j) &= 4\pi D \Delta t \sum_i h_i(z_j) r_i(z_j), \\ C(z_j) &= 4\pi D \Delta t \sum_i h_i(z_j) r_i(z_j) c_i(z_j). \end{aligned}$$

Gleichung 2.13 kann gelöst werden, indem ein Lösungsvektor für den Satz von m linearen Gleichungen gefunden wird. Die Lösung des Gleichungssystems wird durch die trigonale Form der Matrix erleichtert.

Sind die Felder $\bar{c}(z_j)$ bestimmt worden, so kann mit Gleichung 2.10 das Wachstum der Ausscheidungen im Zeitintervall Δt berechnet werden. Das Zeitintervall sollte so klein gewählt werden, daß sich die Größe einzelner Ausscheidungen nur wenig innerhalb eines Zeitschritts ändert ($\frac{\Delta r}{r} \leq 10\%$). Die veränderte Größenverteilung erfordert eine erneute Berechnung der mittleren Felder. Auf diese Weise kann die Änderung der Ausscheidungsverteilung schrittweise bestimmt werden.

Das oben dargestellte Modell dient als Grundlage für ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Computerprogramm, welches die inhomogene Ostwald-Reifung von CoSi_2 -Ausscheidungen in Silizium simuliert.

Im Verlauf der Simulation lösen sich kleinere Ausscheidungen auf. Präzipitate gelten als aufgelöst, wenn sie einen kritischen Radius $r_c \approx 0,5 \text{ nm}$ unterschritten haben, und werden dann aus der Ausscheidungsverteilung herausgenommen. Dieses ist gerechtfertigt, da kleine Ausscheidungen gemäß Gleichung 2.10 (vgl. auch Abb. 2.3) sehr schnell kleiner werden, und sie deshalb ab dem kritischen Radius r_c innerhalb eines Zeitschritts als aufgelöst angenommen werden können. Die der Abbildung 2.3 zugrunde liegende LSW-Theorie unterschätzt sogar diesen Beschleunigungsprozeß, da die linearisierte Version von Gleichung 2.2 verwendet wird. Somit nimmt die Zahl der „Größenklassen“ in welche die Ausscheidungen anfangs eingeteilt worden sind, im Verlauf der Simulation ab. Um jedoch weiterhin eine möglichst kontinuierliche Häufigkeitsverteilung zu gewährleisten, wird die Ausscheidungsverteilung nach dem Auflösen von $\approx 10\%$ der Größenklassen neu populierte (vgl. [27]). Die ursprüngliche Anzahl der Größenklassen wird so aufgeteilt, daß die Form der Ausscheidungsverteilung exakt erhalten bleibt und sich nur die Zahl der „Stützstellen“ erhöht.

Um das Programm zu testen wurde als Grenzfall die homogene Ostwald-Reifung simuliert und das Ergebnis der Simulation mit der analytischen Lösung der LSW-Theorie verglichen. Als Anfangsbedingung wurde eine gaußförmige Häufigkeitsverteilung gewählt, die durch ein Maximum bei $\bar{r} = 2 \text{ nm}$ und eine Standardabweichung $\sigma = 0,1 \bar{r}$ charakterisiert ist. In Abbildung 2.6 ist die Änderung der Häufigkeitsverteilung während einer Temperung bei 900°C gezeigt. Zum Vergleich sind die dazugehörigen quasistationären Häufigkeitsverteilungen nach der LSW-Theorie dargestellt (charakteristische Zeit $\tau = 0,6 \text{ s}$, Gültigkeit: $t \gg \tau$). Die Häufigkeitsverteilungen sind so normiert, daß sich ein Co-Anteil von $5 \text{ at.}\%$ ergibt. Die Ausscheidungsverteilung hat sich schon nach $1,8 \text{ s}$ stark der quasistationären

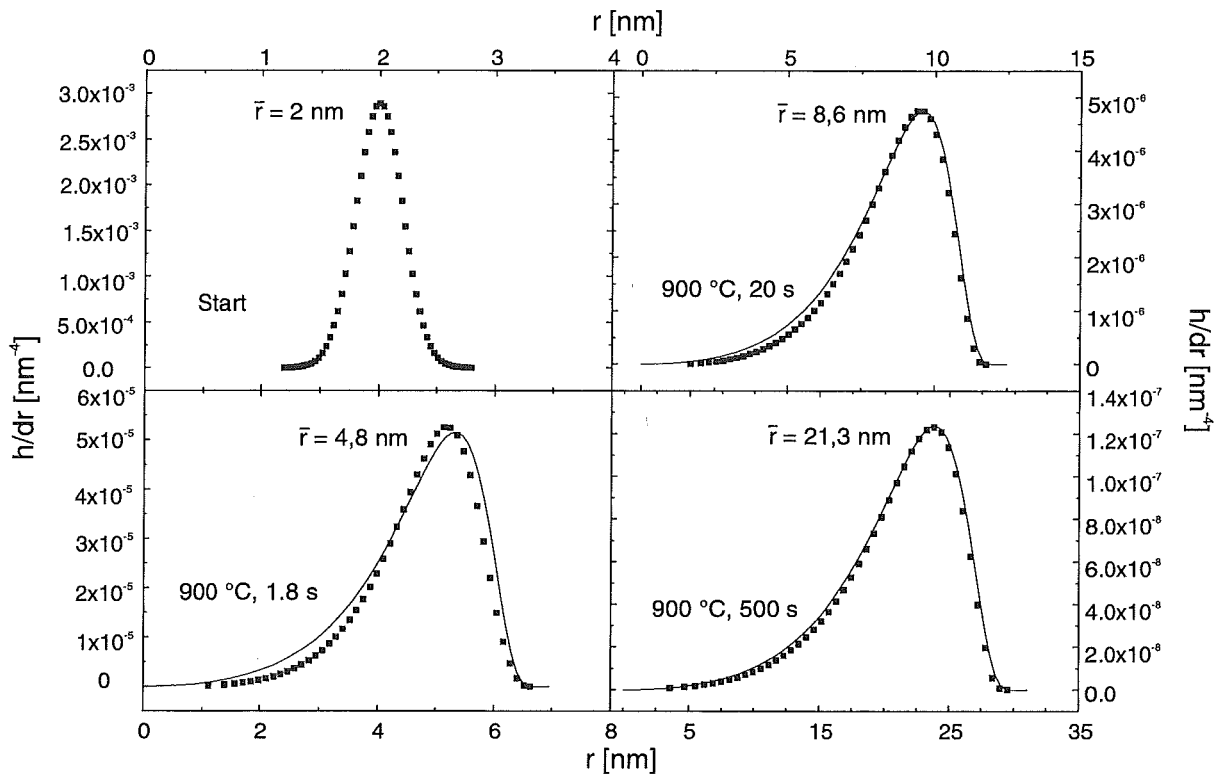


Abbildung 2.6: Die Häufigkeit der Ausscheidungen pro Volumen und pro Größenintervall dr ist für verschiedene Zeitpunkte während einer Temperung bei 900 °C gezeigt. Als Ausgangsverteilung wurde eine Gaußfunktion ($\bar{r} = 2$ nm, $\sigma = 0,1\bar{r}$) angenommen. Zum Vergleich sind die dazugehörigen quasistationären Häufigkeitsverteilungen nach der LSW-Theorie (Gl. 2.5) dargestellt.

Verteilung angenähert und ist für lange Temperzeiten ($t = 500$ s) mit dieser fast identisch. Für Zeiten $t \gg \tau$ stimmt auch die Änderung des mittleren Radius $\bar{r}$ ausgezeichnet mit dem in der LSW-Theorie vorhergesagten Verlauf überein (Abb. 2.7). Diese Resultate zeigen, daß die Simulation sehr gut die theoretisch vorhergesagten Ergebnisse für die homogene Ostwald-Reifung reproduzieren kann.

Bei der Simulation der inhomogenen Ostwald-Reifung wurden Häufigkeitsverteilungen für die CoSi_2 -Ausscheidungen angenommen, die durch möglichst wenige Parameter charakterisiert werden können, dabei aber in etwa das nach dem Aufdampfprozeß erwartete Ausscheidungsprofil beschreiben. Die anfänglichen Häufigkeitsverteilungen sind in jeder Tiefe gaußförmig (Parameter: $\bar{r}$, $\sigma = \nu\bar{r}$). Der mittlere Radius der Größenverteilung ändert sich von einem minimalen Wert $\bar{r}_{\min}$ an den Rändern der CoSi_2 -Schicht linear bis zum Maximum $\bar{r}_{\max}$ in der Mitte der Schicht. Die Halbwertsbreiten der Verteilungen σ variieren ebenfalls linear mit dem Ort, da $\nu = \text{const.}$ gesetzt wird. Die Anzahl der Ausscheidungen in jeder Schicht wird so normiert, daß die Co-Volumenkonzentration von den

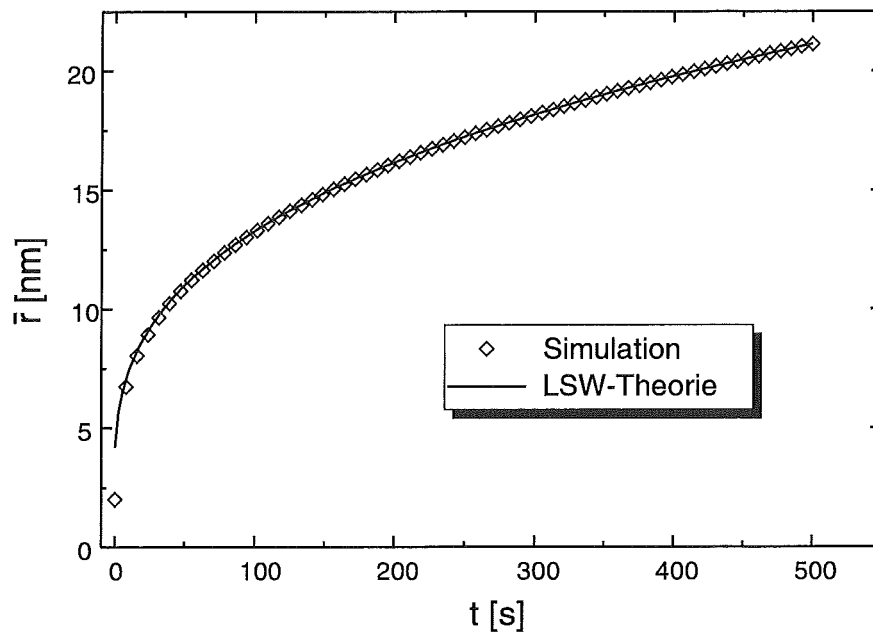


Abbildung 2.7: Änderung des mittleren Radius $\bar{r}$ während der Ostwald-Reifung bei 900 °C (Anfangsverteilung s. Abb. 2.6). Die Simulation stimmt für Zeiten $t \gg \tau$ sehr gut mit der LSW-Theorie (Gl. 2.6) überein.

Rändern der Schicht linear bis zur Mitte der Schicht ansteigt. Alle Ausscheidungen zusammen müssen nach dem Tempern eine planare CoSi_2 -Schicht vorgegebener Dicke bilden. Die inhomogene Ostwald-Reifung während einer Temperung bei 800 °C wird am Beispiel einer Ausscheidungsverteilung beschrieben, wie sie in Abbildung 2.8 gezeigt ist.

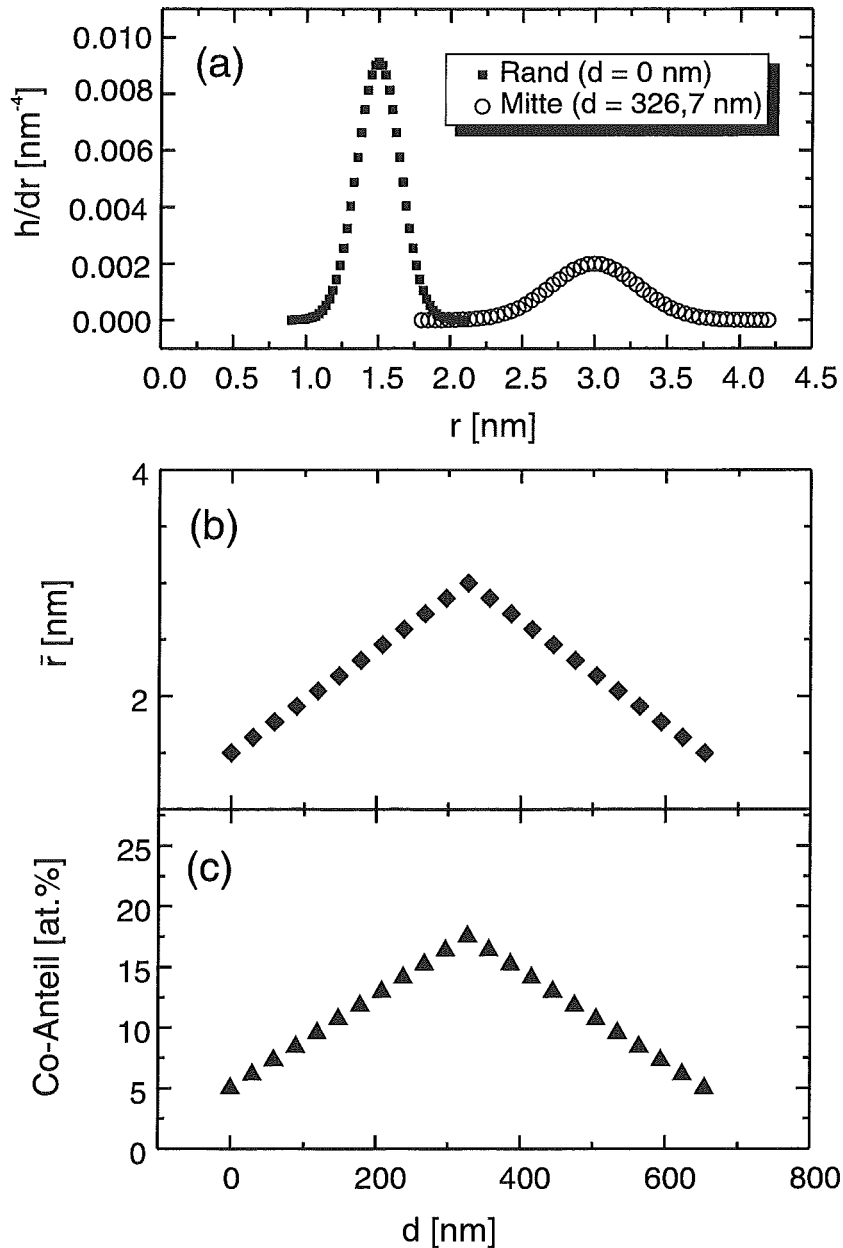


Abbildung 2.8: Anfängliche Verteilung von CoSi_2 -Ausscheidungen, die nach dem Tempern eine 75 nm dicke Schicht ergeben. Die Verteilung wurde in 23 verschiedene 29,7 nm dicke Lagen (Gesamtdicke $d = 683$ nm) unterteilt, wobei sich der Co-Volumenanteil linear von 5 – 17,5 at.-% (c) bzw. der mittlere Radius $\bar{r}$ linear von 1,5 – 3 nm (b) zwischen den Ränder und der Mitte der CoSi_2 -Schicht ändert. Die Häufigkeitsverteilung wird in jeder Tiefe für 50 Größenklassen berechnet, und die Halbwertsbreite der Verteilungen beträgt: $\sigma = 0,1\bar{r}$. (a) zeigt die Häufigkeit der Ausscheidungen pro Volumen und pro Größenintervall dr am Rand sowie in der Mitte der CoSi_2 -Schicht.

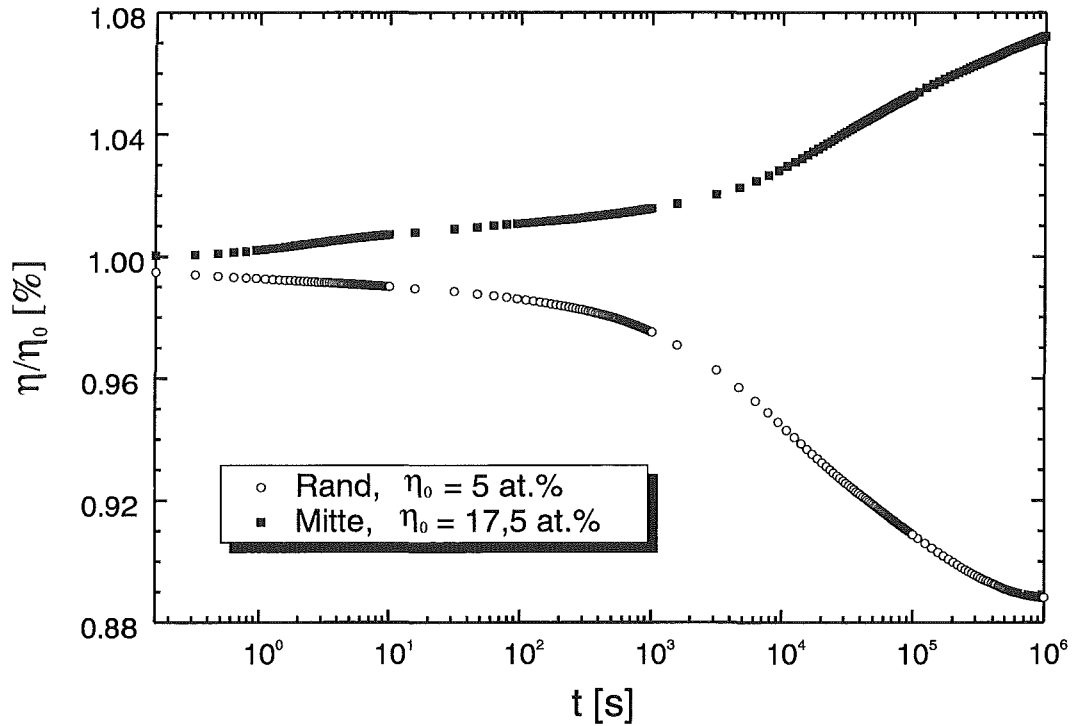


Abbildung 2.9: Die auf den Anfangswert normierte Co-Volumenkonzentration η für Schichten am Rand und in der Mitte der CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung in Abhängigkeit der Temperzeit. Es wurde die inhomogene Ostwald-Reifung (800 °C) der in Abbildung 2.8 gezeigten Ausscheidungsverteilung simuliert.

In Abbildung 2.9 ist die Änderung des Co-Volumenanteils für verschiedene Schichten in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Während der Temperung wächst der Co-Volumenanteil in der Mitte der CoSi_2 -Schicht, am Rand nimmt er dagegen ab. Diese Umverteilung von Co-Atomen ist ein für die Schichtbildung bei der Allotaxie entscheidender Prozeß. Allerdings ist die Co-Umverteilung in der Simulation viel langsamer als experimentell beobachtet. Bei der MBA setzt bereits bei Temperaturen $T \geq 650$ °C und für Zeiten $t \approx 30$ min die Schichtbildung ein (vgl. Kapitel 4.2.3.2).

Warum die Co-Umverteilung in der Simulation so langsam verläuft, verdeutlicht Abbildung 2.10. Trotz der oben gezeigten Abnahme der Co-Volumenkonzentration am Rand der CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung, nimmt der mittlere Radius der Präzipitate auch dort schnell zu. Es lösen sich entsprechend viele kleinere Ausscheidungen auf, um die Co-Diffusion in benachbarte Schichten und das Wachstum der großen Präzipitate zu speisen. In Ausscheidungsverteilungen mit kleinem mittleren Radius wachsen größere Ausscheidungen schnell, so daß auch der mittlere Radius der Präzipitate schnell zunimmt. Präzipitate in Verteilungen mit größerem mittleren Radius wachsen dagegen langsamer (vgl.

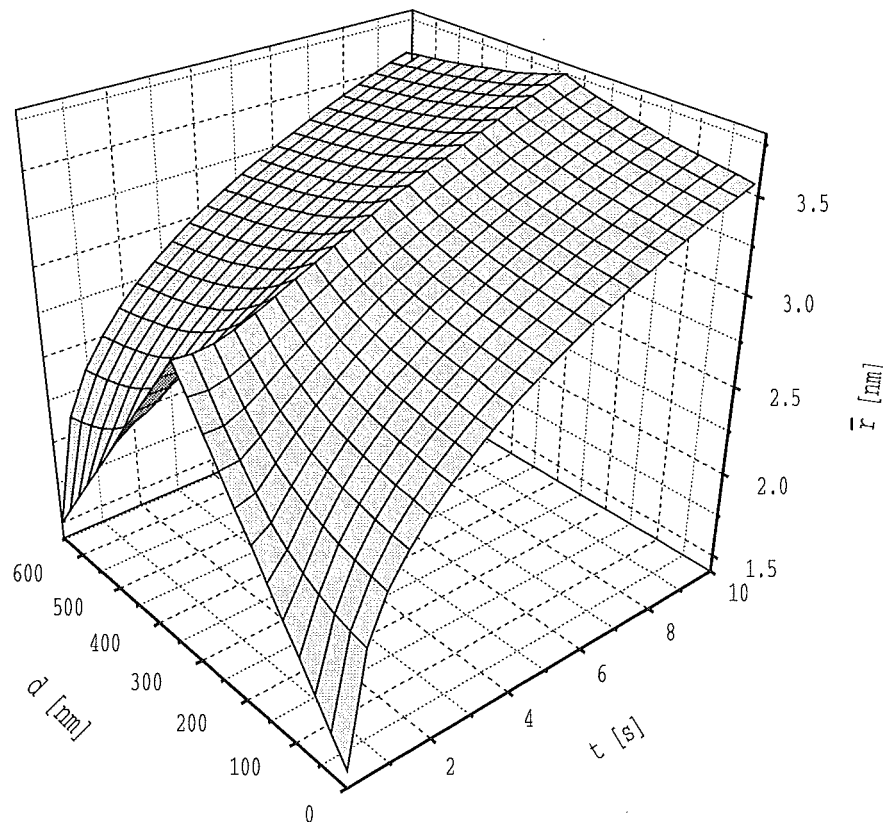


Abbildung 2.10: Änderung des mittleren Radius $\bar{r}$ von Präzipitaten für unterschiedliche Bereiche der Ausscheidungsverteilung in Abhängigkeit der Temperzeit. Es wurde eine Temperung (800 °C) der in Abbildung 2.8 gezeigten Häufigkeitsverteilung simuliert.

Abb. 2.3). Daher wird der anfänglich große Unterschied im mittleren Radius zwischen den verschiedenen Schichten schnell kleiner. Da der Unterschied im mittleren Radius der Präzipitate die treibende Kraft für die Co-Umverteilung zwischen den Schichten ist, verändert sich der Co-Volumenanteil in den Schichten nur noch sehr langsam. In den jeweiligen Schichten verläuft das Wachstum der Ausscheidungen ähnlich wie bei der homogenen Ostwald-Reifung, und die langsame Co-Diffusion zwischen den Schichten kann als kleine Störung betrachtet werden, deren Auswirkungen nur für lange Temperzeiten signifikant werden.

Nach einer ausgedehnten Temperung führt die Co-Umverteilung zu einer Selbstorganisation der CoSi_2 -Schicht. In Abbildung 2.11 ist der mittlere Radius der Präzipitate nach einer Temperung von 10^6 s in Abhängigkeit der Schichttiefe d dargestellt. Der mittlere-

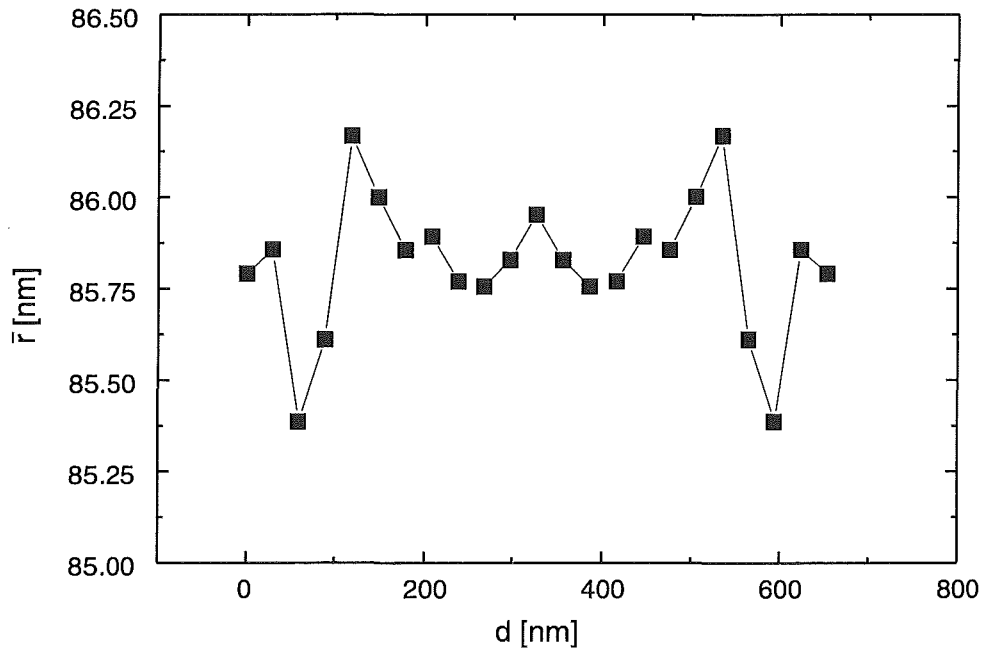


Abbildung 2.11: Der mittlere Radius $\bar{r}$ von Präzipitaten in Abhängigkeit der Schichttiefe d . Es wurde die inhomogene Ostwald-Reifung (800°C 10^6 s) der in Abbildung 2.8 gezeigten Häufigkeitsverteilung simuliert.

re Radius wächst nicht mehr kontinuierlich vom Rand der CoSi_2 -Schicht bis zur Mitte, wie zu Beginn der Temperung (vgl. Abb. 2.8 und 2.10), sondern es gibt lokale Minima in der Schicht. Wenn eine solche Instabilität entstanden ist, wird diese im Verlauf der Temperung weiter verstärkt, da aufgrund der höheren Konzentration gelöster Co-Atome in Schichten mit kleinerem mittleren Radius eine verstärkte Co-Diffusion in benachbarte Schichten einsetzt. Als Folge dieser Entwicklung wird die Bildung voneinander getrennter Schichten erwartet, wie sie bei der Ostwald-Reifung von SiO_2 -Präzipitaten nach einer Hochdosisimplantation von Sauerstoff in $\text{Si}(100)$ experimentell beobachtet wurde [28].

Bei einer solchen Selbstorganisation ordnen sich die Präzipitate während des Temperns in verschiedenen Schichten an, die durch einen charakteristischen Abstand λ voneinander getrennt sind. Reiss und Heinig [29] haben ein Modell für die Ostwald-Reifung von SiO_2 -Ausscheidungen in Si entwickelt, mit dem sie die Selbstorganisation der Präzipitate nachvollziehen können. Dabei ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem charakteristischen Abstand λ und der diffusiven Abschirmlänge κ (vgl. Gl. 2.9):

$$\lambda = \pi\kappa.$$

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der inhomogenen Ostwald-Reifung von CoSi_2 -Ausscheidungen konnte die Ausbildung einer ausgeprägten Schicht-

struktur nicht beobachtet werden, weil noch längere Temperungen aufgrund der ausgedehnten Rechenzeiten⁴ nicht simuliert werden konnten.

Die inhomogene Ostwald-Reifung von CoSi_2 -Ausscheidungen wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und mit sehr verschiedenen Anfangsverteilungen simuliert. Die Unterteilung der CoSi_2 -Ausscheidungen in Schichten, die Co-Volumenanteile, die mittleren Radien der Präzipitate, die Anzahl der Größenklassen, die Halbwertsbreiten der Häufigkeitsverteilungen und die Dicke der zusammengezogenen CoSi_2 -Schicht wurden unter Berücksichtigung der zu Beginn des Kapitels gemachten Einschränkungen und in einem für die Allotaxie sinnvollen Rahmen variiert. Jede Simulation ergab zwar quantitativ unterschiedliche Ergebnisse, so läuft z. B. das Wachstum der Präzipitate und die vertikale Co-Umverteilung bei höheren Temperaturen viel schneller ab, aber die qualitativen Resultate entsprechen gut den Ergebnissen des gezeigten Beispiels.

Das vorgestellte, auf der LSW-Theorie aufbauende Modell der inhomogenen Ostwald-Reifung vermag die Zunahme des Co-Volumenanteils in der Schichtmitte, einen für die Schichtbildung bei der Allotaxie wesentlichen Prozeß, nicht hinreichend zu beschreiben. Die bei der Allotaxie verwendeten hohen Co-Volumenanteile (20–27 at.%) erfordern zwar Korrekturen des Modells und führen zu einem schnelleren Wachstum der Präzipitate in der Mitte der CoSi_2 -Schicht, wo der Co-Volumenanteil am größten ist, doch ist dieser Effekt nicht besonders stark (vgl. Seite 11). Der bisher nicht berücksichtigte Vorgang des Zusammenwachsens einzelner Ausscheidungen, die durch die inhomogene Ostwald-Reifung initiierte Koaleszenz, scheint vielmehr die treibende Kraft für das Zusammenziehen der CoSi_2 -Schicht zu sein.

2.1.3 Koaleszenz

Während des Wachstums können CoSi_2 -Präzipitate zusammenstoßen. Lifshitz und Slyozov [20] haben ein Modell für den daran anschließenden Prozeß des Zusammenwachsens entwickelt und gehen dabei zunächst von einem konstanten Abstand der Ausscheidungen aus. Da Co in Si viel schneller diffundiert als in CoSi_2 [30], wird das Zusammenwachsen der Präzipitate durch die Co-Diffusion in der Si-Matrix kontrolliert. Wäre die Co-Diffusion in den CoSi_2 -Präzipitaten dominierend, würden die Ausscheidungen gesintert. Die Konzentration c der in Si gelösten Co-Atome im Berührungsbereich der Präzipitate beträgt

⁴Die Simulation der Temperung der in Abbildung 2.8 gezeigten Ausscheidungsverteilung bei 800 °C für 10^6 s dauerte auf einer schnellen Workstation (Digital Alpha-Station 250^{4/266}) mehr als 9 Tage.

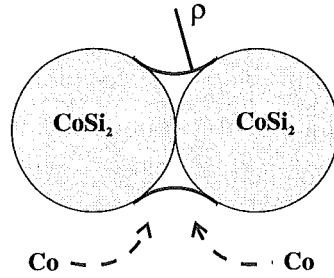


Abbildung 2.12: Koaleszenz zweier kugelförmiger Ausscheidungen. Der Krümmungsradius des Berührungsbereichs wird mit ρ bezeichnet. Der Fluß von Co-Atomen in den Berührungsbereich ist angedeutet.

[31]:

$$c = c_{\infty} \left(1 - \frac{\gamma V_a}{\rho k_b T} \right), \quad (2.14)$$

wobei ρ der Krümmungsradius des Berührungsbereichs ist (Abb. 2.12). Im Gegensatz zur Co-Konzentration am Rand von einzelnen CoSi_2 -Ausscheidungen (Gibbs-Thomson-Gleichung 2.2) ist im Berührungsbereich von Präzipitaten die Konzentration der Co-Atome kleiner als die Löslichkeit c_{∞} , was durch die negative mittlere Krümmung im Berührungsbereich erklärt werden kann. Als Folge der niedrigen Co-Konzentration kommt es zu einem Fluß j von Co-Atomen in den Berührungsbereich:

$$j \approx \frac{c_{\infty} D \gamma V_a}{\rho^2 k_b T}. \quad (2.15)$$

Diese Co-Diffusion führt zum Zusammenwachsen sich berührender Ausscheidungen und wird auch als wesentliche Ursache für das Ausbilden von glatten Grenzflächen am Ende der CoSi_2 -Schichtbildung angesehen [5].

In der Mitte der CoSi_2 -Schicht sind die Präzipitate und der Co-Volumenanteil am größten. Deshalb setzt in diesem Bereich die Koaleszenz zuerst ein. Das Zusammenwachsen der Ausscheidungen führt zu einem erhöhten Co-Diffusionsfluß in die Mitte der CoSi_2 -Schicht, da die Co-Konzentration im Berührungsbereich der Präzipitate klein ist. Dieser Vorgang ist neben der Co-Umverteilung während der inhomogenen Ostwald-Reifung ein wichtiger Prozeß für die Erhöhung des Co-Volumenanteils in der Mitte der CoSi_2 -Schicht.

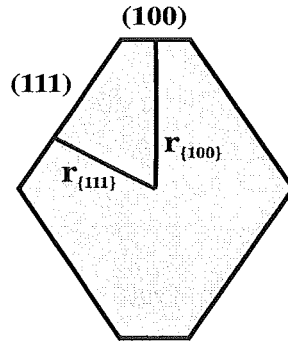


Abbildung 2.13: Gleichgewichtskonfiguration von CoSi_2 -Ausscheidungen. Es haben sich $\{100\}$ und $\{111\}$ Grenzflächen gebildet. Die Radien vom Mittelpunkt der Ausscheidung zu den entsprechenden Grenzflächen sind eingezeichnet.

2.2 Stabilität von dünnen Schichten

Im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmen spezifische Grenzflächenenergien in unterschiedlichen Kristallorientierungen die geometrische Form der Präzipitate. Wenn sich N verschiedene Grenzflächen gebildet haben, gilt nach Wulff [32]:

$$\frac{r_i}{r_j} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j}, \quad (2.16)$$

wobei r_i ($i = 1, \dots, N$) den Radius vom Mittelpunkt der Ausscheidung zu einer Grenzfläche und γ_i die spezifische Grenzflächenenergie für die entsprechende Kristallebene bezeichnet. Kugelförmige Präzipitate bilden sich, wenn die spezifische Grenzflächenenergie der Ausscheidungen isotrop ist.

Adams et al. haben die Gleichgewichtskonfiguration von CoSi_2 -Präzipitaten in $\text{Si}(100)$ untersucht, die mittels MBE und nachfolgender Temperung erzeugt wurden [33]. Die Ausscheidungen bilden sowohl $\{100\}$ als auch $\{111\}$ Grenzflächen (Abb. 2.13), und für das Verhältnis der Radien bzw. spezifischen Grenzflächenenergien gilt:

$$\frac{r_{\{100\}}}{r_{\{111\}}} = \frac{\gamma_{\{100\}}}{\gamma_{\{111\}}} = 1,43.$$

Für die folgenden Betrachtungen wird vorausgesetzt, daß Präzipitate stets ihre Gleichgewichtskonfiguration annehmen. Wenn die Minimierung der Grenzflächenenergie E als alleiniges Stabilitätskriterium bei der Bildung einer planaren Schicht berücksichtigt wird, sind Ausscheidungsverteilungen mit vielen kleinen Präzipitaten energetisch ungünstiger als eine planare Schicht, wenige große Ausscheidungen dagegen energetisch günstiger⁵ (Abb. 2.14). Dies ergibt sich aus der relativen Abnahme der Oberfläche O im Verhältnis

⁵Die geringe Grenzflächenenergie von großen Ausscheidungen ist auch die treibende Kraft für die Ostwald-Reifung.

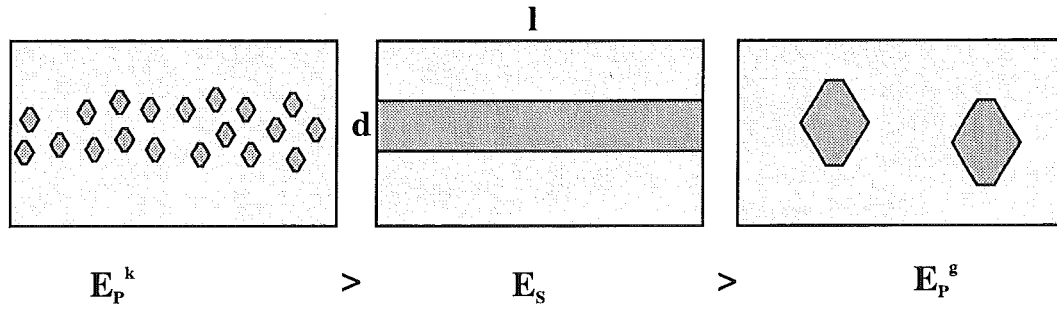


Abbildung 2.14: Vergleich zwischen Grenzflächenenergien von Verteilungen verschieden großer Ausscheidungen (E_P^k bzw. E_P^g) und einer planaren Schicht (E_S). Die fremde Phase nimmt in allen Fällen das gleiche Volumen ein.

zum Volumen V für große Präzipitate:

$$\frac{\partial O}{\partial V} \propto \frac{1}{\lambda},$$

wobei λ eine charakteristische Länge der Ausscheidung ist. Ziel der folgenden Überlegungen ist es, für beliebig geformte Ausscheidungen eine kritische Größe zu bestimmen, ab welcher die Bildung einzelner Präzipitate energetisch günstiger ist als die Bildung einer planaren Schicht⁶. Die kritische Größe der Präzipitate ist ein wichtiger Parameter für die Allotaxie, da einzelne Ausscheidungen kleiner bleiben müssen als die kritische Größe, um die Bildung einer planaren Schicht zu ermöglichen.

Abbildung 2.15 zeigt eine beliebig geformte zweidimensionale (2-D) Ausscheidung, die durch N verschiedene Grenzflächen mit der Kantenlänge s_i und den dazugehörigen „Radien“ r_i gekennzeichnet ist. Entsprechende Größen können auch für dreidimensionale (3-D) Präzipitate definiert werden. Um die folgenden Rechnungen für zwei- und dreidimensionale Ausscheidungen gleichzeitig durchführen zu können⁷, wird die Variable

$$\delta = \begin{cases} 2 & \text{für 2-D Ausscheidungen,} \\ 3 & \text{für 3-D Ausscheidungen,} \end{cases}$$

eingeführt.

Eine einzelne Ausscheidung hat das Volumen⁸

$$A_{eP} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\delta} r_i s_i, \quad (2.17)$$

⁶Eine entsprechende Betrachtung konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

⁷Die Grenzflächenenergie E und die spezifischen Grenzflächenenergien γ_i haben je nach Dimensionalität unterschiedliche Einheiten. Der Kantenlänge s_i bei zweidimensionalen Ausscheidungen entspricht bei dreidimensionalen Präzipitaten eine Fläche A_i , entsprechend der Fläche A in 2-D ein Volumen V in 3-D.

⁸Für alle Präzipitate wird die gleiche Größe angenommen.

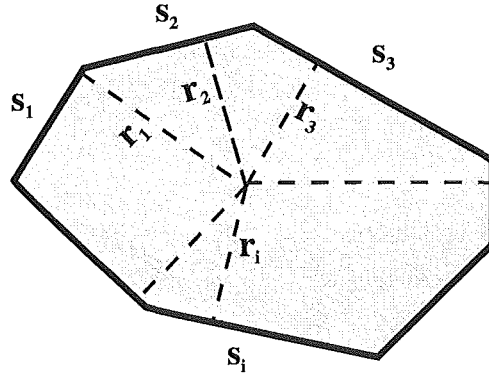


Abbildung 2.15: Die Ausscheidung wird durch N verschiedene Grenzflächen mit der Kantenlänge s_i und durch die dazugehörigen „Radien“ r_i charakterisiert.

und die dazugehörige Grenzflächenenergie E_{eP} beträgt:

$$E_{eP} = \sum_{i=1}^N \gamma_i s_i. \quad (2.18)$$

Die Grenzfläche der planaren Schicht soll mit einer Grenzfläche der Ausscheidung (γ_0 , r_0) übereinstimmen. Einsetzen des Wulff-Theorems (Gl. 2.16) in Gleichung 2.18 ergibt:

$$E_{eP} = \frac{\gamma_0}{r_0} \sum_{i=1}^N r_i s_i = \frac{\delta \gamma_0}{r_0} A_{eP}. \quad (2.19)$$

Die planare Schicht hat das Volumen $A = d l^{\delta-1}$. Die Anzahl n der Präzipitate, die das gleiche Volumen A ergeben, beträgt:

$$A = d l^{\delta-1} = n A_{eP} \iff n = \frac{d l^{\delta-1}}{A_{eP}}. \quad (2.20)$$

Bei dünnen Schichten ist die horizontale Ausdehnung l immer viel größer als die Dicke d der Schicht ($l \gg d$), so daß für die Grenzflächenenergie einer planaren Schicht E_S in guter Näherung gilt:

$$E_S = 2 \gamma_0 l^{\delta-1}. \quad (2.21)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.19–2.21 ergibt sich das Verhältnis der Grenzflächenenergien $\mathcal{V}$ zwischen einer planaren Schicht (E_S) und einzelnen Ausscheidungen (E_P):

$$\mathcal{V} = \frac{E_S}{E_P} = \frac{E_S}{n E_{eP}} = \frac{2 r_0}{\delta d} = \frac{h}{\delta d}, \quad (2.22)$$

wobei h die Höhe der Ausscheidungen in Richtung der Schichtnormalen ist.

Für die Stabilität einer planaren Schicht ist somit allein das Verhältnis zwischen der Schichtdicke d und der Höhe h einzelner Ausscheidungen verantwortlich. Materialspezifische Parameter spielen bei dieser Abschätzung genausowenig eine Rolle wie die

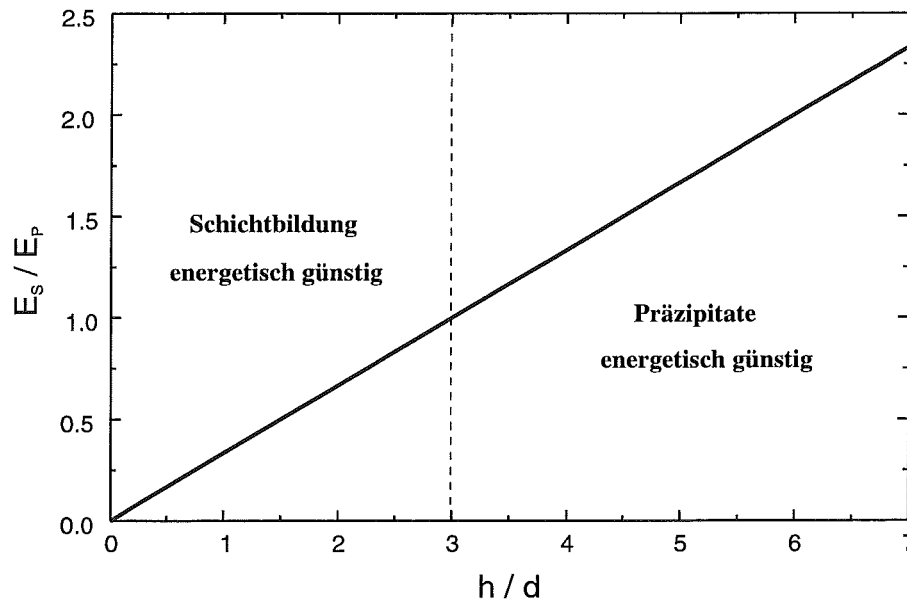


Abbildung 2.16: Verhältnis zwischen der Grenzflächenenergie einer planaren Schicht E_S und der Grenzflächenenergie dreidimensionaler Ausscheidungen E_P in Abhängigkeit der auf die Schichtdicke d normierten Größe h der Präzipitate.

Kristallorientierung. Abbildung 2.16 zeigt das Verhältnis zwischen der Grenzflächenenergie einer planaren Schicht und der Grenzflächenenergie dreidimensionaler Präzipitate in Abhängigkeit der auf die Schichtdicke normierten Größe der Ausscheidungen. Solange die Ausdehnung der Präzipitate in Richtung der Schichtnormalen kleiner ist als die dreifache Schichtdicke, ist es energetisch günstig, eine planare Schicht zu bilden.

Die Abschätzung der maximalen Größe von Ausscheidungen, bei der die Bildung einer planaren Schicht energetisch bevorzugt ist, berücksichtigt nicht, daß

- es in einer Ausscheidungsverteilung in der Regel Präzipitate unterschiedlicher Größe gibt,
- Spannungsfelder in der Probe existieren, die aufgrund der Gitterfehlانpassung zwischen Matrix und Ausscheidung entstehen,
- Präzipitate z.T. nicht in der Gleichgewichtskonfiguration nach Wulff vorliegen, da die Nukleation von Ausscheidungen in der Regel nicht im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt.

Somit erlaubt das beschriebene Modell sicherlich nur eine grobe Abschätzung der maximalen Ausscheidungsgröße, doch gibt die Rechnung einen Anhaltspunkt für die Größe, die Präzipitate während der Allotaxie nicht überschreiten sollten, um noch die Bildung einer

planaren Schicht zu ermöglichen. Da das Ergebnis unabhängig von Materialeigenschaften ist und allein geometrische Größen enthält, ist es für beliebige Materialsysteme gültig.

2.3 Einfluß der MBA-Prozeßparameter auf die Schichtbildung

Im folgenden werden aus den in den vergangenen Kapiteln gewonnenen Ergebnissen Konsequenzen für die geeignete Wahl von MBA-Prozeßparametern abgeleitet. Voraussetzung für die erfolgreiche Schichtbildung ist eine Ausscheidungsverteilung, die einerseits das einkristalline Wachstum der Matrix zuläßt und andererseits das Zusammenziehen der Schicht während des Temperns ermöglicht.

Da die Kristallstruktur von Präzipitaten einer fremden Phase in der Regel nicht ideal mit der Kristallstruktur der Matrix übereinstimmt, ist eine geringe Volumenkonzentration der Präzipitate wünschenswert, um eine gute Kristallqualität der Matrix beim Überwachsen der Ausscheidungen zu erreichen. Die Präzipitate können als Störungen beim einkristallinen Wachstum der Matrix betrachtet werden und sollten daher in einer möglichst geringen Dichte vorkommen. Für die Bildung einer geschlossenen Schicht ist eine starke Materialumverteilung notwendig, die insbesondere durch das Zusammenwachsen von Ausscheidungen beschleunigt wird (vgl. 2.1.3). Ein möglichst großer Volumenanteil an Präzipitaten in der Mitte der Schicht ist erforderlich, um die Koaleszenz effektiv als treibende Kraft für die Materialumverteilung einzusetzen. Dieses wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt, nach denen ähnlich wie bei der Ionenstrahlsynthese [5] auch für die Allotaxie [34] eine Mindestkonzentration von CoSi_2 -Ausscheidungen erforderlich ist, um eine geschlossene CoSi_2 -Schicht zu erhalten. Eine gute Kristallqualität der Matrix und das Zusammenziehen der Schicht erfordern damit unterschiedliche Ausscheidungsverteilungen. Es müssen Prozeßparameter gefunden werden, die zu einer Ausscheidungsverteilung führen, die beiden Anforderungen Rechnung trägt.

Durch die Möglichkeit, die Aufdampfraten von Kobalt und Silizium in einem recht weiten Bereich unabhängig voneinander zu variieren, lassen sich fast beliebige Ratenprofile verwirklichen und damit auch sehr verschiedene Ausscheidungsverteilungen herstellen. Für eine systematische Optimierung der Schichtherstellung ist es jedoch erforderlich, daß sich die Ratenprofile durch eine möglichst geringe Anzahl von Parametern beschreiben lassen. Die Variation der Parameter soll dabei eine möglichst große Änderung der Ausscheidungsverteilung gestatten.

Abbildung 2.17 zeigt die Si- und Co-Ratenprofile, die im Rahmen dieser Arbeit für

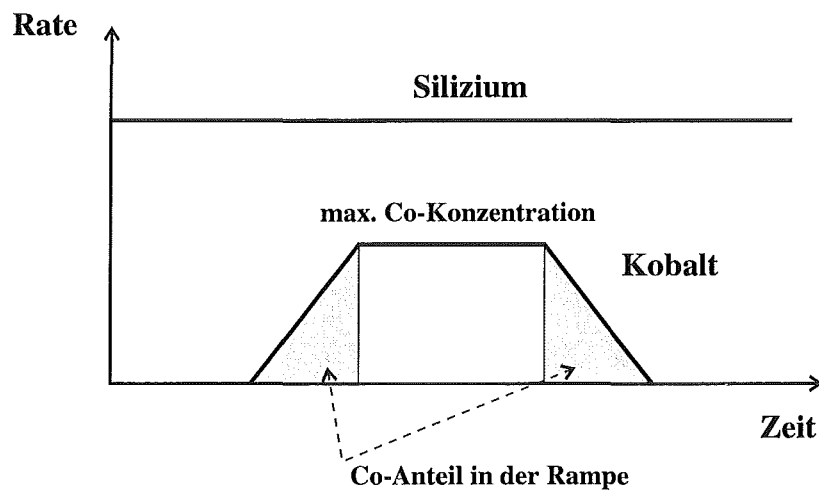


Abbildung 2.17: Si- und Co-Aufdampfzeiten während der Molekularstrahl-Allotaxie. Die Si-Rate ist während des gesamten Aufdampfvorgangs konstant, Co dagegen wird mit einem trapezförmigen Ratenprofil aufgedampft.

die Herstellung von CoSi_2 -Schichten verwendet wurden. Die Si-Rate wird während des gesamten Aufdampfvorgangs konstant gehalten. Mit der Vorgabe einer CoSi_2 -Schichtdicke ist die Gesamtmenge der Co-Atome festgelegt, die insgesamt auf dem Substrat deponiert werden muß. Co wird mit einem „trapezförmigen“ Ratenprofil aufgedampft, das aus zwei linearen Rampen mit gleicher Steigung, einer ansteigenden und einer abfallenden, sowie einem Plateau besteht. Die zeitliche Variation der Co-Rate wird durch

- die Steigung der Rampe, d. h. den Anteil der Co-Gesamtmenge, der während einer Rampe aufgedampft wird,
- die maximale Co-Konzentration, d. h. den Co-Volumenanteil während des Aufdampfens des Plateaus,

eindeutig festgelegt.

Die CoSi_2 -Schichtdicke, die Si-Aufdampfrate, die maximale Co-Konzentration und die Rampensteigung sind zusammen vier Parameter, welche die Materialdeposition vollständig festlegen. Damit ist die Änderung der Co-Volumenkonzentration mit der Schichttiefe vorgegeben, die Größe der einzelnen CoSi_2 -Präzipitate wird jedoch zusätzlich von der Substrattemperatur beeinflusst. Folgende Auswirkungen auf die Si-Kristallqualität und die Ausscheidungsverteilung wird von den einzelnen Parametern erwartet:

- **CoSi_2 -Schichtdicke**

Für die Herstellung dicker Schichten müssen viele CoSi_2 -Präzipitate in die Si-Matrix

eingebettet werden. Da jede Ausscheidung das Wachstum der Matrix stört, wird die Kristallqualität mit steigender CoSi_2 -Schichtdicke abnehmen. Für dicke Schichten ist zudem eine große Materialumverteilung notwendig, die sehr lange Temperzeiten erfordert. Dabei steigt die Tendenz zur Selbstorganisation, weil es in einer sehr ausgedehnten Ausscheidungsverteilung schwierig ist, eine definierte Co-Diffusion in die Mitte der CoSi_2 -Schicht aufrecht zu erhalten. Dünnen Schichten sind aufgrund der Stabilitätsüberlegungen in Kapitel 2.2 Grenzen gesetzt. Daneben verhindert aber auch der Wachstumsprozeß die Bildung sehr dünner Schichten. Die Schichtbildung erfolgt durch die Koaleszenz von Präzipitaten, die je nach Wachstumsbedingungen eine bestimmte Größe haben. Da das Zusammenwachsen ein statistischer Prozeß ist und nicht immer genau in der Mitte der Schicht erfolgt, sollte die Schichtdicke immer größer als die Ausdehnung der Präzipitate bei Beginn der Koaleszenz sein.

- **Substrattemperatur**

Die Substrattemperatur muß hoch genug sein, um epitaktisches Wachstum der Si-Matrix und die Bildung von CoSi_2 -Ausscheidungen zu ermöglichen. Dabei nimmt in der Regel die Kristallqualität mit Erhöhung der Substrattemperatur zu. Hohe Substrattemperaturen führen jedoch gleichzeitig zur Bildung großer CoSi_2 -Präzipitate, da adsorbierte Co-Atome schnell genug auf der Substratoberfläche diffundieren, um sich an bereits bestehende CoSi_2 -Ausscheidungen anzulagern. Die Temperatur darf also nur so hoch gewählt werden, daß die für die Schichtbildung notwendige Ausscheidungsverteilung erhalten bleibt.

- **Si-Aufdampfrate**

Die Si-Aufdampfrate ist in gewisser Weise der Gegenspieler der Substrattemperatur. Eine hohe Si-Aufdampfrate führt zur Bildung kleiner CoSi_2 -Präzipitate, da die Oberflächendiffusion der Atome behindert wird, während aus dem gleichen Grund die Kristallqualität abnimmt.

- **maximale Co-Konzentration**

Die maximale Co-Konzentration der Tiefenverteilung muß groß genug sein, um die Bildung einer geschlossenen CoSi_2 -Schicht zu ermöglichen, sollte aber möglichst klein gewählt werden, um das epitaktische Wachstum der Si-Matrix wenig zu stören.

- **Rampensteigung**

Die Rampensteigung beeinflußt zusammen mit der Substrattemperatur maßgeblich die Ausscheidungsverteilung. Steile Rampen führen zu einer schnellen Größenänderung des mittleren Radius am Rand der Ausscheidungsverteilung und zu einer ge-

ringen Größenvariation in der Mitte der Schicht. Bei flachen Rampen ergibt sich dagegen bis zur Mitte der Schicht eine langsame Änderung des mittleren Radius.

Nach der Erzeugung einer geeigneten Ausscheidungsverteilung ist das Tempern der zweite wichtige Schritt bei der Schichtherstellung. Die Geschwindigkeit der Schichtbildung wird durch das Produkt aus der Diffusionskonstanten D und der Löslichkeit c_∞ bestimmt, da sowohl der Teilchenfluß für das Wachstum einzelner Ausscheidungen (Gl. 2.3) als auch für die Koaleszenz (Gl. 2.15) proportional zu $D c_\infty$ ist. Für beide Prozesse wird daher die gleiche Aktivierungsenergie erwartet [5]. Mantl hat bei der Analyse experimenteller Daten zur Schichtbildung siliziumhaltiger Verbindungen von Übergangsmetallen bzw. Sauerstoff festgestellt, daß die Schichtbildung nur in einem begrenzten Bereich des Produktes $D c_\infty$ durchgeführt werden kann [35]. Das Prozeßfenster, das sowohl kurzzeitige Temperungen im Quarzlampeofen (**rapid thermal annealing**, RTA) als auch Langzeittemperungen im Rohrofen berücksichtigt, erstreckt sich in etwa von $5 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{cm s}}$, was bei der Bildung von CoSi_2 -Schichten Temperungen zwischen 850°C (mehrere Stunden) und 1200°C (wenige Sekunden) entspricht (s. auch Tab. 2.1).

Die vorangegangenen theoretischen Betrachtungen beschreiben qualitativ die bei der Allotaxie ablaufenden Prozesse und verdeutlichen den Einfluß von MBA-Prozeßparametern auf die CoSi_2 -Schichtbildung. Die Optimierung der Prozeßparameter, um geschlossene, planare Schichten guter Kristallqualität zu erhalten, muß jedoch experimentell erfolgen.

Kapitel 3

Aufbau einer neuen Si-MBE-Anlage

In den vergangenen Jahren sind Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostrukturen erfolgreich als Ausgangsmaterial für die Entwicklung innovativer Bauelemente, wie z. B. des vertikalen Metall-Halbleiter-Metall (MSM)-Photodetektors oder des vertikalen Feldeffekt-Transistors (FET), eingesetzt worden [7, 8]. Die entscheidenden Voraussetzungen für weitere Entwicklungen sind die Bereitstellung von großflächigen Si/CoSi₂-Heterostrukturen hoher Kristallqualität und die Möglichkeit, die Si-Schichten nach Vorgabe zu dotieren. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine neue Molekularstrahlepitaxie (MBE)-Anlage für Si-Scheiben (Si-Wafer) mit einem Durchmesser von 100 mm aufgebaut worden.

In diesem Kapitel wird die neu aufgebaute MBE-Anlage beschrieben und die Schichtherstellung unter den Aspekten der Reproduzierbarkeit sowie der lateralen Homogenität der deponierten Schichten diskutiert. Die Dotierung des Siliziums mit Bor bzw. Antimon wird detailliert geschildert. Auf eine Beschreibung der allgemeinen Grundlagen der Si-MBE wird verzichtet, da diese ausführlich in der Literatur dargestellt werden [36]-[40].

3.1 MBE-Kammer und Vakuumsystem

Die Si-MBE-Anlage ist für die Prozessierung von Substraten mit einem Durchmesser von 100 mm ausgelegt. Das Layout der Anlage (MTD-600, DCA Instruments) ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die MBE-Anlage besteht aus drei Modulen:

1. Ladekammer mit Transportstange

In der Ladekammer können maximal 7 Substrate gelagert und mit Hilfe der Transportstange in die Prozeßkammer geschoben werden. Die Substrate liegen in Halterungen aus Silizium, die wiederum durch einen Tragering aus Molybdän stabilisiert

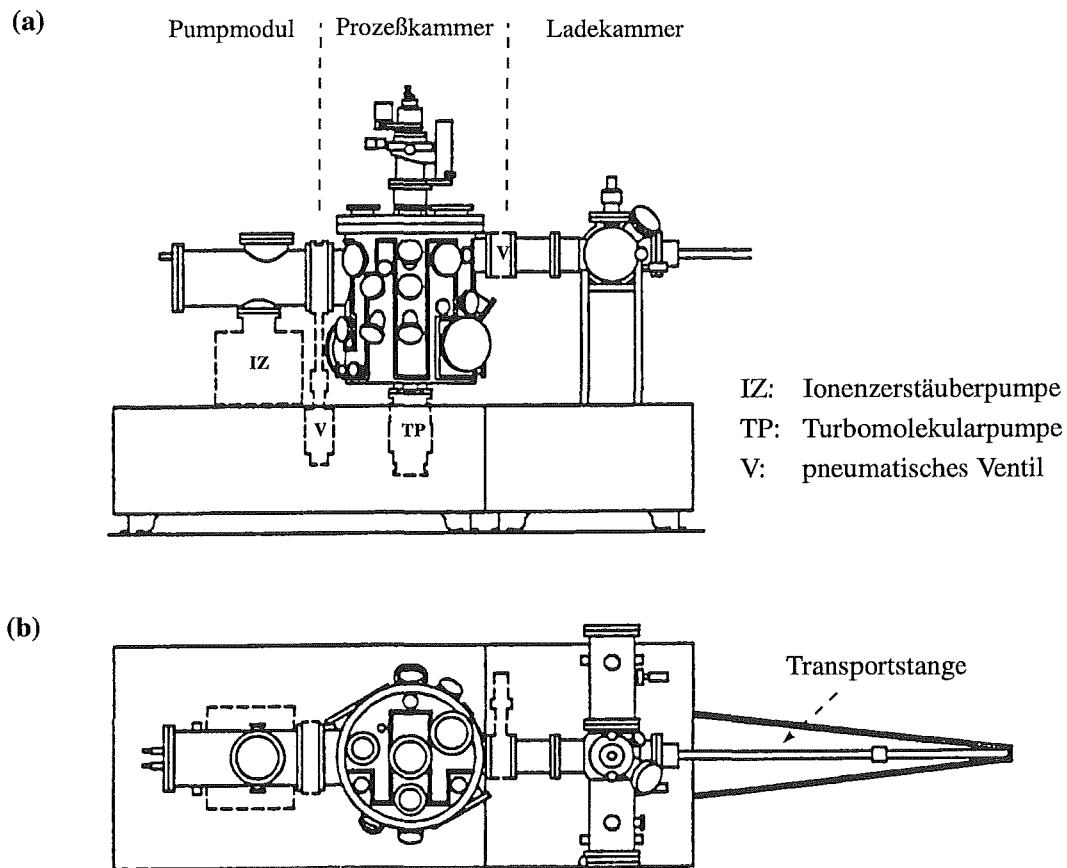


Abbildung 3.1: MBE-Anlage zur Herstellung von Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostrukturen (a) von der Seite und (b) von oben (nach [41]).

werden. Die Verwendung von Si-Halteringen ist wichtig, um den direkten Kontakt der Si-Substrate mit dem Tragering zu verhindern, da es sonst bei hohen Prozeßtemperaturen durch die Bildung von Molybdänsilizid zur Verunreinigung der Si-Substrate kommt.

2. Prozeßkammer

Die metallgedichtete Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)-Kammer hat eine zylindrische Form (Ø 600 mm) und bietet zwei Elektronenstrahlverdampfern sowie vier Effusionszellen Platz. Insgesamt 44 Öffnungen mit einem Durchmesser zwischen 16 und 250 mm ermöglichen, neben den Verdampferquellen verschiedene Pump-, Steuer- und Meßeinrichtungen an die Kammer anzubauen. In der Prozeßkammer ist oberhalb der Elektronenstrahlverdampfer eine wassergekühlte Zwischenplatte eingezogen (vgl. Abb. 3.8), um die von den Verdampfern bzw. der Substratheizung erzeugte Wärme abzuführen. Durch zwei kreisförmige Öffnungen in der Platte (Ø 150 mm) gelangen die verdampften Materialien zum Substrat. Über den Elektronenstrahl-

verdampfern sind zudem Abschirmungen aus Silizium angebracht, um die Belegung der Zwischenplatte bzw. der Kammerwände mit verdampftem Material möglichst zu verhindern. Die Prozeßkammer und das Pumpmodul werden durch außen auf die Kammerwände gelötete Wasserleitungen gekühlt.

3. Pumpmodul

Das Pumpmodul verfügt über eine Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird, um die Anlagerung von Restgasmolekülen an die gekühlten Wände zu ermöglichen und die Pumpleistung der eingebauten Titan-Sublimationspumpe zu erhöhen.

Die drei Module werden durch pneumatische Ventile voneinander getrennt.

Die Vakuumbedingungen beeinflussen entscheidend das Wachstum und die Kristallqualität des Siliziums. Unter Hochvakuum (HV)-Bedingungen ($10^{-5} - 10^{-6}$ mbar) entstehen bei Substrattemperaturen $\leq 1100^\circ\text{C}$ polykristalline Si-Schichten [42]. Dieses polykristalline Wachstum im HV steht im starken Kontrast zum epitaktischen Wachstum im UHV ($\leq 10^{-7}$ mbar). Beim Wachstum im UHV wird eine angemessene Kristallqualität der aufgedampften Schichten selbst bei niedrigen Substrattemperaturen bis $\approx 200^\circ\text{C}$ beobachtet [43]. Bei noch geringeren Temperaturen erfolgt direkt der Übergang zum Wachstum amorpher Schichten; es existiert kein polykristalliner Wachstumsbereich. Doch nicht allein der Druck ist für die Kristallqualität des Siliziums entscheidend, sondern auch die Restgaszusammensetzung. Kasper und Kibbel haben den Einfluß von verschiedenen Gasen (Partialdruck $5 \cdot 10^{-8}$ mbar) auf das Si-Wachstum untersucht [44]. Stickstoff und vor allem Methan (CH_4) führen zu Kristalldefekten, während Wasserstoff die Kristallperfektion kaum beeinträchtigt.

Ein möglichst geringer Restgasdruck ist damit die Voraussetzung für eine gute Kristallqualität der hergestellten Schichten. Um die Verunreinigung der Prozeßkammer mit Kohlenwasserstoffen zu vermeiden, wird das Vakuum in der Prozeßkammer nur mit ölfreien Pumpen erzeugt. Es werden folgende Pumpen eingesetzt:

- Eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe (500 l/s), die am Boden der Prozeßkammer angeflanscht ist. Das Vorvakuum für die Turbomolekularpumpe wird durch eine zweistufige Vorpumpe, bestehend aus einer Membran- und einer Molekular-*Drag*-Pumpe, erzeugt.
- Eine Ionen-Zerstäuber-Pumpe (500 l/s), die am Pumpmodul angeflanscht ist.
- Eine Titan-Sublimationspumpe, die von der Kühlfalle des Pumpmoduls umgeben ist.

Nach jedem Öffnen wird die Kammer zunächst für ca. 60 h bei 190 °C ausgeheizt, um an den Wänden adsorbierte Restgasmoleküle, vor allem Wasser, abzuheizen. Dazu wird um die Prozeßkammer und das Pumpmodul herum ein Kasten gebaut, der die MBE-Kammer thermisch isoliert. Die Luft in diesem Kasten wird durch fünf Heizer erwärmt und die Anlage somit bei der gewünschten Temperatur ausgeheizt. Nach dem Ausheizen wird ein Basisdruck von $3 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht. Während des Epitaxieprozesses kommt es zu einem Druckanstieg, der durch die Wärmeentwicklung der Verdampferquellen bzw. der Substratheizung verursacht wird; je höher die Substrattemperatur ist bzw. je größer die Aufdampfraten und damit auch die Quellentemperaturen sind, desto höher steigt der Druck. Bei typischen Aufdampfbedingungen, z. B. einer Si-Aufdampfrate von 0,2 nm/s und einer Substrattemperatur von 650 °C, erreicht der Druck $\approx 5 \cdot 10^{-9}$ mbar und ist somit niedrig genug, um epitaktisches Wachstum und eine hohe Kristallqualität der aufgedampften Schichten zu ermöglichen.

Die Restgaszusammensetzung wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer kontrolliert. Es wurde festgestellt, daß beim Betrieb der Titan-Sublimationspumpe Kohlenwasserstoffe, z. B. CH₄, freigesetzt werden, die das epitaktische Wachstum der Schichten stören. Deshalb wurde auf den Einsatz der Titan-Sublimationspumpe während des Epitaxieprozesses verzichtet. Die dominierende Restgaskomponente beim Aufdampfen war Wasserstoff ($\approx 90\%$).

Das Vakuum der Ladekammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (1000 l/s) erzeugt, an die als Vorpumpe eine Drehschieberpumpe (65 m³/h) angeschlossen ist. Die im Verhältnis zum Kammervolumen große Saugleistung der Pumpen ermöglicht es, schon 30 min nach Beginn des Pumpens einen Druck von $\approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar zu erreichen. Daher kann bereits kurze Zeit nach dem Beladen der Kammer mit gereinigten Substraten ein neuer Si-Wafer in die Prozeßkammer transferiert werden.

		Temperaturen [°C] bei verschiedenen Dampfdrücken [mbar]				
Element	T_S [°C]	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Antimon	631	383	425	475	533	612
Bor	2075	1582	1707	1867	2027	2247
Kobalt	1495	1157	1257	1382	1517	1687
Silizium	1414	1237	1337	1472	1632	1817

Tabelle 3.1: Schmelztemperatur T_S sowie Temperaturen bei verschiedenen Dampfdrücken von Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit deponiert wurden (nach [45]).

3.2 Materialquellen und Aufdampfraten

Die Anzahl der Moleküle $\mathcal{F}$, die pro Zeiteinheit und Fläche aus der Materialquelle ins Vakuum verdampfen, ist durch die Hertz-Knudsen-Gleichung gegeben¹ [46]:

$$\mathcal{F} = \alpha \frac{P^*}{\sqrt{2\pi M k_b T}}, \quad (3.1)$$

wobei P^* den Dampfdruck, M die Masse der verdampften Moleküle, k_b die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und α eine Konstante bezeichnet, die je nach Oberflächenbeschaffenheit Werte zwischen 1 (saubere Oberfläche) und $\approx 10^{-3}$ (verschmutzte Oberfläche) annehmen kann. Weil der Dampfdruck sehr empfindlich von der Temperatur abhängt (vgl. Tab. 3.1), muß die Temperatur der Verdampferquellen sehr genau geregelt werden, um eine konstante Aufdampfrate zu erreichen.

Zur Deposition von Materialien stehen sehr unterschiedliche Verdampferquellen zur Verfügung, deren Funktionsweisen und Einsatzbereiche ausführlich in der Literatur beschrieben sind [47, 48]. Je nach zu verdampfendem Material und gewünschter Aufdampfrate muß eine Verdampferquelle gewählt werden, mit der die für die Deposition benötigte Temperatur erreicht werden kann. Silizium und Kobalt haben erst bei Temperaturen ≥ 1500 °C einen Dampfdruck von $\approx 10^{-2}$ mbar, der benötigt wird, um Schichten mit typischen Aufdampfraten von einigen Ångström pro Sekunde abzuschneiden [47]. Da Elektronenstrahlverdampfer eine im Vergleich zu anderen Verdampferquellen hohe Heizleistung

¹In der hier verwendeten Form der Hertz-Knudsen-Gleichung wird der hydrostatische Druck über der Verdampferquelle vernachlässigt, weil sich aufgrund des guten Vakuums nur ein sehr kleiner hydrostatischer Druck aufbauen kann.

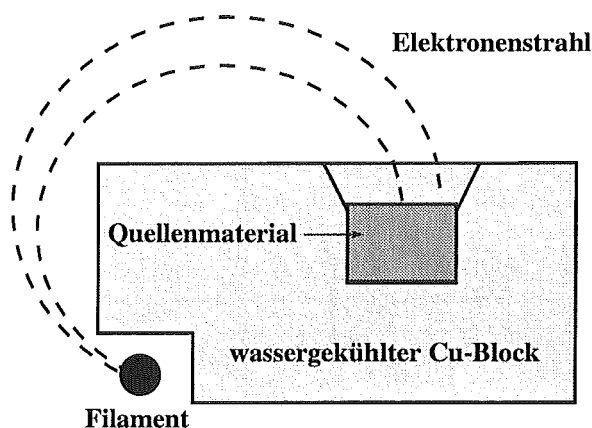


Abbildung 3.2: Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers.

von mehreren Kilowatt erreichen, wurden Elektronenstrahlverdampfer zur Deposition von Silizium und Kobalt verwendet.

Der Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Ein Filament wird durch einen Heizstrom zum Glühen gebracht. Die emittierten Elektronen werden durch ein Magnetfeld um 270° abgelenkt und zum Quellenmaterial hin beschleunigt (hier 9,2 kV). Eine zusätzliche periodische Ablenkung (Sweep) sorgt dafür, daß das Quellenmaterial nicht nur lokal, sondern großflächig aufgeschmolzen wird. Dadurch wird ein gleichmäßiger Abtrag sowie eine effektive Ausnutzung des Quellenmaterials erreicht.

Die Tiegel der Elektronenstrahlverdampfer sollten ein großes Fassungsvermögen haben, damit möglichst selten Quellenmaterial nachgefüllt werden muß. Jedoch ist fehlendes Quellenmaterial nicht der einzige Grund, der zum Belüften der Prozeßkammer führt. Verdampftes Material belegt die Si-Abschirmungen über den Tiegeln und kann dort in Form von feinem Flitter abblättern. Wenn der Flitter in die heiße Schmelze des Tiegels fällt, kommt es zu Überschlügen im Elektronenstrahlverdampfer. Nachdem entsprechend viel Material verdampft wurde, kommt es so häufig zu Überschlügen, daß die Prozeßkammer zum Entfernen der Flitter geöffnet werden muß. Die verwendeten Tiegel (Si: 40 cm^3 , Co: 7 cm^3) sind so groß, daß die Kammerwände bereits stark mit Flitter belegt sind und die Prozeßkammer deshalb geöffnet werden muß, bevor das Quellenmaterial erschöpft ist.

Zum Verdampfen von Antimon und Bor werden Effusionszellen verwendet. Da diese Materialien ausschließlich zur gezielten Dotierung von Silizium eingesetzt werden (Dotierstoffkonzentration $\ll 1\text{ at.}\%$), werden nur geringe Mengen der Dotierstoffe benötigt. Antimon wird aus einer Standard-Knudsenzelle verdampft, die in Abbildung 3.3a dargestellt ist. Mit Hilfe von dünnen Heizdrähten aus Tantal wird ein Tiegel aus pyrolytischem Bornitrid erhitzt, in dem sich das zu verdampfende Material befindet. Die Temperatur

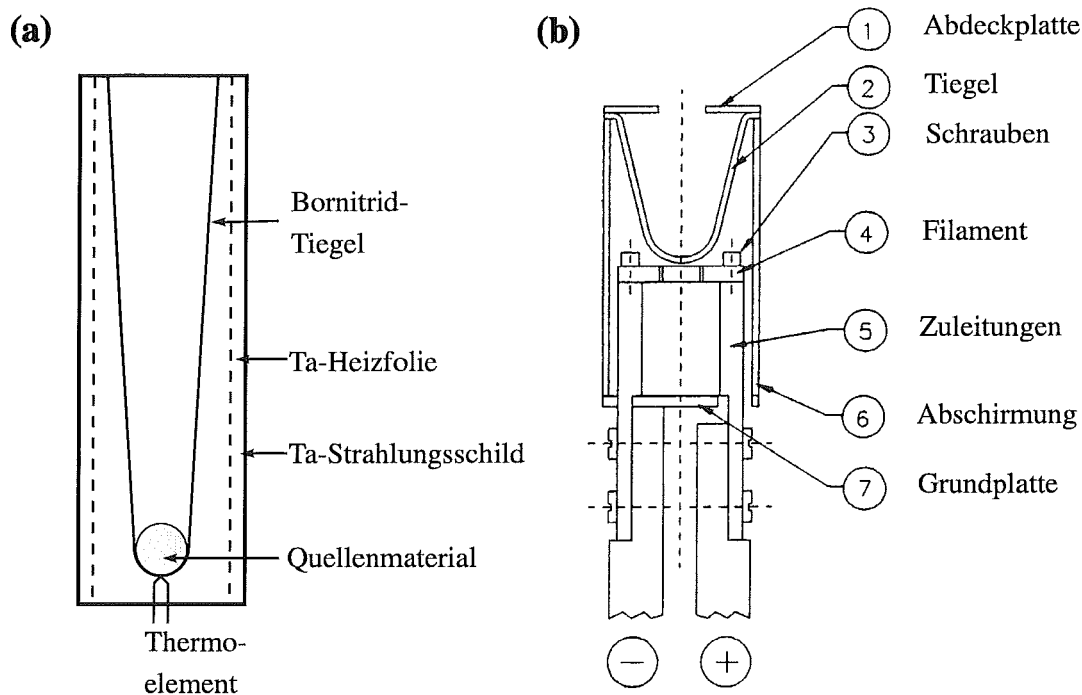


Abbildung 3.3: Aufbau (a) einer Standard-Effusionszelle und (b) der verwendeten Hochtemperatur-Effusionszelle zum Verdampfen von Bor (nach [49]). Die markierten Teile der Hochtemperatur-Effusionszelle bestehen alle aus pyrolytischem Graphit.

des Tiegels wird mit einem Thermoelement gemessen. Der Bornitrid-Tiegel kann bis zu einer Temperatur von $\approx 1400^\circ\text{C}$ eingesetzt werden, da bei höheren Temperaturen der Dampfdruck von Stickstoff aus der Zersetzung des Bornitrids stark ansteigt und es somit zu einer ungewollten Dotierung der Si-Schichten kommt [50]. Die Standard-Effusionszelle muß jedoch kaum über 425°C erhitzt werden, da Antimon bereits bei dieser niedrigen Temperatur einen Dampfdruck $\geq 10^{-4}$ mbar hat (Tab. 3.1), der zum Dotieren völlig ausreicht (vgl. Kapitel 3.4.2). Um einen vergleichbaren Dampfdruck von Bor zu erreichen, muß der Tiegel auf $\approx 1700^\circ\text{C}$ erhitzt werden. Da eine Standard-Knudsenzelle zur Erzeugung so hoher Temperaturen ungeeignet ist, wurde zum Verdampfen von Bor eine Hochtemperatur-Effusionszelle verwendet (Abb. 3.3b). Bei dieser Effusionszelle bestehen sowohl der Tiegel als auch das Filament, mit dem der Tiegel geheizt wird, aus pyrolytischem Graphit. Mit einer solchen Hochtemperatur-Effusionszelle können Materialien bis auf 2000°C erhitzt werden.

Die Aufdampfraten von Antimon und Bor werden über die Temperatur der entsprechenden Effusionszelle eingestellt. Die gewünschte Temperatur wird mit Hilfe eines PID-Regelkreises (Eurotherm) angefahren und konstant gehalten. Das Eurotherm benutzt die vom Thermoelement bestimmte Temperatur als Meßgröße und regelt den Heizstrom der

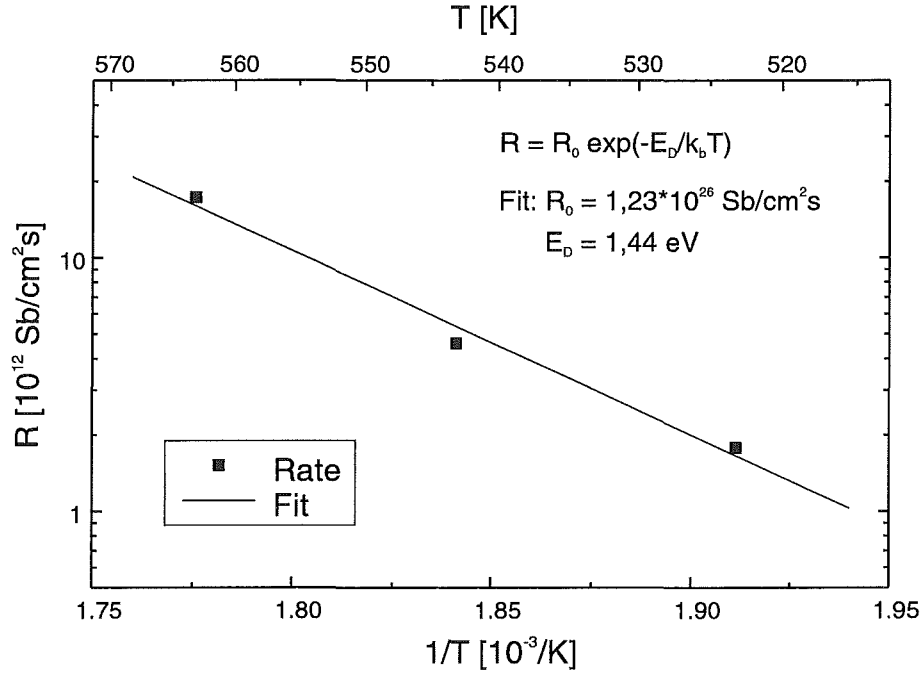


Abbildung 3.4: Sb-Aufdampfraten bei unterschiedlichen Temperaturen der Effusionszelle. Die Aufdampfrate R hängt über eine Arrheniusbeziehung von der Temperatur T der Effusionszelle ab.

Effusionszelle. Die Aufdampfrate R hängt über viele Größenordnungen in hoher Genauigkeit über eine sogenannte Arrheniusbeziehung

$$R = R_0 \exp\left(\frac{-E_D}{k_b T}\right) \quad (3.2)$$

von der Temperatur T ab, wobei E_D die Verdampfungsenergie des entsprechenden Elements bezeichnet und der Parameter R_0 sich durch die Anlagengeometrie sowie den Füllstand der Effusionszelle ergibt. Da der Parameter R_0 in der Regel nicht bekannt ist, muß der Zusammenhang zwischen der Temperatur der Effusionszelle und der Aufdampfrate experimentell bestimmt werden.

Die Aufdampfrate von Antimon wurde ermittelt, indem Antimon (Sb) bei Raumtemperatur auf ein Si-Substrat aufgedampft und anschließend die Dicke der deponierten Sb-Schicht mit Hilfe von RBS-Messungen bestimmt wurde. Die Dauer der Deposition war genau festgelegt, und die Temperatur der Effusionszelle wurde während des Aufdampfens konstant gehalten. Abbildung 3.4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Temperatur der Effusionszelle und der Sb-Aufdampfrate. Die Kalibrierung der Sb-Aufdampfrate wurde im Abstand von einigen Monaten mehrfach durchgeführt und ergab jeweils sehr ähnliche Resultate. Da eine signifikante Änderung des Füllstands der Effusionszelle zu einer veränderten Aufdampfgeometrie führt und sich dadurch unterschiedliche Aufdampfzeiten ergeben,

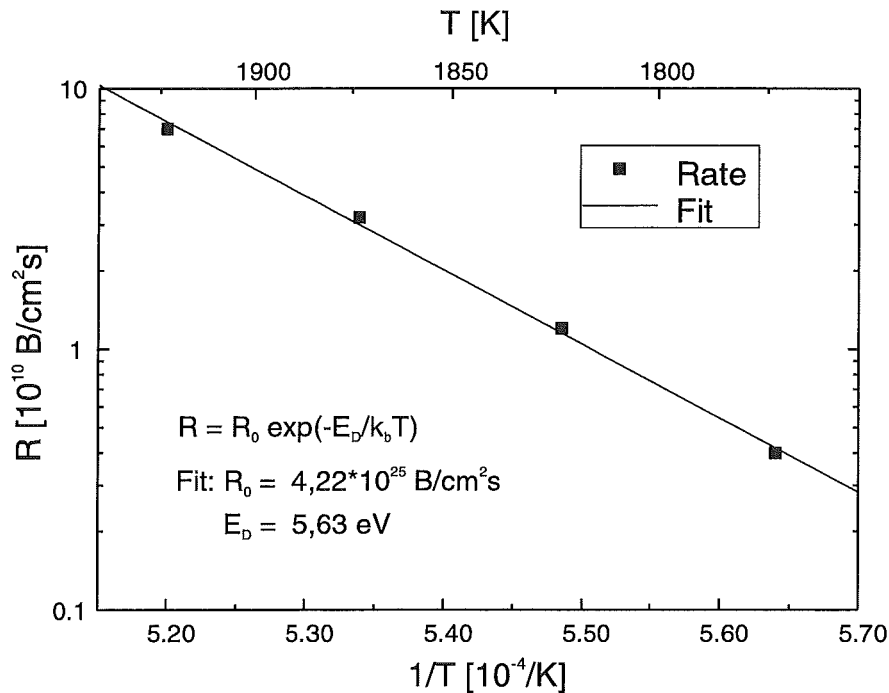


Abbildung 3.5: Bor-Aufdampfraten bei unterschiedlichen Temperaturen der Effusionszelle. Die Aufdampfrate R hängt über eine Arrheniusbeziehung von der Temperatur T der Effusionszelle ab.

kann sich die Sb-Menge in der Effusionszelle im Verlauf der Experimente nur unwesentlich geändert haben. Bei der Deposition von Antimon auf ein Si-Substrat, dessen Oberfläche mit einer dünnen SiO_2 -Schicht bedeckt war, wurde festgestellt, daß die Sb-Schicht nach dem Aufdampfen viel dünner war, als nach der Kalibrierung erwartet wurde. Dieses Ergebnis läßt sich nur durch eine Desorption von Sb-Atomen von der SiO_2 -Oberfläche erklären, die scheinbar selbst bei Raumtemperatur stattfindet. Eine entsprechende Desorption von einer SiO_2 -Oberfläche bei Raumtemperatur wurde auch von Tung beim Aufdampfen von Kobalt beobachtet [51].

Zur Bestimmung der Bor-Aufdampfraten wurden dotierte Si-Schichten aufgedampft, wobei Si mit einer konstanten Rate und Bor bei einer konstanten Temperatur der Effusionszelle abgeschieden wurden. Anschließend wurde mit SIMS die Bor-Konzentration in den Si-Schichten ermittelt, und daraus die Aufdampfraten von Bor berechnet. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur der Effusionszelle und der Bor-Aufdampfrate ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Während die Aufdampfraten von Antimon und Bor aus der gemessenen Temperatur der entsprechenden Effusionszelle abgeleitet werden müssen, können die Aufdampfraten von Silizium und Kobalt direkt während der Deposition gemessen werden. Die Auf-

dampfraten werden dabei mittels EIES (electron impact emission spectroscopy) von einem Sentinel III überwacht [52, 53]. Ein kleiner Teil des verdampften Materials fliegt durch einen speziellen Meßkopf, und einige Atome werden dort durch Elektronenbeschuß angeregt. Das von den angeregten Atomen emittierte Lumineszenzlicht wird mit einem Photomultiplier detektiert. Ein schmalbandiger Filter vor dem Photomultiplier gewährleistet, daß nur charakteristische Strahlung des verdampften Materials und kein Lumineszenzlicht von Restgasmolekülen nachgewiesen wird. Da die Intensität der charakteristischen Strahlung proportional zum Teilchenfluß der verdampften Atome ist, kann die Aufdampftrate bestimmt werden, wenn das Sentinel zuvor kalibriert wurde. Die Kalibrierung erfolgt in situ mit Hilfe eines Schwingquarz-Schichtdicken-Meßgeräts (Inficon) und wird nach dem Aufdampfen durch RBS-Analysen kontrolliert.

Vor den Verdampferquellen und dem Substrat befinden sich schwenkbare Blenden (Shutter), die es ermöglichen, den Teilchenfluß von den Quellen zum Substrat definiert freizugeben bzw. zu sperren. Elektromotoren drehen die Shutter über den Effusionsquellen, während der Substratshutter mit Hilfe eines pneumatischen Ventils geschwenkt wird. Die Tiegel der Elektronenstrahlverdampfer werden von linearen Shuttern abgedeckt, die mit Hilfe von Elektromagneten bewegt werden können.

3.3 Laterale Homogenität

Es ist eine wichtige Voraussetzung für die großflächige Deposition von Schichten, daß sowohl die Substrattemperatur beim Aufdampfen als auch die Dicke der deponierten Schichten möglichst über die gesamte Probenfläche homogen sind. Nur wenn diese laterale Homogenität gewährleistet ist, wird eine gleichmäßige Schichtbildung erreicht, und es entstehen Schichten, die über die gesamte Fläche der Probe sehr ähnliche Materialeigenschaften haben.

3.3.1 Substrattemperatur

Die Substrate werden von der Rückseite geheizt. Dazu wird ein mäanderförmiger Graphit-Heizer ($\varnothing$ 100 mm) verwendet, der mit Siliziumkarbid beschichtet ist. Die Substrattemperatur wird mit Hilfe eines Thermoelements gemessen, das sich zwischen dem Heizer und dem Substrat befindet. Da das Thermoelement keinen guten thermischen Kontakt zum Substrat hat, der Abstand zwischen beiden beträgt einige Millimeter, weicht die tatsächliche Temperatur des Substrats von der gemessenen Temperatur ab. Um den Unterschied

zwischen der vom eingebauten Thermoelement gemessenen und der tatsächlichen Temperatur zu ermitteln und um die Temperaturvariation von der Mitte zum Rand der Substrate zu bestimmen, wurde ein spezieller Testwafer verwendet. Auf dem Testwafer sind mehrere Thermoelemente befestigt, welche die tatsächliche Substrattemperatur auf $\approx 1^\circ\text{C}$ genau messen können. Ein Thermoelement befindet sich in der Mitte des Wafers, andere sind 1 bzw. 3 cm vom Waferrand entfernt.

Abbildung 3.6a zeigt den Unterschied zwischen der Temperatur T_C in der Mitte des Testwafers und dem vom eingebauten Thermoelement ermittelten Wert T_e . Während beide Temperaturen bei geschlossenem Substratshutter recht gut übereinstimmen, liegt die tatsächliche Temperatur bei geöffnetem Substratshutter, insbesondere bei Temperaturen $\geq 500^\circ\text{C}$, deutlich unter dem vom eingebauten Thermoelement angezeigten Wert. Bei geöffnetem Shutter kann die Wärme ungehindert von der Substratoberfläche abgestrahlt werden, wodurch das Substrat nicht die vom eingebauten Thermoelement ermittelte Temperatur erreicht. Weil die abgestrahlte Leistung mit der vierten Potenz der Temperatur ansteigt, nimmt der Unterschied zwischen der vom eingebauten Thermoelement angezeigten und der tatsächlichen Temperatur bei höheren Substrattemperaturen zu. Der Unterschied ist bei einer (tatsächlichen) Substrattemperatur von 800°C schon auf mehr als 100°C angewachsen.

In Abbildung 3.6b ist die Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur T_C in der Mitte des Testwafers und der Temperatur T_A am Rand des Wafers bzw. der Temperatur T_B dargestellt, die 3 cm vom Waferrand entfernt gemessen wurde. Am Rand des Wafers ist die Temperatur am größten. Da der Wafer am Rand auf einem Si-Tragering aufliegt, wird dort weniger Wärme abgestrahlt, und die Temperatur ist höher als an weiter vom Rand entfernten Stellen. Bei typischen Prozeßtemperaturen, die in der Regel niedriger als 800°C liegen, ist der Temperaturunterschied zwischen verschiedenen Stellen des Wafers jedoch stets kleiner als 11°C . Die Substrate werden somit während der Prozessierung recht gleichmäßig erwärmt.

Die in dieser Arbeit angegebenen Substrattemperaturen beziehen sich immer auf die tatsächliche Temperatur in der Mitte der Substrate.

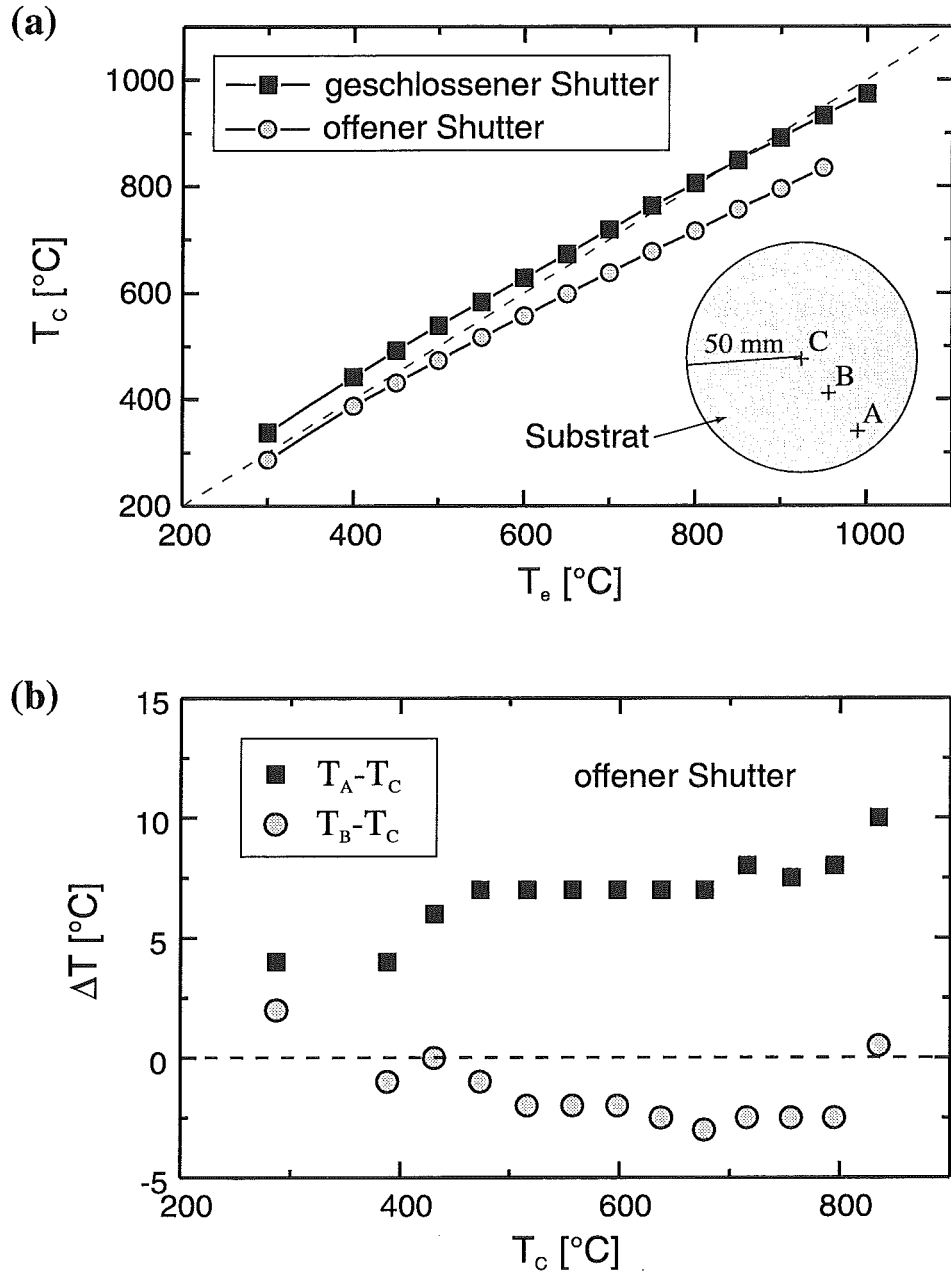


Abbildung 3.6: (a) Die Temperatur T_C in der Mitte des Testwafers ist in Abhängigkeit der vom eingebauten Thermoelement ermittelten Temperatur T_e dargestellt. Die Messungen wurden zum einen bei offenem und zum anderen bei geschlossenem Substratshutter durchgeführt. (b) Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Temperatur T_C in der Mitte des Testwafers und der Temperatur T_A am Rand des Wafers bzw. der Temperatur T_B , die 3 cm vom Waferrand entfernt gemessen wurde.

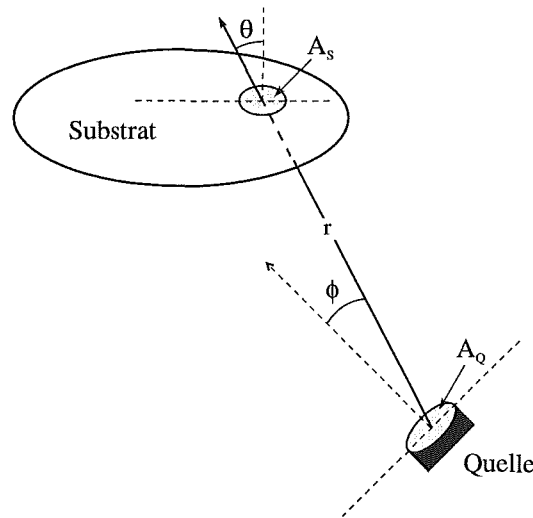


Abbildung 3.7: Abhängigkeit des Teilchenflusses von der Richtung. Moleküle werden aus einer Materialquelle verdampft und auf einem Flächenelement A_S des Substrats deponiert.

3.3.2 Schichtdicke

Der Teilchenfluß $\mathcal{I}$ aus der Verdampferquelle ist richtungsabhängig und wird für eine kleine Quelle mit der Fläche A_Q durch das Emissionsgesetz [54]

$$\mathcal{I} = \mathcal{F} A_Q \cos \phi \quad (3.3)$$

beschrieben, wobei $\mathcal{F}$ die in Gleichung 3.1 definierte Teilchenflußdichte sowie ϕ den Winkel zwischen der Richtung des Teilchenflusses und der Flächennormalen der Quelle bezeichnet. Die Anzahl der verdampften Moleküle $\mathcal{W}$, die pro Zeiteinheit und Fläche einen kleinen Bereich A_S der Substratoberfläche erreichen, ergibt sich aus der Anlagengeometrie (vgl. Abb. 3.7):

$$\mathcal{W} = \frac{\mathcal{I}}{\pi r^2} \cos \theta = \frac{\mathcal{F} A_Q}{\pi r^2} \cos \phi \cos \theta, \quad (3.4)$$

wobei r der Abstand zwischen der Quelle und dem betrachteten Ausschnitt der Substratoberfläche sowie θ der Winkel zwischen der Richtung des Teilchenflusses und der Flächennormalen des Substrats ist.

Ist der Abstand r zwischen der Verdampferquelle und dem Substrat wesentlich größer als der Substratdurchmesser l , so verändert sich die Aufdampfgeometrie von einem Rand der Probe zum anderen nur wenig, und die resultierende Schichtdicke ist sehr homogen. Werden großflächige Substrate verwendet, kann die Bedingung $r \gg l$ nicht mehr realisiert werden, da die Aufdampfrate proportional zum Quadrat des Abstands r kleiner wird und es daher nicht möglich ist, den Abstand zwischen der Quelle und dem

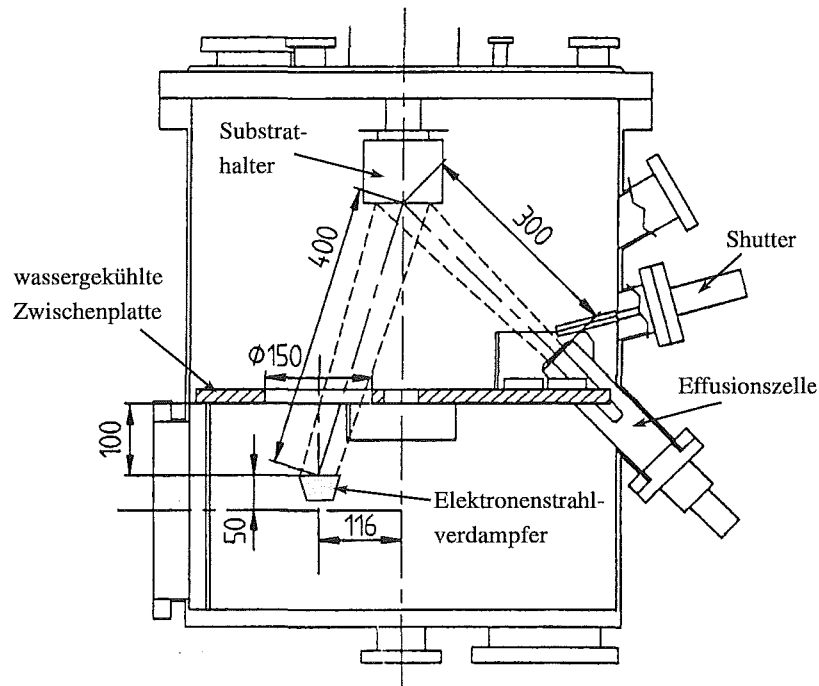


Abbildung 3.8: Aufdampfgeometrie in der Prozeßkammer (nach [41]). Die Anordnung der Elektronenstrahlverdampfer und der Effusionszellen ist im Verhältnis zur Position des Substrats dargestellt.

Substrat entsprechend zu vergrößern. Um auch bei großflächigen Substraten homogene Schichtdicken zu erhalten, werden die Substrate während des Aufdampfens gedreht. Bei der Rotation ändert sich die Aufdampfgeometrie für ein Flächenelement der Probe kontinuierlich, und aufgrund der Mittelung über die unterschiedlichen Aufdampfbedingungen wird jedes Flächenelement in etwa mit der gleichen Materialmenge bedampft. Um eine gute Mittelung zu erhalten, sollte sich die Dicke der aufgedampften Schicht während einer Umdrehung des Substrats nur unwesentlich erhöhen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden typischerweise Aufdampfraten von $\approx 0,1 \text{ nm/s}$ verwendet und daher eine feste Rotationsfrequenz des Substrats von $\approx 0,3 \text{ Hz}$ gewählt.

Die für die Prozeßkammer vorgesehene Aufdampfgeometrie ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Das Maximum des von den Effusionszellen ausgehenden Teilchenflusses ist auf die Mitte des Substrats gerichtet. Weil auch die Rotationsachse genau durch den Substratmittelpunkt läuft, ändert sich die Aufdampfgeometrie für diesen Punkt nicht. Die Menge der aufgedampften Dotieratome ist daher in der Mitte des Substrats immer größer als an jedem anderen Ort der Probe. Um homogen dotierte Schichten zu erhalten, wurde das Substrat im Vergleich zu der in Abbildung 3.8 gezeigten Situation um 2 cm nach oben verschoben. Das Maximum des Teilchenflusses ist damit nicht mehr auf die Mitte des

Substrats gerichtet, und die Menge der aufgedampften Dotieratome in der Substratmitte wird reduziert.

Um zu kontrollieren, wie homogen die Dicke der aufgedampften Si- und Co-Schichten ist, wurde ein Si-Substrat erst mit einer 55 nm dicken Co- und anschließend mit einer 200 nm dicken Si-Schicht bei Raumtemperatur bedampft. Abbildung 3.9a zeigt RBS-Spektren von zwei Proben des bedampften Substrats, wobei eine Probe aus der Mitte und die andere vom Rand des Si-Wafers stammt. Damit die beiden Spektren voneinander unterschieden werden können, ist das Spektrum der Randprobe nach oben verschoben. Die Auswertung der Spektren ergab, daß die Si- und Co-Schichten am Rand $\approx 1\%$ dünner sind als in der Mitte des Wafers, wobei dieser geringe Unterschied bereits im Bereich der Meßungenauigkeit der RBS-Analysen liegt. Es bestätigt sich somit, daß der im Verhältnis zum Substratdurchmesser recht große Abstand von 40 cm zwischen den Elektronenstrahlverdampfern und dem Substrat zusammen mit der Probenrotation zu einer hervorragenden lateralen Homogenität der aufgedampften Co- und Si-Schichten führt.

SIMS-Analysen von Bor-dotierten Si-Schichten, die aus der Mitte bzw. vom Rand der bedampften Substrate stammen, zeigen im Rahmen der Meßungenauigkeit von wenigen Prozent keine Unterschiede in der Dotierstoffkonzentration. Mit Hilfe von RBS-Analysen (Abb. 3.9b) werden jedoch für aufgedampfte Sb-Schichten unterschiedliche Dicken ermittelt, je nachdem von welcher Position auf dem Substrat die jeweilige Probe stammt. Die Dicke der Sb-Schichten ist am Rand des Wafers $\approx 10\%$ dünner als in der Mitte.

Obwohl die Effusionszellen, aus denen Bor bzw. Antimon verdampft werden, den gleichen Abstand und die gleiche Orientierung zum Substrat haben, zeigen mit Bor dotierte Schichten eine gute laterale Homogenität, Sb-Schichten dagegen eine signifikante Variation der Schichtdicke. Dieser Unterschied in der lateralen Homogenität ist in der unterschiedlichen Geometrie der verwendeten Tiegel begründet². Abbildung 3.3 zeigt, daß das Verhältnis zwischen der Länge und der Breite des Tiegels bei einer Standard-Effusionszelle viel größer ist als bei der Hochtemperatur-Effusionszelle, aus der Bor verdampft wird. Die richtungsabhängige Variation des Teilchenflusses wird jedoch nur für Tiegel mit einem zu vernachlässigenden Längen-Breiten-Verhältnis durch Gleichung 3.3 richtig beschrieben [50, 55].

²In der folgenden Betrachtung wird davon ausgegangen, daß das Volumen des Materials, mit dem die Effusionszelle gefüllt wird, im Verhältnis zum Tiegelvolumen vernachlässigt werden kann. Diese Voraussetzung war bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit immer erfüllt.

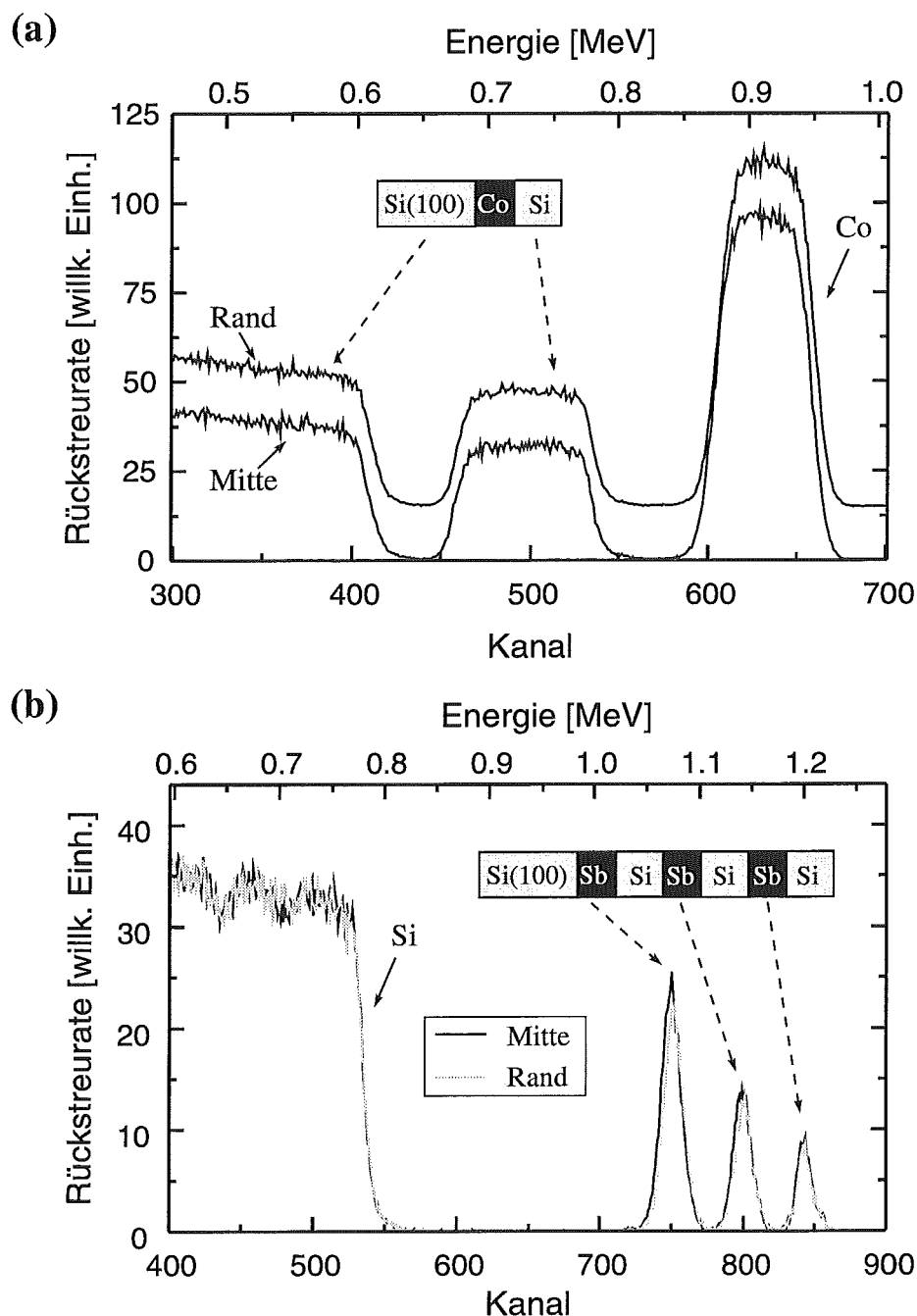


Abbildung 3.9: RBS-Spektren von Proben, die aus der Mitte bzw. vom Rand bedampfter Si-Wafer stammen. Die Spektren wurden mit He^+ -Ionen (Energie: 1,4 MeV) unter einem Rückstreuwinkel von 170° aufgenommen. (a) Auf ein Si-Substrat wurde erst eine 55 nm dicke Co- und anschließend eine 200 nm dicke Si-Schicht abgeschieden. Wegen der besseren Übersichtlichkeit ist das Spektrum der Probe, die vom Rand des Wafers stammt, nach oben verschoben. (b) Sb- und Si-Schichten wurden abwechselnd auf ein Si-Substrat aufgedampft. Die Sb-Schichten am Rand des Si-Wafers sind etwas dünner als in der Mitte.

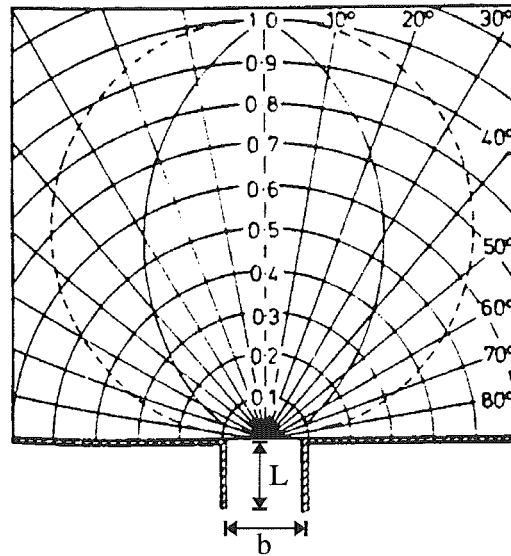


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der Verdampfungskeule vom Längen-Breiten-Verhältnis des Tiegels. Die durchgezogene Kurve (—) entspricht der Verdampfungskeule eines Tiegels, der genauso lang wie breit ist ($L = b$). Die durch Gleichung 3.3 beschriebene Verdampfungskeule, die einem vernachlässigbaren Längen-Breiten-Verhältnis ($L \ll b$) entspricht, wird durch die gestrichelte Kurve (---) dargestellt (nach [56]).

Mit zunehmendem Längen-Breiten-Verhältnis ändert sich der Teilchenfluß wesentlich schneller mit dem Winkel als es durch das Kosinus-Gesetz beschrieben wird (Abb. 3.10). Der Teilchenfluß aus der Sb-Effusionszelle ist daher viel stärker fokussiert als der Teilchenfluß aus der Bor-Quelle. Die recht schmale Sb-Verdampfungskeule führt dazu, daß trotz Probenrotation in der Mitte des Wafers etwas mehr Material aufgedampft wird als am Rand.

3.4 Dotierung

Eine wichtige Voraussetzung, um die hergestellten Heterostrukturen als Ausgangsmaterial für Bauelemente verwenden zu können, ist die kontrollierte Dotierung der Si-Schichten. Beim Aufwachsen der Si-Schichten werden deshalb zusätzlich Atome der III- (p-Dotierung) bzw. V- (n-Dotierung) Hauptgruppe aufgedampft. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Dotierstoffe zum Teil nur unvollständig in das Silizium eingebaut werden [57, 53]. Daher ist die Dotierstoffkonzentration häufig kleiner, als es nach dem Verhältnis zwischen dem Teilchenfluß der Dotierstoffatome und der Si-Aufdampfrate erwartet wird. Zwei Prozesse tragen zur Verringerung der Dotierstoffkonzentration bei (Abb. 3.11):

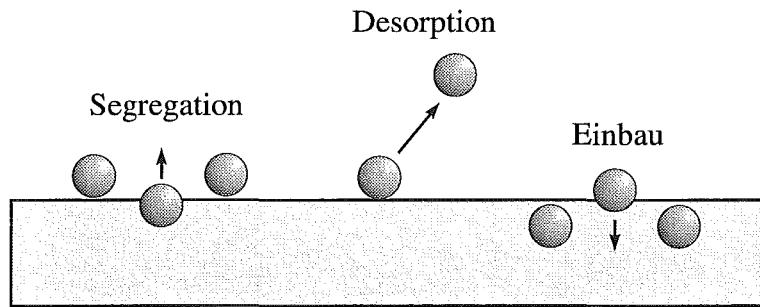


Abbildung 3.11: Dotierstoffatome auf einer Substratoberfläche.

- Desorption, d. h. Dotierstoffatome dampfen von der Substratoberfläche ab, bevor sie ins Silizium eingebaut werden können.
- Segregation; es ist energetisch günstiger, daß Dotierstoffatome auf der Substratoberfläche verbleiben, als die Dotierstoffatome in die Si-Matrix einzubauen.

Da sowohl die Desorption als auch die Segregation mit steigender Temperatur zunehmen, ist die Dotierstoffkonzentration insbesondere dann wesentlich kleiner als erwartet, wenn beim Aufdampfen hohe Substrattemperaturen verwendet werden.

Während die durch die Desorption bedingte Verringerung der Dotierstoffkonzentration durch eine erhöhte Aufdampfrate des Dotierstoffs kompensiert werden kann, führt die Segregation zu Einschränkungen bei den erreichbaren Dotierstoffprofilen. Aufgrund der Segregation des Dotierstoffs ist es nicht möglich³, scharfe Dotierstoffprofile zu erhalten, d. h. eine Folge unterschiedlich dotierter Si-Schichten, wobei sich die Dotierstoffkonzentration von Schicht zu Schicht sprunghaft, d. h. möglichst ohne Übergangsbereich, ändert. Da nur ein Teil des auf die Oberfläche aufgedampften Dotierstoffs ins Silizium eingebaut wird, reichert sich der Dotierstoff an der Substratoberfläche an. Mit zunehmender Anreicherung der Dotierstoffatome an der Substratoberfläche ergibt sich auch eine erhöhte Einbauwahrscheinlichkeit, so daß die Dotierstoffkonzentration in der Si-Schicht mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich wächst. Erst nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den konkurrierenden Prozessen: Einbau, Segregation und Desorption, und damit auch eine konstante Dotierstoffkonzentration in der Si-Schicht ein.

Als Folge der Segregation geht der Einbau von Dotierstoffatomen auch dann weiter, wenn keine Dotierstoffatome mehr aufgedampft werden. Die auf der Substratoberfläche

³Die durch die Segregation bedingten Nachteile, die im folgenden beschrieben werden, können teilweise durch *zusätzliche* Prozessschritte, wie z. B. durch die Vorbelegung der Substratoberfläche mit Dotierstoff oder durch das Abheizen der an der Substratoberfläche segregierten Dotierstoffatome, kompensiert werden.

aufschwimmenden Dotierstoffatome wirken wie ein Dotierstoffreservoir und werden mit zunehmender Schichtdicke sukzessive ins Silizium eingebaut. Die Belegung der Substratoberfläche mit Dotierstoffatomen nimmt daher mit wachsender Schichtdicke ab, und entsprechend auch die Dotierstoffkonzentration in der Si-Schicht. Der exponentielle Abfall der Dotierstoffkonzentration, der sich häufig nach Beendigung des Aufdampfens von Dotierstoffatomen ergibt, wird durch einen Einbaufaktor p_e charakterisiert, der als der Anteil der aufschwimmenden Dotierstoffatome definiert ist, der beim Wachstum einer Monolage ($a_0/4$, wobei a_0 die Gitterkonstante von Silizium ist) ins Silizium eingebaut wird. Aus dem Einbaufaktor p_e kann die sogenannte Segregationslänge Δ abgeleitet werden, nach welcher die Dotierstoffkonzentration auf $1/e$ abgefallen ist:

$$\Delta = \frac{a_0}{4 p_e}. \quad (3.5)$$

Es sind verschiedene Modelle entwickelt worden, um die gemessenen Dotierstoffkonzentrationen und Segregationslängen sowie deren Abhängigkeit von der Substrattemperatur und den Aufdampfzeiten zu beschreiben [58]-[63]. Mit Hilfe dieser Modelle wurden Prozeßparameter abgeschätzt, um die im Rahmen dieser Arbeit benötigten Dotierstoffkonzentrationen und Tiefenverteilungen zu erreichen. Die exakten Prozeßparameter für die neu aufgebaute MBE-Anlage wurden dann experimentell bestimmt. Im folgenden werden zwei Modelle skizziert, die anschaulich die Vorgänge beschreiben, die bei der Dotierung stattfinden.

Im phänomenologischen Adsorptions-Inkorporations-Desorptions- (AID) Modell wird die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbelegung $\mathcal{N}$ mit Dotierstoffatomen durch eine Ratengleichung beschrieben [58, 59]:

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = \mathcal{W} - \sum_p K_{Dp} \mathcal{N}^p - \sum_q K_{Ip} \mathcal{N}^q, \quad (3.6)$$

wobei $\mathcal{W}$ die Teilchenflußdichte der ankommenden Dotierstoffatome ist und K_{Dp} bzw. K_{Ip} Koeffizienten für die Desorption bzw. die Inkorporation mit den jeweiligen Ordnungen p bzw. q bezeichnen. In vielen Experimenten stellten sich nur die Prozesse erster Ordnung ($p, q = 1$) als wichtig heraus [58]. Bei entsprechend hohen Temperaturen ($T \geq 600^\circ\text{C}$) wurde häufig für die Koeffizienten K_{D1} bzw. K_{I1} eine Temperaturabhängigkeit nach dem Arrhenius-Gesetz gefunden [57, 58]:

$$K_{I1} = C \exp\left(\frac{E_S}{k_b T}\right), \quad K_{D1} = \nu_D \exp\left(\frac{-E_D}{k_b T}\right), \quad (3.7)$$

wobei E_S die Segregationsenergie und E_D die Aktivierungsenergie für die Desorption bezeichnet. Wenn die Desorption vernachlässigt werden kann und thermisches Gleichgewicht zwischen der obersten Atomlage und der Schicht herrscht, ergibt sich der Vorfaktor

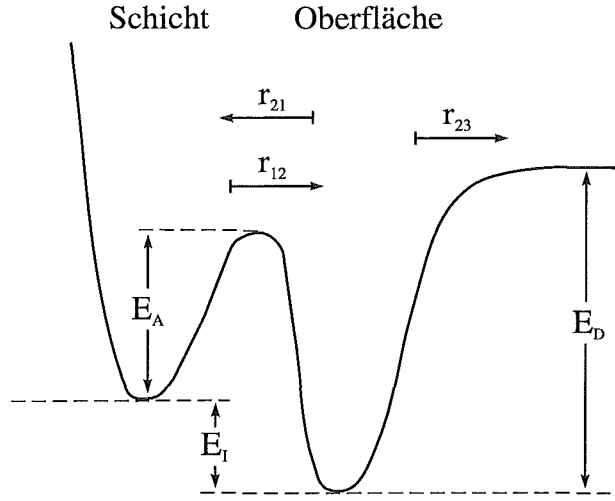


Abbildung 3.12: Potentialverlauf nach dem Zwei-Zustands-Modell. Die Parameter werden im Text erläutert.

$C = R / (a_0/4)$, wobei R die Wachstumsrate der Schicht und $a_0/4$ die Dicke einer Monolage ist. Der Vorfaktor ν_D kann als Testfrequenz interpretiert werden, welche die Häufigkeit beschreibt, mit der adsorbierte Dotierstoffatome versuchen, von der Oberfläche zu desorbieren. Um die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbelegung $\mathcal{N}$ und damit die Verteilung der Dotierstoffatome in Wachstumsrichtung zu beschreiben, müssen die vier Parameter: C , E_S , ν_D und E_D , experimentell ermittelt oder aus anderen Modellen abgeleitet werden. Bei hohen Temperaturen dominiert die Desorption, und die Bedeckung der Substratoberfläche mit Dotierstoffatomen ist entsprechend klein. Mit sinkender Temperatur nimmt die Desorptionswahrscheinlichkeit ab, so daß im AID-Modell die Flächenbelegung mit Dotierstoffatomen generell mit sinkender Temperatur zunimmt (vgl. Abb. 3.14).

Experimentell wurde häufig beobachtet, daß die Segregation mit sinkender Temperatur abnimmt. Diese Beobachtung hat die Entwicklung des Zwei-Zustands-Modells motiviert [60, 61]. Dieses Modell beschreibt die Segregation als Austausch von Dotierstoffatomen zwischen der Oberfläche und der Schicht (Abb. 3.12). Der Energiezustand der Dotieratome in der Schicht liegt um die Energie E_I über dem Energiezustand an der Oberfläche, und die Aktivierungsenergie zwischen den beiden Zuständen beträgt E_A . Um Dotierstoffatome von der Oberfläche abzukochen, wird die Desorptionsenergie E_D benötigt. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen wird durch folgende Ratengleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned}\dot{n}_1 &= -r_{12}n_1 + r_{21}n_2, \\ \dot{n}_2 &= -r_{21}n_2 + r_{12}n_1 - r_{23}n_2,\end{aligned}\tag{3.8}$$

wobei der Index „1“ den Energiezustand in der Schicht bzw. der Index „2“ den Zustand an der Oberfläche bezeichnet und n_i der Zahl der Dotierstoffatome pro Fläche entspricht,

welche den jeweiligen Zustand besetzen. Für die Übergangsraten r_{ij} gilt:

$$\begin{aligned} r_{12} &= \nu_{12} \exp\left(\frac{-E_A}{k_b T}\right), \\ r_{21} &= \nu_{21} \exp\left(\frac{-(E_A + E_I)}{k_b T}\right), \\ r_{23} &= \nu_{23} \exp\left(\frac{-E_D}{k_b T}\right), \end{aligned} \quad (3.9)$$

wobei ν_{ij} verschiedene Testfrequenzen bezeichnet, mit denen Dotierstoffatome versuchen, von einem Zustand in den anderen zu gelangen bzw. von der Oberfläche zu desorbieren. Da die Übergangsprozesse thermisch aktiviert sind, nimmt der Austausch von Dotierstoffatomen zwischen der Schicht und der Oberfläche mit sinkender Substrattemperatur ab, d. h. die Segregation ist kinetisch limitiert. Somit wird im Zwei-Zustands-Modell die experimentell beobachtete Abnahme der Segregationslänge bei tiefen Temperaturen konsistent beschrieben.

Auch ohne das gezielte Aufdampfen von Dotierstoffen wird eine schwache Dotierung der abgeschiedenen Si-Schichten, die sogenannte Hintergrunddotierung, beobachtet. Die Hintergrunddotierung in der neu aufgebauten MBE-Kammer wurde mit einem CV-Profilier bestimmt. Die Messung ergab eine p -Dotierung mit einer Löcherkonzentration $< 10^{16} \text{ 1/cm}^3$. Shiraki führt die häufig beobachtete p -Hintergrunddotierung auf eine geringe Borkonzentration im Quellenmaterial (Si-Tiegel) zurück [64]. Andere Gruppen haben dagegen eine n -Hintergrunddotierung in ihren MBE-Kammern gefunden [65]-[67]. Die n -Hintergrunddotierung ist eine Folge der Verunreinigung des Siliziums mit Phosphor, der wahrscheinlich aus dem Stahl der MBE-Kammer kommt. Nach dem gezielten Verdampfen von Dotierstoffen kann sich die Hintergrunddotierung jedoch ändern [68]. Dotierstoffe werden auf der Kammerwand deponiert und bilden dort ein Dotierstoffreservoir. Auch ohne das gezielte Verdampfen von Dotierstoffen werden daher Si-Schichten mit Atomen aus diesem Dotierstoffreservoir verunreinigt. Dieser ungewollte Vorgang wird als Erinnerungseffekt (memory effect) bezeichnet.

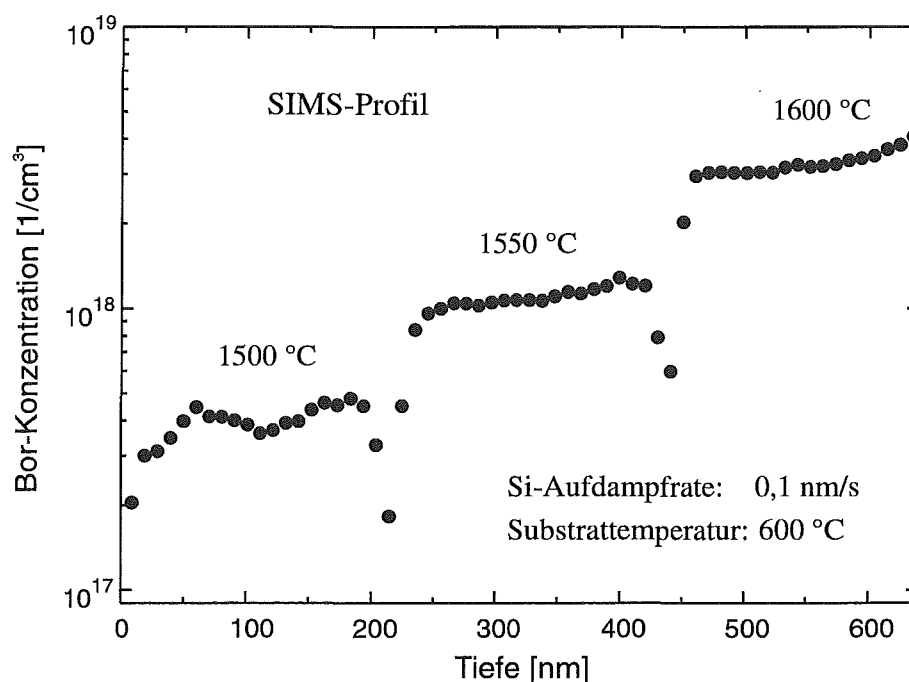


Abbildung 3.13: SIMS-Profil einer mit Bor dotierten Si-Probe. Mit einer konstanten Si-Aufdampfrate von 0,1 nm/s und bei drei verschiedenen Temperaturen der Bor-Effusionszelle wurden 200 nm dicke Si-Schichten abgeschieden. Zwischen den dotierten Schichten wurden 20 nm dicke undotierte Si-Schichten aufgedampft.

3.4.1 *p*-Dotierung (Bor)

Obwohl zum Verdampfen von Bor sehr hohe Temperaturen ($\geq 1500\text{ °C}$, vgl. Tab. 3.1) benötigt werden, wird dieser Dotierstoff in der Regel für die *p*-Dotierung eingesetzt, weil Bor im Vergleich zu anderen Dotierstoffen (Al, Ga, In) in Silizium eine höhere Löslichkeit hat, keine tiefen Ionisationsniveaus verursacht und auch kaum an der Si-Oberfläche segregiert [69]. Fast über den gesamten Bereich der zur Verfügung stehenden Wachstumsbedingungen können Dotierstoffkonzentrationen bis $\approx 5 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ erreicht werden. Um sehr scharfe Dotierstoffprofile oder noch höhere Dotierstoffkonzentrationen zu erhalten, müssen möglichst geringe Substrattemperaturen und hohe Aufdampfraten verwendet werden, wobei jedoch die Verschlechterung der Kristallqualität zu berücksichtigen ist [69]. Quantitative Daten für die Dotierung von Silizium mit Bor während der Si-MBE wurden u. a. von Parry et al. [70, 71] sowie Kibbel et al. [72] publiziert.

Abbildung 3.13 zeigt das SIMS-Profil einer mit Bor dotierten Si-Probe, die in der neu aufgebauten Si-MBE-Anlage hergestellt wurde. Bei drei verschiedenen Temperaturen der Bor-Effusionszelle wurde jeweils eine 200 nm dicke Si-Schicht abgeschieden. Zwischen den dotierten Schichten wurden 20 nm dicke undotierte Si-Schichten aufgedampft. Ent-

sprechend dem Teilchenfluß der Boratome, der durch die Temperatur der Effusionszelle eingestellt wird (vgl. Abb. 3.5), ergeben sich bei einer konstanten Si-Aufdampftrate von 0,1 nm/s Dotierstoffkonzentrationen von $4 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$. Durch eine entsprechende Änderung des Verhältnisses der Aufdampftraten zwischen Silizium und Bor kann eine beliebige Dotierstoffkonzentration zwischen $\approx 10^{16}$ und $\approx 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ eingestellt werden. Die untere Grenze ist dabei durch die Hintergrunddotierung gegeben, und die obere Grenze hängt stark von der benötigten Schichtdicke sowie der geforderten Kristallqualität ab. Da die Segregationslänge von Bor bei den verwendeten Prozeßparametern (s. Abb. 3.13) nur $\approx 13 \text{ nm}$ beträgt [73], fällt die Borkonzentration in den undotierten Schichten steil ab. Damit ist es möglich, recht scharfe Dotierstoffprofile mit Bor zu erreichen.

Im Rahmen der Meßungenauigkeit konnten keine Unterschiede in der Borkonzentration von Proben gefunden werden, die von unterschiedlichen Stellen desselben Si-Wafers stammen (vgl. Kapitel 3.3.2).

3.4.2 *n*-Dotierung (Antimon)

Da Phosphor und Arsen einen sehr hohen Dampfdruck haben, ist es schwierig diese Materialien kontrolliert zu verdampfen [69, 64]. Der hohe Dampfdruck führt außerdem zu einer starken *n*-Hintergrunddotierung in der MBE-Kammer, wenn diese Materialien erst einmal als Dotierstoff eingesetzt wurden. Daneben entstehen erhebliche Sicherheitsprobleme beim Öffnen der Kammer, weil Arsen giftig ist und Phosphor sich sehr leicht entzündet⁴. Deshalb wird bei der Si-MBE häufig Antimon als Dotierstoff für die *n*-Dotierung eingesetzt.

Metzger und Allen haben die Dotierung von Silizium⁵ mit Antimon im Rahmen des AID-Modells erklärt, und die freien Parameter des Modells experimentell bestimmt [58]. Die sich daraus ergebenden Dotierstoffkonzentrationen haben sie in Abhängigkeit der Substrattemperatur für verschiedene Teilchenflußdichten von Antimon in einem Diagramm zusammengestellt (Abb. 3.14). Da die bei unterschiedlichen Prozeßparametern erzielten Ergebnisse völlig verschieden sind, wurde der Parameterraum in vier Bereiche eingeteilt. Als Kriterium für die Einteilung dienen die Substrattemperatur T und die Belegung N_{DS} der Substratoberfläche mit Sb-Atomen. Für die Substrattemperatur T wurde die Grenze bei 700 °C festgelegt, weil unterhalb dieser Temperatur Sb-Atome so langsam von der

⁴Speziell entwickelte Si-Bogen-Dotierquellen, in denen mit Phosphor dotiertes Silizium als Quellenmaterial dient, ermöglichen neuerdings auch den Einsatz von Phosphor als Dotierstoff [63].

⁵Metzger und Allen haben für ihre Untersuchungen Si(111)-Substrate verwendet. Für Si(100)-Substrate gelten jedoch ähnliche Ergebnisse [58].

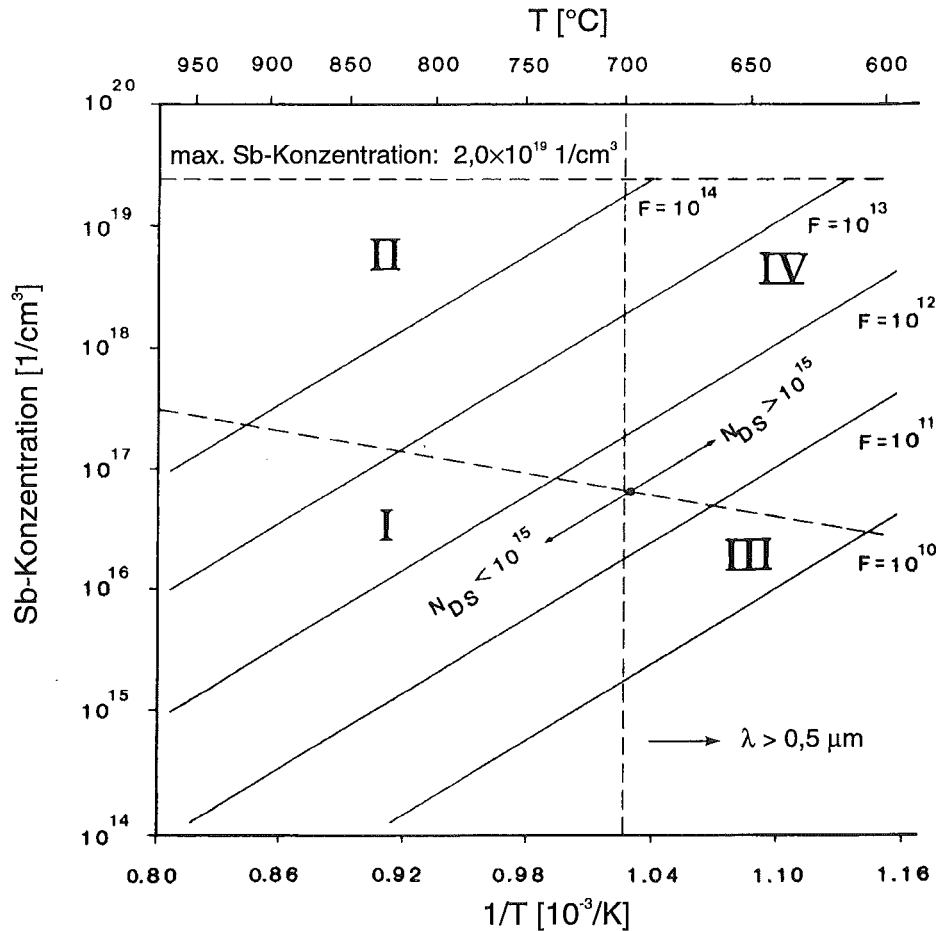


Abbildung 3.14: Übersichtsdiagramm für die Dotierung von Silizium mit Antimon (nach [58]). Die verwendete Si-Aufdampfrate betrug 0,12 nm/s. Die resultierende Sb-Konzentration ist in Abhängigkeit der Substrattemperatur für verschiedene Sb-Teilchenflußdichten F dargestellt. N_{DS} bezeichnet die Belegung der Substratoberfläche mit Antimon während des Aufdampfens. Die Bereiche I–IV werden im Text beschrieben.

Substratoberfläche desorbieren, daß die sogenannte Verzögerungsstrecke (delay distance): $\lambda = \eta \cdot \tau$, größer als 0,5 μm ist, wobei η die Si-Aufdampfrate und τ die Verweildauer von Sb-Atomen auf der Si-Oberfläche bezeichnet. Die Verzögerungsstrecke λ ist ein Maß für die Schichtdicke, bis zu der nachfolgend deponierte Si-Schichten dotiert werden, ohne daß zusätzlich Antimon verdampft wird.

- *Bereich I; hohe Temperatur und geringe Oberflächenbelegung*

Bei Temperaturen oberhalb einer kritischen Temperatur T^* segregiert Antimon auf der Si-Oberfläche. Die kritische Temperatur T^* hängt von der Si-Aufdampfrate ab und beträgt $\approx 500^\circ\text{C}$ bei einer Si-Rate von 0,1 nm/s [61]. In diesem Bereich der

vollständigen Segregation hängt der Sb-Einbau im wesentlichen von der Flächenbelegung der aufschwimmenden Sb-Atome ab; je höher die Flächenbelegung ist, desto mehr Sb-Atome werden in die Si-Matrix eingebaut. Bei hohen Temperaturen ist jedoch die Haftwahrscheinlichkeit η von Antimon auf einer Si-Oberfläche recht klein ($\eta < 0,02$ für $T \geq 800^\circ\text{C}$ [64]), und auch die Verweildauer τ von adsorbierten Sb-Atomen auf der Si-Oberfläche ist kurz ($\tau < 100\text{ s}$ für $T \geq 800^\circ\text{C}$ [58]). Deshalb werden sehr hohe Sb-Aufdampfraten benötigt, um eine angemessene Dotierstoffkonzentration zu erreichen. Durch die schnelle Desorption der Sb-Atome von der Si-Oberfläche ist die Segregationslänge recht kurz, und es können entsprechend scharfe Dotierstoffprofile realisiert werden. Der Bereich I ist daher gut zur Dotierung geeignet, doch die erreichbaren Dotierstoffkonzentrationen sind auf $\approx 3 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3$ begrenzt.

- *Bereich II; hohe Temperatur und hohe Oberflächenbelegung*

Beim Aufdampfen von Antimon auf eine Si-Oberfläche ist es in der Regel bei Temperaturen $\geq 450^\circ\text{C}$ nicht möglich, mehr als eine Monolage (Si(111): $7,85 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$) Antimon zu deponieren, da die Bindungsenergie von Antimon auf einer mit Sb-Atomen bedeckten Si-Oberfläche viel geringer ist als auf einer „sauberen“ Si-Oberfläche. Die im Bereich II beobachteten höheren Oberflächenbelegungen sind die Folge einer Aufrauung der Si-Oberfläche, die durch das zusätzliche Aufdampfen von Si-Atomen verursacht wird [58]. Durch die Aufrauung entstehen neue Plätze für die Adsorption von Sb-Atomen, und die Oberflächenbelegung wird größer als eine Monolage. Im Bereich II können zwar recht hohe Dotierstoffkonzentrationen erreicht werden, doch wegen der schlechten Kristallqualität des Siliziums ist dieser Bereich für die Dotierung ungeeignet. Erreicht Antimon eine Flächenbelegung von einer Monolage, ist kein epitaktisches Wachstum des Siliziums mehr möglich [74].

- *Bereich III; niedrige Temperatur und niedrige Oberflächenbelegung*

Mit abnehmender Temperatur desorbieren aufschwimmende Sb-Atome nur noch recht langsam, so daß sich große Segregationslängen ergeben. Dieser Bereich ist somit für scharfe Dotierstoffprofile ungeeignet. Bis etwa zur kritischen Temperatur T^* können jedoch dotierte Si-Schichten guter Kristallqualität hergestellt werden, die eine recht geringe Dotierstoffkonzentration haben. Wird die kritische Temperatur T^* unterschritten ist die Segregation kinetisch limitiert. Die Dotierstoffkonzentration steigt an, doch die Kristallqualität nimmt ab.

- *Bereich IV; niedrige Temperatur und hohe Oberflächenbelegung*

Bereich IV ist für die Dotierung ungeeignet, da eine hohe Oberflächenbelegung mit

Antimon bei einer niedrigen Substrattemperatur zu einer sehr schlechten Kristallqualität des Siliziums führt.

Es können damit bei Wahl geeigneter Aufdampfparameter Dotierstoffkonzentrationen bis $\approx 5 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3$ bei gleichzeitig guter Kristallqualität des Siliziums realisiert werden [69].

Verschiedene Gruppen haben durch Modifikationen des Aufdampfprozesses höhere Dotierstoffkonzentrationen erreicht. Bei niedrigen Substrattemperaturen können Si-Schichten mit Dotierstoffkonzentrationen, die größer als die Löslichkeit von Antimon in Silizium sind, hergestellt werden⁶. Die Si-Schichten sind dabei in der Regel amorph und werden in einem nachfolgenden Tempersschritt rekristallisiert (solid phase epitaxy, SPE) [75]. Diese Methode wird vor allem bei der Herstellung sehr dünner hoch dotierter Si-Schichten (δ -Dotierungen) eingesetzt. Hoch dotierte Si-Schichten, ohne Beschränkung der Schichtdicke, können durch das zusätzliche Anlegen einer Spannung an das Si-Substrat hergestellt werden. Durch die Potentialdifferenz zwischen der Quelle und dem Substrat werden Si-Ionen⁷ beschleunigt und „stoßen“ Sb-Atome, die sich auf der Substratoberfläche befinden, in die Si-Schicht (potential enhanced doping, PED; doping by secondary implantation, DSI) [76, 77]. Mit dieser Methode können Dotierstoffkonzentrationen $> 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ erreicht werden, wobei die Belegung der Substratoberfläche mit Sb-Atomen während des Aufdampfens kleiner als 10^{14} 1/cm^2 ist und die hergestellten Si-Schichten daher eine gute Kristallqualität haben [76].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vorrangig Schichten mit einer Dotierstoffkonzentration $\leq 5 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3$ hergestellt, so daß der Einsatz von PED zur Erhöhung der Dotierstoffkonzentration nicht notwendig war. Es wurden recht hohe Substrattemperaturen und entsprechend große Sb-Aufdampfraten gewählt, um eine gute Kristallqualität des Siliziums zu gewährleisten. Die ermittelten Dotierstoffkonzentrationen unterscheiden sich jedoch von den in Abbildung 3.14 dargestellten Ergebnissen. Bei einem Sb-Teilchenfluß von $1,4 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^2\text{s}$, der standardmäßig verwendet wurde, und einer Substrattemperatur von 680°C wurde eine Sb-Konzentration von $\approx 3 \cdot 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ ermittelt (vgl. Abb. 3.15). Bei einem vergleichbaren Sb-Teilchenfluß wird diese Dotierstoffkonzentration gemäß Abbildung 3.14 bei einer um $\approx 100^\circ\text{C}$ höheren Substrattemperatur erreicht. Die unterschiedlichen Si-Substrate⁸ und Differenzen bei der Bestimmung der Substrattemperatur sind mögliche Ursachen für die unterschiedlichen Ergebnisse.

⁶Das Aufwachsen der Schichten findet *nicht* im thermodynamischen Gleichgewicht statt.

⁷Einige Si-Atome werden beim Verdampfen im Elektronenstrahlverdampfer ionisiert.

⁸Im Rahmen dieser Arbeit wurden Si(100)-Wafer, bei den Untersuchungen von Metzger und Allen dagegen Si(111)-Substrate verwendet.

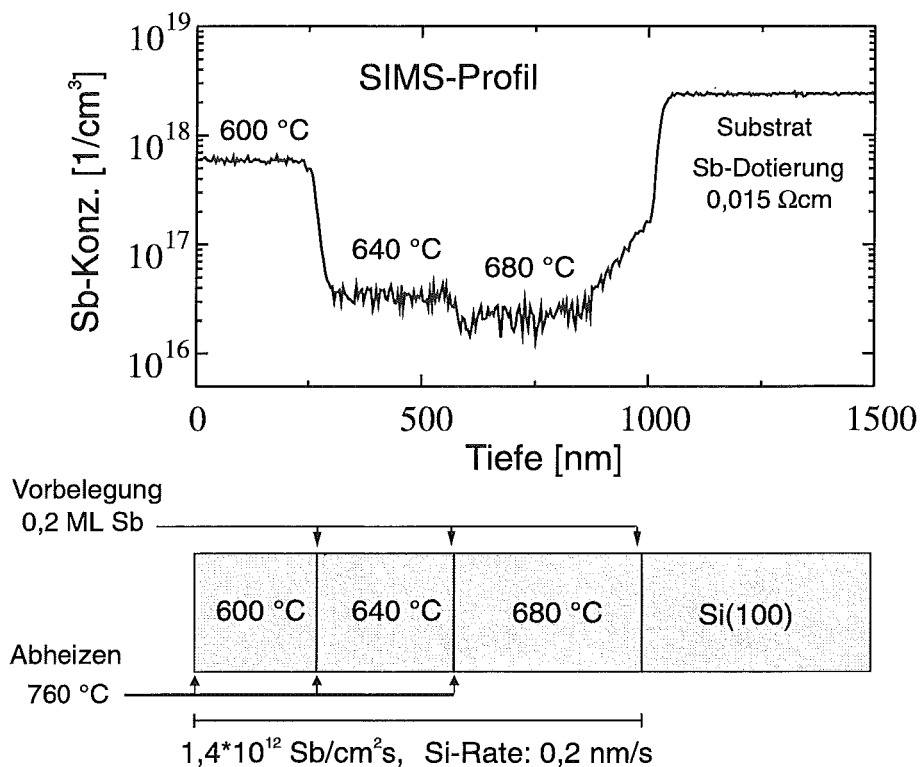


Abbildung 3.15: SIMS-Profil einer mit Antimon dotierten Probe und schematische Darstellung des Herstellungsprozesses. Mit einer konstanten Si-Aufdampftrate von 0,2 nm/s wurde zunächst bei einer Substrattemperatur von 680 °C eine 400 nm dicke Si-Schicht aufgedampft. Anschließend wurden bei 640 bzw. 600 °C zwei 300 nm dicke Si-Schichten abgeschieden. Antimon wurde gleichzeitig mit einer konstanten Teilchenflußdichte von $1,4 \cdot 10^{12} \text{ 1}/\text{cm}^2\text{s}$ aufgedampft. Vor der Deposition der einzelnen Schichten wurde die Substratoberfläche mit 0,2 Monolagen Antimon vorbelegt, und nach dem Aufdampfen wurden die aufschwimmenden Sb-Atome bei 760 °C von der Substratoberfläche abgeheizt.

Abbildung 3.15 zeigt das SIMS-Profil einer mit Antimon dotierten Probe sowie schematisch deren Herstellungsprozeß. Bei drei unterschiedlichen Substrattemperaturen wurden n -dotierte Si-Schichten abgeschieden, wobei die Aufdampftraten von Silizium und Antimon während der Deposition konstant waren. Die Dotierstoffkonzentration wird mit steigender Substrattemperatur kleiner, da bei hohen Temperaturen die Antimonbedeckung der Substratoberfläche abnimmt. Somit können Dotierstoffkonzentrationen zwischen $\approx 1 \cdot 10^{16}$ und $6 \cdot 10^{17} \text{ 1}/\text{cm}^3$ erreicht werden, indem die Substrattemperatur von 700 °C auf 600 °C verringert wird. RBS/Channeling-Analysen haben gezeigt, daß die aufgedampften Si-Schichten zudem eine ausgezeichnete Kristallqualität (Minimum Yield < 3 %) haben. Um möglichst steil ansteigende Dotierstoffprofile zu erhalten, wurden 0,2 Monolagen Antimon auf die Substratoberfläche aufgedampft, bevor mit der Deposition von Silizium begonnen wurde. Durch diese Vorbelegung wird die Gleichgewichtsbedeckung der Substratoberfläche mit

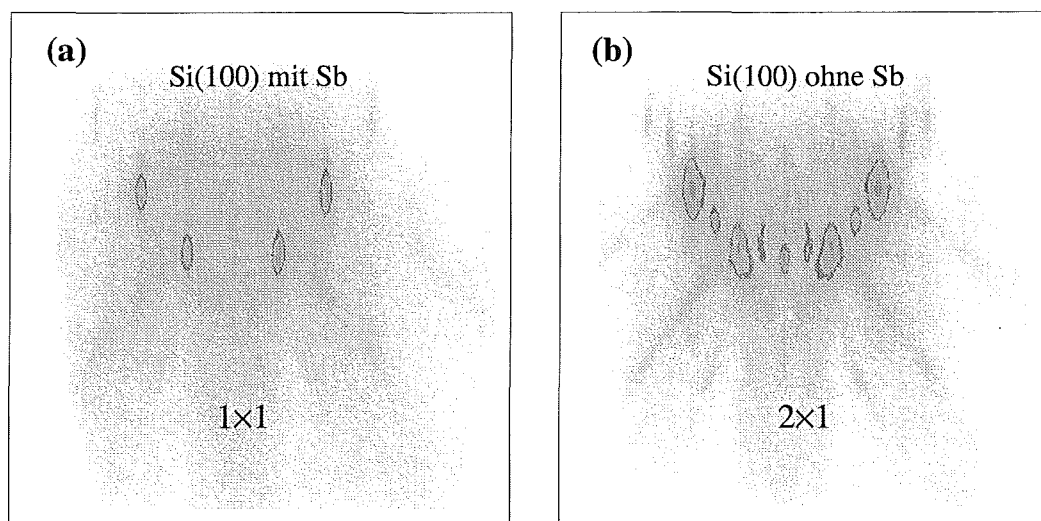


Abbildung 3.16: RHEED-Aufnahmen einer Si(100)-Oberfläche (a) vor und (b) nach dem Abheizen adsorbierter Sb-Atome.

Antimon, die für eine konstante Dotierstoffkonzentration im Silizium maßgeblich ist, schon nach einer geringeren Schichtdicke erreicht, als wenn die Gleichgewichtsbedeckung allein durch die Segregation von Sb-Atomen aufgebaut werden müßte, die während der Deposition der n -dotierten Si-Schicht aufgedampft werden. Abbildung 3.15 verdeutlicht, daß die Dotierstoffkonzentration sehr schnell einen konstanten Wert erreicht. Die Substratoberfläche wird daher standardmäßig vor dem Beginn der Deposition einer n -dotierten Si-Schicht mit 0,2 Monolagen Antimon vorbelegt.

Nach der Deposition einer n -dotierten Si-Schicht verbleiben Sb-Atome auf der Substratoberfläche, die in eine anschließend aufgedampfte Si-Schicht eingebaut werden. Um diese ungewollte Dotierung des Siliziums zu vermeiden, wurde die Sb-Oberflächenbelegung bei 760 °C abgeheizt, bevor die Deposition einer neuen Si-Schicht begann. Abbildung 3.16 zeigt RHEED-Aufnahmen der Substratoberfläche vor und nach dem Abheizen der adsorbierten Sb-Atome. Nach dem Abheizen ist die Si-Oberfläche 2×1 rekonstruiert, wie es für eine saubere einkristalline Si(100)-Oberfläche erwartet wird [64]. Als Folge der Bedeckung mit Sb-Atomen zeigt die Si-Oberfläche dagegen vor dem Abheizen eine 1×1 Rekonstruktion⁹. Mit Hilfe von RHEED kann somit die Desorption der Sb-Atome von der Si-Oberfläche beobachtet werden. Das Abheizen von Sb-Atomen, die sich nach dem Aufdampfen einer n -dotierten Si-Schicht auf der Substratoberfläche befinden, wurde standardmäßig durchgeführt.

⁹In guter Übereinstimmung mit den RHEED-Ergebnissen haben Grant et al. mit LEED (low energy electron diffraction) gleichfalls eine 1×1 Rekonstruktion der Si-Oberfläche beobachtet, wenn die Sb-Bedeckung kleiner als eine Monolage ist [78].

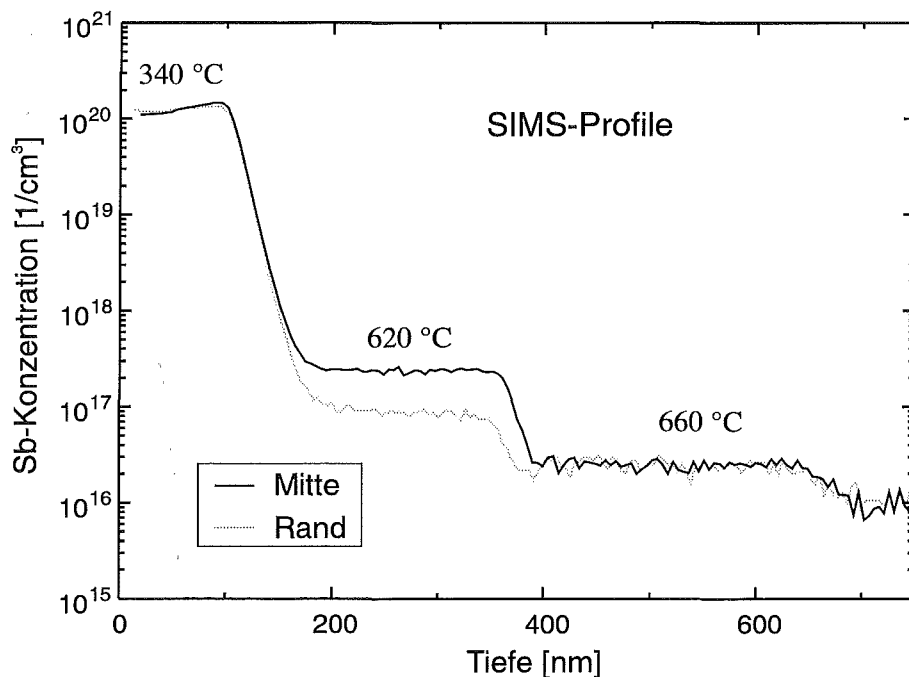


Abbildung 3.17: SIMS-Profile von n -dotierten Proben, die aus der Mitte bzw. vom Rand desselben Si-Wafers stammen. Zunächst wurden zwei 300 nm dicke Si-Schichten mit einer konstanten Si-Aufdampfrate von 0,2 nm/s bei einer Substrattemperatur von 660 bzw. 620 °C abgeschieden. Anschließend wurde eine 120 nm dicke Si-Schicht mit einer Si-Aufdampfrate von 0,1 nm/s bei einer Substrattemperatur von 340 °C aufgedampft. Die Teilchenflußdichte der Sb-Atome betrug $1,4 \cdot 10^{12}$ 1/cm²s.

Abbildung 3.17 zeigt SIMS-Profile von zwei Proben, die aus der Mitte bzw. vom Rand desselben Si-Wafers stammen. Die Sb-Konzentration der Si-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 620 °C aufgedampft wurde, ist für die Probe höher, die aus der Mitte des Wafers stammt. Dieser Unterschied ist zum einen eine Folge der etwas höheren Substrattemperatur am Rand des Wafers (vgl. Kapitel 3.3.1), die zur verstärkten Desorption von adsorbierten Sb-Atomen führt, und zum anderen durch die höhere Sb-Aufdampfrate in der Mitte des Wafers bedingt (vgl. Kapitel 3.3.2). Bei niedrigen Substrattemperaturen kann die Desorption von Sb-Atomen vernachlässigt werden, und bei hohen Temperaturen wird der Unterschied in der Sb-Aufdampfrate durch die erhöhte Oberflächendiffusion der adsorbierten Sb-Atome teilweise kompensiert. Deshalb sind die Sb-Konzentrationen der Si-Schichten, die bei 340 bzw. 660 °C hergestellt wurden, in beiden Proben etwa gleich groß. Bei einer Substrattemperatur von 340 °C wird eine Sb-Konzentration von $> 10^{20}$ 1/cm³ erreicht. Die Kristallqualität des hoch dotierten Siliziums ist jedoch recht schlecht. So hohe Dotierungen in einer dünnen Oberflächenschicht wurden benötigt, um nach einer Metallisierung des Siliziums einen ohmschen Kontakt zu erhalten (vgl. Kapitel 4.4.2).

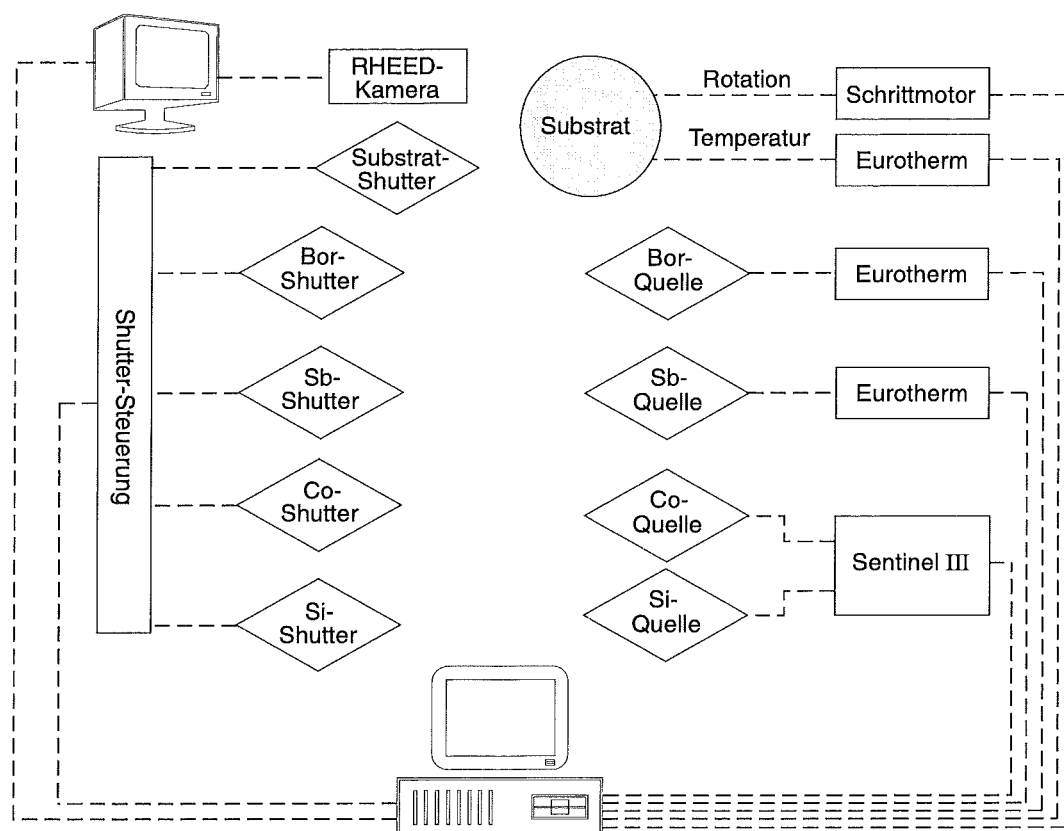


Abbildung 3.18: Steuerung der MBE-Anlage.

3.5 Steuerung

Um den Einfluß einzelner Prozeßparameter auf die Schichtherstellung systematisch untersuchen zu können, muß der Aufdampfprozeß sehr präzise gesteuert werden. Zudem ist eine exakte Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung notwendig, wenn die Schichten als Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Bauelementen eingesetzt werden sollen. Damit der Aufdampfvorgang präzise und reproduzierbar abläuft, ist eine computerkontrollierte Steuerung und Prozeßüberwachung unerlässlich. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein entsprechendes Computerprogramm geschrieben, das auf die vorhandenen Komponenten der neu aufgebauten MBE-Anlage zugeschnitten ist und insbesondere für die Steuerung des Aufdampfvorgangs während der Allotaxie entwickelt wurde.

Die Verbindung des Computers (PC) mit den verschiedenen Komponenten der MBE-Anlage ist in Abbildung 3.18 skizziert. Die Kommunikation erfolgt über serielle Schnittstellen (RS 232); nur zur Verarbeitung der RHEED-Bilder wird eine spezielle Video-Karte eingesetzt. Beim Start des Computerprogramms wird der gewünschte Aufdampfvorgang beschrieben, indem für jede Schicht das zu deponierende Material, die Schichtdicke,

die Aufdampfrate und die Substrattemperatur vorgegeben werden. Eine Allotaxieschicht wird durch fünf Parameter charakterisiert, die im Kapitel 2.3 beschrieben sind. Daneben können auch dotierte Si-Schichten hergestellt, frei wählbare Heizzyklen für das Substrat bzw. die Effusionszellen vorgegeben und RHEED-Bilder aufgenommen werden. Die einzelnen Prozesse können in einer beliebigen Reihenfolge zum gewünschten Aufdampfvorgang zusammengestellt werden. Das Programm setzt diese Vorgaben in Befehlssequenzen um, die für das jeweils angesprochene Gerät verständlich sind, und koordiniert den Ablauf der verschiedenen Prozesse. Die Regelung der unterschiedlichen Temperaturen bzw. Aufdampfraten wird dabei den Eurotherm-Reglern bzw. dem Sentinel III überlassen, da diese Geräte extra für solche Aufgaben konzipiert sind; der Computer übermittelt nur neue Vorgaben und erfaßt die aktuellen Prozeßparameter. Die vom Programm berechneten Prozeßparameter sowie deren aktuelle Werte werden graphisch dargestellt.

Bei der Probenrotation wird eine Schrittmotorsteuerung verwendet, um das Substrat präzise positionieren und vorgegebene Positionen mit hoher Genauigkeit anfahren zu können. Die exakte Positionierung des Substrats ist notwendig, um im Verlauf des Aufdampfvorgangs wiederholt RHEED-Bilder bei möglichst identischen Bedingungen aufnehmen und somit das Schichtwachstum in situ kontrollieren zu können. Die Beugungsbilder werden auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und von einer CCD-Kamera auf einen separaten Monitor übertragen. Um das Schichtwachstum auch nachträglich zu dokumentieren, werden die RHEED-Bilder im Computer gespeichert.

Kapitel 4

Herstellung und Charakterisierung von epitaktischen CoSi_2 -Schichten

Epitaktische Kobaltdisilizid (CoSi_2)-Schichten wurden mittels Molekularstrahlallotaxie (MBA) auf Si(100)-Substraten hergestellt. Der Einfluß verschiedener Prozeßparameter auf die Kristallqualität und die Materialeigenschaften der CoSi_2 /Si(100)-Heterostruktur wurde systematisch untersucht. Die Proben wurden dazu mit Hilfe von RBS/Channeling, Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie eingehend strukturell charakterisiert. Zudem wurden der elektrische Widerstand der CoSi_2 -Schichten und die Schottky-Barrierenhöhe des CoSi_2 /Si-Heteroübergangs bestimmt.

4.1 Kobaltdisilizid (CoSi_2)

4.1.1 Silizide der Übergangsmetalle

Eine chemische Verbindung zwischen Silizium und einem Metall wird Silizid genannt. Silizide der Übergangsmetalle haben aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften eine große Bedeutung für die Herstellung von mikroelektronischen Bauelementen und die Entwicklung von integrierten Schaltungen erlangt [79, 80]. Silizide u. a. von Kobalt (Co), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Palladium (Pd), Tantal (Ta), Titan (Ti) und Wolfram (W) sind Metalle mit einem recht geringen spezifischen Widerstand. Sie sind sehr beständig gegen Elektromigration sowie gegen viele bei der Strukturierung eingesetzte Chemikalien und zeigen eine hohe Temperaturstabilität (Tab. 4.1). Deshalb werden diese Silizide in der modernen Si-Technologie u. a. als ohmsche Kontakte, als Leiterbahnen, als Schottky-Kontakte und als MOS-Gate-Elektroden eingesetzt [81]. Daneben gibt es halbleitende

Silizid	T_S [°C]	ρ [$\mu\Omega$ cm]	Φ_B [eV]
CoSi ₂	1326	15	0,64
MoSi ₂	2020	12,6*	0,65
NiSi	992	10,5	0,65
NiSi ₂	993	34	0,66
Pd ₂ Si	1330	13,7*	0,71
TaSi ₂	2200	20,2*	0,59
TiSi ₂ (C49)	1500	10*	0,60
WSi ₂	2160	11,9*	0,65

Tabelle 4.1: Schmelzpunkt T_S , spezifischer Widerstand ρ und Höhe der Schottky-Barriere Φ_B verschiedener Metallsilizide (nach [81]). Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten spezifischen Widerstände wurden für einkristalline Materialien bestimmt. Es sind Werte für die Kristallrichtung angegeben, in welcher der Widerstand am kleinsten ist. Die Höhe der Schottky-Barriere gilt für Metallsilizide auf n -Silizium, wobei sich bei epitaktischen Siliziden je nach Kristallorientierung unterschiedliche Werte ergeben können.

Silizide, wie z. B. CrSi₂, β -FeSi₂ und Ru₂Si₃, die Energiebandlücken zwischen 0,12 und 2,3 eV haben [82]. Die halbleitenden Silizide sind vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in Si-kompatiblen Bauelementen in der Optoelektronik und Photovoltaik.

Verschiedene epitaktische Silizide bilden fast perfekte Metall/Halbleiter-Grenzflächen und haben somit Modellcharakter für die Untersuchung von Schottky-Barrieren. Diese Modellsysteme ermöglichen einen Einblick in den Zusammenhang von strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Heterostrukturen [83, 84]. Daneben haben epitaktische Silizide im Vergleich zu den entsprechenden polykristallinen Materialien erhebliche Vorteile im Hinblick auf einen möglichen Einsatz in der Mikroelektronik [3]:

- Die epitaktische Ordnung der Kristallgitter führt zu einer erhöhten Stabilität und somit zu zuverlässigen ohmschen bzw. Schottky-Kontakten.
- Der spezifische Widerstand wird reduziert. Dieser Effekt ist jedoch bei Raumtemperatur für gut leitende Silizide, wie z. B. CoSi₂ und TiSi₂, klein, da die Phononenstreuung den wesentlichen Beitrag zum spezifischen Widerstand leistet.

²² Ti TiSi ₂ 13 ortho	²³ V VSi ₂ 50 hex	²⁴ Cr CrSi ₂ 0.35* hex 0.13	²⁵ Mn MnSi _{1.7} 0.5* tetr 1.8	²⁶ Fe β-FeSi ₂ 0.85* ortho 1.4	²⁷ Co α-FeSi ₂ 250 tetr 0.7	²⁸ Ni NiSi ₂ 50 cub -0.4	
³⁹ Y YSi _{1-x} 50 hex 0.0	⁴⁰ Zr ZrSi ₂ 100 ortho	⁴¹ Nb NbSi ₂ 50 hex	⁴² Mo MoSi ₂ 90 hex			⁴⁶ Rh Rh ₃ Si ₄ ortho	⁴⁶ Pd Pd ₂ Si 30 hex
⁶⁰ Er ErSi _{1.7} 35 hex -1.2	⁷³ Ta TaSi ₂ 45 hex	⁷⁴ W WSi ₂ 70 hex	⁷⁵ Re ReSi ₂ 0.13* tetr 0.2	⁷⁶ Os OsSi ₂ 1.8* ortho	⁷⁷ Ir IrSi _{1.7} 1.2* mono	⁷⁷ Ir IrSi ₃ 400 hex	⁷⁸ Pt PtSi 30 ortho

* Bandlücke [eV]

Gitterfehlpassung [%]

spezifischer Widerstand [μΩ cm]

Abbildung 4.1: Kristallstruktur, Gitterfehlpassung zum Silizium und spezifischer Widerstand ausgesuchter Metallsilizide sowie die Energie der Bandlücke der halbleitenden Silizide CrSi_2 , $\text{MnSi}_{1,7}$, $\beta\text{-FeSi}_2$, ReSi_2 , OsSi_2 und $\text{IrSi}_{1,7}$ (nach [9, 85]).

- Die erhöhte Diffusion entlang von Korngrenzen und die daraus resultierende Degradation der elektrischen Kontakte wird vermieden.
- Das Fehlen von Korngrenzen verspricht erhebliche Vorteile bei der Strukturierung sehr kleiner Linienbreiten.
- Die elektrischen Eigenschaften der Silizid/Silizium-Grenzfläche können besser kontrolliert werden.
- Si/ CoSi_2 /Si-Heterostrukturen ermöglichen die Entwicklung neuer vertikaler Bauelemente und eröffnen vielversprechende Perspektiven für eine dreidimensionale Integration elektrischer Schaltkreise.

Das Wachstum epitaktischer Silizidschichten wird ausführlich von Chen und Tu beschrieben [3].

Abbildung 4.1 zeigt eine Liste der Silizide, die epitaktisch auf Silizium abgeschieden werden können. Aufgrund der kubischen Kristallstruktur und der geringen Gitterfehlpassung zum Silizium sind CoSi_2 und NiSi_2 besonders für das epitaktische Wachstum auf Si-Substraten geeignet. Da CoSi_2 mit $14 \mu\Omega \text{ cm}$ im Vergleich zu NiSi_2 ($50 \mu\Omega \text{ cm}$) einen deutlich geringeren spezifischen Widerstand hat und sich zudem durch eine höhere Temperaturstabilität (vgl. Tab. 4.1) auszeichnet, bieten epitaktische CoSi_2 -Schichten besonders gute Voraussetzungen für den Einsatz in der Mikroelektronik.

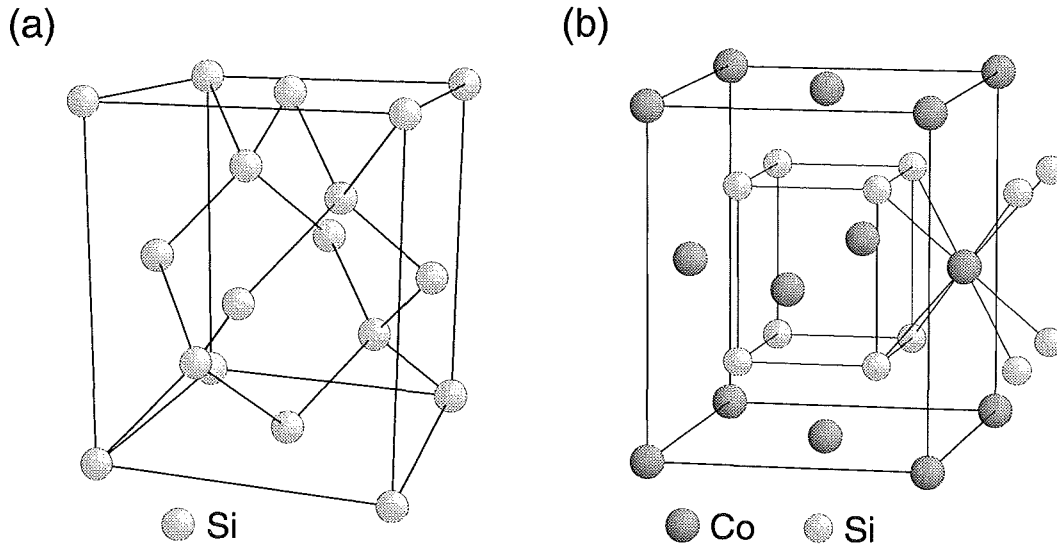


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von (a) Silizium (Diamantstruktur) und (b) CoSi_2 (CaF_2 -Struktur).

4.1.2 Strukturelle Eigenschaften von CoSi_2

CoSi_2 kristallisiert in der kubischen CaF_2 -Struktur mit einer Gitterkonstanten $a_{\text{CoSi}_2} = 0,5364 \text{ nm}$ bei Raumtemperatur. Die Einheitszelle enthält 4 Kobalt- und 8 Siliziumatome (Abb. 4.2b). Die Gitterfehlانpassung

$$f = \frac{a_{\text{CoSi}_2} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{Si}}} \quad (4.1)$$

zum Si-Diamantgitter beträgt $-1,23 \%$. Die Si-Atome haben in beiden Strukturen jeweils 4 Atome (4-fach Koordination), die Co-Atome im CoSi_2 dagegen 8 Atome (8-fach Koordination) als nächste Nachbarn. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von CoSi_2 und Silizium sehr unterschiedlich sind, nimmt die Gitterfehlانpassung mit steigender Temperatur ab. Bei 1000°C beträgt die Gitterfehlانpassung nur noch $-0,57 \%$. Einige wichtige Materialeigenschaften von CoSi_2 und Silizium sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Zwei unterschiedliche Orientierungen von CoSi_2 -Schichten wurden beim Wachstum auf Si(111)-Substraten beobachtet [87, 88]. Bei der sogenannten A-Typ Orientierung stimmen alle Kristallrichtungen des Si-Gitters mit denen des CoSi_2 -Gitters überein. Bei der B-Typ Orientierung, die auch als Zwillingorientierung bezeichnet wird, ist das CoSi_2 -Gitter gegenüber dem Si-Substrat um 180° bezüglich der Oberflächennormalen gedreht. Auf Si(100)-Substraten können CoSi_2 -Kristallite mit einer Vielzahl unterschiedlicher Orientierung aufwachsen. Neben der bevorzugten (100)-Orientierung wird häufig das Wachstum in (110)-Orientierung beobachtet [89, 90], seltener das Vorkommen (221)-orientierter

Eigenschaft	Si	CoSi_2
Kristallstruktur	Diamant	CaF_2
Gitterkonstante [nm]	0,5431	0,5364
Dichte [g/cm^3]	2,33	4,95
Schmelzpunkt [$^\circ\text{C}$]	1415	1326
lin. therm. Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{\Delta L}{L \Delta T}$ [1/K]	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.2: Ausgewählte Materialeigenschaften von Silizium und CoSi_2 (nach [81, 86]).

Kristallite [91]. Bulle-Lieuwma et al. haben ein Modell entwickelt, um energetisch bevorzugte Orientierungen von CoSi_2 -Kristalliten auf $\text{Si}(100)$ -Substraten herauszufinden [89, 92]. In diesem Modell wird eine Flächenfehlanpassung (areal mismatch) eingeführt, die angibt, wie gut verschiedene CoSi_2 -Kristallflächen mit der $\text{Si}(100)$ -Fläche übereinstimmen. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und CoSi_2 ändert sich die Flächenfehlanpassung mit der Temperatur. Bei unterschiedlichen Temperaturen sind daher verschiedene epitaktische Orientierungen bevorzugt. In guter Übereinstimmung mit den Experimenten haben jedoch nur (100)-, (110)- und (221)-orientierte CoSi_2 -Kristallite über einen größeren Temperaturbereich eine geringe Flächenfehlanpassung zum $\text{Si}(100)$ -Substrat und sind somit stabil.

Die atomare Struktur der CoSi_2 -Oberfläche bzw. der CoSi_2/Si -Grenzfläche sind intensiv untersucht worden. Zwei unterschiedliche Strukturen, die Co-reiche und die Si-reiche Oberfläche, sind sowohl für $\text{CoSi}_2(111)$ - als auch für $\text{CoSi}_2(100)$ -Oberflächen bekannt [93]. Die Co-reiche $\text{CoSi}_2(111)$ -Oberfläche wird durch eine dem Volumenkristall entsprechende Abfolge von Atomlagen mit einer Si-Co-Si-Dreifachlage abgeschlossen. Die Si-reiche $\text{CoSi}_2(111)$ -Oberfläche hat eine zusätzliche Doppellage Si-Atome als Terminierung. Weder die Co- als noch die Si-reiche $\text{CoSi}_2(111)$ -Oberfläche sind rekonstruiert. Die genaue Stöchiometrie und Rekonstruktion der Co- bzw. Si-reichen $\text{CoSi}_2(100)$ -Oberfläche sind dagegen noch nicht geklärt [94]. Für die $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche wurde eine 2×1 -Rekonstruktion durch die Bildung von Si-Dimeren beobachtet [95, 96]. Die exakte Koordination der Co-Atome an der Grenzfläche konnte jedoch bisher nicht endgültig bestimmt werden [95, 97].

kann die Anzahl der Kristalldefekte (Versetzungen) in der CoSi_2 -Schicht verringert werden. Bei diesem Verfahren wird zunächst eine sehr dünne CoSi_2 -Schicht ($\approx 0,5 \text{ nm}$), das sogenannte Template, hergestellt, indem entweder reines Kobalt abgeschieden wird, oder Kobalt und Silizium gleichzeitig auf dem Si-Substrat deponiert werden. Anschließend dient das Template als Substrat für das Wachstum einer dickeren CoSi_2 -Schicht, wobei sowohl SPE als auch MBE zur Schichtdeposition eingesetzt werden können [103, 104]. Die mit den genannten Methoden hergestellten CoSi_2 -Schichten haben stets die B-Typ Orientierung. Epitaktische CoSi_2 -Schichten auf Si(111)-Substraten können mit einkristallinem Silizium überwachsen werden, so daß Si/ CoSi_2 /Si(111)-Heterostrukturen entstehen [105]. Es ist sogar möglich, CoSi_2 /Si(111)-Übergitter mit atomar scharfen Grenzflächen herzustellen [106, 107].

Das Abscheiden von epitaktischen CoSi_2 -Schichten auf Si(100) ist wesentlich schwieriger als das auf Si(111)-Substraten, weil die Grenzflächenenergie für CoSi_2 /Si(100)-Heterostrukturen größer ist (vgl. Kapitel 2.2). Weder mit SPE noch mit MBE konnten bisher einkristalline CoSi_2 -Schichten auf Si(100)-Substraten hergestellt werden. Es wurden häufig (110)-orientierte CoSi_2 -Kristallite in den epitaktischen CoSi_2 -Schichten gefunden [108, 109]. Mit Hilfe der Template-Technik ist es jedoch gelungen, einkristalline CoSi_2 -Schichten guter Qualität auf Si(100)-Substraten herzustellen [108, 110]. Dabei hängen die Eigenschaften der Schicht empfindlich von den Präparationsbedingungen und der Depositionsmethode ab. Sehr ähnliche Templates können einerseits zum fehlorientierten Wachstum und andererseits zu CoSi_2 -Schichten hoher Kristallqualität führen [91, 95]. Auch die Stöchiometrie bei der Kodeposition von Kobalt und Silizium hat einen großen Einfluß auf die Kristallqualität der CoSi_2 -Schicht. Bei einer Substrattemperatur von 500°C ergeben sich für ein Co:Si-Verhältnis von 1 : 1,6..1,8 Schichten mit der besten Kristallqualität [91].

Eine wesentlich einfachere Methode, epitaktische CoSi_2 -Schichten auf Si(100)-Substraten herzustellen, bietet die sogenannte Bilagen-Technik [81, 111]. Bei dieser Methode wird zuerst eine dünne Titan (Ti)-Schicht ($\approx 1\text{--}5 \text{ nm}$) und anschließend eine in der Regel $7,5\text{--}100 \text{ nm}$ dicke Co-Schicht auf einem Si(100)-Substrat deponiert. Während der Temperung im Schnelltemperofen (RTA) bei $\approx 900^\circ\text{C}$ in einer Stickstoffatmosphäre diffundieren Co-Atome durch die Ti-Schicht und bilden eine epitaktische CoSi_2 -Schicht auf dem Si(100)-Substrat. Die Ti-Schicht wird durch die Co-Diffusion an die Oberfläche geschoben, und es entsteht dort Titannitrid (TiN). Ähnliche gute Resultate wie für Ti-Zwischenlagen konnten u. a. auch mit dünnen Tantalschichten [112] und Co/Ti-Multilagen [113] erreicht werden. Erste Experimente mit dünnen SiO_2 -Schichten deuten darauf hin, daß sich mit SiO_2 -Zwischenlagen sogar CoSi_2 -Schichten mit noch besserer Kristallqualität

herstellen lassen [51]. Die genaue Ursache, warum die Bilagen-Technik das Wachstum epitaktischer CoSi_2 -Schichten auf $\text{Si}(100)$ -Substraten ermöglicht, ist noch nicht endgültig geklärt. Es wird allgemein angenommen, daß die Zwischenschicht die Reaktion von Kobalt mit Silizium verlangsamt, so daß die Silizidbildung erst bei einer höheren Temperatur stattfindet, bei der die Bildung der epitaktischen Phase bevorzugt ist [81, 114].

Das Überwachsen von epitaktischen $\text{CoSi}_2(100)$ -Schichten mit einkristallinem Silizium ist bisher noch nicht gelungen [16]. Somit können mit den beschriebenen Methoden keine $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen hergestellt werden, die interessante Anwendungsmöglichkeiten in der Mikroelektronik versprechen [35]. Drei alternative Methoden, die nicht auf dem Verfahren basieren, verschiedene Schichten nacheinander abzuscheiden, ermöglichen es dennoch, vergrabene CoSi_2 -Schichten auf $\text{Si}(100)$ -Substraten herzustellen:

- *Ionenstrahlsynthese (IBS)*

Die Ionenstrahlsynthese, die auch Mesotaxie genannt wird, basiert auf einer Hochdosisimplantation von Kobalt in ein Si-Substrat [4, 5, 115]. Das einkristalline Si-Substrat wird während der Implantation geheizt, um eine Amorphisierung des Substrats zu verhindern. Bei geeigneter Wahl der Implantationsbedingungen entsteht eine Tiefenverteilung von CoSi_2 -Ausscheidungen, welche die Bildung einer planaren CoSi_2 -Schicht während einer nachfolgenden Temperung erlaubt. Dabei führen die gleichen physikalischen Vorgänge, Ostwald-Reifung und Koaleszenz, wie auch bei der Allotaxie zur Schichtbildung (vgl. Kapitel 2).

- *Allotaxie*

Die Herstellung vergrabener CoSi_2 -Schichten mit Hilfe der Allotaxie ist ausführlich in Kapitel 2 beschrieben.

- *Wafer-Bonding*

Beim Wafer-Bonding werden zwei Substrate, deren Oberflächen sehr glatt poliert sein müssen, aufeinandergelegt und mit Hilfe von Druck und Wärme zusammengefügt [116]. Wenn zwei Si-Wafer zusammengefügt werden, wobei auf einem Si-Wafer zuvor eine dünne epitaktische Silizidschicht aufgebracht wurde, entsteht eine $\text{Si}/\text{Silizid}/\text{Si}$ -Heterostruktur [117]. Für typische Anwendungen in der Mikroelektronik sollte die Si-Schicht oberhalb der vergrabenen Silizidschicht dünner als $\approx 1 \mu\text{m}$ sein. Da die Si-Wafer jedoch in der Regel mehrere hundert Mikrometer dick sind, muß das zusammengefügte Substrat auf einer Seite gedünnt werden. Vergrabene CoSi_2 -Schichten wurden bisher hergestellt, indem zwei Si-Wafer aufeinandergedrückt wurden, wobei auf einen Si-Wafer zuvor Kobalt aufgedampft worden war.

Das Zusammenfügen und die Bildung von CoSi_2 erfolgten während einer Temperung bei 900°C in einer Stickstoffatmosphäre [118]. Das Wafer-Bonding zur Herstellung von vergrabenen Silizidschichten befindet sich jedoch erst in der Anfangsphase der Entwicklung [35].

4.2 Schichtherstellung

Die Möglichkeiten der Herstellung von $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen mittels Molekularstrahlallotaxie wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die Prozeßparameter und ihr erwarteter Einfluß auf die Schichtbildung sind in Kapitel 2.3 beschrieben. Neben vergrabenen CoSi_2 -Schichten wurden auch epitaktische CoSi_2 -Schichten hergestellt, die sich an der Oberfläche der Si-Substrate befinden. Diese Schichten werden im folgenden als CoSi_2 -Oberflächenschichten bezeichnet. Die Bildung von CoSi_2 -Oberflächenschichten wird erreicht, indem der Aufdampfprozeß in der Mitte des trapezförmigen Profils der Co-Aufdampfrate abgebrochen wird (vgl. Abb. 2.17). Die größten CoSi_2 -Ausscheidungen befinden sich dann in der Nähe der Oberfläche. Bei der nachfolgenden Temperung erfolgt die CoSi_2 -Schichtbildung deshalb an der Substratoberfläche. Wegen der großen Bedeutung für die Mikroelektronik wurden ausschließlich (100)-orientierte Si-Substrate verwendet (vgl. S. 142). Die Schichten wurden in der MBE-Anlage hergestellt, die ausführlich in Kapitel 3 beschrieben ist.

4.2.1 Reinigung der Substrate

Vor dem Aufdampfen wurden die Si-Substrate im Reinraum naßchemisch gereinigt. Es wurde ein leicht modifizierter RCA-Reinigungsprozeß verwendet, der im Anhang B beschrieben ist. Nach der Reinigung verbleibt eine dünne SiO_2 -Schicht auf dem Substrat, um die Si-Oberfläche vor Verunreinigungen zu schützen. Die Substrate wurden innerhalb weniger Minuten in einem speziell angefertigten Transportbehälter aus Edelstahl¹ zur MBE-Anlage transportiert und in die Ladekammer eingebaut. Nach dem Einschleusen eines Si-Wafers in die Prozeßkammer wurde dieser zunächst 5 min lang auf 900°C erhitzt, um die schützende Oxidschicht von der Substratoberfläche abzdampfen. Anschließend wurde in der Regel eine 20 nm dicke Si-Schicht aufgedampft, um den Einfluß von eventuell verbliebenen Oberflächenverunreinigungen zu minimieren und eine möglichst gute

¹Beim Transport von Si-Wafern in einem Behälter aus Plastik ist eine erhöhte Anlagerung von Kohlenstoff auf der Substratoberfläche beobachtet worden, wodurch die Kristallqualität der anschließend aufgedampften Si-Schichten beeinträchtigt wurde [119].

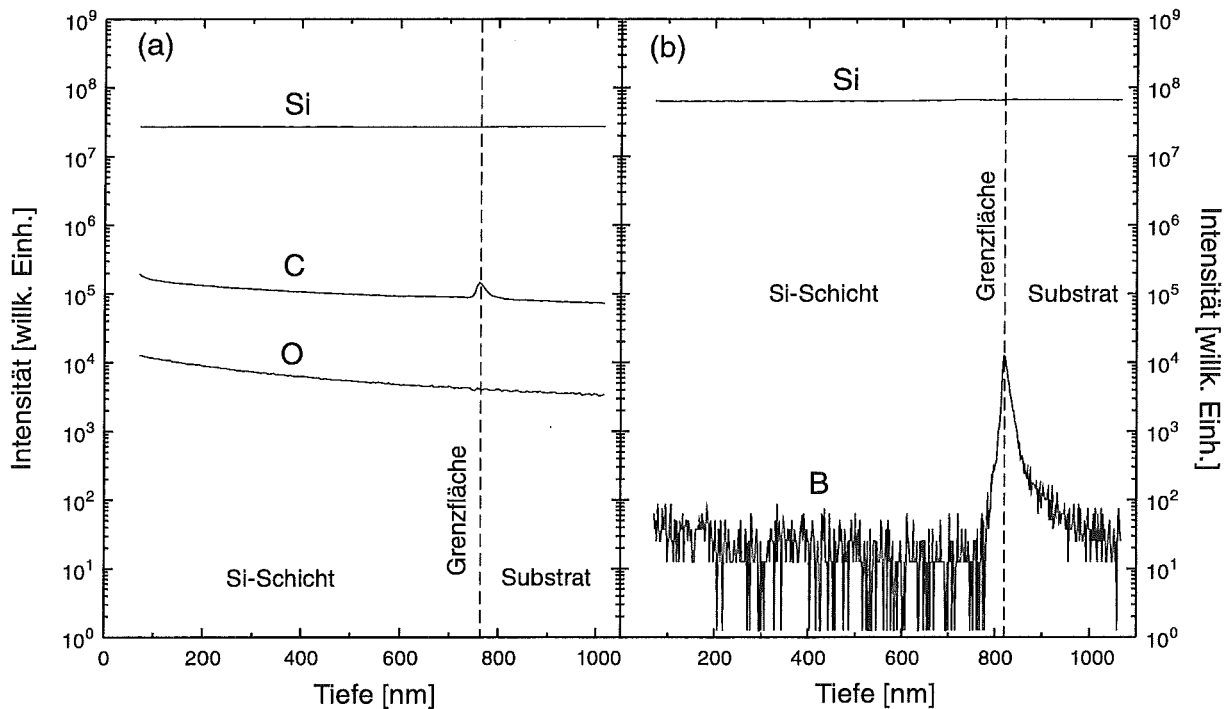


Abbildung 4.4: Die Grenzfläche zwischen dem Substrat und der aufgedampften Si-Schicht wurde mit SIMS auf Verunreinigungen: (a) Kohlenstoff und Sauerstoff sowie (b) Bor, untersucht.

Si-Oberfläche für das nachfolgende Schichtwachstum anzubieten. RHEED-Aufnahmen der so präparierten Si-Oberfläche haben stets eine klare 2×1 -Rekonstruktion gezeigt (vgl. Abb. 4.5a), die für eine saubere einkristalline $\text{Si}(100)$ -Oberfläche charakteristisch ist [64].

Die Grenzfläche zwischen dem Substrat und der aufgedampften Si-Schicht wurde mit SIMS auf mögliche Verunreinigungen untersucht (Abb. 4.4). Die schützende SiO_2 -Schicht wurde vor der Schichtdeposition vollständig abgedampft, denn es konnte im Rahmen der Meßempfindlichkeit von SIMS kein Sauerstoff an der Grenzfläche nachgewiesen werden. Eine geringe Konzentration von Kohlenstoff markiert jedoch die Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Si-Schicht (Abb. 4.4a). Ob die geringe Kohlenstoffkonzentration eine Folge der naßchemischen Reinigung ist oder sich auf die Anlagerung von Restgasmolekülen auf der Si-Oberfläche beim Abheizen der schützenden SiO_2 -Schicht zurückführen läßt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Die Konzentration der Kohlenstoffatome ist jedoch so gering, daß sich daraus keine nachweisbare Beeinträchtigung der Kristallqualität der aufgedampften Si-Schichten ergibt. In Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Gruppen [66, 68, 120] konnte zudem Bor an der Grenzfläche nachgewiesen werden (Abb. 4.4b). Die Borverunreinigung wird auf eine geringe Borkonzentration in der Luft zurückgeführt, die zu einer entsprechenden Kontamination der schützenden SiO_2 -Schicht führt

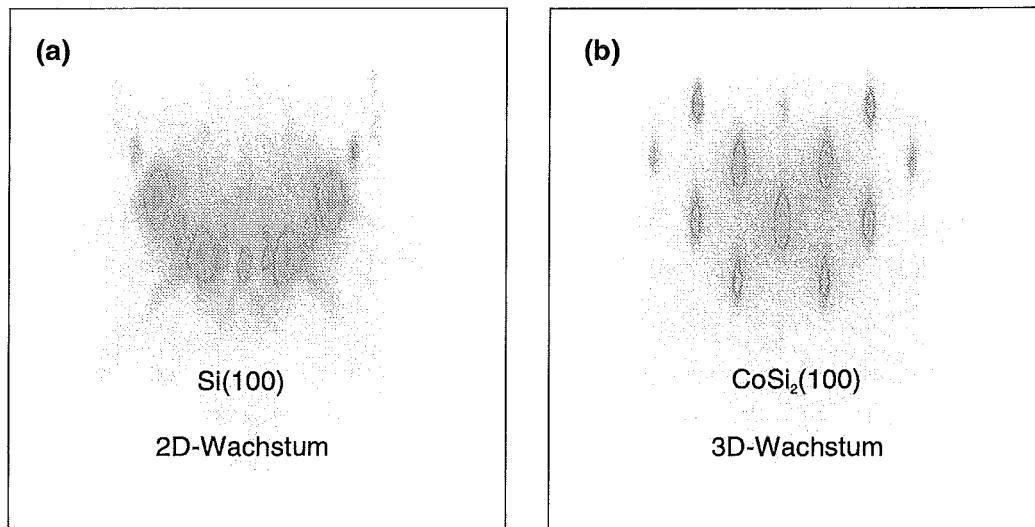


Abbildung 4.5: RHEED-Aufnahmen von Schichten, die auf ein Si(100)-Substrat aufgedampft wurden: (a) Si-Schicht und (b) CoSi₂-Schicht während der Allotaxie.

[120, 121]. Die Verunreinigung der Grenzfläche mit Bor kann fast vollständig vermieden werden, wenn die schützende SiO₂-Schicht mit Flußsäure (HF) abgeätzt wird. Das Entfernen der schützenden SiO₂-Schicht führt jedoch häufig zu einer Kontamination der Substratoberfläche mit Kohlenstoff [68]. Vor der Schichtdeposition muß daher entschieden werden, ob eine geringe Anzahl von Boratomen ($\approx 4 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^2$ [68]) an der Grenzfläche, die im wesentlichen die elektrischen Eigenschaften von vertikalen Bauelementen beeinflussen, eher akzeptiert werden kann, als eine Kontamination der Grenzfläche mit Kohlenstoff, die zu einer Beeinträchtigung der Si-Kristallqualität führt. Kohlenstoffverunreinigungen führen insbesondere dann zu einer Degradation der Si-Kristallqualität, wenn beim Aufdampfen oder einem nachfolgenden Prozeßschritt Temperaturen $\geq 750^\circ\text{C}$ verwendet werden und es dabei zur Bildung von Siliziumkarbid (SiC)-Ausscheidungen kommt.

4.2.2 Ausscheidungsverteilung und Wachstum der Präzipitate

Die klare 2×1 -Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche bleibt beim Wachstum von Si-Schichten erhalten und deutet auf eine gute Kristallqualität des deponierten Siliziums hin (Abb. 4.5a). Tatsächlich wurde bei RBS/Channeling-Analysen standardmäßig ein Minimum Yield von $\approx 3\%$ bestimmt, das auch theoretisch für (100)-orientierte Si-Einkristalle bei Raumtemperatur erwartet wird [122]. Gravesteijn et al. berichten jedoch, daß mittels MBE aufgedampfte Si-Schichten in der Regel eine Versetzungsdichte von $\approx 10^4 \text{ 1/cm}^2$ aufweisen, wobei die Versetzungen durch Anätzen der Si-Oberfläche sichtbar gemacht werden

können, auch wenn RBS/Channeling-Analysen auf eine nahezu perfekte Kristallqualität hindeuten [68]. Die Anzahl der Defekte hängt dabei im wesentlichen von der Präparation der Si-Substratoberfläche ab, die zum Aufwachsen angeboten wird. Wenn neben Silizium zusätzlich Kobalt verdampft wird, ändert sich das RHEED-Bild abrupt (Abb. 4.5b). Die Beugungsbilder zeigen, daß der Wachstumsmodus vom Lagenwachstum (Frank-van der Merwe- bzw. 2D-Wachstum) zum Inselwachstum (Vollmer-Weber- bzw. 3D-Wachstum) übergeht.

Die beschriebenen Ergebnisse der RHEED-Untersuchungen stimmen gut mit Resultaten von Scheuch überein, welcher die Nukleation von CoSi_2 -Ausscheidungen auf $\text{Si}(100)$ -Oberflächen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht hat [123]. Bereits bei einer Bedeckung der Si-Oberfläche mit 0,2 Monolagen Kobalt findet bei $\approx 500^\circ\text{C}$ die Nukleation von dreidimensionalen CoSi_2 -Inseln statt. Die Größe und Verteilung der Inseln wird im wesentlichen durch die Anzahl der insgesamt aufgedampften Co-Atome bestimmt; das Verhältnis der Aufdampfraten zwischen Silizium und Kobalt spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Die Inseln haben eine längliche Form mit einem durchschnittlichen Verhältnis der Länge zur Breite von 2 : 1 (maximal 4 : 1) und sind auf der Substratoberfläche entlang der $\langle 110 \rangle$ -Kristallorientierungen ausgerichtet (vgl. Abb. 4.6b). Mit zunehmender Co-Bedeckung vergrößert sich das Längen-Breiten-Verhältnis der CoSi_2 -Inseln. Die anisotrope Wachstumsform ist vermutlich eine Folge der Verspannung innerhalb der CoSi_2 -Inseln, die durch eine längliche Inselform besser kompensiert werden kann als durch kompakte Inseln [124].

In der Gleichgewichtskonfiguration bilden CoSi_2 -Präzipitate, die in eine Si-Matrix eingebettet sind, vorwiegend $\{111\}$ - und zu einem geringeren Anteil $\{100\}$ -Grenzflächen aus (vgl. Kapitel 2.2). Wenn CoSi_2 -Präzipitate auf $\text{Si}(100)$ -Substraten aufwachsen, sollten sich daher oktaedrisch geformte Ausscheidungen ergeben, die parallel zur Substratoberfläche kleinere $\{100\}$ -Grenzflächen haben (Abb. 4.6a). Die Projektion solcher Ausscheidungen auf eine $\{110\}$ -Ebene, die senkrecht zu den $\{100\}$ -Grenzflächen liegt, ergibt eine Raute, deren obere und untere Spitzen abgeschnitten sind (vgl. Abb. 2.13). Die TEM-Querschnittsaufnahme 4.7 zeigt eine CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung, die 20 s bei 1200°C getempert wurde. In diesem TEM-Querschnittsbild, wie auch in allen folgenden, ist die Projektion der Probe auf die $(1\bar{1}0)$ -Ebene dargestellt. Die CoSi_2 -Ausscheidungen haben alle ein rautenförmiges Aussehen und liegen somit in der Gleichgewichtskonfiguration vor. Um die Formulierungen zu vereinfachen, wird im folgenden von rautenförmigen CoSi_2 -Ausscheidungen gesprochen, wenn die Projektion von oktaederförmigen Präzipitaten auf die $(1\bar{1}0)$ -Ebene gemeint ist. Wie sich die Form der CoSi_2 -Präzipitate von der Nukleation als langgestreckte Inseln im Verlauf des Schichtwachstums und der Temperung bis zur

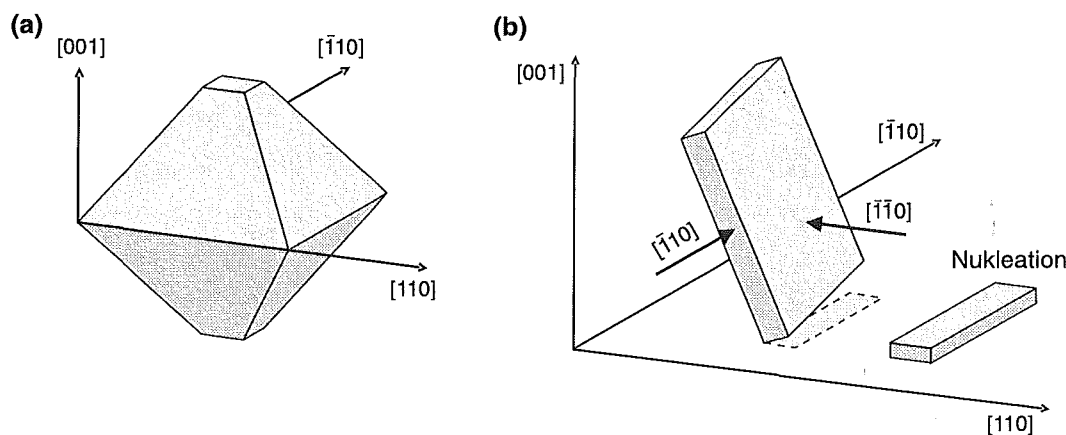


Abbildung 4.6: Geometrische Form von CoSi_2 -Ausscheidungen: (a) oktaedrische Gleichgewichtskonfiguration mit zusätzlichen (001)-Grenzflächen und (b) Nukleation sowie Wachstum einer plattenförmigen Ausscheidung. Die Hauptfläche des plattenförmigen Präzipitats entspricht einem Parallelogramm, das in einer $\{111\}$ -Ebene liegt.

Ausbildung der oktaedrischen Gleichgewichtskonfiguration ändert, wurde mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht.

4.2.2.1 A- und B-Typ CoSi_2 -Ausscheidungen

Es wurden vergrabene CoSi_2 -Schichten hergestellt, bei denen die maximale Co-Konzentration während des Aufdampfens nur 10 at.% betrug. Im Gegensatz zu der üblicherweise beim Aufdampfen verwendeten maximalen Co-Konzentration von ≈ 25 at.% (vgl. Kapitel 4.2.3.1) ermöglicht die geringe Co-Konzentration zwar nicht die Bildung einer geschlossenen planaren Schicht während einer nachfolgenden Temperung, doch aufgrund der geringen Dichte der CoSi_2 -Präzipitate können einzelne Ausscheidungen gut abgebildet werden. Höhere Co-Konzentrationen und die daraus resultierende große Dichte der CoSi_2 -Präzipitate machen es dagegen schwer, einzelne Ausscheidungen zu erkennen und deren Form zu bestimmen; zudem wachsen die Ausscheidungen entsprechend häufiger zusammen. Die TEM-Querschnittsaufnahme 4.8 zeigt eine CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung nach einer Temperung von 20 s bei 800°C . Neben rautenförmigen Ausscheidungen sind auch CoSi_2 -Präzipitate zu erkennen, die in der Projektion als langgestreckte Parallelogramme erscheinen. Die langen Seiten der rhomboiden Präzipitate entsprechen $\{111\}$ -Grenzflächen, weil der Winkel zwischen diesen Flächen und der (110)- bzw. der (001)-Ebene genau $35,3^\circ$ bzw. $54,7^\circ$ beträgt. Die rhomboiden Kontraste können nicht die Projektionen von oktaedrischen Ausscheidungen sein, sondern weisen auf plattenförmige Präzipitate hin. Die Bildung von Ausscheidungen, die nicht der oktaedrischen Gleichge-

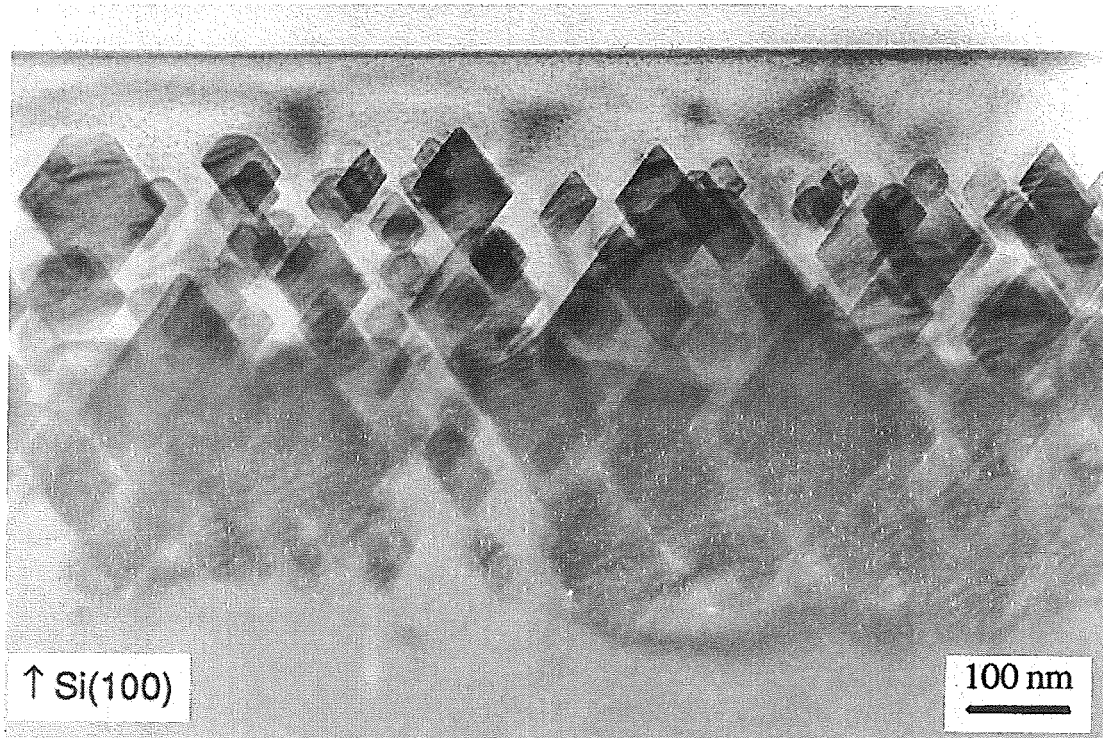


Abbildung 4.7: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahme einer CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung, die 20 s bei 1200°C getempert wurde. Die CoSi_2 -Schicht wurde durch Kodeposition von Silizium und Kobalt (8,2 at.%) auf ein $\text{Si}(100)$ -Substrat bei einer Substrattemperatur von 430°C hergestellt, wobei eine 450 nm dicke Si-Schicht bei einer Si-Aufdampfrate von 0,2 nm/s aufgedampft wurde.

wichtskonfiguration entsprechen, ist eine Folge der Schichtdeposition, die nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet.

Plattenförmige Ausscheidungen mit $\{111\}$ -Grenzflächen können entstehen, wenn CoSi_2 -Inseln nach der Nukleation nicht senkrecht zur $\text{Si}(001)$ -Oberfläche, sondern vorzugsweise entlang einer $\{111\}$ -Richtung wachsen (Abb. 4.6b). Wird eine solche Ausscheidung aus der $[\bar{1}10]$ -Richtung betrachtet, erscheint diese als langgestrecktes Parallelogramm. Aufgrund der kubischen Symmetrie des Kristallgitters gibt es vier äquivalente $\{111\}$ -Ebenen, welche die Hauptflächen der plattenförmigen CoSi_2 -Präzipitate bilden können. Die $\{111\}$ -Ebenen entsprechen den in Abbildung 4.6a gezeigten Seitenflächen der oktaederförmigen Ausscheidung. In den TEM-Querschnittsaufnahmen sollten auch Ausscheidungen zu sehen sein, die im Verhältnis zu der in Abbildung 4.6b dargestellten Ausscheidung um 90° entlang der $[001]$ -Kristallorientierung gedreht sind. Es ist eine gleichwertige Betrachtungsweise, anstelle verschiedene, gegeneinander gedrehte Präzipitate zu berücksichtigen, eine feste Ausscheidung aus zwei zueinander senkrechten $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zu betrachten,

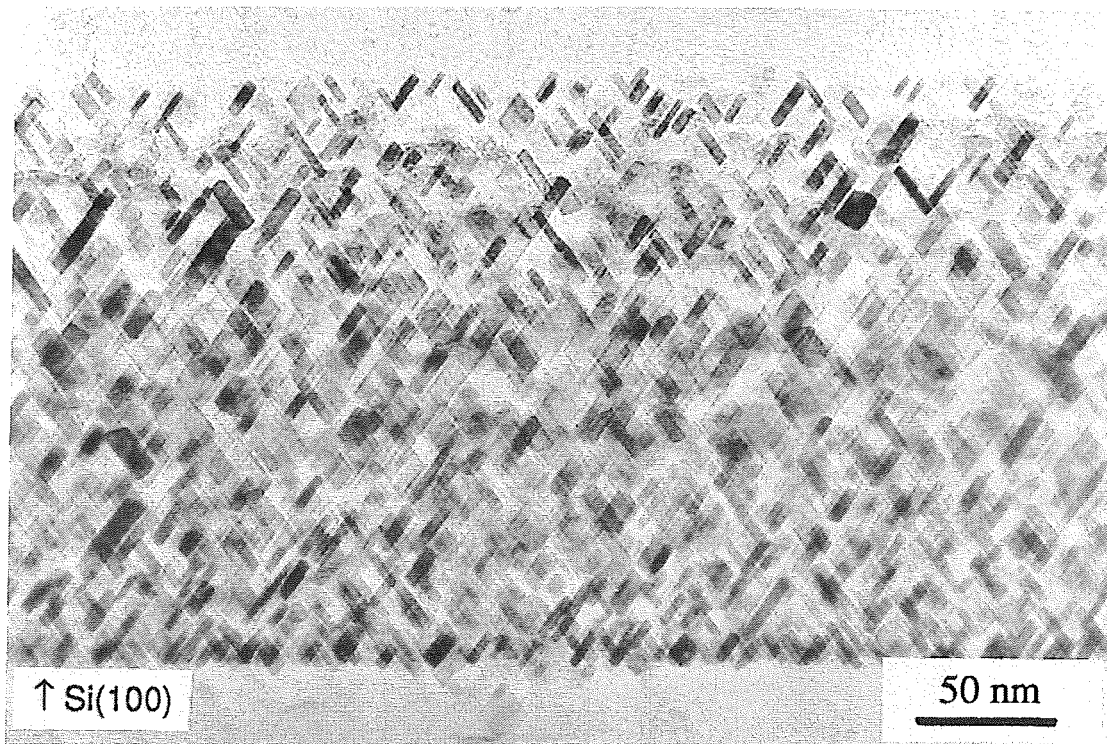


Abbildung 4.8: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahme einer Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostruktur nach einer Temperung von 20 s bei 800 °C. Die CoSi₂-Schicht wurde bei folgenden Allotaxie-Prozeßparametern hergestellt: 30 nm Schichtdicke, 10 at.% maximale Co-Konzentration, 45 % Rampensteigung, 0,1 nm/s Si-Aufdampftrate und 425 °C Substrattemperatur.

die parallel zur Substratoberfläche verlaufen. Da in den TEM-Querschnittsaufnahmen im wesentlichen nur zwei unterschiedliche Formen, rautenförmige und rhomboide Umrisse, zu erkennen sind und die Rauten als Projektionen von CoSi₂-Präzipitaten interpretiert werden können, die in der oktaedrischen Gleichgewichtskonfiguration vorliegen, müssen die plattenförmigen Ausscheidungen, sowohl aus der $[\bar{1}10]$ - als auch aus der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung betrachtet, als Parallelogramme mit $\{111\}$ -orientierten Kanten erscheinen. In Abbildung 4.6b ist eine plattenförmige Ausscheidung dargestellt, die bei Betrachtung aus unterschiedlichen $\{110\}$ -Richtungen die entsprechende Form aufweist. Die Grundfläche dieser Ausscheidung ist ein Parallelogramm, das in einer $\{111\}$ -Ebene liegt².

Abbildung 4.9 zeigt TEM-Aufnahmen in der Ebenenansicht (plan-view) einer Probe, die 20 s bei 1100 °C getempert wurde. Die TEM-Aufnahme 4.9a bestätigt, daß platten-

²In Abbildung 4.6b sind die schmalen Seitenflächen der plattenförmigen Ausscheidung als $\{111\}$ -Grenzflächen dargestellt, um die schematische Skizze zu vereinfachen. Es konnte nicht geklärt werden, ob die Seitenflächen der realen CoSi₂-Präzipitate facettiert sind und sich somit andere Orientierungen für die Seitenflächen ergeben.

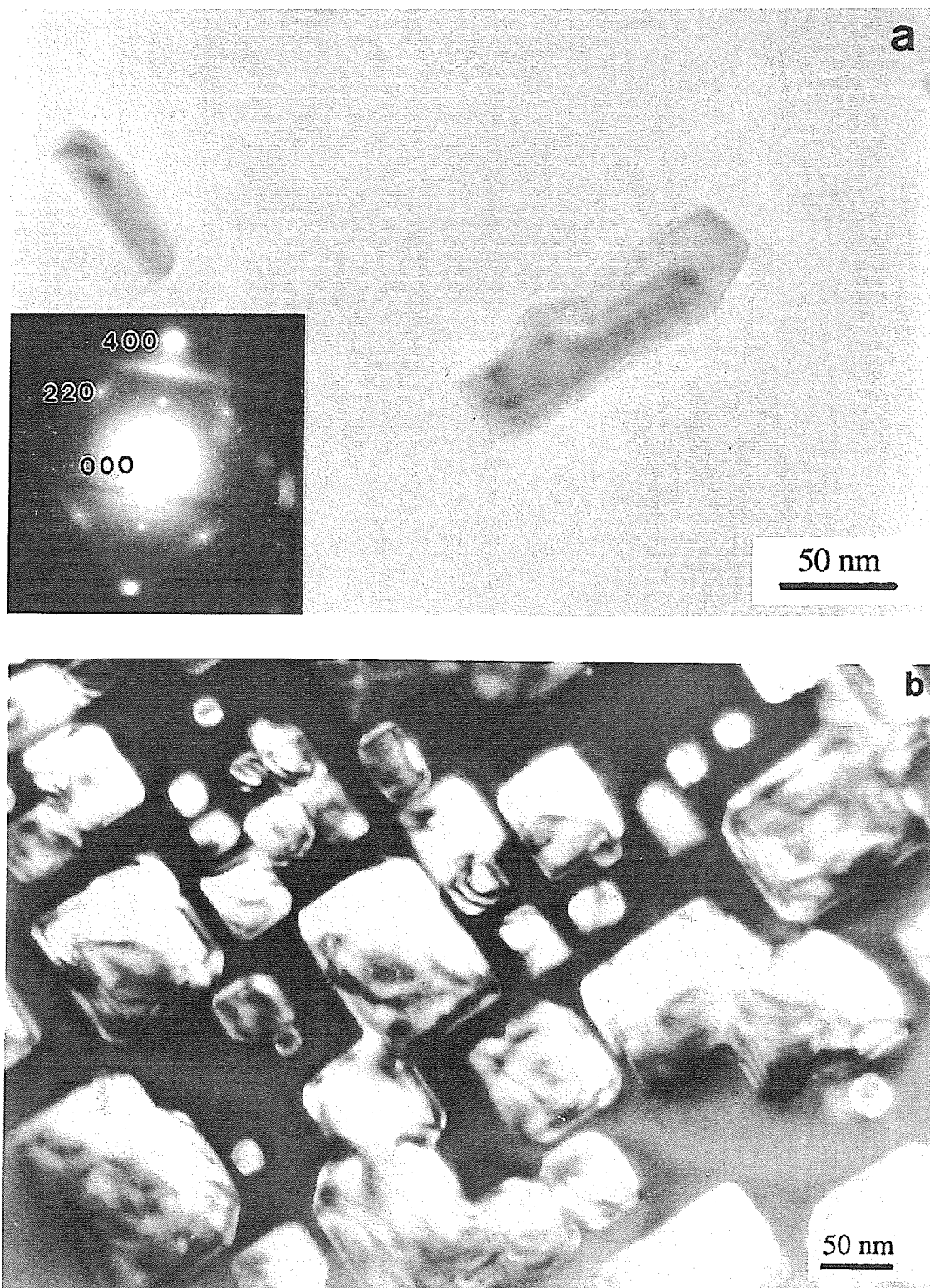


Abbildung 4.9: TEM-Aufnahmen in Ebenenansicht einer $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostruktur nach einer Temperung von 20 s bei 1100°C : (a) Detailaufnahme von plattenförmigen CoSi_2 -Präzipitaten und (b) Verteilung der CoSi_2 -Ausscheidungen in der Substratebene. Die Herstellungsparameter der CoSi_2 -Schicht sind in der Bildunterschrift von Abbildung 4.8 genannt.

förmige CoSi_2 -Präzipitate tatsächlich in der Substratebene entlang einer $\{110\}$ -Kristallorientierung ausgerichtet sind, wie es bereits für gerade nukleierte CoSi_2 -Inseln beobachtet wurde [123]. Da das als Insert dargestellte Beugungsbild gegenüber der TEM-Abbildung nicht gekippt ist, kann die Ausrichtung der Präzipitate direkt am Beugungsbild abgelesen werden. Die plattenförmigen Ausscheidungen sind nach einer Temperung bei 1100°C jedoch selten, da quadratische oder nahezu quadratische Formen in der TEM-Aufnahme 4.9b eindeutig dominieren, die der Projektion oktaederförmiger CoSi_2 -Ausscheidungen auf die (001) -Ebene entsprechen.

Bulle-Lieuwma hat die Mikrostruktur von CoSi_2 -Ausscheidungen in einer $\text{Si}(100)$ -Matrix eingehend analysiert [125]. Die untersuchten CoSi_2 -Präzipitate wurden durch Ionenstrahlsynthese erzeugt. Entsprechend den zuvor beschriebenen geometrischen Formen der bei der Allotaxie entstandenen Ausscheidungen wurden auch nach der Ionenstrahlsynthese oktaedrische und plattenförmige Präzipitate beobachtet. Mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (**high resolution electron microscopy**, HREM) konnte gezeigt werden, daß die oktaedrischen Präzipitate die Kristallstruktur der Si-Matrix exakt bewahren; bei den plattenförmigen Ausscheidungen dagegen ist das CoSi_2 -Gitter gegenüber dem Si-Substrat um 180° bezüglich der Flächennormalen gedreht, welche die (111) -Grundfläche des Präzipitats kennzeichnet. Oktaedrische Ausscheidungen entsprechen somit der A-Typ und plattenförmige Präzipitate der B-Typ Orientierung (vgl. Kapitel 4.1.2).

Die TEM-Querschnittsaufnahmen 4.10 und 4.11 zeigen, daß auch die während der Allotaxie entstandenen CoSi_2 -Präzipitate je nach ihrer geometrischen Form der A- bzw. B-Typ Orientierung zugeordnet werden können. An zwei unterschiedlichen Stellen einer bei 1000°C getemperten Probe wurden jeweils eine Hellfeld- und eine Dunkelfeld-Aufnahme gemacht. Um die Dunkelfeld-Aufnahme 4.10b herzustellen, wurde der (200) -Beugungsreflex verwendet, bei der Belichtung der Abbildung 4.11b dagegen ein (200) -Zwillingsreflex. Bei Verwendung des (200) -Beugungsreflexes leuchten die rautenförmigen Ausscheidungen hell auf; die rhomboiden Präzipitate haben dagegen eine schwache Intensität. Einige rhomboide Ausscheidungen, die heller aufleuchten, sind keine typischen Vertreter für plattenförmige Präzipitate, sondern entstehen durch das Zusammenwachsen von zwei oktaedrischen Ausscheidungen. Die Belichtung mit dem (200) -Zwillingsreflex ergibt genau das umgekehrte Resultat; die rechteckigen Ausscheidungen leuchten heller als die rautenförmigen Präzipitate. Da der (200) -Beugungsreflex von A-Typ orientierten CoSi_2 -Ausscheidungen, der (200) -Zwillingsreflex dagegen von B-Typ orientierten Präzipitaten verursacht wird, ist eine eindeutige Zuordnung der oktaedrischen Ausscheidungen zur A-Typ bzw. der plattenförmigen Präzipitate zur B-Typ Orientierung möglich.

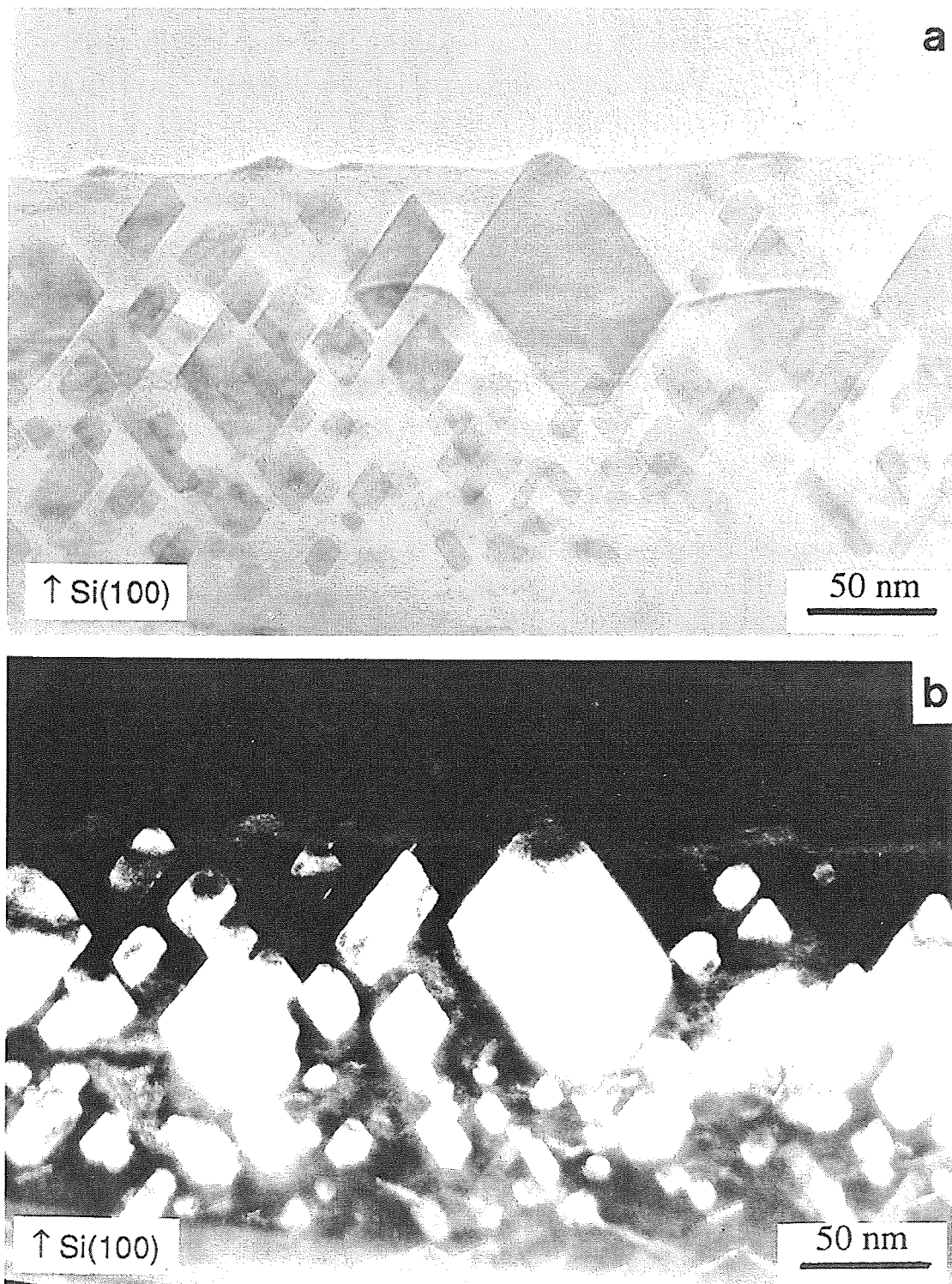


Abbildung 4.10: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahmen einer Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostruktur nach einer Temperung von 20 s bei 1000 °C. Vom gleichen Bereich der Ausscheidungsverteilung wurde (a) eine Hellfeld-Aufnahme und (b) eine Dunkelfeld-Aufnahme mit dem (200)-Beugungsreflex gemacht. Die Herstellungsparameter der CoSi₂-Schicht sind in der Bildunterschrift von Abbildung 4.8 genannt.

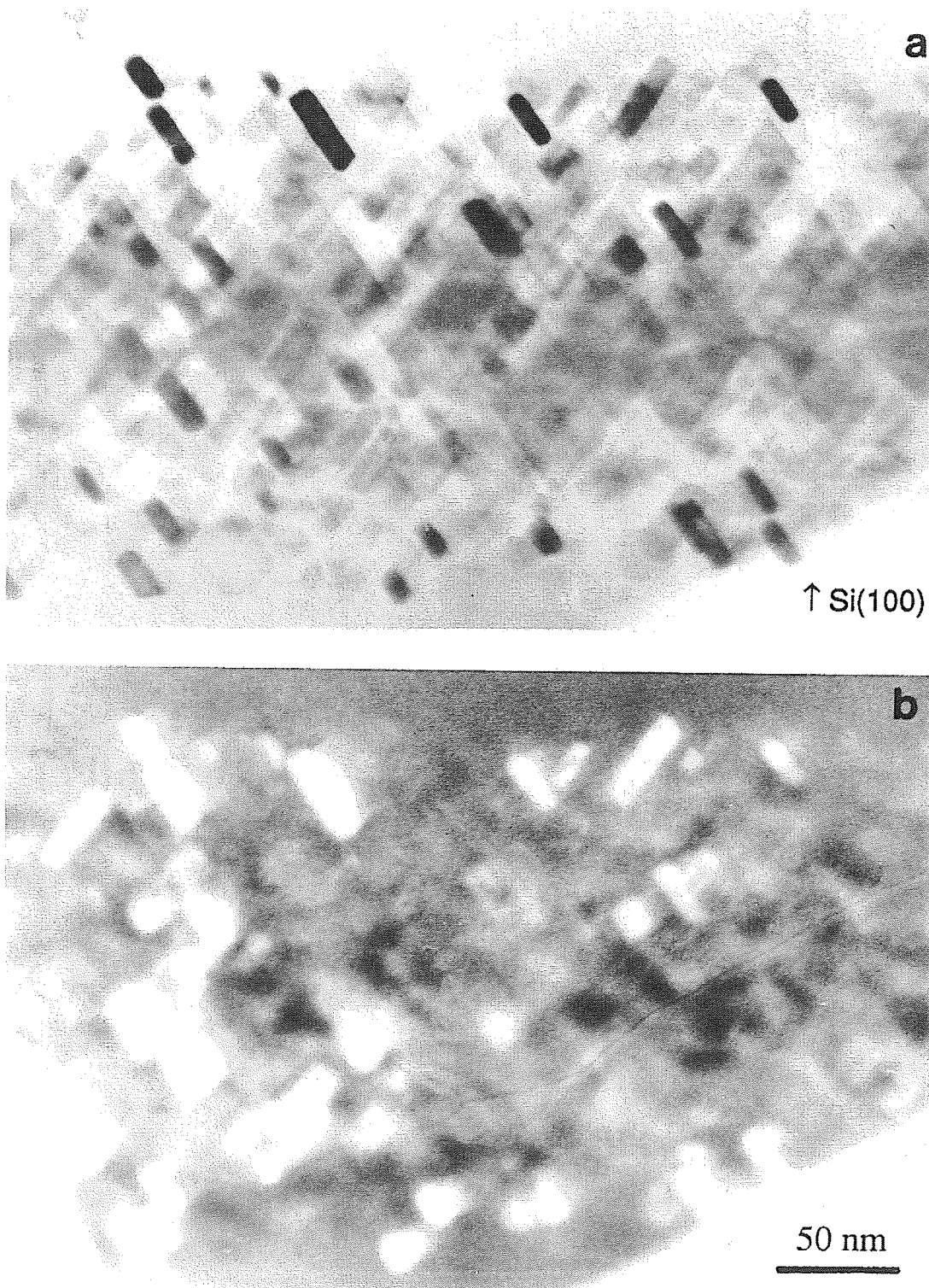


Abbildung 4.11: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahmen der bereits in Abbildung 4.10 gezeigten Probe: (a) Hellfeld-Aufnahme und (b) Dunkelfeld-Aufnahme mit einem (200)-Zwillingsreflex.

Untersuchungen von CoSi₂-Ausscheidungsverteilungen nach der Implantation von Kobalt in ein Si(100)-Substrat haben gezeigt, daß insbesondere bei der Verwendung einer geringen Ionendosis ($\leq 10^{17}$ Co⁺/cm²) B-Typ orientierte CoSi₂-Präzipitate dominieren [125, 126]. Werden die Ausscheidungsverteilungen getempert, nimmt die Anzahl der B-Typ orientierten Präzipitate ab, bis schließlich nur noch A-Typ orientierte Ausscheidungen übrigbleiben. Auch in den mittels Allotaxie hergestellten Ausscheidungsverteilungen nimmt der Anteil B-Typ orientierter Ausscheidungen mit fortschreitender Reifung der Präzipitate ab. Nach einer Temperung bei 800 °C sind noch sehr viele plattenförmige Präzipitate zu erkennen (vgl. Abb. 4.8); oktaedrische Ausscheidungen dominieren dagegen nach einer Temperung bei 1000 °C (vgl. Abb. 4.10a), und nach einer Temperung bei 1200 °C sind überhaupt keine plattenförmigen Präzipitate mehr zu sehen (vgl. Abb. 4.7). Die A-Typ orientierten Ausscheidungen wachsen somit auf Kosten der B-Typ orientierten Präzipitate. Da die oktaedrische Form der thermodynamischen Gleichgewichtskonfiguration von CoSi₂-Präzipitaten entspricht, aber nur A-Typ orientierte Ausscheidungen diese Form annehmen, lösen sich die B-Typ orientierten Ausscheidungen auf.

4.2.2.2 Selbstorganisation

Die Selbstorganisation von Ausscheidungsverteilungen wird theoretisch vorhergesagt und wurde für SiO₂-Präzipitate, die mittels Ionenstrahlsynthese hergestellt wurden, auch experimentell beobachtet (vgl. S. 21f). Als Selbstorganisation wird hier die Bildung von zwei oder mehr voneinander unabhängiger Schichten bezeichnet, die unterschiedlich tief im Substrat vergraben sind. Die anfängliche Größenverteilung der Präzipitate hat dabei keine Ähnlichkeit mit dem Multilagensystem, das während des Temperns allein als Folge der inhomogenen Ostwald-Reifung bzw. der Koaleszenz von Ausscheidungen entsteht. Es wurden verschiedene CoSi₂-Ausscheidungsverteilungen daraufhin untersucht, ob die Selbstorganisation von CoSi₂-Präzipitaten auch experimentell nachgewiesen werden kann.

In Tabelle 4.3 sind die Prozeßparameter zusammengestellt, bei denen die untersuchten CoSi₂-Ausscheidungsverteilungen hergestellt wurden. Während der Deposition wurden sowohl Kobalt als auch Silizium mit einer konstanten Rate verdampft. Die in Abbildung 4.12 gezeigten RBS-Spektren³ bestätigen, daß beim Aufdampfen die erwartete

³Die in diesem Kapitel dargestellten RBS-Messungen wurden mit He⁺-Ionen durchgeführt, wobei die rückgestreuten Ionen unter einem Winkel von 170° detektiert wurden. Die Beschleunigungsspannung betrug in der Regel 1,4 MV; wenn andere Beschleunigungsspannungen verwendet wurden, wird darauf im Text hingewiesen. Channeling-Spektren wurden entlang der [100]-Kristallorientierung des Si-Substrats aufgenommen. Die stöchiometrische Zusammensetzung der deponierten Schichten sowie deren Dicken

	Probe A	Probe B	Probe C
Co-Konzentration [at.%]	8,9	15,9	21,7
Si-Schichtdicke [nm]	450	350	350
Si-Rate [nm/s]	0,2	0,1	0,2
Substrattemperatur [°C]	450	450	450
Si-Deckschicht [nm]	100	100	100

Tabelle 4.3: Herstellungsparameter von Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostrukturen, an denen die Selbstorganisation von CoSi₂-Ausscheidungsverteilungen untersucht wurde.

kastenförmige Co-Tiefenverteilung entstanden ist, wobei je nach Co-Konzentration ein entsprechend großer Anteil des Probenvolumens von CoSi₂-Präzipitaten eingenommen wird. Die Ausscheidungsverteilungen wurden anschließend bei 800, 1000 und 1200 °C getempert. Bei den Proben mit einer Co-Konzentration von 8,9 bzw. 15,9 at.% hat sich die anfängliche Co-Tiefenverteilung auch nach einer Temperung bei 1200 °C nur unwesentlich geändert (Abb. 4.12a). Während der Temperung ändern sich zwar Form und Größe der CoSi₂-Ausscheidungen (vgl. Kapitel 4.2.2.1), doch es findet kaum ein gerichteter Transport von Co-Atomen in vertikaler Richtung statt. Eine gezielte Co-Umverteilung ist jedoch die wesentliche Voraussetzung für die Bildung einer geschlossenen Schicht bzw. die Selbstorganisation einer Ausscheidungsverteilung. Bei der Probe mit einer ursprünglichen Co-Konzentration von 21,7 at.% ist der Co-Anteil nach der Temperung bei 1200 °C auf 33 at.% angestiegen (Abb. 4.12b), und es hat sich etwa in der Mitte der anfänglichen Ausscheidungsverteilung eine geschlossene CoSi₂-Schicht gebildet. Bevor es jedoch zur Schichtbildung kam, konnten in der CoSi₂-Ausscheidungsverteilung Tendenzen zur Selbstorganisation beobachtet werden.

wurden mit Hilfe des Simulationsprogramms RUMP bestimmt [127].

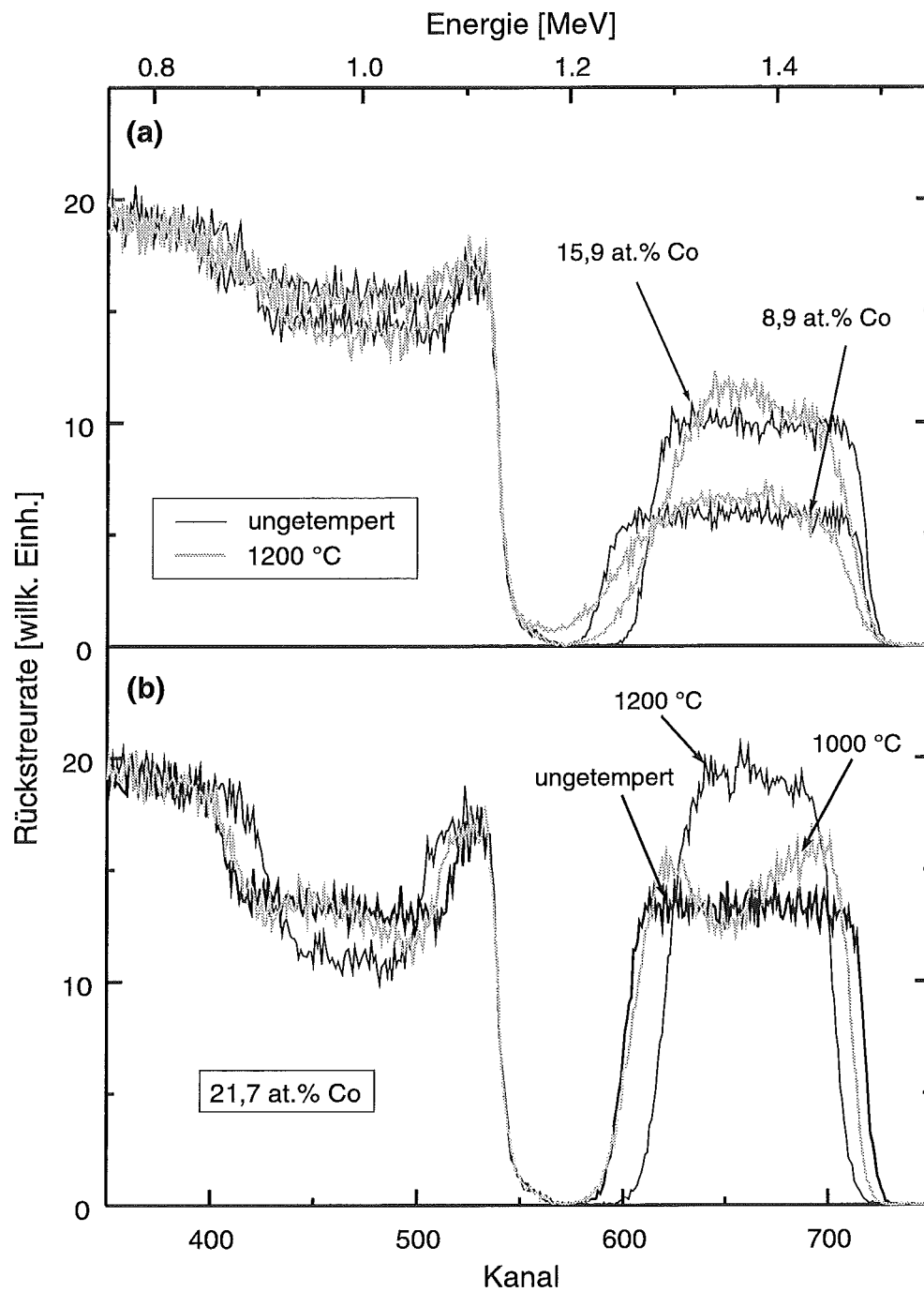


Abbildung 4.12: RBS-Spektren (He^+ -Energie: 2 MeV) in Random-Orientierung von CoSi_2 -Ausscheidungsverteilungen, die eine Co-Konzentration von (a) 8,9 bzw. 15,9 at.% sowie (b) 21,7 at.% haben. Es sind jeweils Spektren vor bzw. nach einer Temperung von 20 s bei 1200 °C dargestellt, für die in (b) gezeigte Probe zusätzlich noch das Spektrum nach einer Temperung bei 1000 °C. Die Herstellungsparameter der Proben sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

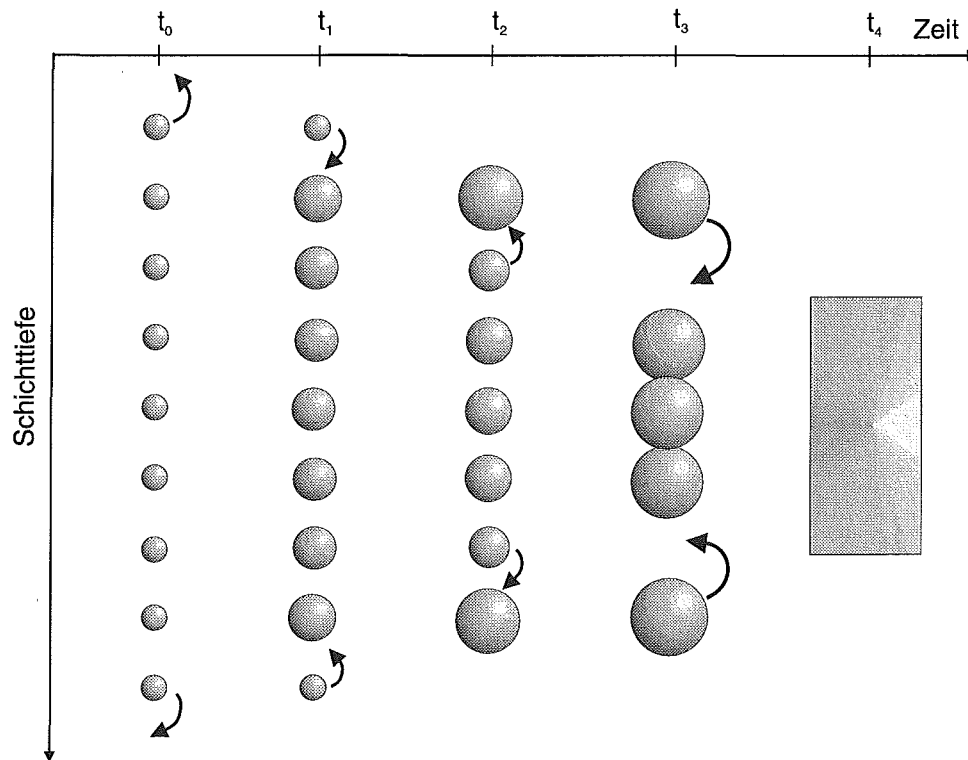


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Selbstorganisation einer CoSi₂-Ausscheidungsverteilung. Eine ursprünglich homogene Tiefenverteilung von CoSi₂-Präzipitaten (t_0) zeigt während der Temperung zunächst Tendenzen zur Selbstorganisation (t_2); abschließend bildet sich jedoch eine planare Schicht (t_4). Die Pfeile deuten die Co-Umverteilung in vertikaler Richtung an.

Nach einer Temperung bei 1000 °C ist die Co-Konzentration an beiden Rändern der Ausscheidungsverteilung größer als in der Mitte, und es deutet sich die Separation der ursprünglich homogenen Verteilung in zwei unabhängige Schichten an. Die beobachteten Ergebnisse werden nachfolgend anhand eines stark vereinfachten Modells qualitativ beschrieben, das in Abbildung 4.13 schematisch skizziert ist. Das Modell erläutert die Entwicklung der Ausscheidungsverteilung während des Temperns. Die physikalischen Grundlagen dieses Modells sind die homogene bzw. inhomogene Ostwald-Reifung sowie die Koaleszenz von CoSi₂-Ausscheidungen (vgl. Kapitel 2).

Es wird angenommen, daß nach dem Aufdampfen (t_0) der mittlere Radius der Ausscheidungen in jeder Tiefe der Ausscheidungsverteilung gleich groß ist. Im Inneren der Ausscheidungsverteilung findet deshalb keine Umverteilung der Co-Atome in vertikaler Richtung statt; nur der mittlere Radius der Präzipitate wird aufgrund der homogenen Ostwald-Reifung größer. An den Rändern der Ausscheidungsverteilung ist die Konzentration der in der Si-Matrix gelösten Co-Atome größer als in den angrenzenden Si-Schichten.

Aus den Randschichten diffundieren daher Co-Atome in benachbarte Si-Schichten, und der mittlere Radius der Präzipitate wächst am Rand langsamer als im Inneren der Ausscheidungsverteilung. Als Folge der geringeren Größe der Ausscheidungen am Rand kommt es zur Co-Umverteilung von den Randschichten ins Innere der Ausscheidungsverteilung (t_1). In den randnahen Bereichen wachsen die CoSi_2 -Präzipitate daher schneller als weiter innen in der Schicht, so daß anschließend Co-Atome aus dem Inneren der Schicht in die randnahen Bereiche diffundieren (t_2). In diesem Stadium des Schichtwachstums hat die Selbstorganisation der Ausscheidungsverteilung in zwei voneinander separierte Schichten bereits begonnen. Im Verlauf des weiteren Wachstums können sich auch mehr als zwei Schichten bilden, wenn sich der bis hierhin beschriebene Prozeß weiter innen in der Ausscheidungsverteilung wiederholt. Experimentell wurde jedoch eine andere Entwicklung beobachtet. Die Präzipitate in der Mitte der Ausscheidungsverteilung sind so groß geworden, daß sie zusammenwachsen (t_3). Die Koaleszenz der Präzipitate führt zu einer Umverteilung der Co-Atome aus den randnahen Bereichen in die Mitte der Schicht, wo es anschließend zur Bildung einer geschlossenen CoSi_2 -Schicht kommt (t_4).

Mit diesem Modell wird die experimentell beobachtete Änderung der Co-Tiefenverteilung für die Probe mit einer ursprünglich homogenen Co-Konzentration von 21,7 at.% qualitativ richtig beschrieben. Bei den Proben mit einer Co-Konzentration von 8,9 bzw. 15,9 at.% ist die Dichte der Ausscheidungen dagegen so gering, daß der Unterschied in der Konzentration von Co-Atomen, die in der Si-Matrix gelöst sind, zwischen den Rändern der CoSi_2 -Schicht und den angrenzenden Si-Schichten nicht ausreicht, um eine signifikante Co-Umverteilung zu initiieren. Der Unterschied in der Größe zwischen Ausscheidungen am Rand und Präzipitaten in den randnahen Bereichen unterscheidet sich nicht deutlich von lokalen statistischen Schwankungen der mittleren Ausscheidungsgröße. Deshalb kommt es nur ansatzweise zu einer gerichteten Co-Umverteilung in vertikaler Richtung. Bei der Probe mit einer Co-Konzentration von 15,9 at.% wird nach einer Temperung von 30 s bei 1000 °C eine schwache Tendenz zur Selbstorganisation beobachtet (nicht gezeigt). Nach einer Temperung bei 1200 °C dagegen ist für beide Proben keine Selbstorganisation der Ausscheidungsverteilung zu erkennen; lediglich die Co-Konzentration in der Mitte der CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung hat leicht zugenommen.

Bei dem Versuch, eine 300 nm dicke vergrabene CoSi_2 -Schicht mittels Allotaxie herzustellen, hat sich gezeigt, daß die Tendenz zur Selbstorganisation mit wachsender Schichtdicke zunimmt. Die 300 nm dicke CoSi_2 -Schicht wurde bei vergleichbaren Prozeßparametern hergestellt, wie die in Abbildung 4.12b gezeigte Probe C (vgl. Tab. 4.3), die jedoch eine deutlich geringere CoSi_2 -Schichtdicke von nur ≈ 180 nm hat. Das RBS-Spektrum der 300 nm dicken CoSi_2 -Schicht vor dem Tempern verdeutlicht (Abb. 4.14), daß die

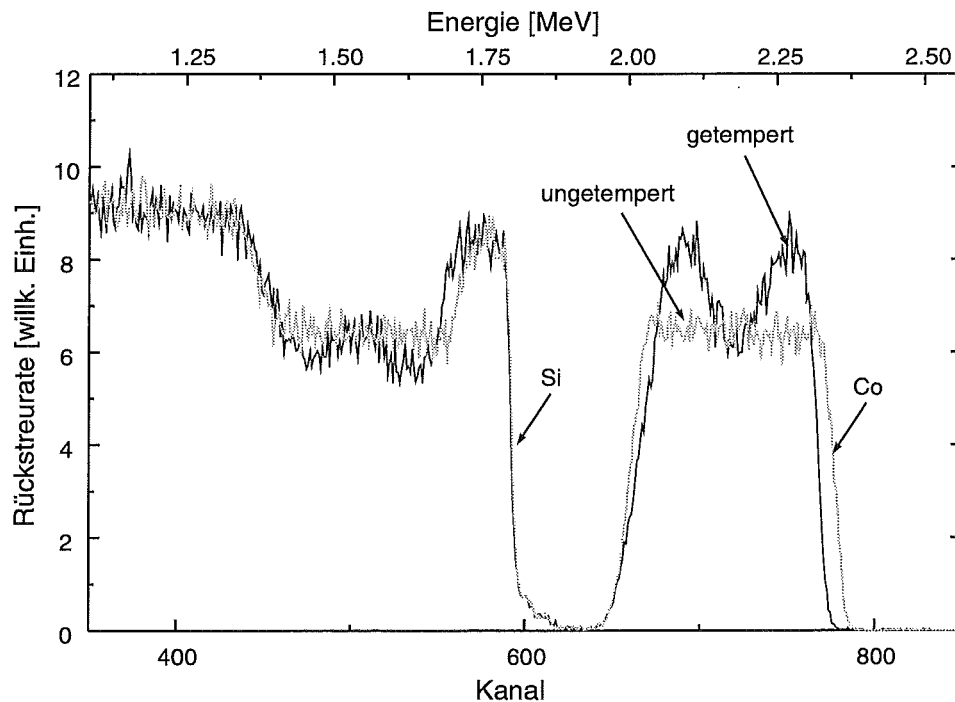


Abbildung 4.14: RBS-Spektren (He^+ -Energie: 3,2 MeV) in Random-Orientierung einer $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostruktur vor bzw. nach einer Temperung von 40 s bei 1200°C . Die CoSi_2 -Schicht wurde bei folgenden Allotaxie-Parametern hergestellt: 300 nm CoSi_2 -Schichtdicke, 21 at.% maximale Co-Konzentration, 7 % Rampensteigung, 0,1 nm/s Si-Aufdampfrate und 440°C Substrattemperatur.

beim Allotaxie-Prozeß verwendete Rampensteigung von 7 % einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Co-Tiefenverteilung hat. Daher kann auch bei dieser Probe von einer kastenförmigen Co-Tiefenverteilung ausgegangen werden. Im Gegensatz zur Probe C bildet sich nach einer Temperung bei 1200°C jedoch keine geschlossene CoSi_2 -Schicht, sondern die Co-Konzentration an den Rändern der CoSi_2 -Schicht ist auch nach einer Temperzeit von 40 s deutlich größer als in der Schichtmitte. Somit hat die Erhöhung der CoSi_2 -Schichtdicke auf 300 nm zu einer thermisch stabilen Selbstorganisation der CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung geführt. TEM-Querschnittsaufnahmen zeigen jedoch, daß sich nicht zwei nahezu unabhängige CoSi_2 -Schichten gebildet haben, sondern daß große CoSi_2 -Ausscheidungen entstanden sind, die netzwerkartig zusammenhängen⁴. Die Dichte der zusammenhängenden Präzipitate ist an den Rändern der CoSi_2 -Schicht etwas größer als in der Schichtmitte, so daß sich die im RBS-Spektrum 4.14 beobachtete Co-Tiefenverteilung ergibt.

⁴Eine vergleichbare Mikrostruktur ist in Abbildung 4.16a dargestellt.

4.2.3 Einfluß der Herstellungsparameter

Der Einfluß verschiedener Prozeßparameter auf die Qualität der hergestellten CoSi₂/Si(100)-Heterostrukturen wurde systematisch untersucht. Als Kriterien für die Qualität einer Heterostruktur werden folgende Meßgrößen berücksichtigt:

- Die stöchiometrische Zusammensetzung der CoSi₂-Schichten, die mittels RBS-Analysen bestimmt wurde. Wenn das stöchiometrische Verhältnis von Silizium zu Kobalt 2 : 1 ist, hat sich eine geschlossene CoSi₂-Schicht gebildet; ist das Verhältnis dagegen größer, dann besteht die Schicht aus einzelnen CoSi₂-Ausscheidungen.
- Das Minimum Yield von RBS/Channeling-Analysen als Maß für die Kristallqualität der Heterostruktur.
- Der spezifische Widerstand der CoSi₂-Schichten, um die Bildung einer zusammenhängenden CoSi₂-Schicht zu kontrollieren und diese gegebenenfalls elektrisch zu charakterisieren.
- Die Facettierung der CoSi₂-Schichten bzw. die Schärfe der Grenzflächen sowie die Kristallqualität der aufgedampften Schichten wurden mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.
- Die Grenzflächen- bzw. Oberflächenrauigkeit von Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostrukturen, die mittels diffuser Röntgenstreuung bestimmt wurde.

Detaillierte strukturelle Analysen, wie die Bestimmung der elastischen Spannungen in den CoSi₂-Schichten und der Anzahl von Grenzflächen- bzw. Faden-Versetzungen, sowie die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften werden in den Kapiteln 4.3 bzw. 4.4 beschrieben.

4.2.3.1 Maximale Co-Konzentration (Peak-Konzentration)

Die maximale Co-Konzentration, die im folgenden auch als Peak-Konzentration bezeichnet wird, kann durch die Aufdampfrate eingestellt werden, mit der Kobalt im Plateau des trapezförmigen Aufdampfprofils (vgl. Abb. 2.17) deponiert wird. Wie in Kapitel 4.2.2 bereits gezeigt wurde, reicht eine Peak-Konzentration von ≈ 10 at.% nicht aus, um während einer nachfolgenden Temperung eine zusammenhängende CoSi₂-Schicht zu bilden; es entstehen große, voneinander getrennte CoSi₂-Ausscheidungen. Bei höheren Peak-Konzentrationen gelingt jedoch die Bildung von geschlossenen CoSi₂-Schichten.

In Abbildung 4.15 sind RBS-Spektren von CoSi_2 -Oberflächenschichten dargestellt, die nach dem Aufdampfen eine maximale Co-Konzentration zwischen 25 und 33 at.% aufwiesen. Nach einer Temperung von 20 s bei 1150 °C haben sich alle drei Ausscheidungsverteilungen zusammengezogen, und es sind nahezu identische CoSi_2 -Schichten entstanden. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Silizium und Kobalt von 2 : 1 zeigt, daß sich geschlossene CoSi_2 -Schichten gebildet haben, und die steil abfallende niederenergetische Flanke des Co-Signals deutet auf eine scharfe CoSi_2/Si -Grenzfläche hin. Die Channeling-Spektren bestätigen die gute Kristallqualität der Heterostrukturen (Minimum Yield $\approx 5\%$). Unterschiede zwischen den verschiedenen Channeling-Spektren sind im wesentlichen auf die unterschiedliche Dicke der SiO_2 -Oberflächenschicht zurückzuführen, die sich während des Temperns auf der CoSi_2 -Schicht gebildet hat. Während des Aufdampfens von dickeren CoSi_2 -Oberflächenschichten nimmt die Störung des Si-Kristallgitters aufgrund der zunehmenden Größe bzw. Häufigkeit der CoSi_2 -Ausscheidungen zu. Um dennoch das Wachstum einer einkristallinen Si-Matrix zu ermöglichen, wurden bei der Herstellung von dickeren CoSi_2 -Oberflächenschichten (≥ 60 nm) immer Peak-Konzentrationen kleiner als 30 at.% verwendet.

Vergrabene CoSi_2 -Schichten können nicht mit Peak-Konzentrationen ≥ 30 at.% hergestellt werden, selbst wenn die Schichten sehr dünn sind. Schon beim Aufdampfen einer 10 nm dünnen CoSi_2 -Schicht⁵ führt eine Peak-Konzentration von 31 at.% zu einer starken Störung des Kristallwachstums. Die untere Grenze für die Peak-Konzentration, bei der zusammenhängende vergrabene CoSi_2 -Schichten hergestellt werden können, wird in Abbildung 4.16 verdeutlicht.

Es sind TEM-Querschnittsaufnahmen von 65 nm dicken CoSi_2 -Schichten dargestellt, die mit unterschiedlichen Peak-Konzentrationen hergestellt wurden. Die Schichtbildung erfolgte während einer Temperung von 20 s bei 1200 °C. Bei einer Peak-Konzentration von 18 at.% hat sich keine geschlossene CoSi_2 -Schicht gebildet (Abb. 4.16a). Der Schichtwiderstand von 18,7 $\mu\Omega$ cm zeigt jedoch, daß die entstandenen Ausscheidungen netzwerkartig miteinander verbunden sind.

⁵Bei Schichtdicken < 25 nm entstehen beim Tempern keine zusammenhängende CoSi_2 -Schichten, sondern es bilden sich einzelne große CoSi_2 -Präzipitate.

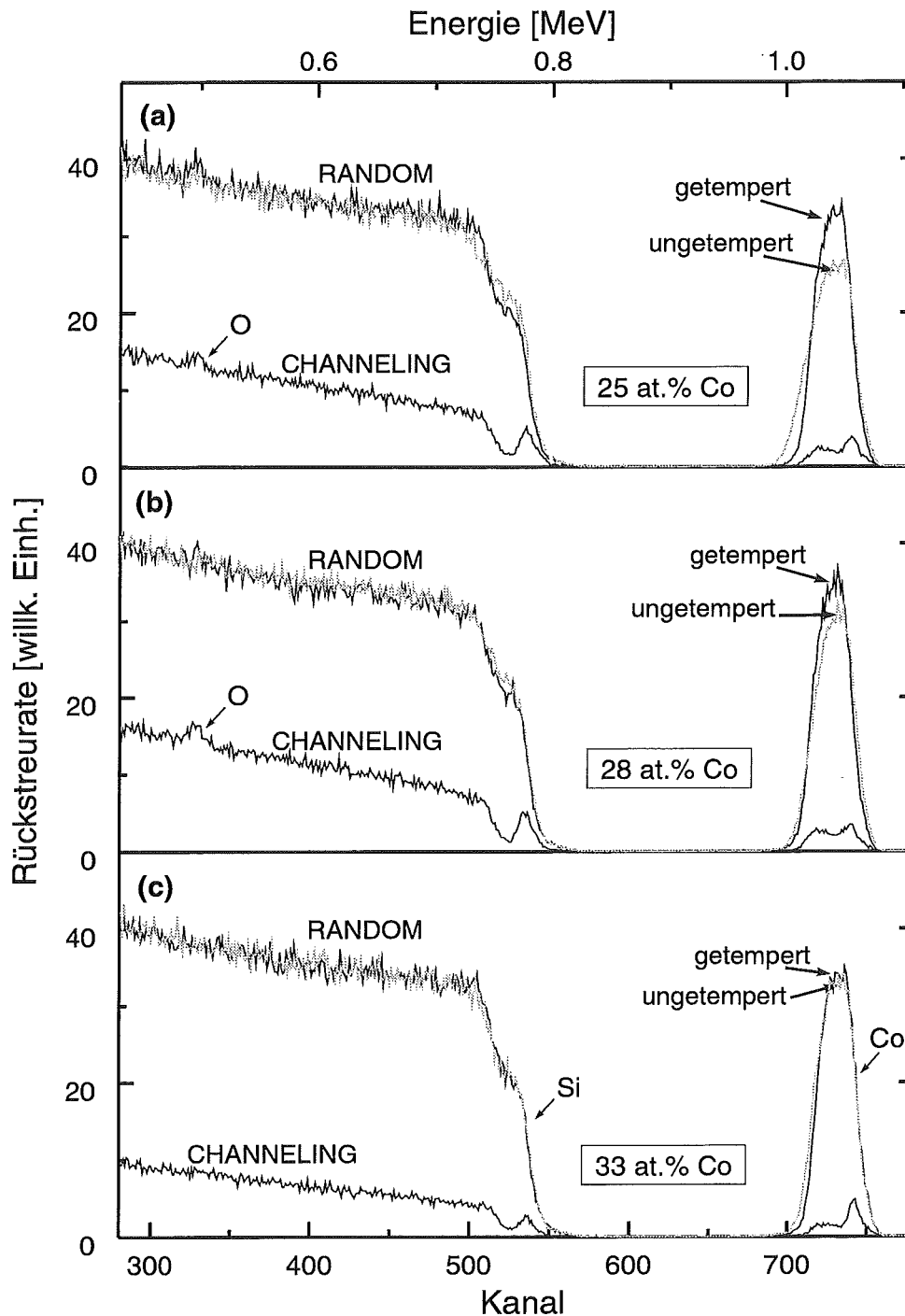


Abbildung 4.15: RBS-Spektren von CoSi_2 -Oberflächenschichten, die nach dem Aufdampfen unterschiedliche maximale Co-Konzentrationen hatten: (a) 25 at.%, (b) 28 at.% und (c) 33 at.%. Die 40 nm dicken CoSi_2 -Schichten wurden mit einer Rampensteigung von 40 % bei einer Substrattemperatur von 430 °C und einer Si-Aufdampftrate von 0,1 nm/s deponiert. Es sind Random-Spektren vor bzw. Random- und Channeling-Spektren der Proben nach einer Temperung von 20 s bei 1150 °C dargestellt.

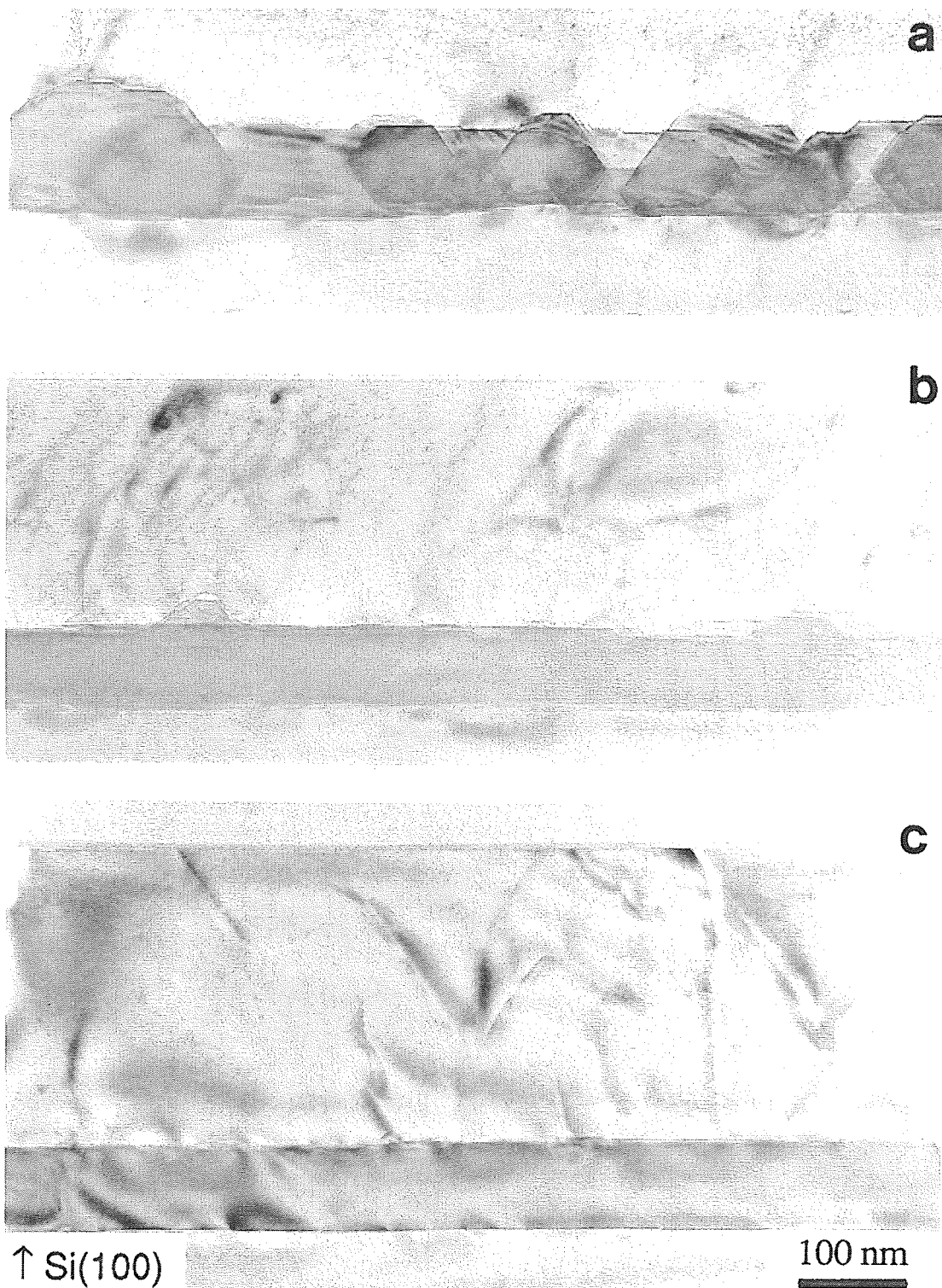


Abbildung 4.16: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahmen von CoSi_2 -Schichten, die nach dem Aufdampfen unterschiedliche maximale Co-Konzentrationen hatten: (a) 18 at.%, (b) 21 at.% und (c) 24 at.%. Die 65 nm dicken CoSi_2 -Schichten wurden mit einer Rampensteigung von 35 % bei einer Substrattemperatur von 430°C und einer Si-Aufdampfrate von 0,1 nm/s deponiert und anschließend 20 s bei 1200°C getempert.

Bei der Probe, die mit einer maximalen Co-Konzentration von 21 at.% hergestellt wurde, deutet der geringe spezifische Widerstand von $13,3 \mu\Omega \text{ cm}$ auf eine geschlossene einkristalline CoSi₂-Schicht hin. Die TEM-Querschnittsaufnahme 4.16b zeigt auch eine zusammenhängende CoSi₂-Schicht, doch die Schichtdicke ist nicht besonders homogen; an einigen Stellen haben sich ausgeprägte Facetten gebildet. Die Peak-Konzentration von 21 at.% führt zu einer so geringen Dichte von CoSi₂-Ausscheidungen, daß einige Präzipitate ziemlich groß werden, bevor sie mit anderen Ausscheidungen zusammenwachsen. Nach der Schichtbildung ragen daher einzelne Präzipitate aus der Schicht heraus, und in anderen Bereichen ist die CoSi₂-Schicht entsprechend dünner. Bei einer Peak-Konzentration von 24 at.% entsteht dagegen eine geschlossene, homogene CoSi₂-Schicht mit scharfen Grenzflächen (Abb. 4.16c). In der Si-Deckschicht sind Faden-Versetzungen zu erkennen. Der Schichtwiderstand ist mit $13,1 \mu\Omega \text{ cm}$ zwar etwas niedriger als bei der CoSi₂-Schicht mit einer Peak-Konzentration von 21 at.%, doch ist diese Verbesserung nicht signifikant, da bereits ein Fehler von 1 nm bei der Bestimmung der Schichtdicke zu einer Änderung des spezifischen Widerstands von $0,2 \mu\Omega \text{ cm}$ führt.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß

- bei einer maximalen Co-Konzentration zwischen $\approx 23 - 29 \text{ at.}\%$ geschlossene CoSi₂-Schichten mit scharfen Grenzflächen und guter Kristallqualität hergestellt werden können. Für vergrabene CoSi₂-Schichten bzw. Oberflächenschichten $\geq 140 \text{ nm}$ sollten eher Werte im unteren Bereich des angegebenen Intervalls gewählt werden, um die Kristallqualität der Si-Matrix möglichst wenig zu beeinträchtigen. Für sonstige CoSi₂-Oberflächenschichten bzw. vergrabene CoSi₂-Schichten $\leq 50 \text{ nm}$ ist es dagegen vorteilhaft, höhere Peak-Konzentrationen zu verwenden, um das Zusammenziehen und die Bildung einer geschlossenen CoSi₂-Schicht zu unterstützen.
- der Schichtwiderstand keine zuverlässigen Rückschlüsse auf die Grenzflächenbeschaffenheit und die Kristallqualität der entstandenen CoSi₂-Schichten zuläßt, da kleine Fehler bei der Bestimmung der CoSi₂-Schichtdicke den Schichtwiderstand stärker beeinflussen, als dieses selbst deutliche Änderungen der Mikrostruktur vermögen. Wenn jedoch die Schichtdicke von Proben sehr genau bekannt ist, oder wenn Proben, die aus dem gleichen Substrat ausgeschnitten wurden und somit eine nahezu identische CoSi₂-Schichtdicke haben, miteinander verglichen werden, kann der Schichtwiderstand wichtige Hinweise auf die Mikrostruktur der Proben geben.

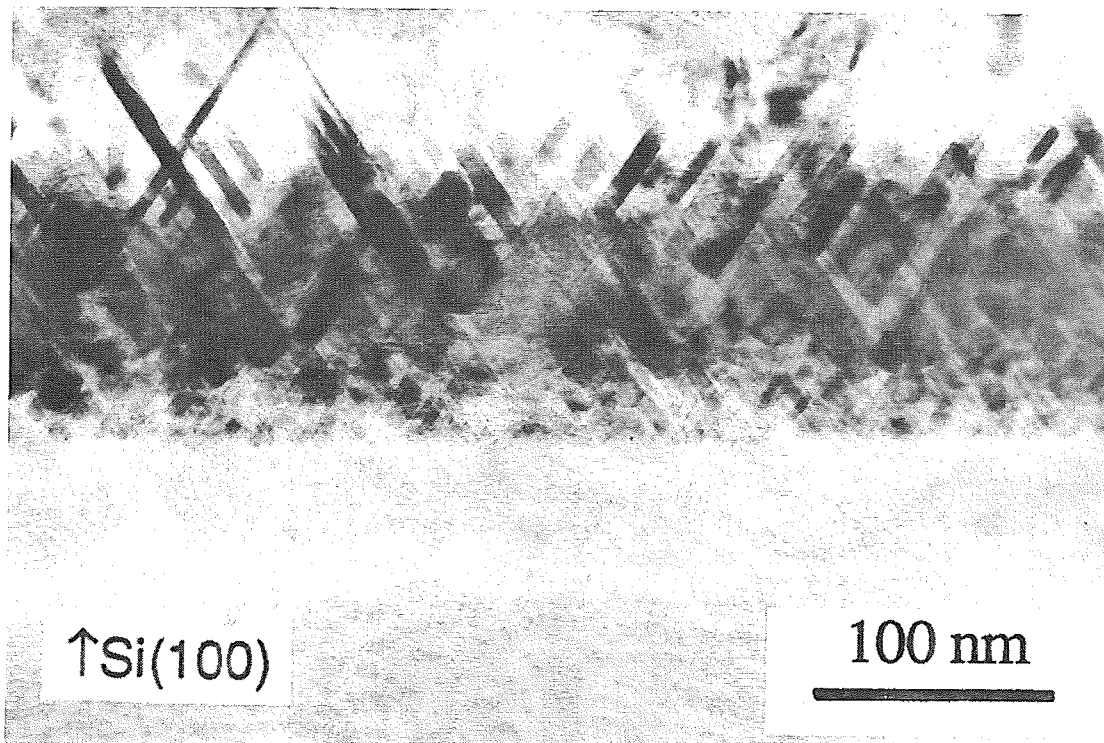


Abbildung 4.17: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahme einer CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung, die bei einer Substrattemperatur von 495°C hergestellt wurde. Die weiteren Allotaxie-Parameter waren: 60 nm CoSi_2 -Schichtdicke, 24 at.% maximale Co-Konzentration, 40 % Rampensteigung und 0,1 nm/s Si-Aufdampftrate.

4.2.3.2 Substrattemperatur und Temperbedingungen

Die Substrattemperatur bei der Schichtdeposition hat sowohl einen Einfluß auf die Kristallqualität als auch auf die Größe der CoSi_2 -Präzipitate. Bei hohen Temperaturen kommt es zu einer verstärkten Diffusion von adsorbierten Co-Atomen auf der Substratoberfläche, so daß sich Co-Atome mit hoher Wahrscheinlichkeit an eine bereits gebildete CoSi_2 -Ausscheidung anlagern. Die Bildung von großen CoSi_2 -Präzipitaten wird somit begünstigt, die Nukleation von neuen Ausscheidungen dagegen erschwert. Die TEM-Querschnittsaufnahme 4.17 verdeutlicht, daß bereits bei einer Substrattemperatur von 495°C eine sehr unsymmetrische CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung entsteht. Es sind kleine Ausscheidungen in der Nähe der unteren CoSi_2 /Si-Grenzfläche und deutlich größere Präzipitate im oberen Bereich der Ausscheidungsverteilung zu erkennen. Der geringe Co-Anteil zu Beginn des trapezförmigen Ratenprofils führt zur Bildung von kleinen CoSi_2 -Präzipitaten, die mit steigendem Co-Anteil in der Mitte der Verteilung größer werden. Bei Verringerung des Co-Anteils im Bereich der abfallenden Flanke des trapezförmigen Ratenprofils bilden sich dagegen keine neuen Ausscheidungen, sondern die Co-Atome lagern

	Substrattemperatur			Kristallqualität	
	CoSi ₂ [°C]	Silizium [°C]	Zwischentempn 920 °C, 3 min	Min. Yield [%]	spez. Widerstand [μΩ cm]
Probe A	430	430	nein	10	13,1
Probe B	430	600	nein	4	13,1
Probe C	430	640	ja	4	13,3
Probe D	400	640	ja	4	13,1
Probe E	450	640	ja	4	13,2

Tabelle 4.4: Einfluß der Substrattemperatur auf die Qualität von Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostrukturen. Die Proben wurden bei sonst identischen Allotaxie-Parametern hergestellt: 69 nm CoSi₂-Schichtdicke, 23 at.% maximale Co-Konzentration, 35 % Rampensteigung, 0,1 nm/s Si-Aufdampftrate sowie 150 nm Si-Deckschicht, und anschließend 20 s bei 1200 °C im Quarzlampenofen (RTA) getempert. Es sind die Substrattemperaturen beim Aufdampfen der CoSi₂-Schicht bzw. während der Deposition der Si-Deckschicht sowie das Minimum Yield in der Si-Deckschicht und der spezifische Widerstand der CoSi₂-Schicht nach der Temperung im RTA angegeben.

sich an bereits bestehende CoSi₂-Präzipitate an, die entsprechend groß werden. Michel hat bereits beschrieben [128], daß die obere Grenzfläche einer vergrabenen CoSi₂-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von ≈ 550 °C hergestellt wurde und deren Ausscheidungsverteilung der in Abbildung 4.17 gezeigten Verteilung sehr ähnlich war, nach dem Tempern sehr rauh ist, weil einzelne CoSi₂-Ausscheidungen so groß sind, daß sie nicht mehr vollständig in die CoSi₂-Schicht eingebaut werden können und aus der Schicht herausragen. Abbildung 4.17 zeigt außerdem, daß fehlorientierte Si-Kristallite (Si-Zwillinge) auf den {111}-Seitenflächen von einigen großen CoSi₂-Ausscheidungen aufwachsen. Die Anzahl der Si-Zwillinge wird zwar während der nachfolgenden Temperung reduziert, doch nicht alle Si-Zwillinge lösen sich auf.

Für die Bildung von planaren CoSi₂-Schichten mit scharfen Grenzflächen sollte daher eine möglichst geringe Substrattemperatur verwendet werden, während für das Wachstum von Si-Schichten mit guter Kristallqualität Temperaturen > 450 °C benötigt werden [64]. In Tabelle 4.4 sind die Herstellungsbedingungen von Proben zusammengestellt, an denen untersucht wurde, welche Substrattemperatur beim Aufdampfen der CoSi₂-Schicht bzw. während der Deposition der Si-Deckschicht gewählt werden sollte, um sowohl eine gute

Kristallqualität der Heterostruktur als auch eine geschlossene CoSi_2 -Schicht mit scharfen Grenzflächen zu erhalten. Außerdem wurde versucht, die Qualität der Si-Deckschicht dadurch zu verbessern, daß die CoSi_2 -Schicht vor der Deposition der Si-Deckschicht in der MBE-Kammer getempert wurde. Dieser Tempersschritt wird im folgenden als Zwischentempern bezeichnet.

Der spezifische Widerstand beträgt in allen untersuchten Proben $\approx 13,2 \mu\Omega \text{ cm}$ und deutet auf einkristalline CoSi_2 -Schichten mit guter Kristallqualität hin. RBS-Spektren in Random-Orientierung bestätigen, daß sich bei allen Herstellungsbedingungen geschlossene CoSi_2 -Schichten gebildet haben. Die RBS-Spektren der getemperten Proben sind nahezu identisch und verdeutlichen zum einen die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung und zum anderen, daß in dem untersuchten Parameterraum die Substrattemperatur keinen entscheidenden Einfluß auf die CoSi_2 -Schichtbildung hat. Im Gegensatz dazu wird die Kristallqualität der Si-Deckschicht wesentlich von der Si-Wachstumstemperatur beeinflusst. Wenn das Decksilizium bei 430°C deponiert wird (Probe A), hat die Si-Schicht recht viele Defekte (10 % Minimum Yield). Wird dagegen eine Substrattemperatur $\geq 600^\circ\text{C}$ verwendet (Proben B–E), deutet das Minimum Yield von 4 % auf eine gute Si-Kristallqualität hin. Die Temperatur beim Aufdampfen der Si-Deckschicht scheint als einziger Parameter einen meßbaren Einfluß auf die Qualität der Si/ CoSi_2 /Si(100)-Heterostruktur zu haben; weder die Variation der Substrattemperatur bei der Deposition der CoSi_2 -Schicht noch das Zwischentempern führt zu einer nachweisbaren Verbesserung bzw. Beeinträchtigung der Kristallqualität. Auch TEM-Aufnahmen zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen den Proben B–E.

Es wurde erwartet, daß das Zwischentempern insbesondere bei der Herstellung von dicken vergrabenen CoSi_2 -Schichten zur Verbesserung der Kristallqualität des Decksiliziums führt. Da ausgedehnte CoSi_2 -Ausscheidungsverteilungen das Wachstum der Si-Matrix stark stören, sollten Kristalldefekte zum Teil während des Zwischentemperns ausheilen können, bevor die Si-Deckschicht deponiert wird. Bis zu einer CoSi_2 -Schichtdicke von 150 nm konnte jedoch kein positiver Einfluß des Zwischentemperns auf die Si-Kristallqualität nachgewiesen werden. Wenn die Si-Schichtdicke oberhalb der CoSi_2 -Schicht vor dem Zwischentempern nicht groß genug ist bzw. die Menge des Siliziums, die während der abfallenden Rampe des trapezförmigen Co-Ratenprofils aufgedampft wurde, nicht ausreicht, um beim Zusammenziehen der CoSi_2 -Schicht eine genügend dicke Si-Deckschicht zu bilden, dann kann die CoSi_2 /Si-Heterostruktur durch das Zwischentempern sogar zerstört werden. Es bilden sich große CoSi_2 -Präzipitate an der Substratoberfläche, die verhindern, daß die anschließend deponierte Si-Deckschicht einkristallin aufwächst. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Regel auf das Zwischentem-

pern verzichtet.

Die Erhöhung der Substrattemperatur beim Aufwachsen der Si-Deckschicht auf $\approx 600^\circ\text{C}$ bewirkt nicht nur, daß die Si-Deckschicht mit einer guten Kristallqualität aufwächst, sondern führt auch zum Zusammenziehen der CoSi₂-Schicht. Ein Vergleich der Proben A und B vor dem Tempern zeigt (Abb. 4.18), daß die maximale Co-Konzentration der Probe A in etwa dem erwarteten Wert von 23 at.% entspricht; in Probe B beträgt die maximale Co-Konzentration dagegen nahezu 33 at.%. Da bis auf die Erhöhung der Substrattemperatur beim Aufwachsen der Si-Deckschicht von 430 auf 600 °C die Herstellung der Proben A und B völlig identisch verlief, reicht somit das Erhitzen der Probe für ca. 15 min auf 600 °C schon aus, um eine Co-Umverteilung vom Rand in die Mitte der Ausscheidungsverteilung zu ermöglichen. Damit läßt die nach dem Aufdampfen gemessene maximale Co-Konzentration nur dann Rückschlüsse auf den tatsächlich aufgedampften Co-Anteil zu, wenn nach der CoSi₂-Schichtdeposition nur Substrattemperaturen verwendet wurden, die wesentlich geringer als 600 °C waren.

In Abbildung 4.19 sind TEM-Querschnittsaufnahmen der Probe B vor bzw. nach einer Temperung von 20 s bei 1200 °C dargestellt. Wie die RBS-Untersuchungen bereits angedeutet haben (vgl. Abb. 4.18b), ist schon während des Aufdampfens eine nahezu geschlossene CoSi₂-Schicht, die aus einzelnen großen Präzipitaten besteht, in der Mitte der Ausscheidungsverteilung entstanden. Im Gegensatz zur Probe, bei der während des Aufdampfens der CoSi₂-Schicht eine Substrattemperatur von 495 °C verwendet wurde (vgl. Abb. 4.17), hat die geringere Substrattemperatur von 430 °C dazu geführt, daß sich auch am oberen Rand der CoSi₂-Schicht kleinere Präzipitate gebildet haben (Abb. 4.19a). Nach einer Temperung bei 1200 °C hat sich die Ausscheidungsverteilung zusammengezogen, und es ist eine geschlossene CoSi₂-Schicht mit scharfen Grenzflächen entstanden (Abb. 4.19b). Im folgenden wird der Einfluß unterschiedlicher Temperbedingungen auf die CoSi₂-Schichtbildung und die Kristallqualität der CoSi₂/Si-Heterostruktur untersucht.

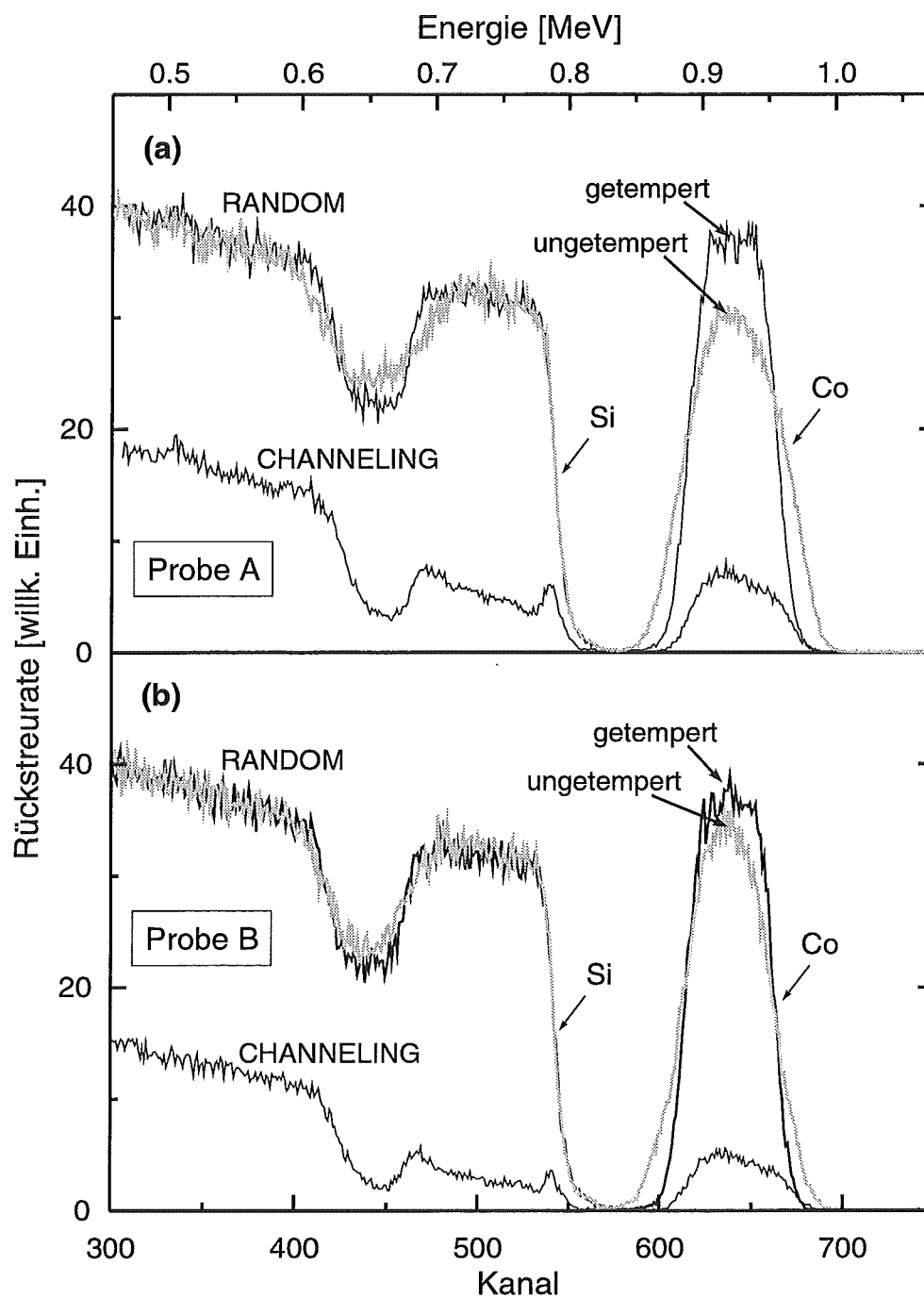


Abbildung 4.18: RBS-Spektren der Proben A und B, deren Herstellungsparameter in Tabelle 4.4 genannt sind. Die Si-Deckschicht wurde bei (a) 430 °C und (b) 600 °C aufgedampft. Es sind Random-Spektren vor bzw. Random- und Channeling-Spektren der 69 nm dicken Proben nach einer Temperung von 20 s bei 1200 °C dargestellt.

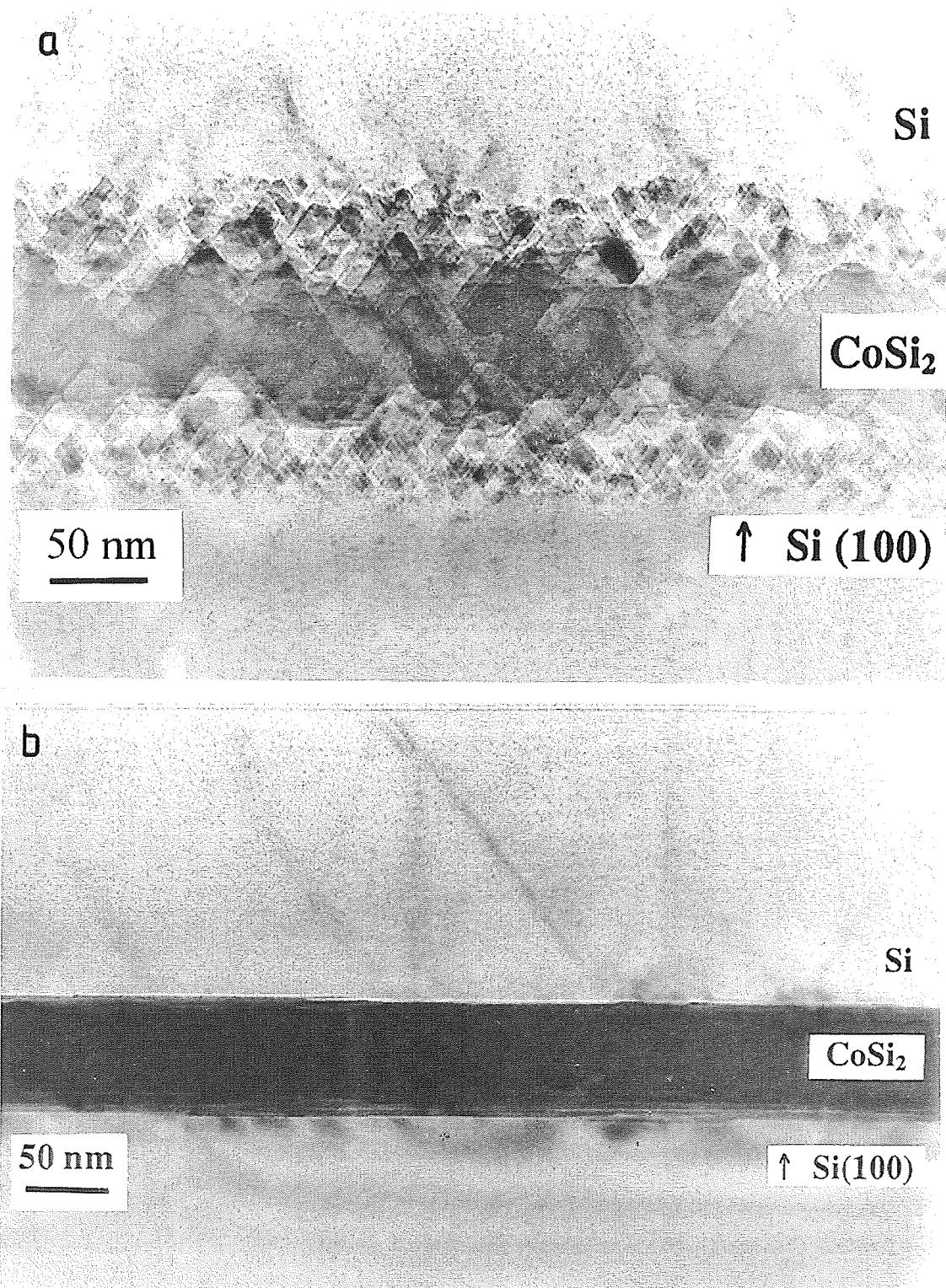


Abbildung 4.19: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahmen der Probe B (a) vor und (b) nach einer Temperung von 20 s bei 1200°C . Die Herstellungsparameter der Probe sind in Tabelle 4.4 beschrieben.

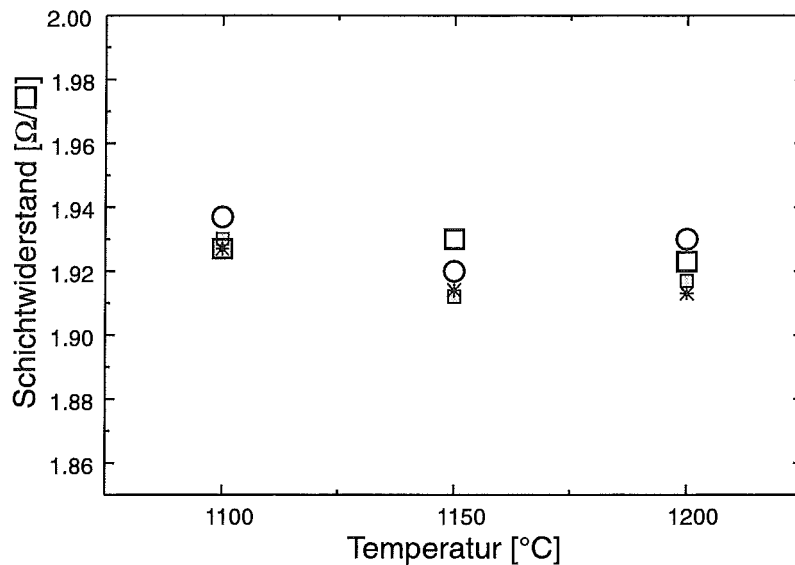


Abbildung 4.20: Abhängigkeit des Schichtwiderstands von der Temperatur während des Temperns. Die Proben wurden aus dem gleichen Si-Wafer ausgeschnitten wie die Probe B (vgl. Tab. 4.4).

Der Zusammenhang zwischen der Temperatur während des Temperns und dem Schichtwiderstand von Proben, die aus dem gleichen Si-Wafer ausgeschnitten wurden, ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Es wurden jeweils vier Proben bei 1100, 1150 bzw. 1200 °C 20 s lang getempert. Jeder aufgetragene Wert entspricht dem Mittelwert von 3–6 Messungen des Schichtwiderstands an einer der insgesamt 12 Proben. Die Streuung der Meßwerte bei wiederholten Messungen an der gleichen Probe betrug $\approx 0,02 \text{ } \Omega/\square$. Die untersuchten Temperaturen führen alle zur Bildung einer geschlossenen CoSi_2 -Schicht, da der Schichtwiderstand, der nach dem Aufdampfen $3,1 \text{ } \Omega/\square$ betrug, nach dem Tempern auf $\approx 1,92 \text{ } \Omega/\square$ abgenommen hat. Die Unterschiede im Schichtwiderstand von Proben, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden, sind sehr gering. Während der Schichtwiderstand bei Erhöhung der Temperatur von 1100 auf 1150 °C noch etwas abnimmt, hat eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 1200 °C keine Änderung des Schichtwiderstands zur Folge. Auch RBS-Spektren in Channeling-Orientierung von Proben, die bei 1150 bzw. 1200 °C getempert wurden, sind nahezu identisch und lassen somit keine Rückschlüsse auf eine Verbesserung der Kristallqualität bei Erhöhung der Temperatur zu.

In Abbildung 4.21 sind TEM-Querschnittsaufnahmen von Proben dargestellt, die aus dem gleichen Si-Wafer ausgeschnitten, aber bei verschiedenen Temperaturen bzw. gar nicht im Quarzlampeofen (RTA) getempert wurden. Die eigentliche CoSi_2 -Schichtbildung hat bereits bei einer Zwischentemperung von 3 min bei 920 °C in der MBE-Kammer stattgefunden. Die TEM-Querschnittsaufnahmen zeigen, daß das zusätzliche Tempern

im RTA vor allem eine Planarisierung der CoSi₂/Si-Grenzfläche bewirkt. Während die CoSi₂-Schicht nach dem Aufdampfen noch sehr stark facettiert ist, bilden sich bei der nachfolgenden Temperung im RTA mit zunehmender Temperatur immer glattere Grenzflächen.

Der Einfluß der Temperbedingungen auf die Grenzflächen- bzw. Oberflächenrauigkeit von Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostrukturen wurde mit Hilfe der diffusen Röntgenstreuung näher untersucht. Bei dieser Methode wird die Reflektivität der Heterostruktur bei streifendem Einfall (grazing incidence) der Röntgenstrahlen gemessen. Die Durchführung und Auswertung entsprechender Experimente ist ausführlich in der Literatur beschrieben [129]-[132]. Die Untersuchungen wurden teilweise an der Universität Kiel mit einer konventionellen Röntgenanlage (Cu-K α_1 , $\lambda = 0,154$ nm) und teilweise am Synchrotron in Hamburg (HASYLAB, $\lambda = 0,124$ nm) durchgeführt [133].

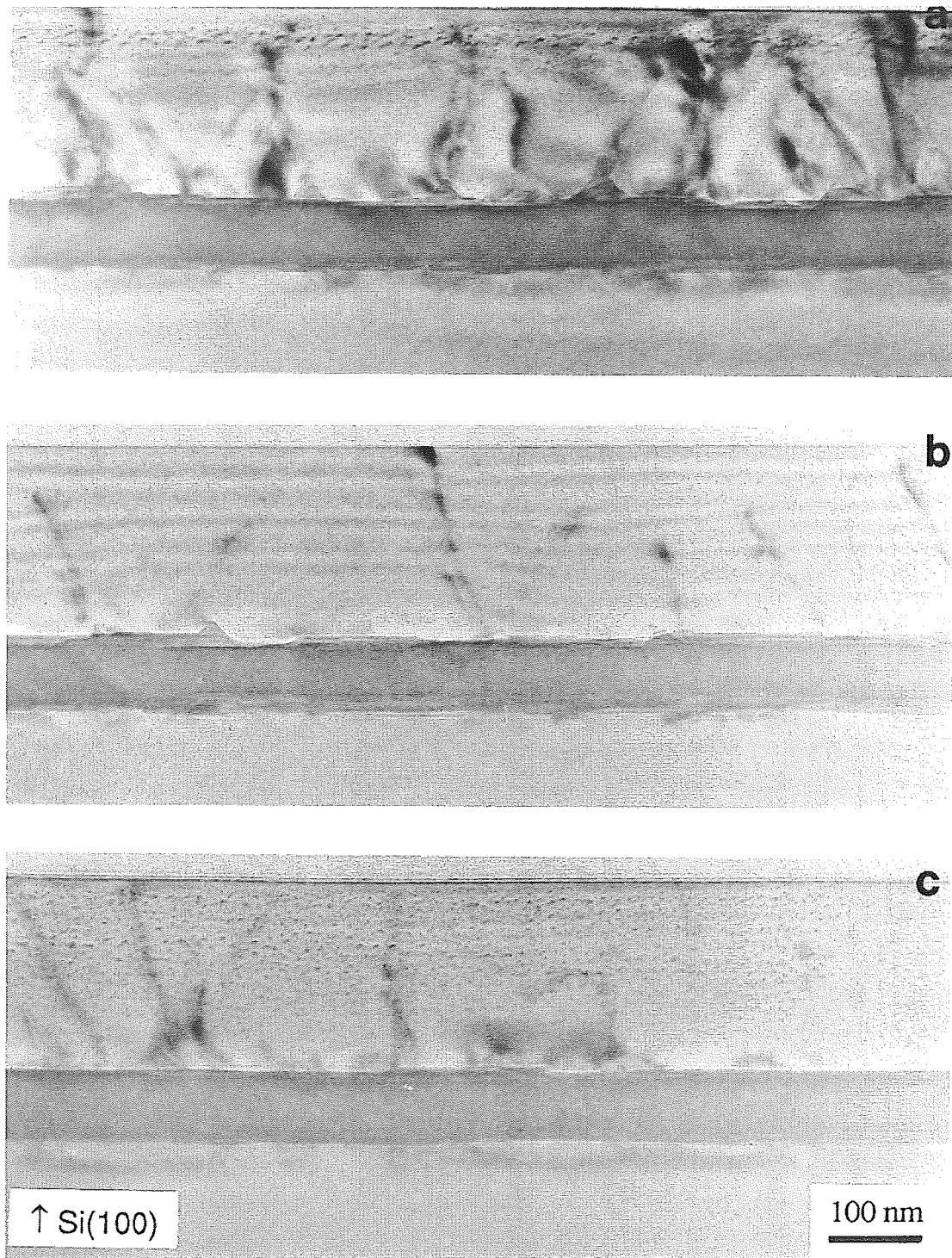


Abbildung 4.21: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahmen von vergrabenen CoSi_2 -Schichten, die (a) nur in der MBE-Kammer zwischengetempert bzw. (b) zusätzlich im Quarzlampeofen 20 s lang auf 1100°C oder (c) auf 1200°C erhitzt wurden. Die Proben wurden aus dem gleichen Si-Wafer ausgeschnitten wie die Probe C (vgl. Tab. 4.4). Die Schlieren in den TEM-Aufnahmen sind präparationsbedingte Kontraste.

	Probe $\mathcal{A}$	Probe $\mathcal{B}$	Probe $\mathcal{C}$	Probe $\mathcal{D}$	Probe $\mathcal{E}$
Zwischentemperrn	nein			920 °C, 3 min	
RTA, 20 s [°C]	1100	1150	1200	–	1200
CoSi ₂ /Si(100) σ_{Sub} [nm]	2,6 / 3,2*	1,4 / 1,9*	1,8*	4,4	1,4
Si/CoSi ₂ σ_{CoSi_2} [nm]	2,9 / 3,5*	1,5 / 1,9*	1,8*	4,8	1,9
Oberfläche σ_{Si} [nm]	1,2 / 0,9*	0,6 / 0,7*	0,7*	2,5	1,8

Tabelle 4.5: Einfluß der Temperbedingungen auf die Grenzflächen- bzw. Oberflächenrauhigkeit von Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostrukturen. Es wird angenommen, daß die Abweichungen von einer mittleren ebenen Grenz- bzw. Oberfläche gaußförmig verteilt sind. Die angegebenen Rauigkeiten σ bezeichnen dann die Standardabweichung der entsprechenden Gaußverteilung (RMS (root mean square)-Rauigkeit): σ_{Sub} ist die Rauigkeit an der Grenzfläche zwischen dem Si-Substrat und der CoSi₂-Schicht, σ_{CoSi_2} die Rauigkeit an der Grenzfläche zwischen der CoSi₂- und der Si-Deckschicht sowie σ_{Si} die Oberflächenrauhigkeit der Si-Deckschicht. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Werte wurden am Synchrotron, die übrigen Werte mit einer konventionellen Röntgenanlage ermittelt.

Die untersuchten Proben hatten folgende Schichtstruktur: 220 nm Si-Deckschicht – 73 nm CoSi₂-Schicht – Si(100)-Substrat. In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen zusammengefaßt. Die Proben $\mathcal{A}$ – $\mathcal{C}$ wurden aus dem gleichen Si-Wafer ausgeschnitten wie die in Abbildung 4.19 gezeigte Probe B (vgl. Tab. 4.4)⁶. Die Proben $\mathcal{D}$ und $\mathcal{E}$ wurden bei den gleichen Allotaxie-Parametern hergestellt wie die Proben $\mathcal{A}$ – $\mathcal{C}$, jedoch zusätzlich in der MBE-Kammer zwischengetempert. Die Proben $\mathcal{D}$ und $\mathcal{E}$ entsprechen genau den Proben, die in Abbildung 4.21a bzw. 4.21c dargestellt sind (vgl. Probe C in Tab. 4.4). Die Grenzflächen- bzw. Oberflächenrauhigkeiten, die am Synchrotron bzw. mit Hilfe der konventionellen Röntgenanlage bestimmt wurden, unterscheiden sich zwar leicht, doch die Ergebnisse beider Messungen zeigen in guter Übereinstimmung, daß mit steigender Temperatur die Rauigkeit der Schichten abnimmt. Während eine Erhöhung der Temperatur von 1100 auf 1150 °C eine deutliche Verringerung der CoSi₂-Grenzflächenrauhigkeit nach sich zieht (Probe $\mathcal{A}$ bzw. $\mathcal{B}$), führt eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 1200 °C nur noch zu einer geringen Reduktion der Grenzflächenrauhigkeit (Probe $\mathcal{C}$). Diese Ergebnisse stimmen gut mit Messungen des Schichtwiderstands überein, die zeigen,

⁶Es wurden unterschiedliche Werte für die CoSi₂-Schichtdicke bestimmt: 69 nm (RBS) bzw. 73 nm (Röntgenstreuung). Die Größe der Abweichung liegt im Bereich der Meßungenauigkeit der RBS-Analysen ($\approx 10\%$).

daß eine Erhöhung der Temperatur von 1100 auf 1150°C zu einer Abnahme des Schichtwiderstands führt, daß sich jedoch bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 1200 °C der Schichtwiderstand nicht mehr ändert (vgl. Abb. 4.20).

Es gibt keine signifikanten Unterschiede in der Rauigkeit zwischen der unteren und der oberen CoSi_2/Si -Grenzfläche; nur bei noch nicht vollständig planarisierten CoSi_2 -Schichten (Probe $\mathcal{A}$ bzw. $\mathcal{D}$) ist die obere Grenzfläche etwas rauher als die untere. Die gute Übereinstimmung der Rauigkeit an der oberen bzw. unteren CoSi_2 -Grenzfläche deutet darauf hin, daß das Wachstum der CoSi_2 -Präzipitate bzw. der Einbau der Ausscheidungen in die CoSi_2 -Schicht an beiden Rändern der Ausscheidungsverteilung recht ähnlich verläuft. Die Rauigkeit der CoSi_2/Si -Grenzflächen überträgt sich auf die Oberflächenrauigkeit der Si-Deckschicht, d. h. rauhere CoSi_2/Si -Grenzflächen führen auch zu einer erhöhten Oberflächenrauigkeit. Ein Teil der Grenzflächenrauigkeit wird jedoch durch die Si-Deckschicht ausgeglichen, da die Rauigkeit der Oberfläche nur etwa halb so groß ist wie die Rauigkeit der Grenzflächen. Wie ein Vergleich der Proben $\mathcal{C}$ und $\mathcal{E}$ zeigt, hat das Zwischentempnen keinen positiven Einfluß auf die Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauigkeit der Si/ CoSi_2 /Si(100)-Heterostruktur. Wird zudem berücksichtigt, daß bei Messungen am Synchrotron für die Proben $\mathcal{B}$ und $\mathcal{C}$ nahezu identische Rauigkeiten ermittelt wurden, bei Messungen an der konventionellen Röntgenanlage die Rauigkeit der Probe $\mathcal{B}$ dagegen deutlich geringer als die der $\mathcal{E}$ war, so scheint es vielmehr, daß die Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauigkeit durch das Zwischentempnen eher vergrößert wird.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß

- eine Substrattemperatur zwischen 400 und $\approx 470^\circ\text{C}$ für das Aufwachsen von CoSi_2 -Schichten geeignet ist. Temperaturen $\geq 500^\circ\text{C}$ führen zum Wachstum von recht großen CoSi_2 -Ausscheidungen, welche die Bildung einer planaren CoSi_2 -Schicht erschweren. Bei Substrattemperaturen $\leq 400^\circ\text{C}$ wurde eine Beeinträchtigung der Kristallqualität beobachtet, insbesondere wenn dicke CoSi_2 -Schichten ($\geq 100\text{ nm}$) hergestellt wurden.
- die Substrattemperatur beim Aufdampfen der Si-Deckschicht höher als 500°C sein sollte, um eine gute Si-Kristallqualität zu erreichen.
- schon bei einer Erwärmung der Probe für wenige Minuten auf $\approx 600^\circ\text{C}$ eine Co-Umverteilung in der CoSi_2 -Schicht stattfindet.
- die CoSi_2 -Schichtbildung zwar bereits nach einer Temperung von 20 s bei $\approx 1100^\circ\text{C}$ abgeschlossen ist (CoSi_2 -Schichtdicke $\leq 150\text{ nm}$), höhere Temperaturen jedoch zu

glatteren CoSi₂/Si-Grenzflächen führen. Es konnte nicht festgestellt werden, daß Temperaturen ≥ 1100 °C die Anzahl der Fadenversetzungen in der Si-Deckschicht verringern und somit die Si-Kristallqualität signifikant verbessern (vgl. Kapitel 4.3.2.2). Es ist jedoch plausibel anzunehmen, daß bei hohen Temperaturen Kristalldefekte eher ausheilen. Deshalb wurden in der Regel Temperaturen von 1200 °C beim Tempern verwendet, zumal die CoSi₂-Schichten sehr temperaturstabil sind. Selbst bei einer 40 nm dünnen CoSi₂-Oberflächenschicht konnte nach einer Temperung von 3 min bei 1200 °C keine Degradation der CoSi₂/Si-Heterostruktur festgestellt werden.

4.2.3.3 Aufdampfrate

Die Si-Aufdampfrate kann in gewisser Weise als Gegenspieler der Substrattemperatur betrachtet werden. Während eine Erhöhung der Substrattemperatur die Diffusion von Atomen auf der Substratoberfläche und damit die Bildung von großen Präzipitaten begünstigt, führt eine Erhöhung der Aufdampfrate zur Verringerung der CoSi₂-Ausscheidungsgröße. Bei einer hohen Aufdampfrate haben adsorbierte Co-Atome eine geringere Wahrscheinlichkeit, sich an eine bereits bestehende CoSi₂-Ausscheidung anzulagern, weil die Substratoberfläche schnell mit aufgedampften Atomen belegt ist und die Oberflächendiffusion der adsorbierten Co-Atome dadurch stark behindert wird. Wenn die Aufdampfrate verringert wird, entstehen nicht nur größere CoSi₂-Präzipitate, sondern auch die Kristallqualität der Si-Matrix wird aufgrund der erhöhten Oberflächendiffusion verbessert. Eine Verringerung der Substrattemperatur hat entsprechend umgekehrte Auswirkungen: Es bilden sich kleinere CoSi₂-Ausscheidungen, und die Si-Kristallqualität nimmt ab.

Während eine beliebige Substrattemperatur zwischen der Raumtemperatur und ≈ 1100 °C vorgegeben werden kann, sind dagegen der Variation der Si-Aufdampfrate in der Praxis recht enge Grenzen gesetzt. Je höher die Si-Aufdampfrate ist, desto schwieriger wird es, das trapezförmige Co-Ratenprofil, insbesondere im Bereich der Rampen, exakt zu steuern. Zudem hat Nützel festgestellt [63], daß der Druck in der Prozeßkammer mit zunehmender Si-Aufdampfrate überproportional stark ansteigt, wodurch die Kristallqualität der deponierten Schichten beeinträchtigt wird. Wenn dagegen recht niedrige Aufdampfraten verwendet werden, dauert die Schichtdeposition entsprechend lange. Es hat sich gezeigt, daß bei einer Si-Aufdampfrate von 0,1–0,2 nm/s zum einen der Allotaxie-Prozeß sehr genau geregelt werden kann und zum anderen der komplette Aufdampfprozeß nicht länger als einige Stunden dauert, da die deponierten Schichten in der Regel dünner als

1 μm sind. Eine Änderung der Si-Aufdampfrate von 0,1 auf 0,2 nm/s hatte keine nachweisbaren Auswirkungen auf die Qualität der CoSi_2/Si -Heterostrukturen. Darüber hinaus wurde nicht versucht, die CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung bzw. die Si-Kristallqualität durch die Si-Aufdampfrate zu beeinflussen, weil mit der Substrattemperatur ein Prozeßparameter zur Verfügung steht, der sehr einfach über einen wesentlich größeren Bereich variiert werden kann und vergleichbare Auswirkungen auf die Mikrostruktur der deponierten Schichten hat.

4.2.3.4 Rampenform

Die entscheidende Voraussetzung für die CoSi_2 -Schichtbildung während des Temperns ist die gerichtete Co-Umverteilung vom Rand in die Mitte der CoSi_2 -Schicht, die durch eine geeignete Tiefenverteilung von CoSi_2 -Präzipitaten erreicht werden kann: kleinere Ausscheidungen am Rand der CoSi_2 -Schicht und größere in der Mitte. Die Tiefenverteilung der CoSi_2 -Ausscheidungen wird durch die CoSi_2 -Schichtdicke, die maximale Co-Konzentration und die Rampensteigung festgelegt. Die maximale Co-Konzentration sollte größer als 21 at.% sein, um die Bildung einer geschlossenen CoSi_2 -Schicht zu gewährleisten (vgl. Kapitel 4.2.3.1). Eine Änderung der Rampensteigung scheint dagegen bei dünnen CoSi_2 -Schichten keine Auswirkungen auf die Qualität der CoSi_2/Si -Heterostrukturen zu haben. Der Schichtwiderstand von zwei 45 nm dicken Proben, die mit einer Rampensteigung von 5 bzw. 40 % hergestellt wurden, unterscheidet sich nach dem Tempern ebensowenig wie die RBS-Spektren (Random- und Channeling-Orientierung) beider Proben⁷. Warum die Rampensteigung, insbesondere bei dünnen CoSi_2 -Schichten, nur einen geringen Einfluß auf das Zusammenziehen der Ausscheidungsverteilung hat, wird an der CoSi_2 -Schichtbildung der Proben deutlich, an denen die Selbstorganisation von CoSi_2 -Ausscheidungsverteilungen untersucht wurde (vgl. Kapitel 4.2.2.2).

Bei einer 180 nm dicken vergrabenen CoSi_2 -Schicht mit einem kastenförmigen Co-Tiefenprofil ist während des Temperns eine geschlossene CoSi_2 -Schicht entstanden, obwohl zu Beginn der Temperung keine gerichtete Co-Diffusion in die Mitte der CoSi_2 -Schicht stattfand (vgl. Abb. 4.12b). Entscheidend für die CoSi_2 -Schichtbildung ist das Zusammenwachsen von einzelnen CoSi_2 -Ausscheidungen beim Tempern. Nach der Koaleszenz von CoSi_2 -Präzipitaten diffundieren die meisten der in der Si-Matrix gelösten Co-Atome in den Berührungsbereich der zusammenwachsenden Ausscheidungen (vgl. Kapitel 2.1.3). Wenn über die gesamte CoSi_2 -Schichtdicke verteilte große Präzipitate netzwerkartig zu-

⁷Die CoSi_2 -Schichten hatten eine maximale Co-Konzentration von 24 at.% und wurden bei einer Substrattemperatur von 430 °C sowie mit einer Si-Rate von 0,1 nm/s aufgedampft.

sammengewachsen sind, kann es zu einer gerichteten Umverteilung der Co-Atome in die Mitte der Schicht kommen, auch wenn sich die größten Ausscheidungen in den Randbereichen der CoSi₂-Schicht befinden. Die treibende Kraft für die Co-Diffusion ist dann die Minimierung der CoSi₂/Si-Grenzfläche, weshalb eine möglichst kompakte CoSi₂-Schicht entsteht. Am Beispiel der in Abbildung 4.12b gezeigten Probe wird deutlich, daß nach dem Aufdampfen nicht unbedingt eine CoSi₂-Ausscheidungsverteilung mit großen Präzipitaten in der Schichtmitte und kleineren Ausscheidungen am Rand vorliegen muß, damit sich während des Temperns eine geschlossene CoSi₂-Schicht bildet.

Die Rampensteigung hat somit keinen entscheidenden Einfluß auf das Zusammenziehen von CoSi₂-Schichten, wenn diese zwischen 45 und 180 nm dick sind. Solange die maximale Co-Konzentration groß genug ist, führt sogar eine kastenförmige Co-Tiefenverteilung zur Bildung einer geschlossenen CoSi₂-Schicht. Beim Tempern einer 300 nm dicken CoSi₂-Schicht, die vor der Temperung eine nahezu kastenförmige Co-Tiefenverteilung aufwies, entsteht dagegen keine geschlossene Schicht (vgl. Abb. 4.14). TEM-Querschnittsaufnahmen zeigen, daß sich an den Rändern der CoSi₂-Schicht einige sehr große Ausscheidungen gebildet haben, die bei einer Temperung von 40 s bei 1200 °C nicht mehr in die CoSi₂-Schicht eingebaut werden. Bei Schichtdicken >180 nm ist es somit wichtig, durch eine flache Co-Rampe beim Aufdampfen eine CoSi₂-Ausscheidungsverteilung vorzugeben, welche die Co-Diffusion in die Mitte der CoSi₂-Schicht unterstützt und daher die Bildung einer geschlossenen Schicht ermöglicht.

Obwohl der Einfluß der Rampensteigung auf die Kristallqualität der CoSi₂/Si-Heterostruktur schwer nachzuweisen ist, weil unterschiedliche Rampensteigungen zu sehr ähnlichen Heterostrukturen führen, ist es dennoch plausibel anzunehmen, daß sich flache Co-Rampen positiv auf die Kristallqualität auswirken. In Kapitel 4.2.3.2 wurde beschrieben, daß die Größe der Präzipitate an den Rändern der CoSi₂-Ausscheidungsverteilung die Rauigkeit der CoSi₂/Si-Grenzflächen nach dem Tempern beeinflusst; größere CoSi₂-Präzipitate führen zu einer deutlich stärkeren Rauigkeit der CoSi₂/Si-Grenzfläche als kleinere Ausscheidungen. Da die CoSi₂-Präzipitate am Rand der Ausscheidungsverteilung bei einer flachen Co-Rampe kleiner sind als bei einer steilen Rampe, wurde in der Regel eine Rampensteigung zwischen 20 und 40 % verwendet, um entsprechend kleine CoSi₂-Ausscheidungen und somit auch glatte CoSi₂/Si-Grenzflächen zu erhalten.

4.3 Gitterverzerrung und Relaxation

Die Gitterfehlانpassung $f = -1,23\%$ zwischen Kobaltdisilizid und Silizium führt zu mechanischen Spannungen in der CoSi_2 -Schicht⁸. Die Stärke dieser intrinsischen Spannungen hängt von verschiedenen experimentellen Parametern ab, wie z.B. der CoSi_2 -Schichtdicke und der Herstellungsmethode. Als Folge der intrinsischen Spannungen wird das kubische CoSi_2 -Kristallgitter verzerrt. Es werden zunächst zwei Grenzfälle betrachtet:

a) Vollständig verspannte CoSi_2 -Schichten

Eine dünne Schicht wird als vollständig verspannt bezeichnet, wenn die Schicht pseudomorph aufwächst, d. h. das CoSi_2 -Kristallgitter paßt sich durch Dilatation parallel zur Grenzfläche dem Kristallgitter des Siliziums an. Der Zusammenhang zwischen der intrinsischen Spannung und der Gitterdehnung wird durch das biaxiale Spannungsmodell beschrieben [134]. In diesem Modell wird angenommen, daß

- alle Spannungen σ in Richtungen parallel zur Substratoberfläche wirken und die Spannungen senkrecht dazu null sind (Abb. 4.22a).
- die Dehnungen in der Substratebene isotrop sind: $\varepsilon_{\parallel} \equiv \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$.

Für vollständig verspannte CoSi_2 -Schichten, die in (100)-Orientierung auf einem Si(100)-Substrat aufwachsen, beträgt die Dehnung parallel zur Substratoberfläche

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a - a_{\text{CoSi}_2}}{a_{\text{CoSi}_2}} = \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{CoSi}_2}}{a_{\text{CoSi}_2}} = 1,25\% \equiv \eta, \quad (4.2)$$

wobei a die Gitterkonstante der verspannten CoSi_2 -Schicht parallel zur Substratoberfläche ist. Im folgenden wird η als die maximale Dehnung bezeichnet. Aufgrund des Poisson-Effekts ist die Dehnung parallel zur Substratoberfläche mit einer Stauchung des CoSi_2 -Kristallgitters senkrecht zu dieser Ebene $\varepsilon_{\perp}$ verbunden. Nach Hornstra und Bartels gilt für ein kubisches Kristallgitter, das in (100)-Orientierung auf einem Substrat aufwächst [135]:

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{\parallel}, \quad (4.3)$$

wobei C_{11} und C_{12} elastische Konstanten der deponierten Schicht sind. Vollständig verspannte CoSi_2 -Schichten werden gemäß Gleichung 4.3 senkrecht zur Substratoberfläche

⁸Das Si-Substrat kann in guter Näherung als starr angenommen werden, weil für das Verhältnis der mechanischen Spannungen im Silizium σ_{Si} und im Kobaltdisilizid σ_{CoSi_2} gilt: $\sigma_{\text{Si}} \approx \sigma_{\text{CoSi}_2} (d/d_{\text{Si}})$, und die Dicke der CoSi_2 -Schicht d stets wesentlich kleiner als die Dicke des Si-Wafers $d_{\text{Si}} \approx 500 \mu\text{m}$ ist [134].

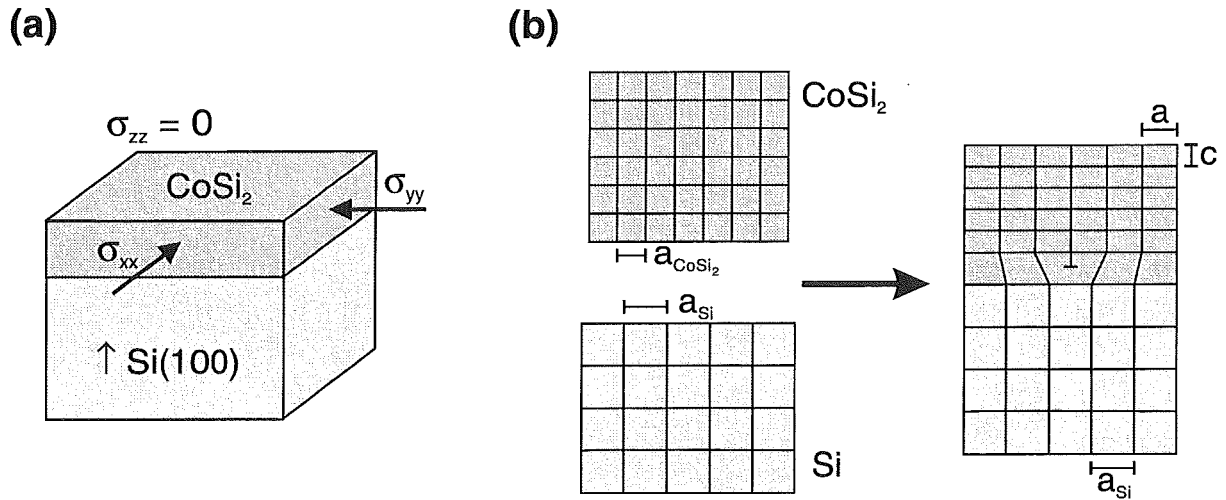


Abbildung 4.22: (a) Biaxiales Spannungsmodell und (b) partiell relaxierte CoSi₂-Schicht auf einem Si-Substrat.

um $\varepsilon_{\perp} = -1,53\%$ gestaucht ($C_{11} = 2,28 \cdot 10^{11}$ Pa, $C_{21} = 1,40 \cdot 10^{11}$ Pa [136]). Somit ergibt sich folgende CoSi₂-Gitterkonstante senkrecht zur Substratoberfläche:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{c - a_{\text{CoSi}_2}}{a_{\text{CoSi}_2}} \iff c = 0,5282 \text{ nm}. \quad (4.4)$$

Die tetragonale Verzerrung ε_T der CoSi₂-Einheitszelle wird als

$$\varepsilon_T \equiv \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel} \quad (4.5)$$

definiert und beträgt für vollständig verspannte CoSi₂-Schichten $-2,78\%$.

b) Vollkommen relaxierte CoSi₂-Schichten

Die intrinsischen Spannungen in der CoSi₂-Schicht können abgebaut werden, indem sich Versetzungen an der CoSi₂/Si-Grenzfläche (misfit dislocation) bilden. Es sei l der mittlere Abstand zwischen Versetzungen mit dem Burgers-Vektor $\vec{b}$. Dann verringern die Grenzflächenversetzungen die elastischen Spannungen in der Schicht um

$$\gamma = \frac{\bar{b}}{l}, \quad (4.6)$$

wobei $\bar{b}$ die Projektion des Burgers-Vektor $\vec{b}$ auf die Grenzfläche ist [137]. Wenn die Schicht vollständig relaxiert ist, gilt: $\gamma = \eta$, und es ergibt sich ein mittlerer Abstand der Versetzungen von $l_{\text{relax}} = \bar{b}/\eta$. An der CoSi₂/Si(100)-Grenzfläche bilden sich vorwiegend Stufenversetzungen mit dem Burgers-Vektor $\vec{b} = a_{\text{CoSi}_2}/4 \langle 111 \rangle$ [125]. Daher ergibt sich an der Grenzfläche ein orthogonales Netzwerk von Versetzungslinien entlang

der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Somit beträgt der mittlere Abstand zwischen den Versetzungslinien für vollständig relaxierte CoSi_2 -Schichten

$$l_{\text{relax}} = \frac{a_{\text{CoSi}_2}}{4} \sqrt{2} \frac{1}{\eta} = 15,2 \text{ nm.} \quad (4.7)$$

Epitaktische Schichten wachsen in der Regel zunächst pseudomorph auf, und erst beim Überschreiten der sogenannten kritischen Schichtdicke bilden sich Versetzungen an der Grenzfläche. Ein vereinfachtes Modell (1-dimensional, elastisch isotrope Schicht) von van der Merwe beschreibt die zunehmende Relaxation mit wachsender Schichtdicke qualitativ richtig [138]. Ausgangspunkt des Modells ist die Minimierung der Gesamtenergie in der Schicht, die aus der Summe der elastischen Verzerrungsenergie des idealen Gitters und der Energie von Versetzungen an der Grenzfläche besteht. Da die elastische Energie der Gitterverzerrung proportional zur Schichtdicke wächst, die Energie der Versetzungen an der Grenzfläche jedoch unabhängig von der Schichtdicke ist, relaxieren die zunächst vollständig verspannten Schichten mit wachsender Schichtdicke, und es bilden sich Versetzungen an der Grenzfläche. Jebasinski hat nach dem Modell von van der Merwe eine kritische Schichtdicke bei Raumtemperatur von 1,2 nm für CoSi_2 -Schichten auf einem $\text{Si}(100)$ -Substrat berechnet [115]. Mit zunehmender Temperatur steigt die kritische Schichtdicke, weil die Gitterfehlانpassung mit steigender Temperatur abnimmt und somit auch die Verzerrungsenergie kleiner wird. Die kritische Schichtdicke bei 1200°C beträgt $\approx 3 \text{ nm}$. Häufig sind jedoch die experimentell ermittelten kritischen Schichtdicken deutlich größer als die theoretisch berechneten, da es u. a. Widerstände gegen die Keimbildung geeigneter Versetzungen an der Grenzfläche gibt [137]. Die mittels Allotaxie hergestellten CoSi_2 -Schichten haben typischerweise Schichtdicken zwischen 40 und 150 nm, und sind somit deutlich dicker, als die theoretisch vorhergesagte kritische Schichtdicke. Es wird daher erwartet, daß die CoSi_2 -Schichten teilweise (partiell) relaxiert sind, d. h. ein Teil der intrinsischen Spannungen wird durch Versetzungen an der Grenzfläche abgebaut und die Restverspannung führt zu einer Verzerrung des CoSi_2 -Gitters (Abb. 4.22b).

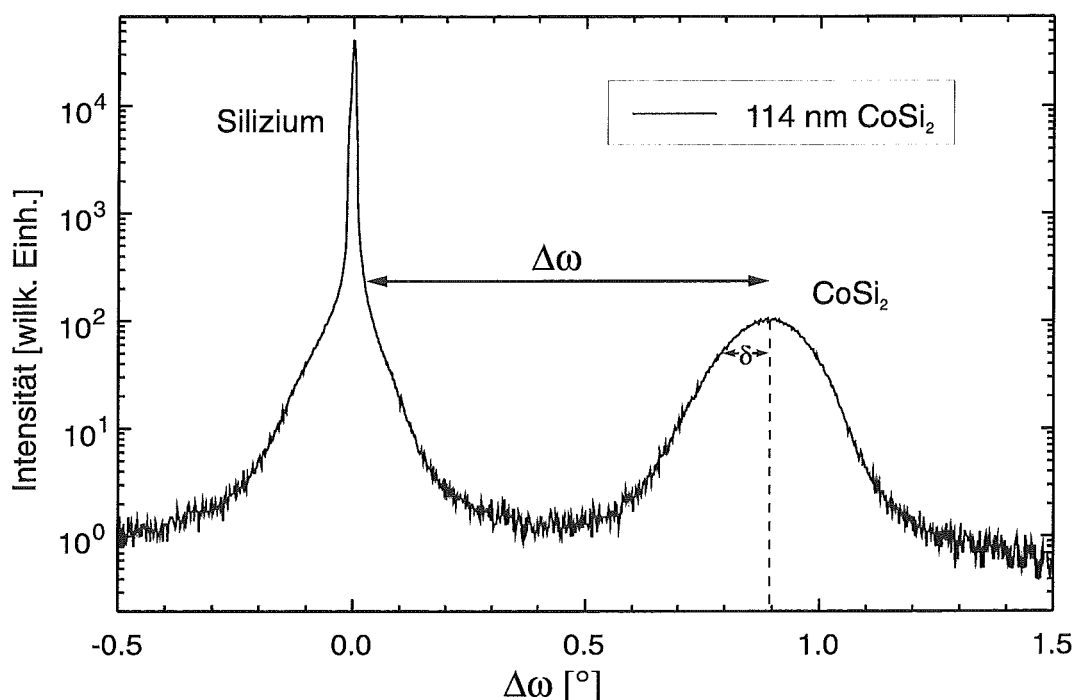


Abbildung 4.23: Rocking-Kurve des (004)-Röntgenreflexes für eine 114 nm dicke CoSi₂-Schicht. Der Abstand zwischen den Reflexen des Si-Substrats und der CoSi₂-Schicht entspricht dem Unterschied in den Gitterkonstanten senkrecht zur Substratoberfläche zwischen beiden Materialien. δ ist die Halbwertsbreite des Röntgenreflexes der CoSi₂-Schicht.

4.3.1 Ergebnisse der Röntgenbeugung

Die Gitterkonstanten von unterschiedlich dicken CoSi₂-Schichten wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung bestimmt. Die Bragg-Bedingung:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (4.8)$$

beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Abstand d von parallelen Netzebenen und dem Winkel θ zwischen der Einfallsrichtung der Röntgenstrahlen und der Netzebenen-schar, unter dem die Röntgenstrahlen konstruktiv interferieren. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ (Cu-K α_1) in erster Beugungsordnung ($n=1$) durchgeführt. Die Proben wurden zunächst so justiert, daß für eine ausgewählte Si-Netzebenen-schar (Miller-Indizes (hkl)) die Bragg-Bedingung 4.8 erfüllt war, und anschließend wurde eine Rocking-Kurve des (hkl)-Röntgenreflexes aufgenommen. Da das Si-Substrat und die CoSi₂-Schicht unterschiedliche Gitterkonstanten haben, wurden für jede Netzebenen-schar zwei Beugungsmaxima gefunden (Abb. 4.23). Dabei mußte die Probe um den Winkel $\Delta\omega$ gedreht werden, um die unterschiedlichen Bragg-Bedingungen für

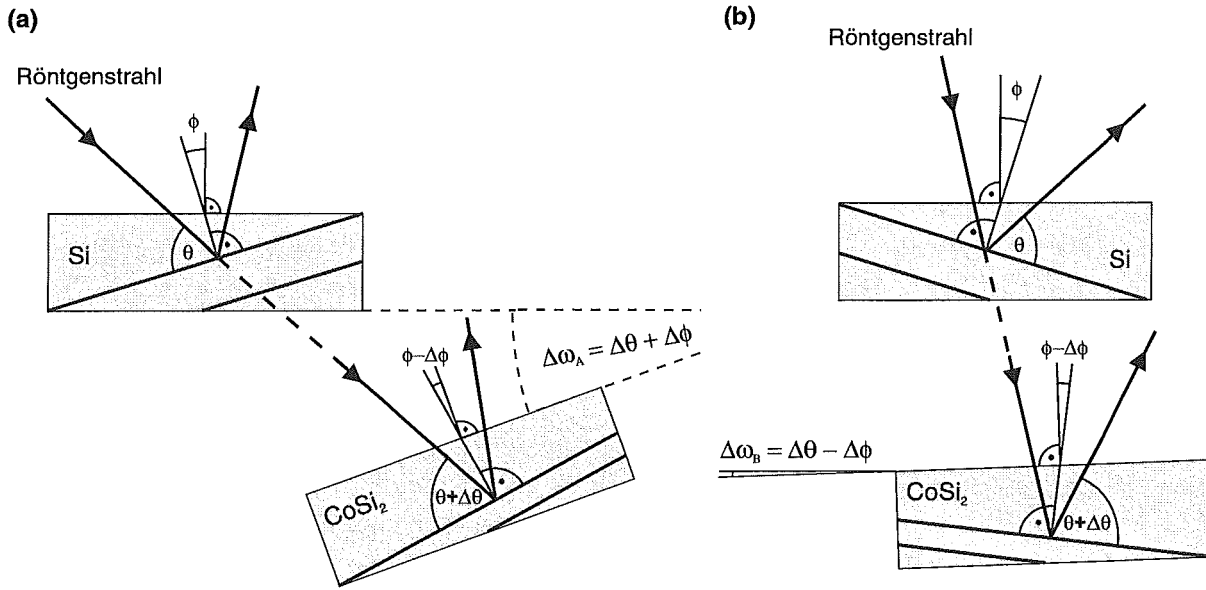


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung der Geometrie bei der Röntgenbeugung. Der Unterschied in der Streugeometrie zwischen (a) und (b) liegt darin, daß die Probe um 180° bezüglich der Oberflächennormalen gedreht ist.

das Si-Substrat bzw. die CoSi₂-Schicht zu erfüllen.

Die gemessene Winkeldifferenz $\Delta\omega$ hängt von der Streugeometrie ab. In Abbildung 4.24 ist schematisch dargestellt, daß es zwei Möglichkeiten gibt, die Winkeldifferenz $\Delta\omega$ zu messen. Die unterschiedliche Streugeometrie ergibt sich aus einer Rotation der Probe von 180° um die Oberflächennormale und führt zu unterschiedlichen Winkeldifferenzen, $\Delta\omega_A$ bzw. $\Delta\omega_B$. Es ist eine äquivalente Betrachtungsweise, anstatt die Probe zu rotieren, den Strahlengang umzukehren, was jedoch experimentell nicht möglich ist [139]. Die gemessene Winkeldifferenz $\Delta\omega$ setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, $\Delta\theta$ und $\Delta\phi$. Der Unterschied im Netzebenenabstand zwischen der CoSi₂-Schicht und dem Si-Substrat führt zu einer Differenz $\Delta\theta$ beim Bragg-Winkel. Da die Gitterkonstante von Kobaltdisilizid kleiner ist als die von Silizium, gilt: $\theta_{\text{CoSi}_2} > \theta_{\text{Si}}$. Der Winkel ϕ zwischen der Flächennormale der Netzebene und der Substratoberfläche ist für das Si-Substrat größer als für die CoSi₂-Schicht ($\phi_{\text{Si}} > \phi_{\text{CoSi}_2}$), weil das CoSi₂-Gitter senkrecht zur Substratoberfläche gestaut ist; die entsprechende Winkeldifferenz ist $\Delta\phi$. Die physikalisch relevanten Größen, $\Delta\theta$ und $\Delta\phi$, können aus den gemessenen Winkeldifferenzen, $\Delta\omega_A$ und $\Delta\omega_B$, berechnet werden [139]:

$$\Delta\theta = \frac{1}{2} (\Delta\omega_A + \Delta\omega_B), \quad (4.9)$$

$$\Delta\phi = \frac{1}{2} (\Delta\omega_A - \Delta\omega_B). \quad (4.10)$$

Das Si-Substrat wurde als „innerer Standard“ verwendet, um die Gitterkonstanten der CoSi₂-Schichten zu bestimmen. Für die Netzebenenabstände in einem kubischen Kristall gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} . \quad (4.11)$$

Da der Gitterparameter für Silizium sehr genau bekannt ist, kann der Bragg-Winkel θ_{hkl}^{Si} für das Si-Substrat mit Hilfe der Gleichung 4.11 sowie unter Berücksichtigung der Bragg-Bedingung 4.8 präzise berechnet werden. Für den Bragg-Winkel der CoSi₂-Schicht gilt dann: $\theta_{hkl}^{\text{CoSi}_2} = \theta_{hkl}^{\text{Si}} + \Delta\theta_{hkl}$. Anschließend kann erneut die Bragg-Bedingung 4.8 verwendet werden, um den Netzebenenabstand $d_{hkl}^{\text{CoSi}_2}$ für die CoSi₂-Schicht zu berechnen. Für jede Probe wurden Röntgen-Spektren für verschiedene Netzebenen aufgenommen und die dazugehörigen Netzebenenabstände bestimmt. Unter der Annahme, daß das CoSi₂-Kristallgitter tetragonal verzerrt ist, gilt folgender Zusammenhang zwischen den Netzebenenabständen und den CoSi₂-Gitterkonstanten a bzw. c :

$$d_{hkl}^{\text{CoSi}_2} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} . \quad (4.12)$$

Mit Hilfe eines Simulationsprogramms wurden die CoSi₂-Gitterkonstanten bestimmt, welche die gemessenen Netzebenenabstände am besten beschreiben⁹.

Wenn die Flächennormale der Substratoberfläche eine Symmetrieachse des CoSi₂-Kristallgitters ist¹⁰, gilt für eine vollständig verspannte CoSi₂-Schicht [135]:

$$\frac{\Delta d}{d_{\text{Si}}} = (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \cos^2 \phi_{\text{CoSi}_2} , \quad (4.13)$$

wobei Δd die Differenz der Netzebenenabstände zwischen der CoSi₂-Schicht und dem Si-Substrat bezeichnet. In Anlehnung an Gleichung 4.13 werden die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen in $\cos^2 \phi_{\text{CoSi}_2} - \Delta d/d_{\text{Si}}$ -Diagrammen dargestellt. Abbildung 4.25 zeigt, daß die Annahme einer tetragonalen Verzerrung der CoSi₂-Einheitszelle berechtigt war. Die mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelten Netzebenenabstände stimmen ausgezeichnet mit den Werten überein, die sich für tetragonale CoSi₂-Kristallgitter ergeben.

⁹Zur Bestimmung der CoSi₂-Gitterkonstanten wird die Summe $\sum_{hkl} (d_{hkl}^{\text{gem.}} - d_{hkl}^{a,c})^2$ minimiert, wobei $d_{hkl}^{\text{gem.}}$ die mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelten Netzebenenabstände sind und $d_{hkl}^{a,c}$ die Netzebenenabstände bezeichnet, die sich unter der Annahme ergeben, daß das tetragonal verzerrte CoSi₂-Kristallgitter durch die Gitterkonstanten a und c beschrieben werden kann.

¹⁰Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich (100)-orientierte Si-Substrate verwendet wurden, war diese Bedingung immer erfüllt.

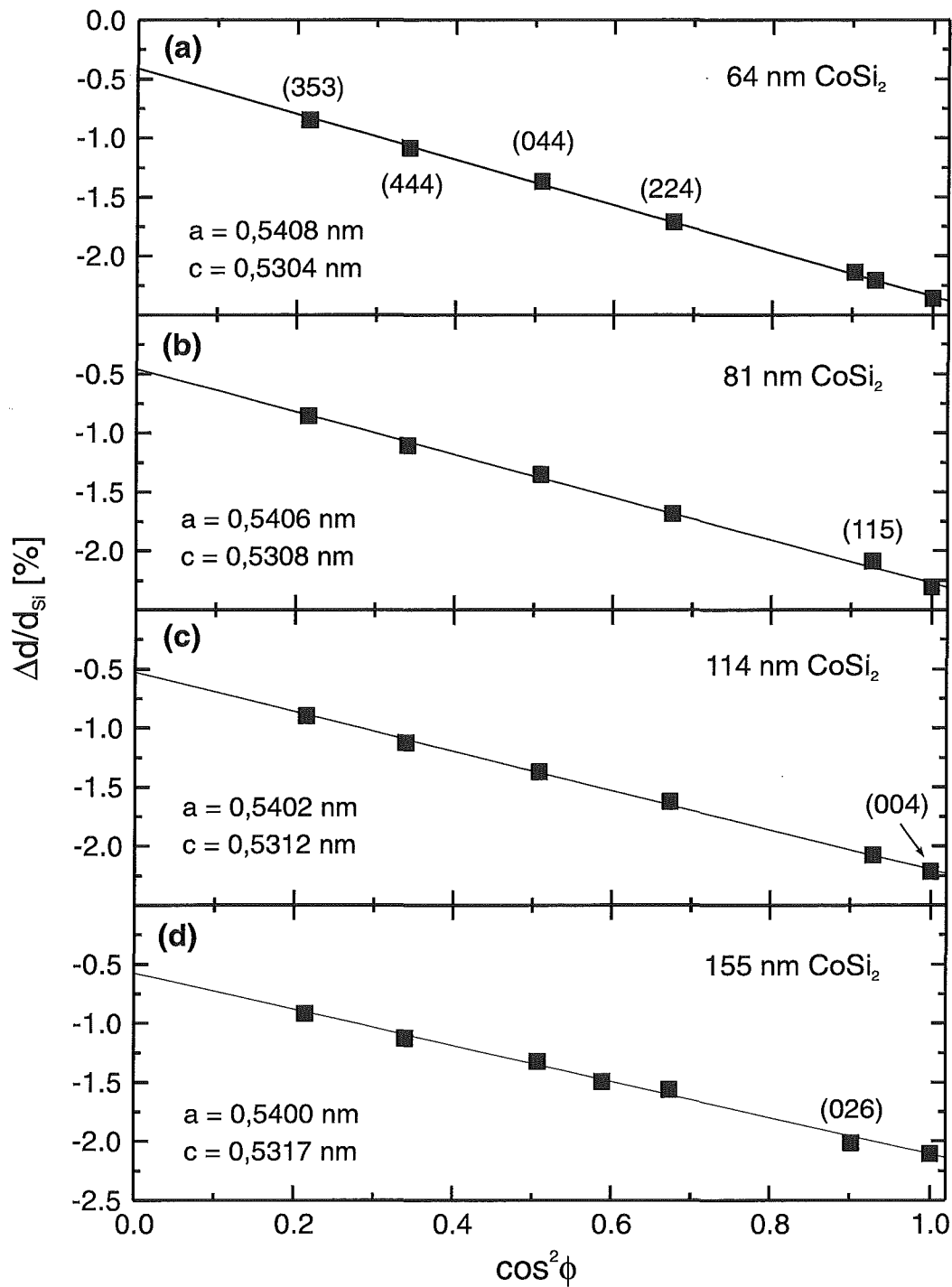


Abbildung 4.25: Der auf den Si-Netzebenenabstand normierte Unterschied im Netzebenenabstand zwischen dem Si-Substrat und der CoSi₂-Schicht $\Delta d/d_{Si}$ in Abhängigkeit des Winkels ϕ zwischen der Flächennormalen der CoSi₂-Netzebenen und der Substratoberfläche. In jedem Diagramm entsprechen die eingezeichneten Datenpunkte (■) den CoSi₂-Netzebenenabständen, die mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelt wurden; die durchgezogene Linie (—) ergibt sich, wenn ein tetragonales Kristallgitter durch die angegebenen Gitterkonstanten a und c beschrieben wird. Es sind entsprechende Diagramme für vier vergrabene CoSi₂-Schichten mit einer Dicke von (a) 64 nm, (b) 81 nm, (c) 114 nm bzw. (d) 155 nm dargestellt.

Die geringe Streuung der Meßwerte um die Geraden, durch welche die tetragonal verzerrten CoSi₂-Kristallgitter beschrieben werden, verdeutlicht, daß die CoSi₂-Gitterkonstanten mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen, wurden drei Proben aus dem gleichen Si-Wafer ausgeschnitten, 40 s bei 1160 °C getempert und anschließend mittels Röntgenbeugung analysiert. Für die drei untersuchten 145 nm dicken CoSi₂-Oberflächenschichten wurden folgende Gitterkonstanten ermittelt:

$$\begin{aligned} a &= 0,53946 \text{ nm}, 0,53947 \text{ nm}, 0,53942 \text{ nm}, \\ c &= 0,53189 \text{ nm}, 0,53190 \text{ nm}, 0,53189 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Diese Ergebnisse verdeutlichen die gute Reproduzierbarkeit der Röntgenmessungen.

Die Mikrostruktur der CoSi₂-Schichten kann jedoch nicht allein durch eine tetragonale Verzerrung des CoSi₂-Kristallgitters beschrieben werden. Abbildung 4.23 zeigt, daß die Halbwertsbreite δ des CoSi₂-Röntgenreflexes wesentlich größer ist als die Halbwertsbreite des Si-Reflexes. Da die Breite einer Rocking-Kurve ein Maß für die Mosaik-Verkipfung der untersuchten Schicht ist, offenbart das ausgedehnte CoSi₂-Signal, daß die CoSi₂-Schicht nicht ideal in (100)-Richtung orientiert ist. Einige Bereiche der CoSi₂-Schicht sind gegenüber der Oberflächennormalen verkippt, wobei die Halbwertsbreite des CoSi₂-Signals ($\delta = 0,1^\circ$) die Größe des mittleren Kippwinkels angibt.

In Abbildung 4.26 ist ein zweidimensionaler Röntgen-Scan (Area-Scan) des (044)-Röntgenreflexes einer 155 nm dicken vergrabenen CoSi₂-Schicht dargestellt. Während die Ausdehnung der Röntgenreflexe in ω -Richtung (Rocking-Kurve) die Mosaik-Verkipfung beschreibt, ist die Halbwertsbreite der Röntgenreflexe in der ω - 2θ -Richtung ein Maß dafür, wie stark die Gitterkonstanten der CoSi₂-Schicht bzw. des Siliziums im bestrahlten Probenvolumen variieren.

Wie das Insert einer Rocking-Kurve des Si-Reflexes zeigt, ist die Ausdehnung des Si-Signals in ω -Richtung sehr klein ($\text{FWHM}^{11} < 0,005^\circ$), und eine entsprechend geringe Breite des Si-Signals ergibt sich auch in der ω - 2θ -Richtung. Die scheinbar deutlich größere Ausdehnung im Area-Scan ist durch den Darstellungsmodus bedingt. Die Variation der Graustufen entspricht einer logarithmischen Änderung der Intensität der gestreuten Röntgenstrahlen. Diese Auftragung wurde gewählt, um sowohl das Si- als auch das CoSi₂-Signal darstellen zu können, die sich um Größenordnungen in der Intensität unterscheiden. Wie bereits in Abbildung 4.23 zu sehen ist, hat das scharfe Si-Signal einen recht breiten „Fuß“, der im Area-Scan als ausgedehnter Hof um den scharfen Si-Reflex

¹¹FWHM: full width at half maximum.

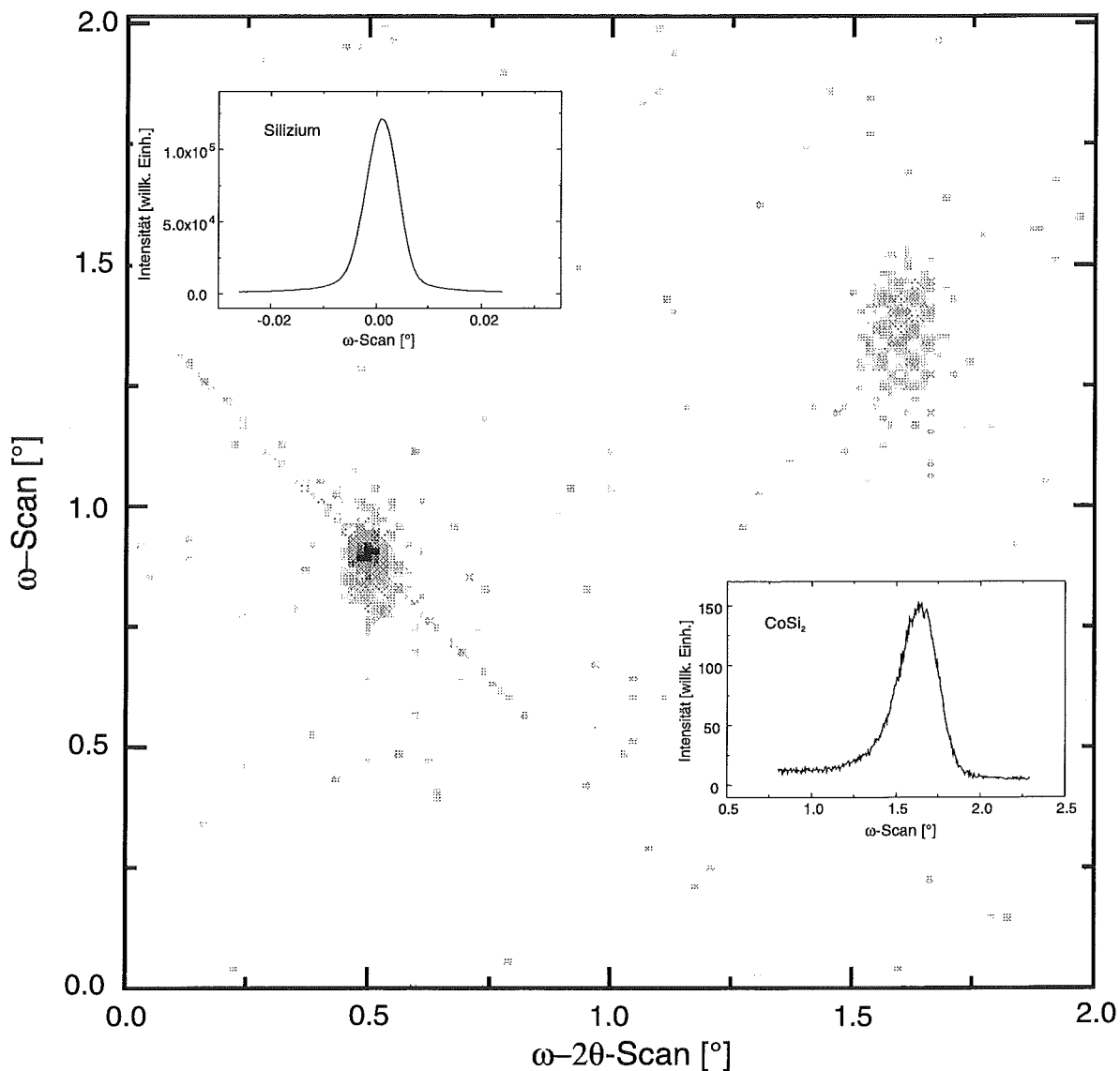


Abbildung 4.26: Zweidimensionaler Röntgen-Scan des (044)-Reflexes einer Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostruktur in negativer Streugeometrie (vgl. Abb. 4.24b). Die CoSi₂-Schichtdicke beträgt 155 nm. Als Insert sind jeweils eine Rocking-Kurve (eindimensional, offener Detektor) des Si- bzw. des CoSi₂-Reflexes dargestellt.

herum zu erkennen ist. Folgende Interpretation der Form des Si-Signals liegt nahe: Der scharfe Si-Reflex wird vom nahezu perfekten Si-Substrat verursacht, während der Fuß des Si-Signals eine Folge der Röntgenbeugung an der defektreichen Si-Deckschicht ist¹². Wenn

¹²Diese Erklärung bedarf noch einer experimentellen Bestätigung; sie ist jedoch plausibel, da TEM-Untersuchungen gezeigt haben, daß Si-Deckschichten typischerweise eine Versetzungsdichte von $\approx 10^9$ 1/cm² aufweisen (vgl. Kapitel 4.3.2.2). Die Si-Kristallstruktur wird durch die Defekte massiv gestört, und die Röntgenreflexe werden entsprechend verbreitert.

der ausgedehnte Hof des Si-Signals im Area-Scan, der eine sehr ähnliche Form hat wie das CoSi₂-Signal, tatsächlich von der Si-Deckschicht verursacht wird, gelten die Schlußfolgerungen, die aus der Interpretation des CoSi₂-Röntgenreflexes gezogen werden, nicht nur für die CoSi₂-Schicht, sondern sind qualitativ auch auf die Si-Deckschicht übertragbar.

Da die Breite des CoSi₂-Signals sowohl in der ω -Richtung (FWHM $\approx 0,2^\circ$) als auch in der ω - 2θ -Richtung (FWHM $\approx 0,1^\circ$) deutlich größer ist als für einen perfekten Kristall (FWHM $< 0,005^\circ$), können folgende Aussagen über die Mikrostruktur der CoSi₂-Schicht gemacht werden¹³: Neben der bereits beschriebenen Mosaik-Verkippung ist das CoSi₂-Kristallgitter zusätzlich lokal ungleichmäßig verzerrt. Da die CoSi₂-Schicht bei unterschiedlichen ω - 2θ -Winkeln Röntgenstrahlen reflektiert, sind die CoSi₂-Gitterkonstanten im bestrahlten Probenvolumen nicht überall gleich groß. Somit müssen die mittels Röntgenbeugung bestimmten Gitterkonstanten der CoSi₂-Schicht als Mittelwerte interpretiert werden, d. h. die Form der CoSi₂-Gitterzelle ist zwar lokal unterschiedlich, aber durch die Mittelung über einen größeren Probenbereich kann ein mittleres tetragonales CoSi₂-Kristallgitter definiert werden. Trotz der lokalen Variation der CoSi₂-Gitterkonstanten wird die CoSi₂-Mikrostruktur jedoch sehr zutreffend durch eine mittlere tetragonale Einheitszelle charakterisiert, da die gemessenen CoSi₂-Netzebenenabstände ausgezeichnet mit den Werten übereinstimmen, die für ein tetragonales Kristallgitter erwartet werden (vgl. Abb. 4.25).

Wie bereits in Abbildung 4.25 zu erkennen ist, nimmt die Verzerrung des CoSi₂-Kristallgitters mit wachsender Schichtdicke ab, d. h. die Gitterkonstanten a und c nähern sich mit zunehmender CoSi₂-Schichtdicke immer mehr dem Volumenwert $a_{\text{CoSi}_2} = 0,5364 \text{ nm}$ an. Um den Spannungszustand der CoSi₂-Schicht zu beschreiben, wird der Relaxationsgrad:

$$\mathcal{R} = \frac{a - a_{\text{Si}}}{a_{\text{CoSi}_2} - a_{\text{Si}}}, \quad (4.14)$$

definiert. In Abbildung 4.27 ist der Relaxationsgrad von CoSi₂-Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Der Relaxationsgrad von vergrabenen CoSi₂-Schichten nimmt in etwa linear mit wachsender Schichtdicke zu, wie es auch nach der Theorie von van der Merwe erwartet wird. Die untersuchten CoSi₂-Schichten sind nicht nur unterschiedlich dick, sondern wurden auch bei sehr unterschiedlichen Allotaxie-Parametern hergestellt sowie bei verschiedenen Temperaturen getempert. Der lineare Zusammenhang zwischen der CoSi₂-Schichtdicke und dem Relaxationsgrad zeigt, daß die CoSi₂-Schichtdicke den

¹³Die Ausdehnung der (004)-Röntgenreflexe von vergrabenen 73 nm dicken CoSi₂-Schichten, die am Synchrotron in Hamburg (HASYLAB) analysiert wurden, waren sehr ähnlich: $0,003$ – $0,004^\circ$ für das Si-Substrat sowohl in ω - als auch in ω - 2θ -Richtung sowie $\approx 0,1^\circ$ für die CoSi₂-Schicht in ω - 2θ -Richtung bzw. $\approx 0,25^\circ$ in ω -Richtung.

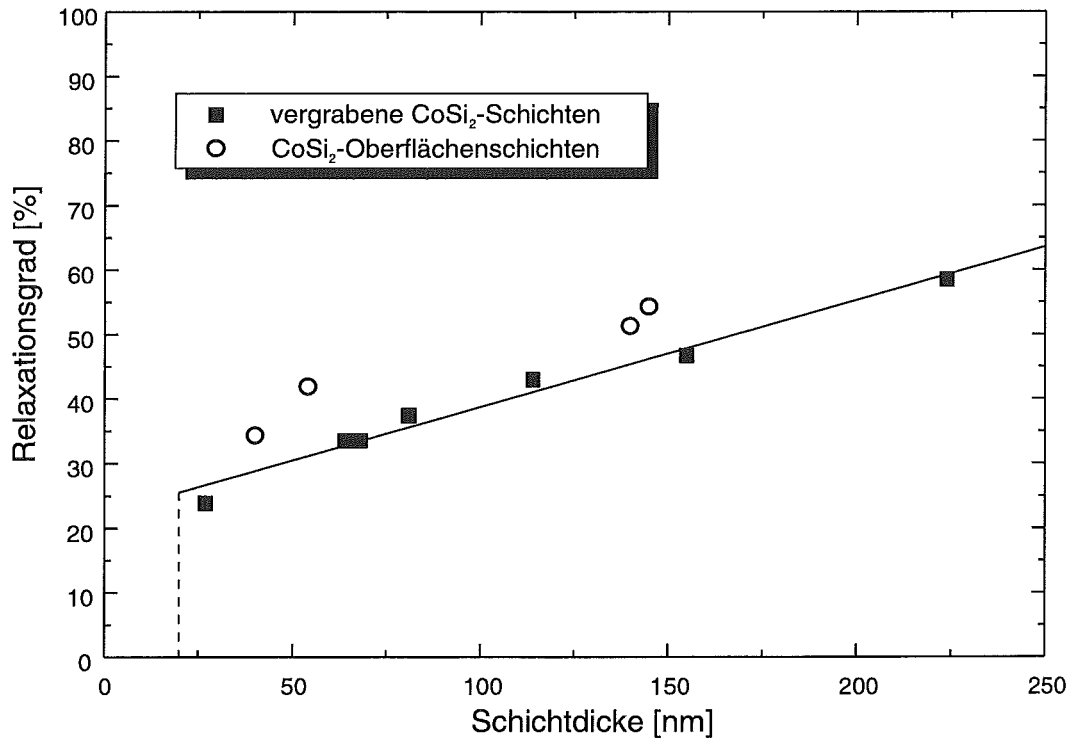


Abbildung 4.27: Relaxationsgrad von vergrabenen CoSi₂-Schichten und CoSi₂-Oberflächenschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke. Neben den Ergebnissen der Röntgenstreuung ist auch eine Ausgleichsgerade durch die Datenpunkte für die vergrabenen CoSi₂-Schichten eingezeichnet. Da erwartet wird, daß sehr dünne CoSi₂-Schichten pseudomorph ($\mathcal{R} = 0$) aufwachsen, wurde die Gerade nur bis zu einer Schichtdicke von ≈ 20 nm fortgesetzt.

Relaxationsgrad wesentlich stärker beeinflusst als andere Herstellungsparameter. Auch bei CoSi₂-Oberflächenschichten nimmt der Relaxationsgrad mit wachsender Schichtdicke zu; die Oberflächenschichten sind jedoch stärker relaxiert als die vergrabenen CoSi₂-Schichten. Die Verzerrung des CoSi₂-Kristallgitters geht bei Oberflächenschichten allein von der unteren CoSi₂/Si-Grenzfläche aus, wohingegen bei vergrabenen CoSi₂-Schichten die obere und untere Grenzfläche zur Verzerrung beitragen können. Somit ist der Unterschied im Relaxationsgrad zwischen vergrabenen und Oberflächenschichten ein Maß dafür, welchen Anteil die obere CoSi₂/Si-Grenzfläche an der Verzerrung des Kristallgitters vergrabener CoSi₂-Schichten hat. Die Verzerrung der vergrabenen CoSi₂-Schichten wird zwar hauptsächlich von der unteren Grenzfläche verursacht, doch leistet die obere Grenzfläche einen zusätzlichen Beitrag von $\approx 7 - 10$ %.

Die ermittelten Gitterkonstanten der CoSi₂-Schichten und daraus abgeleitete Größen sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt.

Dicke [nm]	a [nm]	c [nm]	$\varepsilon_{\parallel}$ [%]	$\varepsilon_{\perp}$ [%]	ε_T [%]	$\mathcal{R}$ [%]	$\mathcal{V}$ [%]
vollständig verspannte CoSi ₂ -Schicht (theoretische Werte)							
–	0,5431	0,5282	1,25	-1,53	-2,78	0	0,95
vergrabene CoSi ₂ -Schichten							
27	0,5415	0,5301	0,95	-1,17	-2,12	23,9	0,72
64	0,5408	0,5304	0,83	-1,13	-1,96	33,6	0,52
69	0,5408	0,5307	0,83	-1,06	-1,89	33,6	0,59
81	0,5406	0,5308	0,78	-1,05	-1,83	37,5	0,50
114	0,5402	0,5312	0,71	-0,98	-1,69	43,0	0,44
155	0,5400	0,5317	0,66	-0,88	-1,54	46,7	0,44
224	0,5392	0,5323	0,52	-0,77	-1,29	58,5	0,26
nicht geschlossene vergrabene CoSi ₂ -Schicht							
27	0,5388	0,5326	0,45	-0,71	-1,16	64,2	0,18
CoSi ₂ -Oberflächenschichten							
40	0,5408	0,5302	0,82	-1,15	-1,97	34,4	0,48
54	0,5403	0,5308	0,73	-1,05	-1,78	41,9	0,39
140	0,5397	0,5317	0,61	-0,88	-1,49	51,3	0,33
145	0,5395	0,5319	0,57	-0,84	-1,41	54,3	0,29

Tabelle 4.6: Gitterkonstanten a und c für unterschiedlich dicke vergrabene CoSi₂-Schichten bzw. Oberflächenschichten sowie daraus abgeleitete Größen: die Dehnung parallel zur Substratoberfläche $\varepsilon_{\parallel}$, die Dehnung senkrecht zur Substratoberfläche $\varepsilon_{\perp}$, die tetragonale Verzerrung ε_T , den Relaxationsgrad $\mathcal{R}$ sowie die relative Volumenänderung $\mathcal{V} = (V - V_{\text{CoSi}_2})/V_{\text{CoSi}_2}$, wobei V das Volumen der verzerrten und V_{CoSi_2} das Volumen der kubischen CoSi₂-Gitterzelle bezeichnet. Zum Vergleich sind die Werte für eine vollständig verspannte CoSi₂-Schicht angegeben.

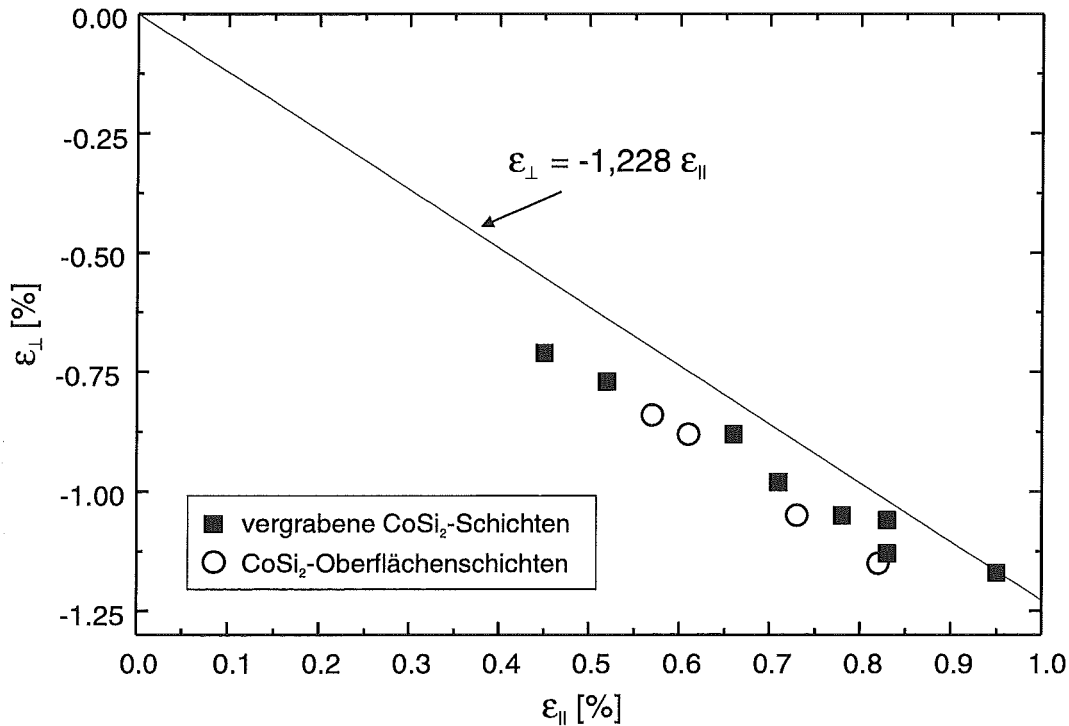


Abbildung 4.28: Zusammenhang zwischen der Dehnung $\epsilon_{||}$ des CoSi₂-Gitters parallel zur Substratoberfläche und der Stauchung $\epsilon_{\perp}$ senkrecht dazu. Zum Vergleich ist die nach dem biaxialen Spannungsmodell erwartete lineare Abhängigkeit eingezeichnet (vgl. Gl. 4.3).

Der Zusammenhang zwischen der Dehnung $\epsilon_{||}$ der CoSi₂-Schichten parallel zu Substratoberfläche und der Stauchung $\epsilon_{\perp}$ senkrecht dazu ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Zum Vergleich ist die nach dem biaxialen Spannungsmodell erwartete lineare Abhängigkeit (Gl. 4.3): $\epsilon_{\perp} = -1,228 \epsilon_{||}$, eingezeichnet. Die Stauchung $\epsilon_{\perp}$ ändert sich zwar in etwa linear mit der Dehnung $\epsilon_{||}$, doch die Stauchung $\epsilon_{\perp}$ ist größer als theoretisch vorhergesagt. Eine lineare Extrapolation der Meßdaten würde zudem ergeben, daß eine CoSi₂-Gitterzelle, die parallel zur Substratoberfläche nicht gedehnt ist ($\epsilon_{||} = 0$), trotzdem um $\approx 0,25\%$ senkrecht zur Substratoberfläche gestaucht ist. Da eine solche Annahme jedoch physikalisch nicht sinnvoll ist, muß vielmehr davon ausgegangen werden, daß für kleine Dehnungen $\epsilon_{||}$ kein linearer Zusammenhang mehr zwischen $\epsilon_{||}$ und $\epsilon_{\perp}$ besteht. Die Stauchung nimmt vielmehr schneller als vorhergesagt ab, um im Grenzfall $\epsilon_{||} \rightarrow 0$ ebenfalls zu verschwinden. Somit kann das biaxiale Spannungsmodell nur mit Einschränkungen auf eine mittels Allotaxie hergestellte Si/CoSi₂/Si(100)-Heterostruktur angewendet werden.

Die Gitterkonstanten von CoSi₂-Ausscheidungen vor dem Tempern konnten nicht bestimmt werden, da die Röntgenreflexe von recht ungeordneten CoSi₂-Ausscheidungsverteilungen sehr breit sind und eine entsprechend schwache Intensität ha-

ben. Deshalb war eine Auswertung dieser Messungen nicht möglich. Es wurde jedoch beobachtet, daß die Verzerrung der CoSi₂-Schichten während der Schichtbildung zunimmt:

- Für eine vergrabene 27 nm dicke CoSi₂-Schicht wurde nach einer Temperung von 20 s bei 800 °C eine tetragonale Verzerrung von $-1,16\%$ bestimmt. TEM-Querschnittsaufnahmen haben gezeigt, daß sich die CoSi₂-Ausscheidungsverteilung noch nicht vollständig zusammengezogen hat; es sind große CoSi₂-Präzipitate entstanden, die netzwerkartig miteinander verbunden sind¹⁴. Wenn sich nach einer Temperung bei einer höheren Temperatur eine geschlossene planare CoSi₂-Schicht gebildet hat, steigt die tetragonale Verzerrung auf $-2,12\%$ an (vgl. Tab. 4.6).
- Am Synchrotron in Hamburg wurden drei 69 nm dicke vergrabene CoSi₂-Schichten analysiert, die aus einem Si-Wafer ausgeschnitten und 20 s bei 1000, 1150 bzw. 1200 °C getempert worden waren (vgl. Kapitel 4.2.3.2). Die Messungen ergaben für die bei 1150 bzw. 1200 °C getemperten Proben eine Gitterkonstante $c = 0,5306\text{ nm}$ ¹⁵, dagegen wurde für die bei 1100 °C getemperte Probe eine Gitterkonstante von $c = 0,5309\text{ nm}$ bestimmt. Für eine vergleichbare Probe, die nur in der MBE-Kammer 3 min bei 920 °C zwischengetempert wurde, ergaben Messungen an der Universität Kiel eine Gitterkonstante $c = 0,5311\text{ nm}$. Da eine Verringerung der Gitterkonstanten senkrecht zur Substratoberfläche mit einer Vergrößerung der tetragonalen Verzerrung verbunden ist, nimmt die Verzerrung des CoSi₂-Kristallgitters mit steigender Temperatur zu. Die Verzerrung scheint jedoch bei $\approx 1150\text{ °C}$ einen konstanten Wert zu erreichen, da eine weitere Erhöhung auf 1200 °C zu keiner Änderung der CoSi₂-Gitterkonstanten führt.

Diese Ergebnisse legen folgendes Modell für die Änderung der CoSi₂-Kristallstruktur während der Schichtbildung nahe: Nach dem Aufdampfen sind die CoSi₂-Ausscheidungen zwar epitaktisch in die Si-Matrix eingebettet, doch sind die CoSi₂-Präzipitate nicht besonders gut an das Si-Kristallgitter angepaßt, was durch Channeling-Untersuchungen bestätigt wird, die für ungetemperte CoSi₂-Schichten stets ein Minimum Yield $> 10\%$ ergeben. Die schlechte Anpassung wird auch daran deutlich, daß die CoSi₂-Ausscheidungen sehr stark relaxiert und nicht, wie nach dem van der Merwe Modell für kleine Präzipitate erwartet wird, nahezu vollständig verspannt sind. Erst während des Temperns, wenn die Schichtbildung erfolgt, paßt sich das CoSi₂-Kristallgitter dem Si-Substrat besser an, und

¹⁴Die TEM-Querschnittsaufnahme 4.16a zeigt eine vergleichbare Mikrostruktur.

¹⁵In guter Übereinstimmung mit diesem Wert wurde bei Röntgenmessungen im Rahmen dieser Arbeit an einer identischen Probe (Temperung: 20 s, 1200 °C) eine Gitterkonstante $c = 0,5307\text{ nm}$ bestimmt (vgl. Tab. 4.6).

die tetragonale Verzerrung nimmt zu. Wenn sich eine geschlossene planare CoSi₂-Schicht gebildet hat, wird die maximale Verspannung erreicht, die von der Schichtdicke abhängt.

4.3.2 Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie

4.3.2.1 Versetzungen an der CoSi₂/Si(100)-Grenzfläche

Die Anzahl und Orientierung von Versetzungen an der CoSi₂/Si(100)-Grenzfläche wurde mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie in Ebenenansicht (plan-view TEM) bestimmt. Abbildung 4.29 zeigt Dunkelfeldaufnahmen von einer vergrabenen 69 nm dicken CoSi₂-Schicht nach einer Temperung von 20 s bei 1200 °C. Wenn zur Abbildung der Versetzungslinien der Beugungsvektor $\vec{g} = (0\bar{8}8)$ verwendet wird (Abb. 4.29a), verläuft der Großteil der Versetzungslinien entlang der [011]-Richtung, bei Verwendung des Beugungsvektors $\vec{g} = (088)$ dagegen entlang der $[0\bar{1}1]$ -Richtung (Abb. 4.29b). Die Versetzungen mit den Kontrastlinien entlang der $[0\bar{1}1]$ -Richtung sind in der TEM-Aufnahme 4.29a nicht zu sehen; entsprechend sind keine Kontrastlinien entlang der [011]-Richtung in der TEM-Aufnahme 4.29b zu erkennen. Stufenversetzungen zeigen in TEM-Aufnahmen keinen Kontrast, wenn gilt [125, 140]:

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0 \quad \text{und} \quad \vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{u}) = 0, \quad (4.15)$$

wobei $\vec{g}$ den Beugungsvektor, $\vec{b}$ den Burgers-Vektor der Versetzung und $\vec{u}$ die Richtung der Versetzungslinie bezeichnet. Somit liegen die Versetzungen entweder in der CoSi₂/Si-Grenzfläche und haben einen Burgers-Vektor $\vec{b} = a_{\text{CoSi}_2}/2 \langle 011 \rangle$, oder haben einen Burgers-Vektor, dessen Projektion auf die Grenzfläche parallel zu einer $\langle 011 \rangle$ -Richtung verläuft. Untersuchungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie haben ergeben, daß die beobachteten Kontrastlinien von Stufenversetzungen mit einem Burgers-Vektor $\vec{b} = a_{\text{CoSi}_2}/4 \langle 111 \rangle$ verursacht werden [125]. In einem Winkel von 45° zu den Versetzungslinien mit $\langle 011 \rangle$ -Orientierung sind weitere Versetzungslinien zu erkennen, die parallel zur [001]- bzw. [010]-Richtung verlaufen. Werden die Beugungsvektoren $\vec{g} = (040)$ bzw. $\vec{g} = (004)$ zur Abbildung verwendet, so sind jeweils nur Versetzungslinien entlang einer der zwei $\langle 001 \rangle$ -Richtungen des orthogonalen Versetzungsnetzwerkes zu sehen. Die Kontrastlinien werden von Stufenversetzungen verursacht, die in der Grenzfläche liegen und einen Burgers-Vektor $\vec{b} = a_{\text{CoSi}_2}/2 \langle 100 \rangle$ haben [125, 140].

Die TEM-Aufnahmen 4.29 zeigen, daß sich kein homogenes Versetzungsnetzwerk gebildet hat; die Abstände zwischen parallelen Versetzungslinien sind vielmehr für unterschiedliche Bereiche der Probe recht verschieden. Diese Beobachtung stimmt gut mit Resultaten der Röntgenbeugung überein, die ergaben, daß die CoSi₂-Gitterkonstanten lokal

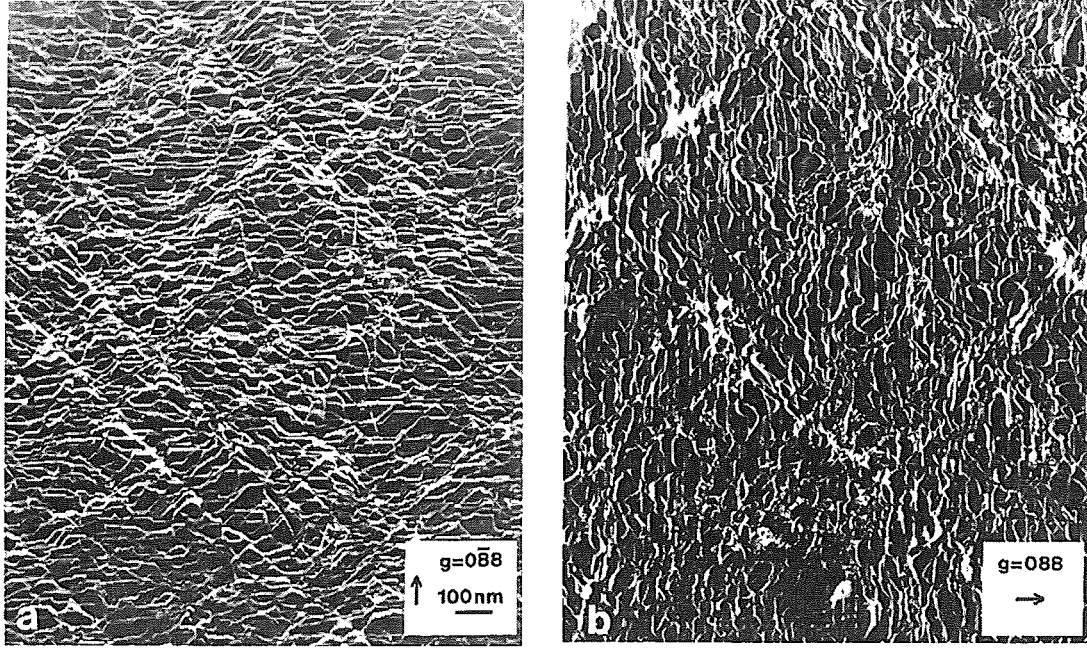


Abbildung 4.29: TEM-Dunkelfeldaufnahmen in Ebenenansicht von einer getemperten vergrabenen CoSi₂-Schicht. In Abbildung 4.19 wurde bereits eine TEM-Querschnittsaufnahme dieser Probe gezeigt. Zur Abbildung der Grenzflächenversetzungen wurden die Beugungsvektoren (a) $\vec{g} = (0\bar{8}8)$ und (b) $\vec{g} = (088)$ verwendet.

unterschiedlich sind (vgl. Kapitel 4.3.1). Die nachfolgend angegebenen Abstände von Versetzungslinien sind daher immer Mittelwerte über verschiedene Bereiche der Probe. Der mittlere Abstand von Versetzungslinien entlang der $\langle 001 \rangle$ - bzw. $\langle 011 \rangle$ -Richtung beträgt $l_{\langle 001 \rangle} = 340$ nm bzw. $l_{\langle 011 \rangle} = 42$ nm. Durch die Grenzflächenversetzungen wird die elastische Spannung in der CoSi₂-Schicht entlang der $[001]$ -Richtung¹⁶ um (vgl. Gl. 4.6)

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{a_{\text{CoSi}_2}}{4 \hat{l}_{\langle 011 \rangle}} | [111] \cdot [001] | + \frac{a_{\text{CoSi}_2}}{4 \hat{l}_{\langle 011 \rangle}} | [1\bar{1}1] \cdot [001] | + \\ &\quad \frac{a_{\text{CoSi}_2}}{2 l_{\langle 001 \rangle}} | [001] \cdot [001] | + \frac{a_{\text{CoSi}_2}}{2 l_{\langle 001 \rangle}} | [010] \cdot [001] | \\ \Leftrightarrow \gamma &= \frac{a_{\text{CoSi}_2}}{2 \hat{l}_{\langle 011 \rangle}} + \frac{a_{\text{CoSi}_2}}{2 l_{\langle 001 \rangle}} = 0,51 \% \end{aligned}$$

reduziert, wobei $\hat{l}_{\langle 011 \rangle} = l_{\langle 011 \rangle} / \cos 45^\circ$ ist und berücksichtigt, daß der Abstand von parallelen $\langle 011 \rangle$ -Versetzungslinien entlang der $[001]$ -Richtung größer ist als der senkrechte Abstand $l_{\langle 011 \rangle}$. Somit ergibt sich folgende Dehnung des CoSi₂-Kristallgitters parallel zur

¹⁶Die Relaxation der CoSi₂-Schicht parallel zur Substratoberfläche ist isotrop. Somit kann für die nachfolgende Rechnung auch jede andere Richtung parallel zur Substratoberfläche gewählt werden.

Substratoberfläche:

$$\varepsilon_{\parallel} = \eta - \gamma = 0,74\%,$$

wobei η die maximale Dehnung ist (vgl. Gl. 4.2). Für eine identische Probe wurde mittels Röntgenstreuung die Dehnung $\varepsilon_{\parallel} = 0,83\%$ bestimmt (vgl. Tab. 4.6). Wird die Ungenauigkeit beim Auszählen der Versetzungslinien berücksichtigt, die insbesondere in der inhomogenen Verteilung der Versetzungen begründet ist, so stimmen die Werte gut überein.

Bei weiteren TEM-Untersuchungen konnte für vergrabene 69 nm dicke CoSi_2 -Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgedampft (400, 430 und 450 °C) bzw. getempert (1100, 1150 und 1200 °C) wurden, kein signifikanter Unterschied in der Anzahl der Versetzungen an der $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche festgestellt werden. Somit hat die Variation dieser Herstellungsparameter im angegebenen Intervall keinen entscheidenden Einfluß auf die Relaxation der CoSi_2 -Schichten. Eine geringe Zunahme der Gitterverzerrung, die als Folge der Erhöhung der Temperatur beim Tempern von 1100 auf 1200 °C mittels Röntgenstreuung nachgewiesen wurde (vgl. S. 122), kann aufgrund der Ungenauigkeit beim Auswerten der TEM-Aufnahmen nicht festgestellt werden.

4.3.2.2 Fadenversetzungen in der Si-Deckschicht

Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen in Ebenenansicht wurde zudem die Anzahl von Fadenversetzungen (threading dislocations) in der Si-Deckschicht bestimmt. Damit Elektronen die zu untersuchenden Schichten durchdringen können, müssen die Proben entsprechend dünn sein. Bei der verwendeten Mikroskopspannung von 400 kV (Mikroskop: Jeol JEM-4000FX) können nur Schichten untersucht werden, die dünner als 1 μm sind. Da die Si-Wafer jedoch eine Dicke von $\approx 500 \mu\text{m}$ haben, müssen die Proben gedünnt werden. Abbildung 4.30a zeigt schematisch die geometrische Form einer Probe nach der Ionendünnung. Die Probe hat eine keilförmige Gestalt, und je nachdem von welchem Probenbereich eine TEM-Aufnahme gemacht wird, wird einmal die gesamte $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostruktur, ein anderes Mal dagegen nur die Si-Deckschicht durchstrahlt. Um die Anzahl von Fadenversetzungen in der Si-Deckschicht zu bestimmen, wurde ein Probenbereich ausgewählt, bei dem die komplette Si-Deckschicht, aber gerade noch nicht die vergrabene CoSi_2 -Schicht durchstrahlt wird. Werden zunehmend dickere Probenbereiche durchstrahlt, ist der Beginn der CoSi_2 -Schicht daran zu erkennen, daß Moiré-Muster auftreten, die durch die leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten von Silizium bzw. CoSi_2 verursacht werden. Der so gewählte Bereich hat den Vorteil, daß die Dicke der durchstrahlten Si-Schicht bekannt

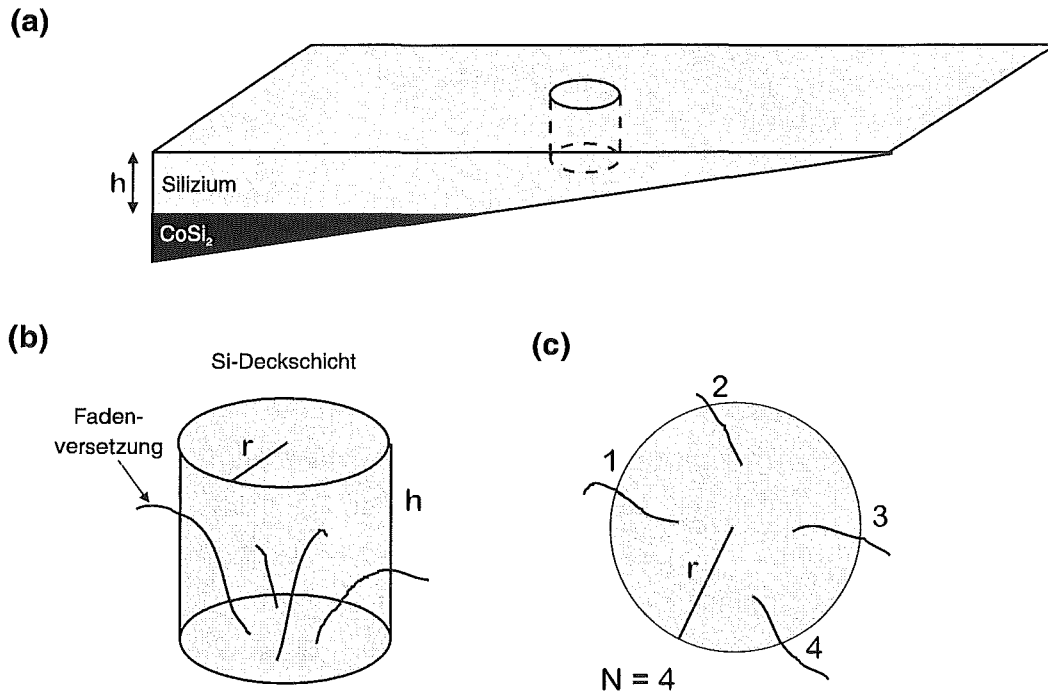


Abbildung 4.30: Bestimmung der Anzahl von Fadenversetzungen mittels TEM. Es sind schematisch (a) eine Probe nach der Ionendünnung, (b) Fadenversetzungen in einem zylinderförmigen Bereich der Si-Deckschicht sowie (c) eine TEM-Aufnahme von dem in (b) gezeigten Probenbereich dargestellt.

ist¹⁷ und keine Moiré-Streifen bzw. Versetzungen an der $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche das Auszählen der Fadenversetzungen erschweren.

Abbildung 4.31 zeigt eine TEM-Aufnahme der Si-Deckschicht einer $\text{Si}(200 \text{ nm})/\text{CoSi}_2(69 \text{ nm})/\text{Si}(100)$ -Heterostruktur. Die Fadenversetzungen sind als dunkle Kontrastlinien zu erkennen. Um die Dichte der Fadenversetzungen zu ermitteln, wird die Anzahl $\mathcal{N}$ der Schnittpunkte zwischen den Kontrastlinien und einem beliebig eingezeichneten Kreis bestimmt (Abb. 4.30c). Der Kreis repräsentiert die Mantelfläche $\mathcal{A}$ eines zylinderförmigen Volumens der Si-Deckschicht:

$$\mathcal{A} = 2\pi r h,$$

wobei r der Radius des eingezeichneten Kreises und h die Dicke der Si-Deckschicht ist (Abb. 4.30b). Die Dichte der Fadenversetzungen $\mathcal{G}$ wird dann als

$$\mathcal{G} = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{A}} \quad (4.16)$$

definiert.

In Abbildung 4.32 ist die Dichte der Fadenversetzungen in der Si-Deckschicht von

¹⁷Die Dicke der Si-Deckschicht wurde mit Hilfe von RBS bestimmt.

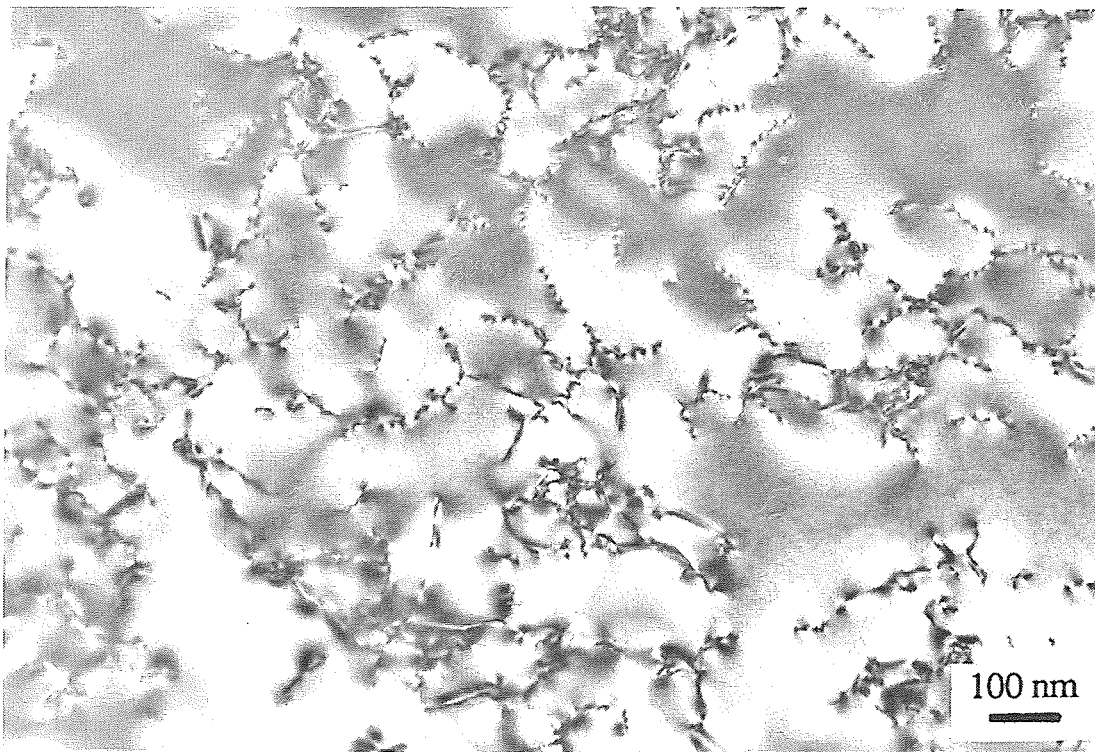


Abbildung 4.31: TEM-Hellfeldaufnahme in Ebenenansicht der Si-Deckschicht einer Si(200 nm)/CoSi₂(69 nm)/Si(100)-Heterostruktur nach einer Temperung von 20 s bei 1200 °C.

Si(200 nm)/CoSi₂(69 nm)/Si(100)-Heterostrukturen in Abhängigkeit der Temperatur bei der CoSi₂-Schichtdeposition bzw. der Temperatur beim Tempern dargestellt. Eine Variation der Substrattemperatur zwischen 400 und 450 °C beim Aufdampfen der CoSi₂-Schichten hat keinen Einfluß auf die Versetzungsdichte in der Si-Deckschicht (Abb. 4.32a). Dagegen kann durch eine Erhöhung der Temperatur während der Temperung von 1000 auf 1100 °C die Dichte der Fadenversetzungen um $\approx 50\%$ verringert werden (Abb. 4.32b). Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß bis zu einer Temperatur von 1000 °C die CoSi₂-Schichtbildung noch nicht abgeschlossen ist. Dieses konnte u. a. daran festgestellt werden, daß noch keine Kontrastlinien von Versetzungen an der CoSi₂/Si(100)-Grenzfläche in TEM-Bildern zu erkennen waren. Nach einer Temperung von 20 s bei einer Temperatur zwischen 1100 und 1200 °C variiert die Dichte der Fadenversetzungen um einen Mittelwert von $\approx 2 \cdot 10^9$ 1/cm². Der Unterschied in der Versetzungsdichte zwischen Proben, die bei 1100, 1150 bzw. 1200 °C getempert wurden, ist nicht signifikant, da die Ungenauigkeit beim Auszählen der Fadenversetzungen $\approx 30\%$ beträgt. Dieser recht große Fehler wird vor allem durch die inhomogene Verteilung der Fadenversetzungen verursacht (vgl. Abb. 4.31) und wurde aus der Variation von Versetzungsdichten abgeleitet, die an unterschiedlichen Stellen der Si-Deckschicht ermittelt wurden. Die Versetzungsdichte der

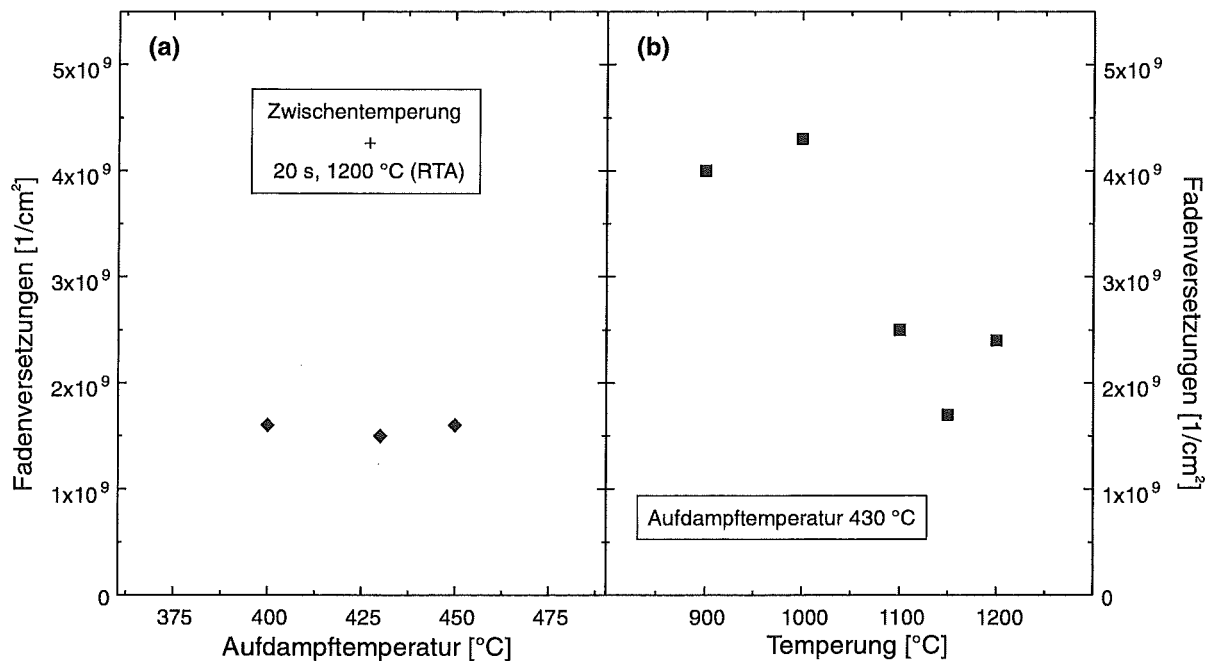


Abbildung 4.32: Anzahl der Fadenversetzungen in Abhängigkeit der Temperatur (a) beim Aufdampfen und (b) beim Tempern. Es wurden $\text{Si}(200 \text{ nm})/\text{CoSi}_2(69 \text{ nm})/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen untersucht, die bei folgenden Allotaxie Parametern hergestellt wurden: 23 at.% maximale Co-Konzentration, 35 % Rampensteigung und 1 nm/s Si-Aufdampftrate. (a) Die Proben wurden sowohl in der MBE-Kammer 3 min bei 920 $^\circ\text{C}$ zwischentempert als auch nach dem Aufdampfen 20 s auf 1200 $^\circ\text{C}$ erhitzt. (b) Die CoSi_2 -Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 430 $^\circ\text{C}$ deponiert.

Probe, die bei 430 $^\circ\text{C}$ aufgedampft und in der MBE-Kammer zwischentempert wurde ($\approx 1,5 \cdot 10^9$ $1/\text{cm}^2$), ist etwas geringer als die Versetzungsdichte der vergleichbaren Probe ohne Zwischentemperung ($\approx 2,4 \cdot 10^9$ $1/\text{cm}^2$). Wegen der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Versetzungsdichten muß die Reduktion der Anzahl von Fadenversetzungen durch das Zwischentempern jedoch eher als eine Tendenz denn als eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität der Si-Deckschicht interpretiert werden.

4.4 Elektrische Eigenschaften

4.4.1 Elektrische Transporteigenschaften epitaktischer CoSi₂-Schichten

Für den Einsatz von epitaktischen CoSi₂-Schichten als Leiterbahnen ist es wichtig, die elektrischen Transporteigenschaften dieser Schichten zu kennen. Die CoSi₂-Schichten zeigen ein metallisches Verhalten, d. h. der spezifische Widerstand nimmt mit sinkender Temperatur ab (Abb. 4.33). Der elektrische Widerstand ρ wird hauptsächlich durch Stöße der Leitungselektronen mit Gitterphononen sowie durch Stöße mit Fremdatomen und Gitterfehlern verursacht. Die Temperatur T hat oft keinen Einfluß auf den Widerstand ρ_0 , der durch Streuung der Elektronenwellen an statischen Kristalldefekten verursacht wird. Zudem ist der spezifische Widerstand ρ_{e-Ph} , der durch thermische Phononen verursacht wird, häufig unabhängig von der Zahl der Kristalldefekte, solange deren Konzentration klein ist. Diese empirische Beobachtung wird durch die Matthiesensche Regel ausgedrückt [141]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-Ph}(T). \quad (4.17)$$

Der temperaturabhängige Widerstand ρ_{e-Ph} kann näherungsweise durch eine verallgemeinerte Bloch-Grüneisen Gleichung beschrieben werden [142, 143]:

$$\rho_{e-Ph} = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^n \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^n dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}, \quad (4.18)$$

wobei θ_D die Debye-Temperatur und A eine Konstante ist. Der Exponent n hängt vom dominierenden Streumechanismus ab.

In einem Metall mit überlappenden sp - und d -Bändern, wie z. B. CoSi₂ [144], findet der Stromtransport sowohl in den sp - als auch in den d -Bändern statt. Die Leitfähigkeit der Bänder ist proportional zu der Geschwindigkeit der Elektronen an der Fermi-Kante. Da die effektive Masse der Elektronen in den sp -Bändern in der Regel kleiner ist als die effektive Masse der Elektronen in den d -Bändern, haben die Elektronen in den sp -Bändern eine höhere Geschwindigkeit und leisten somit den dominierenden Beitrag zum Stromtransport [143]. In dieser Näherung tragen hauptsächlich zwei Elektron-Phonon-Streuprozesse zum spezifischen Widerstand ρ_{e-Ph} bei: Einerseits können s -Leitungselektronen durch Absorption oder Emission eines Phonons in einen anderen s -Zustand, andererseits in einen d -Zustand gestreut werden; diese Streuprozesse werden als Intraband- bzw. Interband-Streuung bezeichnet. Für die Intraband-Streuung ist $n = 5$ (Gl. 4.18), und es ergibt sich eine T^5 -Abhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ_{e-Ph} für Temperaturen $\theta_D/T \geq 20$.

Dagegen ist für die Interband-Streuung $n = 3$, und der spezifische Widerstand ρ_{e-ph} ändert sich im Temperaturintervall $\theta_D/40 \leq T \leq \theta_D/5$ mit der dritten Potenz der Temperatur ($\rho_{e-ph} \propto T^3$). Bei hohen Temperaturen variiert der spezifische Widerstand ρ_{e-ph} für beide Streuprozesse linear mit der Temperatur ($\rho_{e-ph} \propto T$) [143]. Um herauszufinden, welches der dominierende Elektron-Phonon-Streuprozess ist, wurde die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von epitaktischen CoSi₂-Schichten gemessen, und die Parameter: ρ_0 , A , θ_D , und n (Gl. 4.17 bzw. 4.18), wurden so gewählt, daß die Meßwerte durch die Gleichung 4.17 möglichst gut beschrieben werden. Dazu wurde mit Hilfe eines Simplex-Algorithmus [145] die mittlere quadratische Abweichung:

$$\mathcal{R} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\rho^{gem}(T_i) - \rho^{ber}(T_i))^2}, \quad (4.19)$$

minimiert, wobei N die Anzahl der Meßwerte ist und ρ^{gem} bzw. ρ^{ber} die gemessenen bzw. berechneten spezifischen Widerstände bezeichnen.

Wenn als dominierender Elektron-Phonon-Streuprozess die Interband-Streuung angenommen wird ($n = 3$, Abb. 4.33a), ergibt sich eine bessere Übereinstimmung mit den Meßdaten als bei der Wahl des Exponenten $n = 5$, wodurch die Intraband-Streuung beschrieben wird (Abb. 4.33b). Entsprechende Ergebnisse haben auch Hirano und Kaise [146] für CoSi₂-Volumenkristalle sowie Jebasinski [115] und Lauwers [147] für epitaktische CoSi₂-Schichten erhalten und leiten daraus ab, daß die Interband-Streuung der dominierende Elektron-Phonon-Streuprozess ist. Diese Interpretation scheint jedoch, zumindest für vergrabene CoSi₂-Schichten, die mittels Molekularstrahlallotaxie hergestellt wurden, fraglich zu sein, denn die Meßwerte lassen sich am besten durch die Wahl des Exponenten $n = 2,1$ beschreiben (Abb. 4.33c). Dieses Ergebnis legt die Annahme nahe, daß Elektron-Elektron-Streuprozesse einen wichtigen Beitrag zum spezifischen Widerstand leisten, für die eine T^2 -Abhängigkeit erwartet wird ($\rho_{e-e} \propto T^2$) [143]. Doch trotz der guten Übereinstimmung zwischen den Meßdaten und der Fit-Funktion mit $n = 2,1$ sind Zweifel daran angebracht, daß es möglich ist, aus den ermittelten Fit-Parametern Aussagen über die elektrischen Transporteigenschaften der CoSi₂-Schichten abzuleiten: Zum einen wurde beobachtet [143], daß in allen bisher untersuchten metallischen Siliziden der Übergangsmetalle, wie z. B. NiSi₂, TaSi₂, TiSi₂ und WSi₂, Elektron-Elektron-Streuprozesse keinen entscheidenden Beitrag zum spezifischen Widerstand leisten; zum anderen ist die mit Hilfe der Fit-Funktion bestimmte Debye-Temperatur $\theta_D = 827$ K wesentlich größer als Messungen der spezifischen Wärme von CoSi₂ ergeben haben ($\theta_D = 520 \pm 10$ K [148]). Darüber hinaus ist das Restwiderstandsverhältnis $\mathcal{Q}$, definiert als das Verhältnis zwischen dem spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur (297 K) und dem Restwiderstand ρ_0 ,

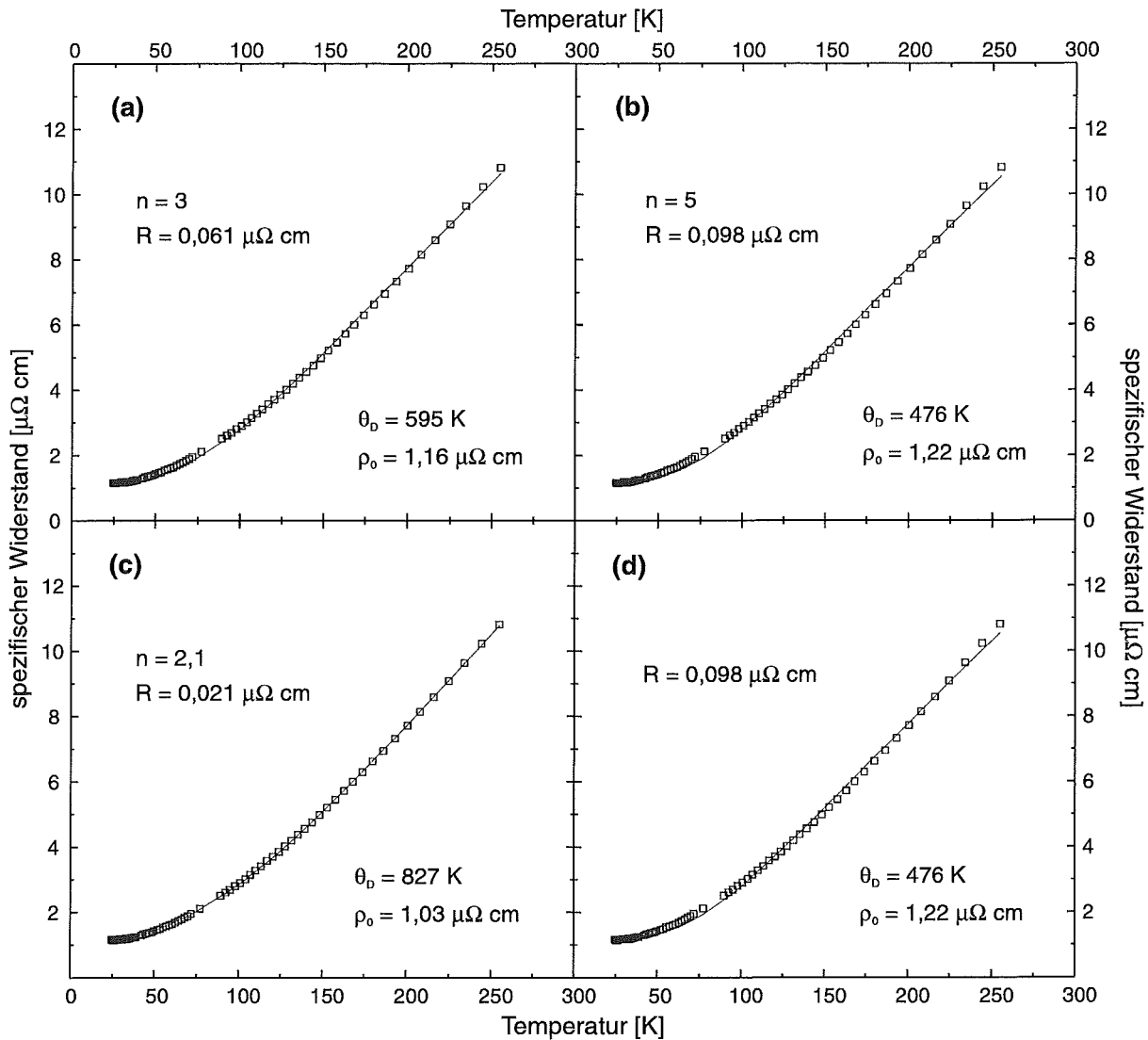


Abbildung 4.33: Unterschiedliche Fit-Funktionen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands einer 69 nm dicken CoSi_2 -Schicht, die 20 s bei 1200°C getempert wurde. Die Meßwerte werden durch die Gleichung 4.17 bei Wahl des Exponenten (a) $n = 3$, (b) $n = 5$ und (c) $n = 2,1$ sowie (d) durch Gleichung 4.20 beschrieben.

für die untersuchten CoSi_2 -Proben recht klein ($\mathcal{Q} \approx 11$)¹⁸, und Kristalldefekte haben somit einen großen Einfluß auf die elektrischen Transporteigenschaften der CoSi_2 -Schichten. Schon kleine Meßfehler oder eine leichte Abweichung von der Matthiesenschen Regel (Gl. 4.17) können daher zu einer unrealistischen Interpretation der Meßdaten führen [143, 149]. Deshalb kann anhand der vorliegenden Meßdaten nicht entschieden werden, welches der dominierende temperaturabhängige Streuprozess in den untersuchten epitaktischen CoSi_2 -Schichten ist.

¹⁸Zum Vergleich wurde für hochreines Niob ein Widerstandsverhältnis $\mathcal{Q} > 10000$ gefunden [149].

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von CoSi₂-Schichten, die bei unterschiedlichen Prozeßparametern hergestellt wurden, ermöglicht es jedoch, den Einfluß der Herstellungsparameter auf die elektrischen Transporteigenschaften der CoSi₂-Schichten zu untersuchen. Dazu wurde die von Nava et al. vorgeschlagene Funktion [143]

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\tilde{\rho}(T)} + \frac{1}{\rho_{sat}}, \quad (4.20)$$

$$\text{mit:} \quad \tilde{\rho}(T) = \rho_0 + \hat{\rho} T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}, \quad (4.21)$$

an die Meßdaten angepaßt, wobei sich $\tilde{\rho}$ aus den Gleichungen 4.17 und 4.18 mit $n = 5$ ergibt und $\hat{\rho}$ den Hochtemperaturgrenzwert des auf die Temperatur normierten spezifischen Widerstands $\rho_{e-Ph}(T)/T$ bezeichnet. Für verschiedene metallische Silizide wurden starke Abweichungen von der Matthiesenschen Regel beobachtet [143], d. h. eine Erhöhung des Restwiderstands ρ_0 führt nicht immer zu einer entsprechenden Erhöhung des spezifischen Widerstands $\rho(T)$, sondern es gibt einen Sättigungswiderstand ρ_{sat} , der eine obere Grenze für den spezifischen Widerstand $\rho(T)$ ist. Die Existenz eines Sättigungswiderstands kann wie folgt erklärt werden [150]: Die mittlere freie Weglänge der Elektronen kann nicht kleiner sein als der Abstand a zwischen benachbarten Atomen. Daher gibt es eine minimale Zeit τ_{min} zwischen zwei Stößen eines Elektrons mit den Gitteratomen: $\tau_{min} = a/v_F$, wobei v_F die Geschwindigkeit der Elektronen an der Fermi-Kante bezeichnet. Für Zeiten $\tau < \tau_{min}$ finden keine Streuprozesse statt. Die Erfordernis einer minimalen Streuzeit τ_{min} führt zur Definition einer Parallelschaltung mit dem spezifischen Widerstand ρ_{sat} (Gl. 4.20).

In Tabelle 4.7 sind die Parameter der Fit-Funktion 4.20 zusammengestellt, durch welche die gemessenen spezifischen Widerstände am besten beschrieben werden. Die großen Werte für den Sättigungswiderstand ρ_{sat} ergeben sich dadurch, daß die Zeit τ zwischen zwei Stößen eines Elektrons mit Gitteratomen im untersuchten Temperaturintervall von $\approx 20 - 297$ K wesentlich größer ist als die minimal mögliche Zeit τ_{min} . Daher ist der Einfluß des Sättigungswiderstands auf den Verlauf der Widerstandskurve nicht meßbar. Es kann kein realistischer Wert für den Sättigungswiderstand ρ_{sat} bestimmt werden, da die Fit-Funktion bei Wahl eines nahezu beliebigen Sättigungswiderstands ρ_{sat} gleich gut an die Meßdaten angepaßt werden kann, solange der Sättigungswiderstand ρ_{sat} nur groß genug ist. Um entsprechend kurze Streuzeiten $\tau \approx \tau_{min}$ zu erhalten, damit der Einfluß des Sättigungswiderstands ρ_{sat} erkennbar wird, müßten Messungen bei wesentlich höheren Temperaturen durchgeführt werden. Da der Sättigungswiderstand ρ_{sat} im untersuchten Temperaturintervall keinen Einfluß auf den spezifischen Widerstand hat, entspricht die Fit-Funktion 4.20 exakt der Gleichung 4.17, wenn der Exponent $n = 5$ gewählt wird (vgl.

	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D	Probe E	Probe F
Depositions-T. [$^{\circ}\text{C}$]	430			400	430	450
Zwischentempnern	nein			920 $^{\circ}\text{C}$, 3 min		
RTA, 20 s [$^{\circ}\text{C}$]	1100	1150	1200	1200		
ρ_0 [$\mu\Omega\text{ cm}$]	1,27	1,21	1,22	1,18	1,16	1,22
$\hat{\rho}$ [$\mu\Omega\text{ cm}/K$]	0,0442	0,0440	0,0441	0,0442	0,0445	0,0441
θ_D [K]	477	468	476	478	457	479
ρ_{sat} [$\mu\Omega\text{ cm}$]	$> 5 \cdot 10^5$	$> 5 \cdot 10^5$	$> 5 \cdot 10^5$	$> 5 \cdot 10^5$	$> 5 \cdot 10^5$	$> 5 \cdot 10^5$
$\mathcal{R}$ [$\mu\Omega\text{ cm}$]	0,108	0,095	0,098	0,106	0,080	0,102
$\mathcal{Q}$	10,5	10,9	10,8	11,1	11,5	10,8

Tabelle 4.7: Für 69 nm dicke vergrabene CoSi_2 -Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgedampft bzw. getempert, aber bei sonst identischen Allotaxie-Parametern hergestellt wurden (vgl. Tab. 4.4), sind die Parameter der Fit-Funktion 4.20 zusammengestellt, durch welche die gemessenen spezifischen Widerstände am besten beschrieben werden. Zusätzlich sind das Restwiderstandsverhältnis $\mathcal{Q}$ sowie die mittlere quadratische Abweichung $\mathcal{R}$ zwischen den berechneten und den gemessenen Widerständen angegeben.

Abb. 4.33b und d).

Die Fit-Parameter in Tabelle 4.7 zeigen, daß weder die Änderung der Aufdampf-temperatur zwischen 400 und 450 $^{\circ}\text{C}$ noch die Variation der Temperatur während des Temperns (1100-1200 $^{\circ}\text{C}$) zu einem entscheidenden Unterschied im Verlauf der Widerstandskurve der verschiedenen CoSi_2 -Schichten führt. Auch das Zwischentempnern in der MBE-Kammer hat keine signifikanten Auswirkungen auf die elektrischen Transporteigenschaften der CoSi_2 -Schichten.

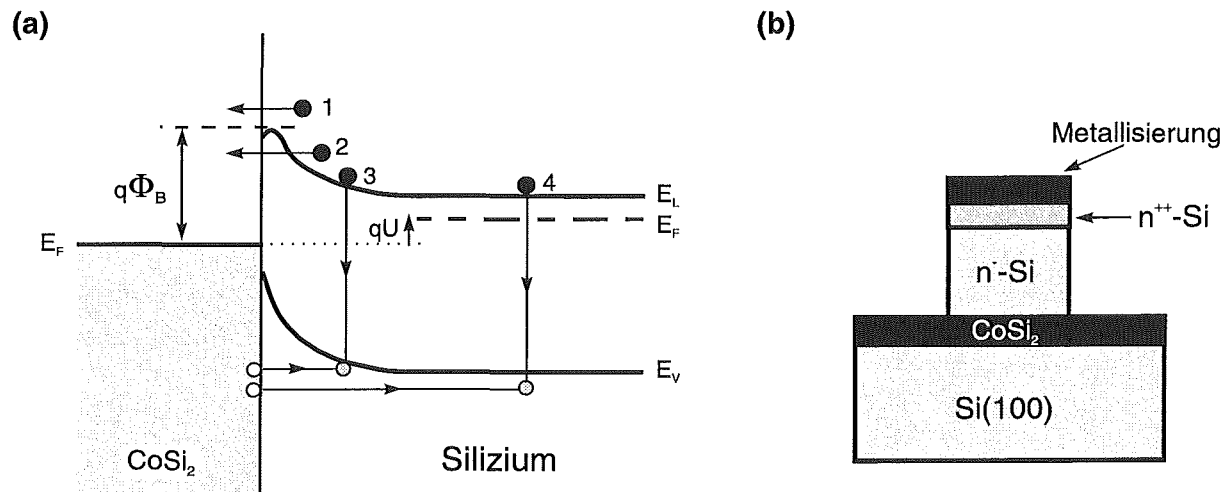


Abbildung 4.34: (a) Elektrischer Transport über eine Schottky-Barriere Φ_B , wobei E_F die Fermi-Energie ist und E_V bzw. E_L die Energie des Valenz- bzw. des Leitungsbands bezeichnet. (b) $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Schottky-Diode.

4.4.2 $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Schottky-Dioden

Neben den lateralen elektrischen Transporteigenschaften von vergrabenen CoSi_2 -Schichten wurde auch der vertikale Ladungstransport durch die $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche untersucht. Bei einem Metall/Halbleiter-Übergang, der auch als Schottky-Diode bezeichnet wird, tragen im wesentlichen vier Prozesse zum Ladungstransport bei (Abb. 4.34a) [86]:

1. Thermische Emission von Elektronen über die Schottky-Barriere. Dieser Prozeß dominiert bei Raumtemperatur und moderaten Dotierungen des Halbleiters (Si: Dotierstoffkonzentration $< 10^{17} \text{ 1/cm}^3$).
2. Quantenmechanisches Tunneln der Elektronen durch die Schottky-Barriere. Dieser Prozeß ist in hoch dotierten Halbleitern wichtig und für die meisten ohmschen Metall/Halbleiter-Kontakte verantwortlich.
3. Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone. In Silizium erfolgt die Rekombination nahezu ausschließlich über Störstellen, so daß die Anzahl der Kristalldefekte und Fremdatome im Silizium den Rekombinationsstrom maßgeblich beeinflusst.
4. Löcher-Injektion vom Metall in den Halbleiter, was der Rekombination von Ladungsträgern außerhalb der Raumladungszone entspricht.

Wenn der Ladungstransport nur durch thermische Emission über die Schottky-Barriere erfolgt, ergibt sich für einen Metall/Halbleiter-Übergang folgende Strom (I)-Spannungs

(U)-Charakteristik (Diodenkennlinie)¹⁹ [86]:

$$I(U) = I_0 \left(\exp\left(\frac{qU}{k_b T}\right) - 1 \right), \quad (4.22)$$

$$\text{mit: } I_0 = A A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q \Phi_B}{k_b T}\right), \quad (4.23)$$

wobei I_0 den Sättigungsstrom, q die Elementarladung, k_b die Boltzmannkonstante, A die Diodenfläche, A^{**} die effektive Richardson-Konstante (n -Si(100): $A^{**} \approx 110 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{ K})$ [86]) und Φ_B die Höhe der Schottky-Barriere bezeichnet. Wird der Sättigungsstrom I_0 experimentell bestimmt, dann kann die Höhe der Schottky-Barriere mit Hilfe von Gleichung 4.23 berechnet werden:

$$\Phi_B = \frac{k_b T}{q} \ln \left(\frac{A A^{**} T^2}{I_0} \right). \quad (4.24)$$

Ist dagegen die thermische Emission nicht der einzige Prozeß beim Ladungstransport, so kommt es aufgrund der zusätzlichen Transportprozesse zu Abweichungen von der Diodenkennlinie 4.22. Mit Hilfe der Steigung der I-U-Kennlinie in Durchlaßrichtung ($U > 3k_b T/q$) wird deshalb ein Idealitätsfaktor

$$n \equiv \frac{q}{k_b T} \frac{\partial U}{\partial (\ln I)} \quad (4.25)$$

definiert. Wenn $n = 1$ ist, trägt allein die thermische Emission zum Ladungstransport bei; für $n > 1$ spielen weitere Transportprozesse mit einer anderen Spannungsabhängigkeit eine Rolle. Je näher n beim Wert 1 liegt, desto zuverlässiger kann die Barrierenhöhe mit Hilfe von Gleichung 4.24 berechnet werden.

Um den Ladungstransport durch die $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche zu untersuchen, wurden Schottky-Dioden mit Diodenflächen von $4 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ 1/cm}^2$ hergestellt. Dazu wurden in der MBE-Kammer auf einem Si(100)-Substrat nacheinander eine 60 nm dicke CoSi_2 -Schicht²⁰, eine 400 nm dicke, schwach n -dotierte Si-Schicht ($2 \cdot 10^{16} \text{ Sb/cm}^3$) und eine 25 nm dünne, hoch n -dotierte Si-Oberflächenschicht ($\approx 10^{20} \text{ Sb/cm}^3$) deponiert. Die CoSi_2 -Schichtbildung fand während einer nachfolgenden Temperung von 20 s bei 1150°C im Quarzlampeofen statt. Die Dioden wurden wie folgt präpariert (Abb. 4.34b):

1. Strukturierung von rechteckigen Flächen mit konventioneller Lithographie. Bis auf die strukturierten Flächen ist die Probe anschließend mit Lack abgedeckt.

¹⁹Die Gleichung 4.22 beschreibt die I-U-Kennlinien von Schottky-Dioden nur für Spannungen $|U| > 3k_b T/q$ richtig [86].

²⁰Allotaxie-Parameter: 1 Å/s Si-Aufdampftrate, 430°C Substrattemperatur, 24 % maximale Co-Konzentration und 40 % Rampensteigung.

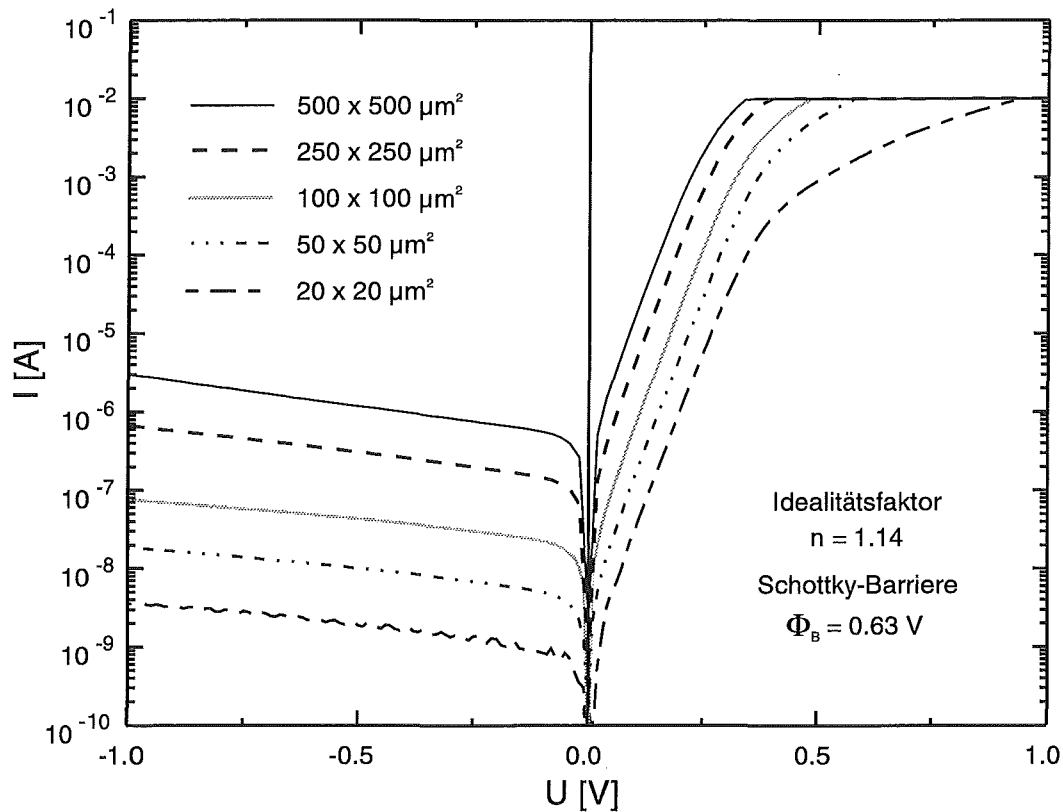


Abbildung 4.35: Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Schottky-Dioden mit unterschiedlich großen Diodenflächen. Der maximale Meßstrom war auf 10 mA begrenzt.

2. Aufdampfen von $\text{Ti}/\text{Pt}/\text{Au}/\text{Cr}$ als obere Metallisierung, wobei die dünne, hoch dotierte Si-Oberflächenschicht einen guten ohmschen Kontakt ermöglicht.
3. Entfernen der Lackmaske (lift-off).
4. Die obere Metallisierung dient als Maske für das reaktive Ionenätzen (SF_6), um eine Mesa zu strukturieren. Dabei wird bis auf die Diodenflächen die komplette Si-Deckschicht weggeätzt. Die freigelegte CoSi_2 -Schicht wird als unterer Metallkontakt verwendet.

In Abbildung 4.35 sind I-U-Kennlinien von $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Dioden mit unterschiedlich großen Diodenflächen dargestellt. Der Idealfaktor $n = 1,14$ bestätigt, daß die thermische Emission der dominierende Prozeß beim Stromtransport ist. Der Sättigungsstrom I_0 der Dioden wurde bestimmt, indem der lineare Bereich der Diodenkennlinien in Durch-

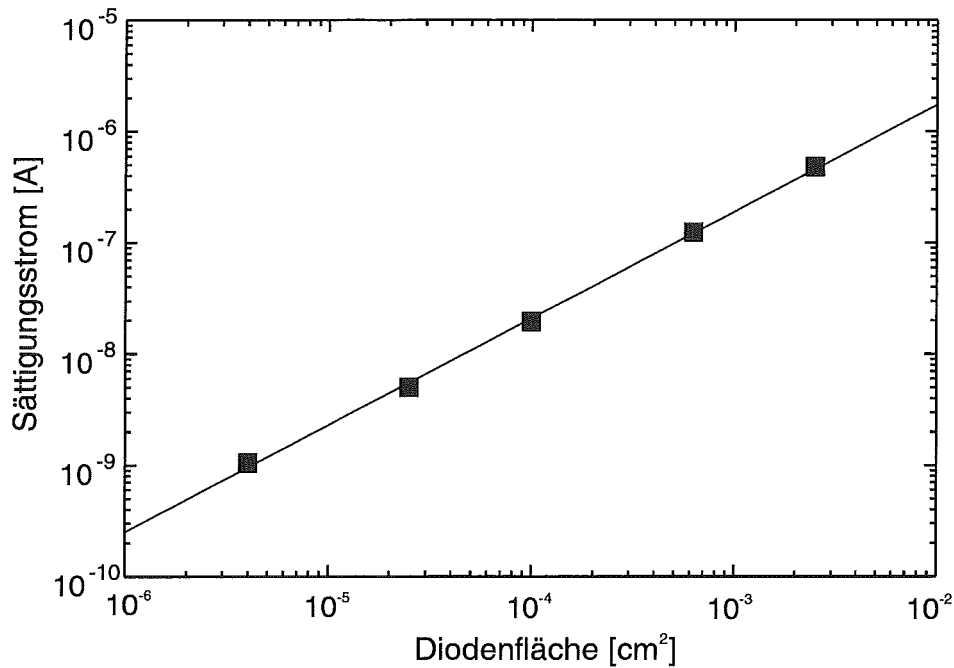


Abbildung 4.36: Sättigungsströme I_0 der in Abbildung 4.35 gezeigten $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Schottky-Dioden in Abhängigkeit der Diodenfläche A .

laßrichtung²¹ bis zur Spannung $U = 0$ extrapoliert wurde. In Abbildung 4.36 sind die ermittelten Sättigungsströme in Abhängigkeit der Diodenfläche dargestellt. Die lineare Abhängigkeit zwischen der Diodenfläche und dem Sättigungsstrom zeigt, daß der elektrische Strom tatsächlich durch die $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche fließt (vgl. Gl. 4.23) und nicht über die Oberfläche der Mesa, was zu einer linearen Abhängigkeit des Sättigungsstroms vom Umfang der Diode führen würde. Für alle Dioden ergibt sich in guter Übereinstimmung eine Schottky-Barrierenhöhe $\Phi_B = 0,63$ V. Dieser Wert stimmt gut mit Literaturangaben überein, wobei je nach Herstellungsprozeß der CoSi_2 -Schichten für die Schottky-Barriere von CoSi_2 auf $n\text{-Si}(100)$ -Substraten Werte zwischen 0,61 und 0,67 V genannt werden [81, 86, 115, 147, 151].

Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte vergrabene CoSi_2 -Schichten wurden bereits erfolgreich als Ausgangsmaterial für vertikale Metall-Halbleiter-Metall (MSM)-Photodetektoren eingesetzt [7, 152]. Für diese ultraschnellen Photodetektoren wurde bei einer Temperatur von 50 K eine Antwortzeit von nur 5 ps gemessen; bei Raumtemperatur führen jedoch Kristalldefekte in der Si-Deckschicht zu einer Verlängerung der Antwortzeit auf ≈ 35 ps. Mit vergrabenen CoSi_2 -Schichten, die mittels Ionenstrahlsynthese (IBS)

²¹Es ergibt sich ein linearer Verlauf der I-U-Kennlinie in Durchlaßrichtung, weil der Strom logarithmisch gegen die Spannung aufgetragen ist.

hergestellt wurden, konnten jedoch bereits MSM-Photodetektoren fabriziert werden, die auch bei Raumtemperatur eine Antwortzeit von nur 6,5 ps haben [7].

Kapitel 5

Vergrabene SiO_x -Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vergrabene sauerstoffhaltige Si-Schichten auf Si(100)-Substraten durch Silizium-Molekularstrahlepitaxie (Si-MBE) in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Die Abhängigkeit der Si-Kristallqualität und des Sauerstoffanteils in den Si-Schichten von den Prozeßparametern: O_2 -Partialdruck, Substrattemperatur und Si-Aufdampftrate, wurde systematisch untersucht. Die Proben wurden zudem eingehend strukturell und elektrisch charakterisiert.

5.1 Silizium-Sauerstoff-Verbindungen

Die Silizium/Siliziumdioxid (SiO_2)-Grenzfläche hat eine überragende Bedeutung für die moderne Mikroelektronik [153]-[155]. Neben SiO_2 , dem natürlichen Oxid des Siliziums, versprechen aber auch Silizium-Sauerstoff-Verbindungen, deren Sauerstoffanteil kleiner als 66 at.% ist, im folgenden SiO_x ($x < 2$) genannt, interessante Anwendungsmöglichkeiten [12]-[156].

5.1.1 SiO_2

Das Silizium-Sauerstoff-Phasendiagramm (Abb. 5.1) zeigt, daß es mehrere kristalline Modifikationen von SiO_2 mit unterschiedlichen Stabilitätsbereichen gibt. Der Grundbaustein für alle Kristallformen ist ein Tetraeder, bestehend aus einem zentralen Si-Atom, das von vier O-Atomen umgeben wird. Zwei SiO_4 -Tetraeder werden über ein gemeinsames O-Atom miteinander verbunden (Abb. 5.2). Die unterschiedlichen Kristallformen ergeben sich durch verschiedene Si-O-Si-Bindungswinkel, die zwischen 120° und 180° variieren. Je nach Bindungswinkel ändert sich auch die Si-O-Bindungslänge von 0,152-0,169 nm [158].

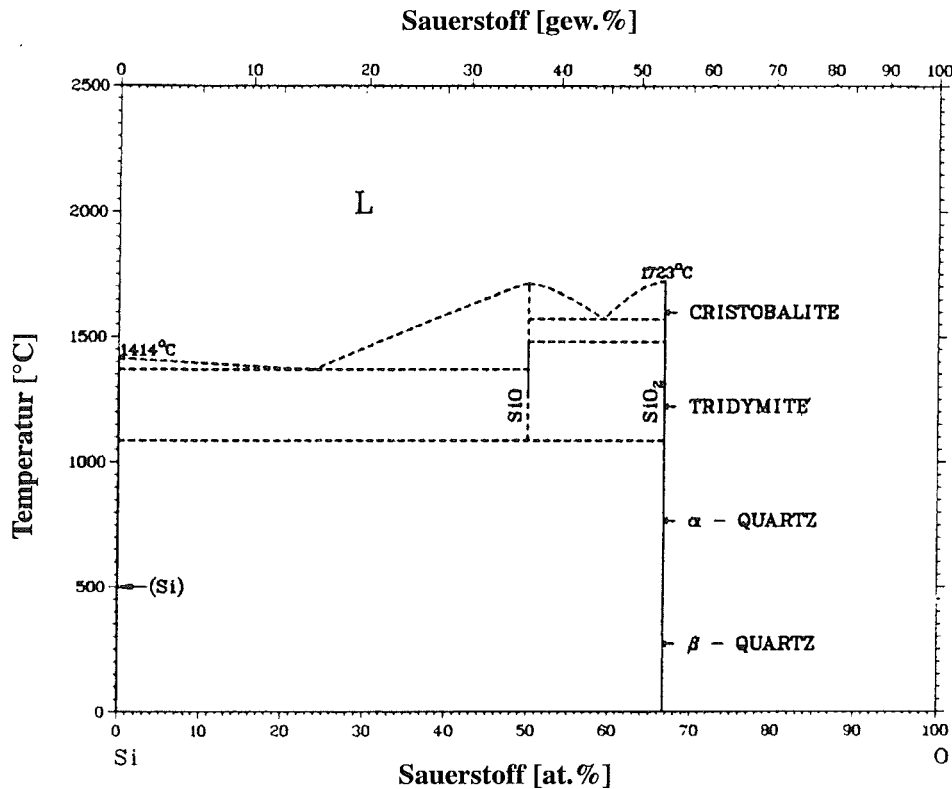


Abbildung 5.1: Silizium-Sauerstoff-Phasendiagramm (nach [157]).

Bei der thermischen Oxidation von Si entsteht amorphes SiO_2 , auch Quarzglas genannt. Nach dem Phasendiagramm ist Quarzglas zwar thermodynamisch nicht stabil, doch die Umwandlung in eine kristalline Phase ist kinetisch gehemmt. Aus einer Vielzahl von Modellen, welche die Mikrostruktur von Quarzglas beschreiben, werden zwei grundlegende Modelle vorgestellt. Nach dem ersten Modell [159] bleibt im Quarzglas die lokale Struktur der SiO_4 -Tetraeder erhalten; jede Tetraederecke wird mit einem anderen Tetraeder geteilt, genauso wie im kristallinen SiO_2 . Der Si-O-Si-Bindungswinkel schwankt je-

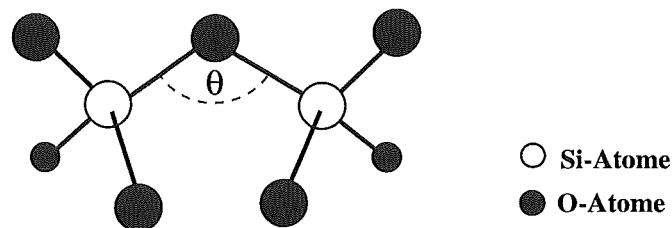


Abbildung 5.2: Si-O-Bindungen in kristallinem SiO_2 . Die Si-Atome sind tetraederförmig von O-Atomen umgeben. Der Si-O-Si-Bindungswinkel θ variiert je nach Kristallform zwischen 120 und 180°.

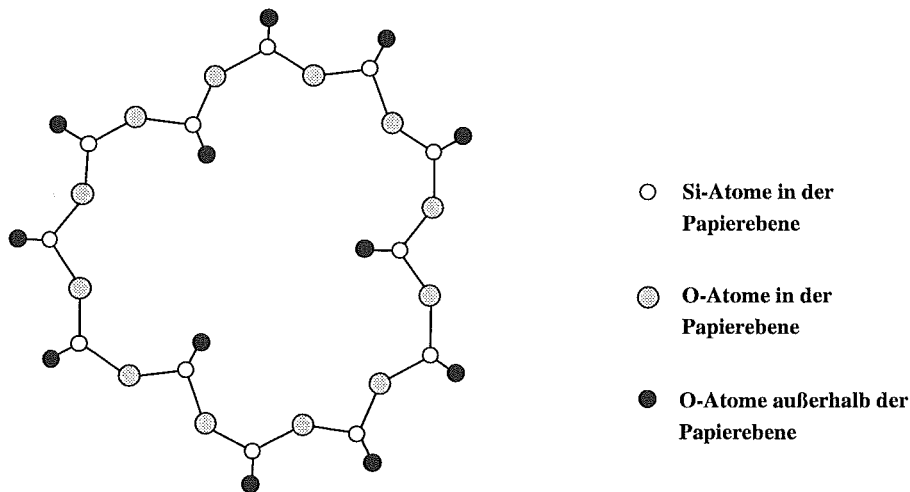


Abbildung 5.3: Entstehung eines kleinen zweidimensionalen Hohlraums im Quarzglas. Die Konstruktionsprinzipien sind eine tetragonale Koordination von Si-Atomen und ein Si-O-Si-Bindungswinkel von 144° (nach [158]).

doch im Quarzglas statistisch von einer Tetraederecke zur nächsten. Daraus ergibt sich ein kontinuierliches, aber zufälliges Netzwerk aus SiO_4 -Tetraedern. Im zweiten Modell [160] werden kleine SiO_2 -Kristallite als Bausteine des Quarzglases angesehen. Kleine Kristallite unterschiedlicher Kristallstruktur sind demnach statistisch im Quarzglas verteilt. Im Grenzfall sehr kleiner Kristallite sind das erste und zweite Modell nicht mehr voneinander zu unterscheiden. Die tatsächliche Mikrostruktur von Quarzglas enthält wahrscheinlich Komponenten beider Modelle [158].

Die Mikrostruktur von Quarzglas kann insoweit als perfekt betrachtet werden, daß alle Bindungen gesättigt sind. Allerdings kann es im Einklang mit den beschriebenen Modellen zur Bildung von kleinen Hohlräumen kommen. Es gibt bereits experimentelle Hinweise auf ca. 1 nm große Hohlräume in thermisch gewachsenem SiO_2 [161]. Abbildung 5.3 zeigt die Konstruktion eines zweidimensionalen Hohlraums im Quarzglas, ohne daß es zu Bindungsbrüchen kommt. Die geringere Dichte von Quarzglas ($2,15 - 2,25 \text{ g/cm}^3$) im Vergleich zu kristallinem SiO_2 (β -Quartz : $2,65 \text{ g/cm}^3$, α -Quartz : $2,52 \text{ g/cm}^3$) kann durch die Bildung von kleinen Hohlräumen erklärt werden. Die Anzahl und Verteilung solcher Hohlräume scheint empfindlich von der Reaktionskinetik bei der Oxidation abzuhängen [158].

Die dominierende Stellung von Si in der Mikroelektronik ist neben der nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit und der großen Reinheit, mit der Si hergestellt werden kann, auch durch die hervorragenden elektrischen Eigenschaften des SiO_2 und der Si/SiO_2 -

Grenzfläche bedingt. Mit einem spezifischen Widerstand von $10^4 - 10^6 \Omega \text{ cm}$ und einer Durchbruchfeldstärke von 10^7 V/cm ist SiO_2 ein guter Isolator und wird zur Isolation einzelner Bauelemente sowie ganzer Baugruppen eingesetzt [86]. Wegen der hohen thermischen, mechanischen und chemischen Stabilität dient SiO_2 auch zur Passivierung von Bauelementen und Leiterbahnen [153]. Für die Si-Technologie ist jedoch vor allem die nahezu perfekte Si/ SiO_2 -Grenzfläche von Bedeutung. Die Grenzfläche zwischen Si(100) und thermisch gewachsenem SiO_2 weist nur $\approx 2 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{ eV}}$ elektrisch aktive Zustände in der Mitte der Si-Energielücke auf. Dieser Wert hängt jedoch stark von der Orientierung der Si/ SiO_2 -Grenzfläche ab und liegt für $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ -Grenzflächen um ca. eine Größenordnung höher [162]. Die geringe Zahl der Grenzflächenzustände ist auch der Grund, warum in der modernen MOS (**metal-oxide-semiconductor**)-Technologie alle Bauelemente auf (100)-orientierten Si-Substraten hergestellt werden. Wegen der großen Bedeutung von (100)-orientierten Si-Wafern wurden auch im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Si(100)-Substrate verwendet.

Die exakte Natur der Si/ SiO_2 -Grenzfläche ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht vollständig geklärt. Der Übergang von einkristallinem Si zu amorphem SiO_2 scheint über eine 0,2 – 0,3 nm dicke SiO_x -Schicht und eine sich anschließende $\approx 2 \text{ nm}$ dicke „grenzflächennahe SiO_2 -Schicht“ zu erfolgen, die zwar die richtige Stöchiometrie, jedoch unterschiedliche Materialeigenschaften aufweist [158, 163]. Nachdem die Existenz von kleinen SiO_2 -Kristalliten an der Si/ SiO_2 -Grenzfläche zunächst theoretisch vorhergesagt wurde [164, 165], konnten diese auch experimentell nachgewiesen werden [166]–[168]. Takahashi et al. haben gezeigt, daß die Zahl der Kristallite mit zunehmendem Abstand von der Si/ SiO_2 -Grenzfläche abnimmt [169, 170]. Sie erklären die Bildung von SiO_2 -Kristalliten als Folge intrinsischer Spannungen, die durch die große Volumenzunahme bei der Umwandlung von Si in SiO_2 entstehen. Da die Spannungen an der Grenzfläche am größten sind, ist die Dichte der SiO_2 -Kristallite dort auch am höchsten. Munkholm et al. haben die Existenz von geordneten SiO_2 -Bereichen, die eine epitaktische Beziehung zum Si(100)-Substrat zeigen, in thermisch gewachsenen SiO_2 -Schichten bis zu einer Schichtdicke von 100 nm nachgewiesen [171]. Der Volumenanteil dieser geordneten SiO_2 -Phase beträgt allerdings weniger als 1 at. %.

SiO_2 -Schichten werden in der Regel durch thermische Oxidation von Si oder mittels eines Depositionsverfahrens hergestellt. Die amorphe Struktur von SiO_2 macht es unmöglich, die SiO_2 -Schicht anschließend mit kristallinem Si zu überwachsen. Dünne kristalline Si-Schichten auf isolierenden Substraten (**silicon-on-insulator**, SOI) sind jedoch für die Herstellung schneller Bauelemente von großem Interesse, da SOI-Bauelemente geringere parasitäre Kapazitäten und damit kürzere Antwortzeiten haben [86]. Vergra-

bene SiO_2 -Schichten können durch Wafer-Bonding (vgl. Kapitel 4.1.3) oder mit Hilfe der SIMOX (separation by **im**plantation of **oxy**gen)-Technologie hergestellt werden. Beim SIMOX-Prozeß werden Sauerstoffatome (Energie: $\approx 200 \text{ keV}$) mit einer Dosis von $1,7 - 1,8 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^2$ bei einer Substrattemperatur $\geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ in einen Si-Wafer implantiert. Dabei bilden sich SiO_2 -Ausscheidungen im Si-Substrat. Die SiO_2 -Schichtbildung erfolgt während einer anschließenden Temperung von ca. 6 Stunden bei $\approx 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei SiO_2 -Ausscheidungen zunächst durch Ostwald-Reifung größer werden und dann zusammenwachsen. Bei der Temperung werden zudem durch die Implantation bedingte Kristalldefekte ausgeheilt. Es entsteht eine $\approx 400 \text{ nm}$ dicke vergrabene SiO_2 -Schicht, die von $\approx 200 \text{ nm}$ kristallinem Si bedeckt ist [172, 173].

Sowohl beim SIMOX-Prozeß als auch bei der Allotaxie führen die gleichen physikalischen Vorgänge, Ostwald-Reifung und Koaleszenz, zur Schichtbildung. Deshalb ist es eine interessante Aufgabe, die Herstellung vergrabener SiO_2 -Schichten mit Hilfe der Molekularstrahl-Allotaxie zu versuchen. Die Ausgangsbedingungen sind jedoch ungleich schwieriger als bei der Herstellung vergrabener CoSi_2 -Schichten:

- Der Co-Anteil in der CoSi_2 -Schicht kann recht einfach durch die Wahl geeigneter Aufdampfraten eingestellt werden. Der Sauerstoffanteil in der Si-Schicht ergibt sich dagegen aus einer komplexen Reaktionskinetik des angebotenen Oxidationsmittels, z.B. SiO , das aus einer Effusionszelle verdampft werden kann [174], oder O_2 -Gas, das in dieser Arbeit verwendet wurde, mit der Si-Oberfläche (vgl. Kapitel 5.2).
- Bei der Allotaxie bilden sich kristalline CoSi_2 -Präzipitate, die eine geringe Gitterfehlانpassung zum Si aufweisen und damit das Wachstum der Si-Matrix nur wenig stören. Dagegen kommt es bei der Oxidation von Si nicht zur Bildung von SiO_2 -Präzipitaten, sondern zur flächenhaften Bedeckung der Si-Oberfläche mit amorphen SiO_2 [175]. Um das epitaktische Wachstum der Si-Matrix nicht zu zerstören, muß die SiO_2 -Bedeckung der Oberfläche klein bleiben.

Es ist daher vorrangiges Ziel dieser Arbeit zu untersuchen, welcher Sauerstoffanteil während der Si-MBE in O_2 -Atmosphäre maximal in Si eingebaut werden kann, so daß weiterhin das Überwachsen der sauerstoffhaltigen Schicht mit einkristallinem Si möglich ist. Die Bildung einer vergrabenen SiO_2 -Schicht nach einer anschließenden Temperung wäre ein schönes Ergebnis, doch auch vergrabene SiO_x -Schichten ($x < 2$) eröffnen interessante Anwendungsmöglichkeiten.

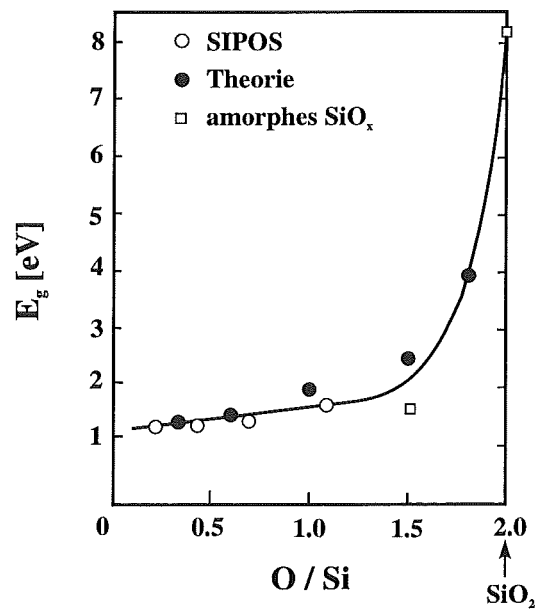


Abbildung 5.4: Änderung der Energiebandlücke von SiO_x -Schichten mit zunehmendem Sauerstoffanteil (O / Si). Es sind experimentelle Werte für SIPOS (semi-insulating polysilicon)-Schichten [176] und amorphes SiO_x [177] sowie Ergebnisse theoretischer Berechnungen [178] markiert (nach [179]).

5.1.2 SiO_x

Es werden zwei vielversprechende Anwendungen von SiO_x -Schichten vorgestellt:

- *Mikroelektronik*

Die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband steigt mit zunehmendem Sauerstoffanteil der SiO_x -Schichten bei Raumtemperatur kontinuierlich von 1,12 eV (Si) auf 9 eV (SiO_2) an (Abb. 5.4). Im Vergleich zu gewöhnlichen bipolaren Si-Transistoren ermöglicht der Einsatz von SiO_x -Schichten als Emitter die Fabrikation von Transistoren, die wesentlich höhere Schaltgeschwindigkeiten haben. Die vergrößerte Bandlücke von SiO_x verhindert die Injektion von Ladungsträgern aus der Basis in den Emitter und führt somit zu verbesserten Transistoreigenschaften [12, 180].

- *Optoelektronik*

SiO_x -Schichten, die mit Erbium implantiert wurden, zeigen eine starke Photolumineszenz ($1,54 \mu\text{m}$) bei Raumtemperatur [156]. Mit Erbium dotierte SiO_x -Schichten könnten damit Ausgangspunkt für eine auf Silizium basierende Lichtquelle sein. Die große Bedeutung einer solchen Entwicklung für die Optoelektronik führt momentan zu einer intensiven Forschung an Er-dotierten SiO_x -Schichten [181].

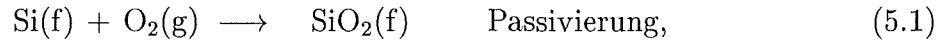
Zwei unterschiedliche Modelle für die Mikrostruktur der SiO_x -Schichten scheinen plausibel. Da im folgenden SiO_x -Schichten betrachtet werden, deren Sauerstoffanteil $10^{21} - 10^{22} \text{ 1/cm}^3$ beträgt und damit deutlich größer als die Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium (10^{18} 1/cm^3 bei 1400°C) ist, sollte es in den SiO_x -Schichten zu einer Phasenseparation von Si und SiO_2 kommen. Allerdings wird das Schichtwachstum in der MBE eher durch die Kinetik als durch thermodynamische Gleichgewichtsprozesse bestimmt, so daß auch eine homogene Verteilung der Sauerstoffatome in der SiO_2 -Schicht möglich ist. Die tatsächliche Mikrostruktur von SiO_x -Schichten ist noch nicht endgültig geklärt:

- Maloney et al. haben 50–60 nm dicke epitaktische SiO_x -Schichten mit einem Sauerstoffanteil von 20–30 at.% durch Si-MBE in Sauerstoffatmosphäre hergestellt und folgende Mikrostruktur bestimmt [182]: Die SiO_x -Schichten bestehen zu 43 vol.% aus kristallinem Si, zu 14 vol.% aus amorphen SiO_2 und zu 43 vol.% aus Fehlstellen.
- Tabe et al. haben gezeigt [12], daß $\approx 100 \text{ nm}$ dicke epitaktische SiO_x -Schichten, die gleichfalls mit Si-MBE in Sauerstoffatmosphäre aber bei tieferen Temperaturen hergestellt wurden, sich in einem Zwischenstadium der oben genannten Modelle befinden, d. h. die Mikrostruktur kann weder allein durch eine gleichmäßige Verteilung der Sauerstoffatome noch durch die Phasenseparation von Si und SiO_2 beschrieben werden. Dieser intermediäre Zustand bleibt auch nach einer Temperung erhalten.
- Ni et al. haben SiO_x -Schichten mit 8 at.% Sauerstoff durch Koevaporation von Si und SiO hergestellt [183]. Die Sauerstoffatome scheinen weder in einer bekannten Form von SiO_2 -Ausscheidungen vorzuliegen, noch eine bevorzugte Zwischengitterposition einzunehmen, wie es für Proben bekannt ist, die mit anderen Wachstumsverfahren hergestellt werden [184].

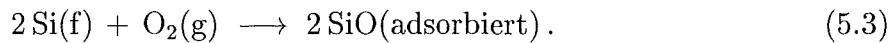
Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind eine Folge der komplexen Reaktionskinetik bei der Entstehung von SiO_x -Schichten.

5.2 Oxidation von Si-Oberflächen

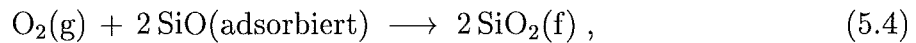
Die Reaktion von Sauerstoff mit einer Si-Oberfläche kann je nach Oxidationsbedingungen entweder zur Bildung einer stabilen SiO₂-Schicht (Passivierung) oder zum Abtragen der Si-Oberfläche (Ätzen) führen. Die Nettoreaktion für die unterschiedlichen Prozesse lautet [185]:



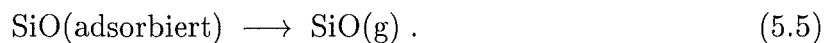
Eine Passivierung der Si-Oberfläche tritt bei niedrigen Temperaturen und einem hohen O₂-Partialdruck ein, das Ätzen der Si-Oberfläche dagegen bei hohen Temperaturen und niedrigem O₂-Druck. Die Ursache für diese Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von den Oxidationsparametern wird bei der Zerlegung der Reaktionsgleichungen 5.1 und 5.2 in Einzelschritte deutlich [186]. Zunächst führt die Adsorption von O₂-Molekülen zur Bildung von SiO¹:



Die adsorbierten SiO-Moleküle können dann entweder mit Sauerstoff weiterreagieren und stabiles SiO₂ bilden:



oder aber von der Oberfläche desorbieren:



Während der Dampfdruck von Si und SiO₂ über einer SiO_x-Oberfläche sehr klein ist, kann der wesentlich größere Dampfdruck von SiO zum Ätzen der Si-Oberfläche oder zum Zersetzen einer bereits gebildeten SiO₂-Schicht führen [186, 187]. Kubaschewski und Chart haben die Reaktion: $\text{Si(f)} + \text{SiO}_2(\text{f}) \longrightarrow 2 \text{SiO(g)}$, untersucht und eine zugeschnittene Größengleichung zur Beschreibung des SiO-Dampfdrucks entwickelt [189] (Abb. 5.5):

$$\log_{10} \left(\frac{P_{\text{SiO}}}{[\text{Pa}]} \right) = 13,613 - 1,785 \cdot 10^4 \frac{[\text{K}]}{T}, \quad (5.6)$$

wobei P_{SiO} den SiO-Partialdruck und T die Proben temperatur bezeichnet. Die starke Zunahme des SiO-Dampfdrucks mit steigender Temperatur führt zu einer schnellen

¹Die Adsorptionskinetik von O₂-Molekülen auf Si-Oberflächen wurde intensiv untersucht. Der Adsorptionvorgang wird z.B. ausführlich von Engstrom et al. [188] sowie Engel [175] beschrieben.

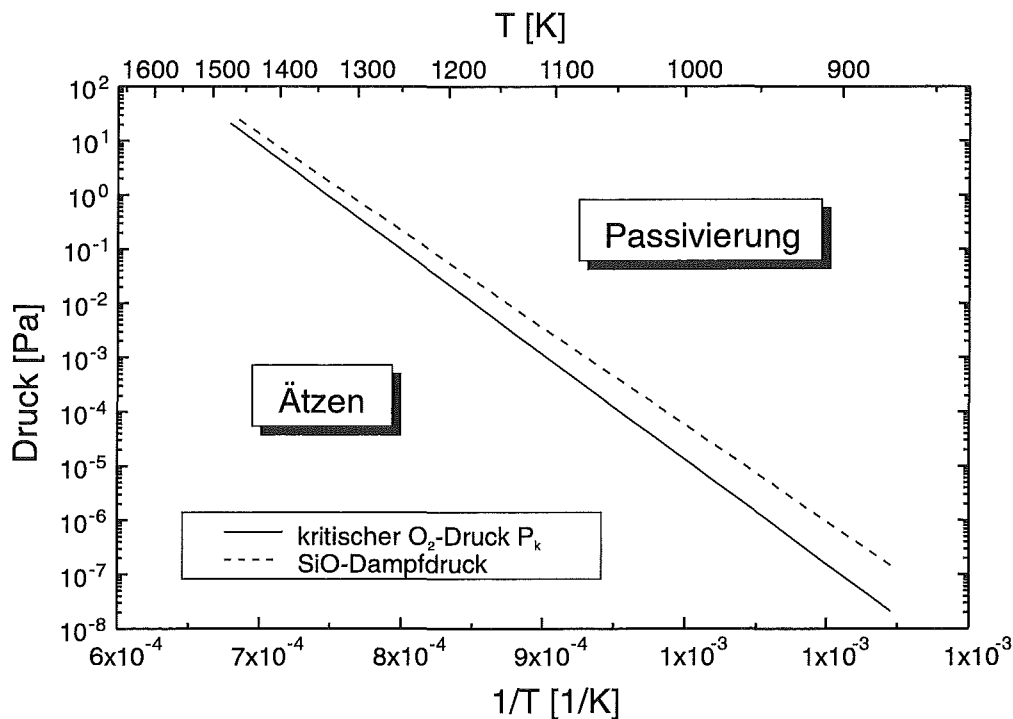


Abbildung 5.5: Oxidationsparameter, bei denen der Übergang von der Passivierung zum Ätzen einer Si-Oberfläche erfolgt. Der kritische O₂-Partialdruck P_k , bei dem der Übergang erfolgt, lässt sich durch die Gleichung: $P_k(T) = 2,67 \cdot 10^{14} \text{ Pa} \cdot \exp\left(\frac{-3,83 \text{ eV}}{k_B T}\right)$, beschreiben. Zum Vergleich ist der SiO-Dampfdruck über einer SiO_x-Schicht dargestellt (Gl. 5.6).

Desorption von SiO-Molekülen bei hohen Temperaturen. Während die Proben­temperatur die Desorptionsrate von SiO beeinflusst, bestimmt bei gegebener Temperatur der O₂-Partialdruck die Bildungsgeschwindigkeit neuer SiO-Moleküle. Das Verhältnis zwischen der Entstehungs- und Desorptionsrate von SiO-Molekülen legt fest, ob die Si-Oberfläche abgetragen oder eine stabile SiO₂-Schicht gebildet wird: Dominiert die Bildung neuer SiO-Moleküle (tiefe Temperatur, hoher O₂-Partialdruck), bildet sich eine SiO₂-Schicht; ist die SiO-Desorption bestimmend (hohe Temperatur, niedriger O₂-Partialdruck), wird die Si-Oberfläche geätzt.

Die Oxidationsparameter, bei denen der Übergang von der Passivierung zum Ätzen einer Si-Oberfläche erfolgt, wurden von verschiedenen Gruppen experimentell bestimmt [185, 186, 190]. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen stimmen gut untereinander und mit thermodynamischen Rechnungen überein, bei denen das Ratengleichgewicht zwischen der Bildung und der Desorption von SiO-Molekülen bestimmt wurde. Abbildung 5.5 zeigt beispielhaft die Resultate von Smith und Ghidini [185] sowie zum Vergleich den SiO-Dampfdruck, der die Desorption von SiO-Molekülen maßgeblich beein-

flußt.

Die Kristallorientierung spielt bei der Oxidation keine wichtige Rolle, da für Si(100)- und Si(111)-Oberflächen nahezu identische Parameter bestimmt wurden, die den Übergang von der Passivierung zum Ätzen kennzeichnen. Der Übergang zwischen der Bildung einer stabilen SiO_2 -Schicht und dem Ätzen des Si-Substrats erfolgt in einem sehr engen Temperaturfenster von wenigen Grad Celsius, in dem Bereiche der Substratoberfläche, die mit SiO_2 bedeckt sind, gleichzeitig neben Bereichen existieren, die geätzt werden [190]. In diesem engen Temperaturfenster wurde auch die Bildung von SiO_2 -Kristalliten beobachtet, die eine epitaktische Orientierung zum Si-Substrat zeigen [185].

Die dargestellten Ergebnisse zur Oxidation von Si-Oberflächen lassen sich nicht exakt auf die Bedingungen der Si-MBE in einer Sauerstoffatmosphäre übertragen, da durch das zusätzliche Aufdampfen von Si die Reaktionskinetik an der Oberfläche des Si-Substrats beeinflusst wird. Tabe et al. haben jedoch festgestellt, daß die Oxidation in der Si-MBE sehr ähnlich verläuft und daher vereinfachend durch einen zweistufigen Prozeß beschrieben werden kann, der sich fortwährend wiederholt [12]:

1. Aufdampfen einer Si-Schicht,
2. Oxidation der Si-Oberfläche.

Somit erfolgt der Übergang zwischen der Bildung von stabilem SiO_2 und dem Ätzen der Si-Oberfläche näherungsweise bei den gleichen Oxidationsparametern, unabhängig davon ob zusätzlich Si aufgedampft wird oder nicht.

Es lassen sich folgende Konsequenzen für die Herstellung von SiO_x -Schichten während der Si-MBE in einer Sauerstoffatmosphäre ableiten:

- Die Oxidationsparameter sollten so gewählt werden, daß die Substratoberfläche nicht zu schnell mit SiO_2 passiviert wird. Um epitaktisches Wachstum der Si-Matrix zu ermöglichen, muß das Aufwachsen einer neuen Si-Schicht beginnen, bevor sich eine geschlossene SiO_2 -Schicht gebildet hat.
- Die Oxidationsparameter sollten in einem Bereich liegen, in dem die Si-Oberfläche nicht zu schnell geätzt wird. Erfolgt die Desorption von SiO-Molekülen sehr schnell, bleibt kein SiO mehr auf der Si-Oberfläche zurück, das von der nachfolgend aufgedampften Si-Schicht bedeckt werden kann; es wird kein Sauerstoff in die Si-Matrix eingebaut.

Nach diesen Überlegungen wird die Bildung von SiO_x-Schichten, die sowohl einen nennenswerten Sauerstoffanteil enthalten, als auch das einkristalline Wachstum der Si-Matrix ermöglichen, genau für solche Oxidationsparameter erwartet, die im Übergangsbereich zwischen der Passivierung und dem Ätzen von Si-Oberflächen liegen.

5.3 Herstellung der SiO_x-Schichten

Vergrabene SiO_x-Schichten wurden auf Si(100)-Substraten durch Verdampfen von Si in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Die Deposition wurde in einer MBE-Kammer durchgeführt, die mit einem Elektronenstrahlverdampfer (40 cm³ Tiegel) zum Evaporieren von Si und einem feinen Nadelventil zum Einlaß von O₂ versehen ist. Der Si-Tiegel befindet sich zentrisch unter dem Substrat (Abstand ca. 35 cm) und ermöglicht somit eine homogene Si-Deposition, ohne daß das Substrat rotiert. Als Substrate dienten 2 × 2 cm² Si-Stücke, die aus 3"-Si(100)-Wafern (n-Dotierung: Phosphor, 0,015 Ω cm) herausgeschnitten wurden. Die Si-Substrate konnten von der Rückseite mit einem Wolframfilament bis auf ≈ 1000 °C aufgeheizt werden, wobei die Temperatur mit einem Thermoelement gemessen wurde, das in den aus Tantal bestehenden Substrathalter eingebaut war. Die Temperatur der Si-Oberfläche wurde zusätzlich mit einem Pyrometer kontrolliert.

Da die MBE-Anlage keine Schleusenkammer hat, muß bei jedem Probenwechsel die Prozeßkammer belüftet werden. Obwohl die Prozeßkammer mit Stickstoff belüftet, der Probenwechsel so schnell wie möglich durchgeführt und die Kammerwand dabei auf 70 °C geheizt wurde, um die Adsorption von Luftfeuchtigkeit auf der Kammerwand möglichst zu vermeiden, mußte die MBE-Kammer nach jedem Probenwechsel erneut ausgeheizt werden, um ein gutes Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) zu erhalten. Nach dem Ausheizen von ≈ 30 h bei 200 °C stellte sich ein Basisdruck von $2 - 8 \cdot 10^{-10}$ mbar ein. Dieser für die recht kurze Ausheizdauer niedrige Basisdruck und ein geringer Prozeßdruck von $1 - 5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei einer Si-Aufdampftrate von 0,2 nm/s konnten erreicht werden, weil die Saugleistung der Pumpen (1 Kryopumpe: 500 l/s, 2 Turbomolekularpumpen: 250 l/s bzw. 500 l/s) im Verhältnis zum Kammervolumen sehr hoch war. Die Restgaszusammensetzung wurde mit einem Quadrupolmassenspektrometer kontrolliert.

Das Quadrupolmassenspektrometer wurde auch eingesetzt, um eine definierte Sauerstoffatmosphäre einzustellen. Hierzu wurde der O₂-Fluß mit Hilfe eines Nadelventils so reguliert, daß sich im Gleichgewicht zwischen einströmenden und abgepumpten Sauerstoff der gewünschte O₂-Partialdruck einstellte. Wie bereits Maloney festgestellt hat [180], wirkt verdampftes Si wie eine Getterpumpe, d. h. auf den Kammerwänden depo-

niertes Si reagiert mit Sauerstoff und verringert den O_2 -Partialdruck. Jede Änderung der Si-Aufdampfrate zieht somit automatisch eine Änderung des O_2 -Partialdrucks nach sich. Um als Folge einer Änderung der Si-Aufdampfrate keine ungewollte Änderung des O_2 -Partialdrucks zu bewirken, wurde die Si-Aufdampfrate während der gesamten Deposition konstant gehalten.

Die Si-Aufdampfrate wurde mit einem Schwingquartz-Schichtdicken-Meßgerät (Inficon) kontrolliert. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Sauerstoffatmosphäre die Messung verfälscht. O_2 -Moleküle reagieren an der Oberfläche des Schwingquarzes mit Si und bilden SiO_2 . Der Schwingquartz wird somit neben Si- auch mit O-Atomen belegt, und das Inficon zeigt als Folge der zusätzlichen Massenbelegung eine größere als die tatsächliche Si-Aufdampfrate an. Dieses Problem wurde gelöst, indem vor dem O_2 -Einlaß eine dickere Si-Schicht mit der gewünschten Aufdampfrate auf dem Si-Substrat deponiert wurde. Die mittlere Leistung, mit welcher der Elektronenstrahlverdampfer versorgt werden mußte, um die gewünschte Aufdampfrate einzuregeln, wurde während der anschließenden Schichtherstellung konstant gehalten, unabhängig davon welche scheinbare Si-Rate das Inficon nach dem O_2 -Einlaß angezeigt hat. Kontrollmessungen nach dem Aufdampfen der SiO_x -Schicht, d. h. nach dem Abpumpen der O_2 -Atmosphäre, haben ergeben, daß sich die tatsächliche Si-Aufdampfrate während der Schichtherstellung nur unwesentlich geändert hat.

Die Si-Substrate wurden nach dem Schneiden zunächst mit organischen Lösungsmitteln (Aceton, Propanol) entfettet und anschließend nach dem im Anhang B beschriebenen Verfahren naßchemisch gereinigt. Die bei der Reinigung entstandene Oxidschicht wurde in der MBE-Kammer von der Substratoberfläche abgeheizt (860°C , 4 min). Um den Einfluß von eventuell verbliebenen Oberflächenverunreinigungen zu minimieren, wurde eine 100 nm dicke Si-Zwischenschicht aufgedampft. Anschließend wurde innerhalb weniger Sekunden der gewünschte O_2 -Partialdruck manuell eingestellt und während des Aufdampfens einer 400 nm dicken Si-Schicht konstant gehalten. Nach der Deposition der SiO_x -Schicht wurde die O_2 -Zufuhr unterbrochen, und der O_2 -Partialdruck sank innerhalb von ca. 2 min auf weniger als 10^{-10} mbar. Abschließend wurde die SiO_x -Schicht mit einer ≈ 400 nm Si-Deckschicht überwachsen.

Es gab in der verwendeten MBE-Kammer keine Möglichkeit, die Schichtherstellung während des Aufdampfens zu kontrollieren, z. B. mit RHEED. Daher konnten die Veränderungen der Si-Oberfläche während der Oxidation nicht direkt beobachtet werden. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch, daß auch die Charakterisierung der fertigen Schichten interessante Rückschlüsse auf deren Entstehung zuläßt.

5.4 Einfluß der Herstellungsparameter

Die Sauerstoffkonzentration in den SiO_x -Schichten und die Kristallqualität der Si-Deckschicht wurden in Abhängigkeit der Prozeßparameter: O_2 -Partialdruck, Substrattemperatur und Si-Aufdampfrate, systematisch untersucht.

Abbildung 5.6 zeigt RBS-Spektren² von zwei Proben, die mit der gleichen Si-Aufdampfrate aber bei unterschiedlichen O_2 -Partialdrücken und Substrattemperaturen hergestellt wurden. Die Si-Deposition bei dem höheren O_2 -Partialdruck und der geringeren Substrattemperatur (Abb. 5.6a) hat zu einer hohen Sauerstoffkonzentration in der SiO_x -Schicht geführt; die Si-Deckschicht zeigt jedoch keine epitaktische Beziehung zum Si(100)-Substrat. Die Passivierung der Si-Oberfläche erfolgt bei diesen Prozeßbedingungen so schnell, daß die großflächige Bedeckung der Si-Oberfläche mit amorphem SiO_2 das epitaktische Wachstum der Si-Matrix verhindert. Bei einer höheren Temperatur und einem geringeren O_2 -Partialdruck wird die Si-Oberfläche nicht mehr passiviert, sondern geätzt (Abb. 5.6b). Diese Prozeßbedingungen führen zwar zu einer hervorragenden Kristallqualität der Si-Deckschicht, doch es wird kein meßbarer Sauerstoffanteil in die Si-Matrix eingebaut. Es gilt daher Prozeßparameter zu finden, die zwischen den beiden gezeigten Extrema liegen und sowohl zu einer nennenswerten Sauerstoffkonzentration in der SiO_x -Schicht als auch zu einer guten Kristallqualität der Si-Deckschicht führen.

Abbildung 5.7 verdeutlicht, daß bei geeigneter Wahl der Aufdampfparameter die Passivierung und das Ätzen der Si-Oberfläche gleichzeitig stattfinden. Es sind RBS-Spektren von Proben dargestellt, die beim gleichen O_2 -Partialdruck und der gleichen Si-Aufdampfrate aber bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Obwohl bei allen Proben die gleiche Si-Menge während der SiO_x -Schichtdeposition aufgedampft wurde, nimmt die resultierende SiO_x -Schichtdicke mit zunehmender Temperatur stark ab (Abb. 5.7a). Bei höheren Temperaturen desorbieren während der Si-Deposition verstärkt SiO-Moleküle von der SiO_x -Oberfläche und reduzieren somit sowohl die SiO_x -Schichtdicke als auch die Sauerstoffkonzentration in dieser Schicht. Allerdings erfolgt selbst bei 745 °C die Bildung von Siliziumoxid schneller als die Desorption von SiO-Molekülen, da immerhin noch 13 at.% Sauerstoff in die Si-Matrix eingebaut werden. Bei der Auswertung der RBS-Spektren wurden die in Tabelle 5.1 zusammengefaßten Werte für die Schichtdicken und Sauerstoffkonzentrationen der SiO_x -Schichten ermittelt.

²Die in diesem Kapitel dargestellten RBS-Messungen wurden mit He^+ -Ionen (Energie: 2 MeV) durchgeführt. Die rückgestreuten Ionen wurden unter einem Winkel von 170° detektiert. Channeling-Spektren wurden entlang der [100]-Kristallrichtung des Si-Substrats aufgenommen.

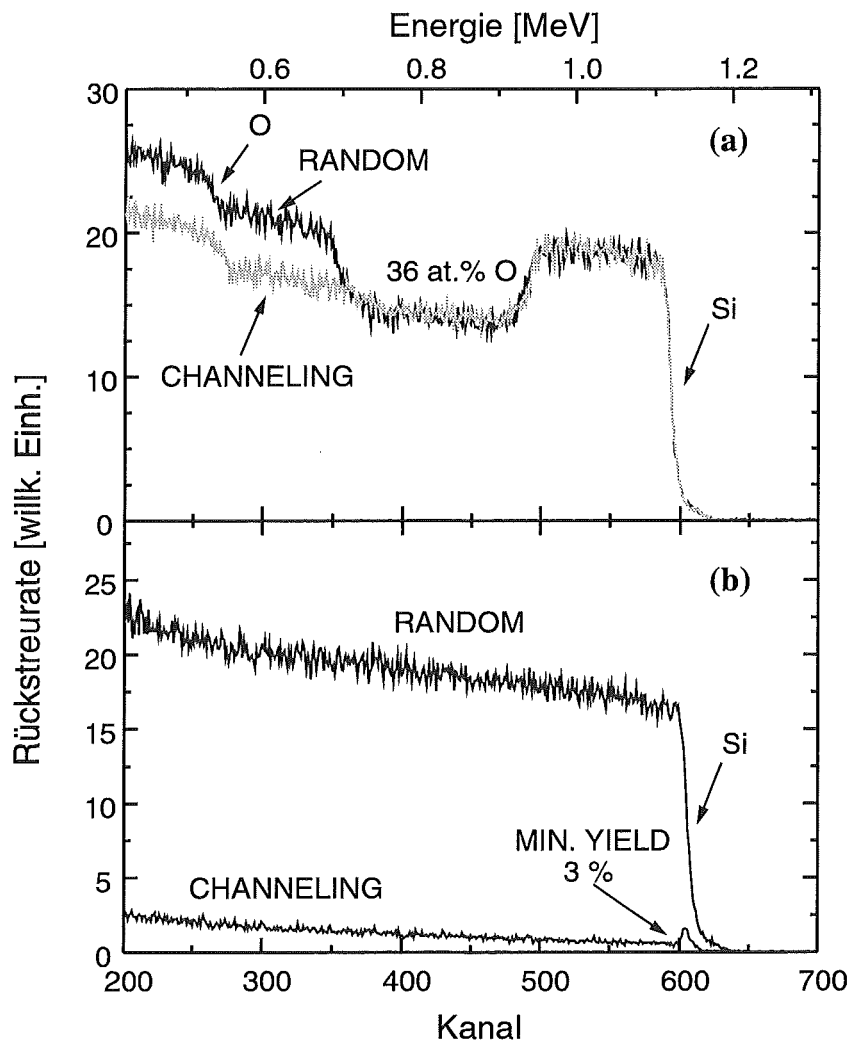


Abbildung 5.6: RBS-Spektren in Random- und Channeling-Orientierung von Proben, die mit einer Si-Aufdampfrate von 0,2 nm/s bei verschiedenen O_2 -Partialdrücken P_{O_2} und Substrattemperaturen T hergestellt wurden: (a) $P_{\text{O}_2} = 1,9 \cdot 10^{-5}$ mbar, $T = 640^\circ\text{C}$ bzw. (b) $P_{\text{O}_2} = 3,8 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 765^\circ\text{C}$.

Die Channeling-Spektren (Abb. 5.7b) zeigen, daß nur die Si-Deckschicht der Probe, die bei 745°C hergestellt wurde, eine akzeptable Kristallqualität aufweist. Doch selbst bei dieser Probe ist die epitaktische Beziehung der vergrabenen SiO_x -Schicht zum Si(100)-Substrat nur sehr schlecht, d. h. die Information der Si-Kristallstruktur wird durch eine nahezu amorphe SiO_x -Schicht bis zur Si-Deckschicht weitergegeben. Tabé et al. haben mittels RHEED-Untersuchungen festgestellt [12], daß selbst bei Oxidationsbedingungen, die zunächst das Wachstum einer quasikristallinen³ SiO_x -Schicht erlauben, die SiO_x -Schicht

³ Als „quasikristallin“ wird eine Schicht bezeichnet, die zwar eine epitaktische Beziehung zum Substrat aufweist, bei der aber die Kristallqualität recht schlecht ist.

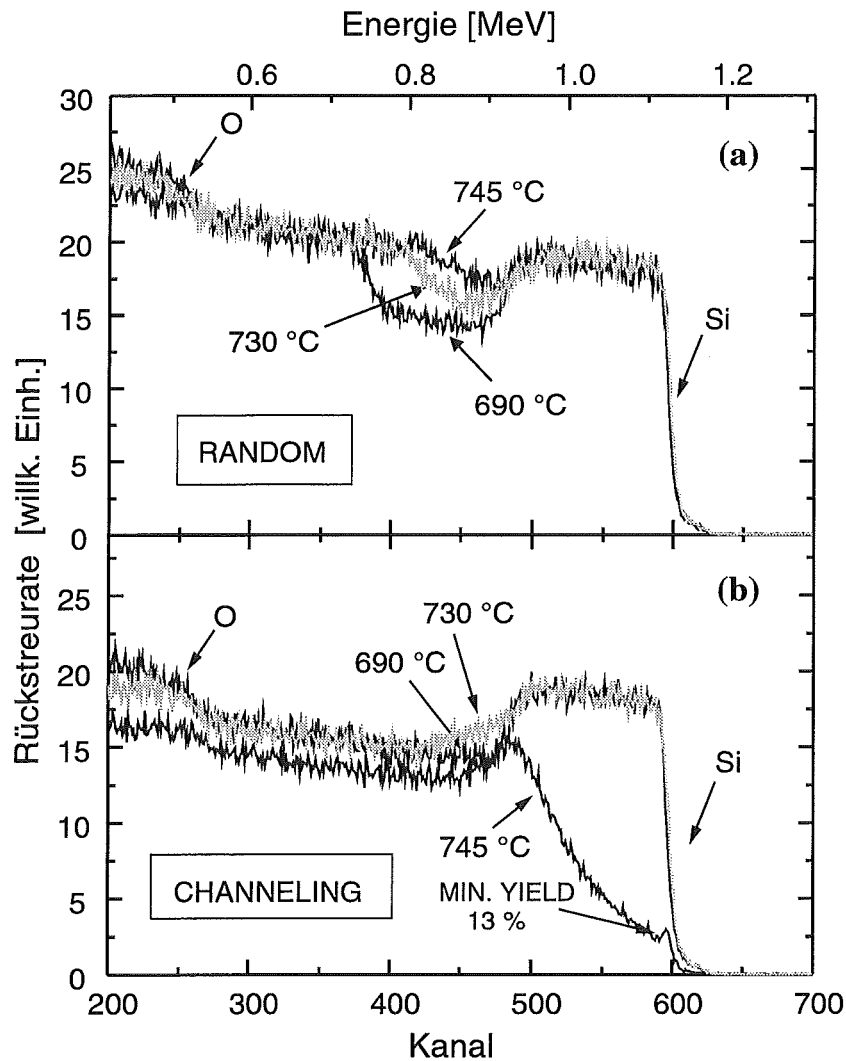


Abbildung 5.7: RBS-Spektren in (a) Random- und (b) Channeling-Orientierung von Proben, die bei einem O_2 -Partialdruck von $1,9 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer Si-Aufdampfrate von 0,2 nm/s aber unterschiedlichen Substrattemperaturen: 690 °C, 730 °C und 745 °C, hergestellt wurden.

spätestens nach einer Schichtdicke von ≈ 300 nm vollständig amorph ist. Da jedoch eine Si-Deckschicht nicht einkristallin auf einer amorphen SiO_x -Schicht aufwächst, muß auch bei der Wahl günstiger Oxidationsparameter die Dicke der SiO_x -Schicht immer beschränkt bleiben, um das Wachstum einer einkristallinen Si-Deckschicht zu ermöglichen.

T [°C]	d [nm]	η [at.%]
690	410	33
730	260	23
745	160	13

Tabelle 5.1: Schichtdicken d und Sauerstoffkonzentrationen η der in Abbildung 5.7 gezeigten vergrabenen SiO_x-Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen T hergestellt wurden.

5.4.1 Einfluß der Substrattemperatur

Abbildung 5.8 zeigt die Sauerstoffkonzentration in SiO_x-Schichten und die Kristallqualität der Si-Deckschichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur für Proben, die mit einer Si-Aufdampftrate von 0,2 nm und einem O₂-Partialdruck zwischen $3,8 \cdot 10^{-6}$ und $6,7 \cdot 10^{-5}$ mbar hergestellt wurden. Der Sauerstoffanteil in den SiO_x-Schichten wurde durch RBS-Messungen in Random-Orientierung ermittelt, und als Maß für die Kristallqualität der Si-Deckschicht wird das Minimum Yield der entsprechenden Channeling-Messungen angegeben. Ein Minimum Yield $\leq 10\%$ beschreibt eine angemessene Kristallqualität; Werte von 100 % dagegen machen deutlich, daß keine epitaktische Beziehung zwischen der Si-Deckschicht und dem Si(100)-Substrat vorliegt.

Es ist offensichtlich, daß der Sauerstoffgehalt der SiO_x-Schichten bei $\approx 740^\circ\text{C}$ abrupt abnimmt (Abb. 5.8a). Dieses Ergebnis läßt sich gut durch die Änderung des dominierenden Oxidationsprozesses mit der Temperatur erklären: Bei Temperaturen kleiner als $\approx 750^\circ\text{C}$ dominiert die Passivierung der Si-Oberfläche und es wird viel Sauerstoff in die Si-Matrix eingebaut, bei höheren Temperaturen dominiert dagegen die Desorption von SiO-Molekülen und die resultierende SiO_x-Schicht hat nur eine geringe Sauerstoffkonzentration. In guter Übereinstimmung mit den Messungen wird dieser Übergang für einen O₂-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar bei einer Temperatur von $\approx 775^\circ\text{C}$ erwartet (vgl. Abb. 5.5). Erst mit der Abnahme des Sauerstoffanteils in der SiO_x-Schicht nimmt die Kristallqualität der Si-Deckschicht zu (Abb. 5.8b). Daher ist es nur in dem engen Temperaturbereich möglich, Proben herzustellen, die sich sowohl durch einen Sauerstoffanteil ≥ 10 at.% als auch durch eine zwar defektreiche, aber einkristalline Si-Deckschicht auszeichnen.

Experimente von Maloney [180] sowie Tabe et al. [12] haben zu ähnlichen Ergebnissen geführt. Maloney hat ein schmales Temperaturfenster von $670 - 675^\circ\text{C}$ angegeben, in dem es bei einem O₂-Partialdruck von $4 - 7 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Si-Aufdampftrate von 0,03 –

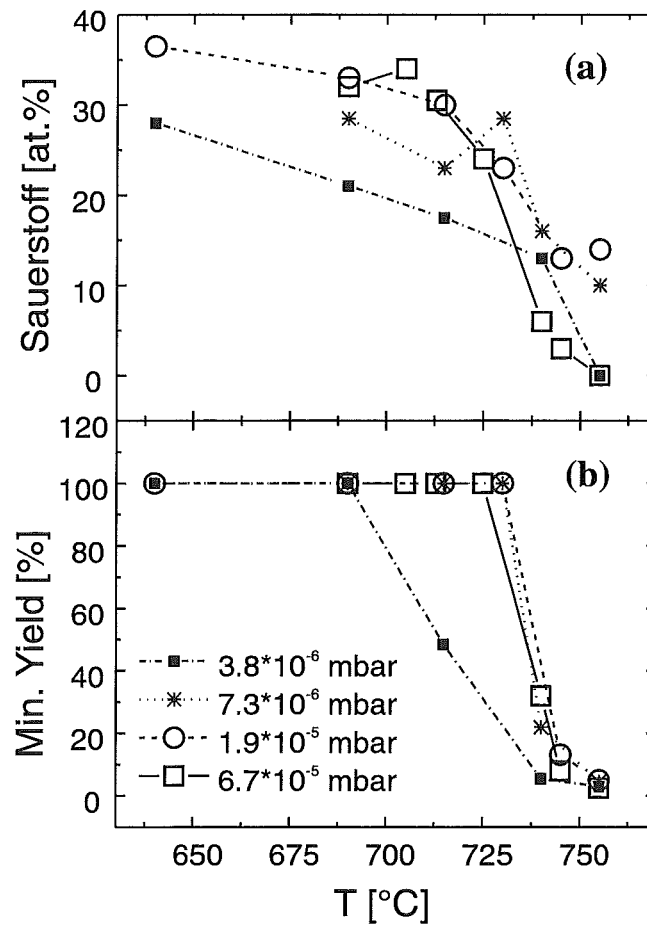


Abbildung 5.8: (a) Die Sauerstoffkonzentration der SiO_x -Schichten und (b) das Minimum Yield (RBS/Channeling) der Si-Deckschicht in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Die Proben wurden mit einer Si-Aufdampfrate von 0,2 nm und einem O_2 -Partialdruck zwischen $3,8 \cdot 10^{-6}$ und $6,7 \cdot 10^{-5}$ mbar hergestellt.

0,06 nm/s zum Wachstum einer quasikristallinen SiO_x -Schicht kommt. Tabe et al. haben eine Abbildung 5.8a entsprechende Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffkonzentration von SiO_x -Schichten für O_2 -Partialdrücke $\leq 4 \cdot 10^{-6}$ mbar und Si-Aufdampfraten von 0,1 – 0,2 nm/s bestimmt.

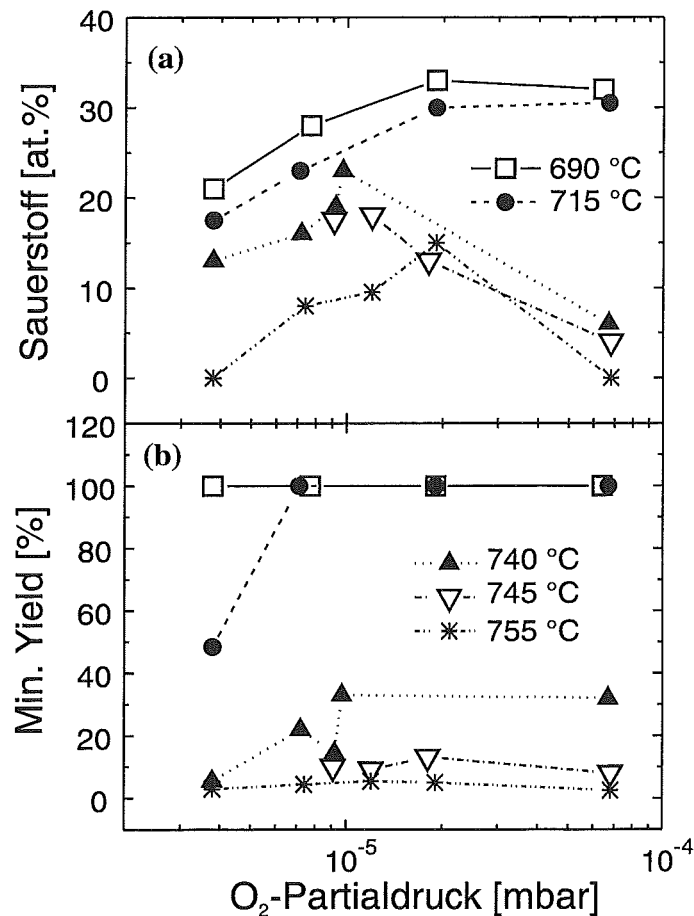


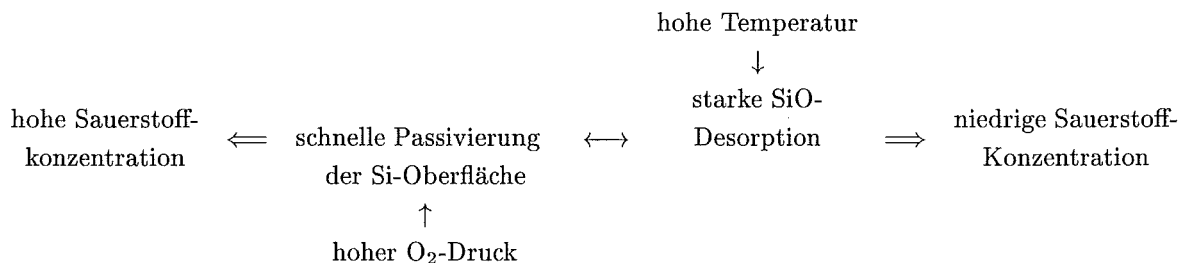
Abbildung 5.9: Abhängigkeit (a) der Sauerstoffkonzentration in den SiO_x -Schichten und (b) des Minimum Yield (RBS/Channeling) in der Si-Deckschicht vom O_2 -Partialdruck. Die Proben wurden mit einer Si-Aufdampfrate von 0,2 nm/s und bei Substrattemperaturen zwischen 690 und 755 °C hergestellt.

5.4.2 Einfluß des O_2 -Partialdrucks

Abbildung 5.9 zeigt in Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks charakteristische Materialeigenschaften von Proben, die mit einer Si-Aufdampfrate von 0,2 nm/s und bei Substrattemperaturen zwischen 690 und 755 °C hergestellt wurden. Bei einer Temperatur von ≈ 740 °C und einem O_2 -Partialdruck von $\approx 10^{-5}$ mbar können SiO_x -Schichten mit einer Sauerstoffkonzentration von bis zu 20 at.% mit einkristallinem Si überwachsen werden.

Bei konstantem O_2 -Partialdruck sinkt die Sauerstoffkonzentration der SiO_x -Schichten mit steigender Temperatur, weil die Desorption von SiO-Molekülen zunimmt. Dagegen steigt der Sauerstoffanteil der SiO_x -Schichten mit zunehmendem O_2 -Partialdruck, da bei einer konstanten Si-Aufdampfrate das Verhältnis zwischen O_2 -Molekülen und verdampften Si-Atomen zunimmt und es daher zu einer verstärkten Oxidation der Si-Oberfläche

kommt. Die Abnahme des Sauerstoffanteils beim höchsten untersuchten O_2 -Partialdruck von $6,7 \cdot 10^{-5}$ mbar kann dagegen nicht mit dem einfachen Oxidationsmodell



erklärt werden⁴. Dieser Effekt ist eine Folge der komplizierten Reaktionskinetik von O_2 -Molekülen und Si-Atomen mit der SiO_x -Oberfläche sowie der Konkurrenz verschiedener Oxidationsprozesse: des Passivierens bzw. Ätzens der Substratoberfläche. Schon die vergleichsweise einfache Reaktion von O_2 -Molekülen mit einer Si(100)-Oberfläche, *ohne* gleichzeitiges Aufdampfen von Si, konnte trotz intensiver Untersuchungen nicht vollständig geklärt werden [153, 175]. So hängt z. B. die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein O_2 -Molekül an der SiO_x -Oberfläche anlagert, sowie die Desorptionsrate von SiO-Molekülen nicht nur von der Substrattemperatur, sondern auch in komplizierter Weise von der Sauerstoffbelegung der Substratoberfläche ab [175, 188]. Die Entstehung von SiO_x -Schichten während der Si-MBE in einer Sauerstoffatmosphäre ist somit das Resultat verschiedener thermisch aktivierter Prozesse, die gleichzeitig ablaufen und zudem empfindlich von der Beschaffenheit der Substratoberfläche beeinflusst werden. Eine vollständige Beschreibung der Bildung von SiO_x -Schichten ist daher zur Zeit noch nicht möglich. Es kann jedoch festgehalten werden, daß sich fast alle Meßergebnisse mit dem zuvor dargestellten einfachen Oxidationsmodell qualitativ erklären lassen.

5.4.3 Einfluß der Si-Aufdampfrate

Die Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration in den SiO_x -Schichten von der Si-Aufdampfrate ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Bei einer Substrattemperatur von $660^\circ C$ sinkt der Sauerstoffanteil in den SiO_x -Schichten mit zunehmender Si-Aufdampfrate. Qualitativ kann diese Abnahme durch das kleiner werdende Verhältnis von O_2 -Molekülen zu verdampften Si-Atomen verstanden werden, das sich bei einem konstanten O_2 -Partialdruck mit zunehmender Si-Aufdampfrate ergibt. Für eine quantitative Beschreibung der Meßergebnisse reicht die Änderung des Verhältnisses zwischen O_2 -Molekülen

⁴Die Abnahme der Sauerstoffkonzentration in den SiO_x -Schichten bei hohen O_2 -Partialdrücken wurde nur für Substrattemperaturen $> 715^\circ C$ beobachtet.

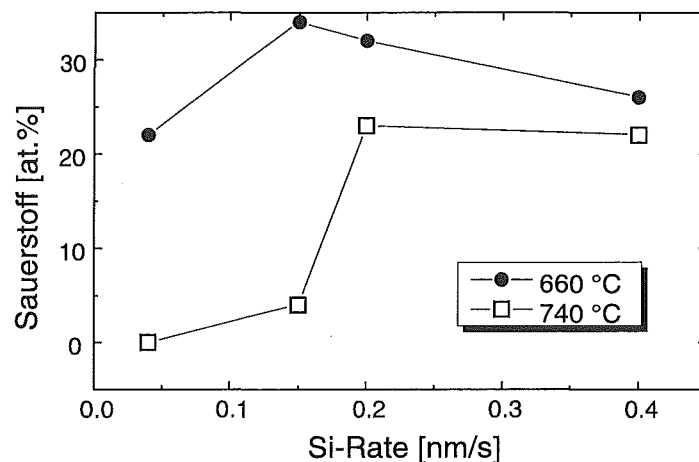


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration in den SiO_x-Schichten von der Si-Aufdampfrate. Die Proben wurden bei einem O₂-Partialdruck von $9,7 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Substrattemperatur von 660 bzw. 740 °C hergestellt.

und verdampften Si-Atomen jedoch nicht aus, da zum einen eine Verdoppelung der Si-Aufdampfrate nicht zu einer Halbierung des Sauerstoffanteils führt und es zum anderen bei Si-Aufdampfraten $\leq 0,15$ nm/s zu einer nicht erwarteten Abnahme der Sauerstoffkonzentration kommt, insbesondere bei höheren Substrattemperaturen (≥ 700 °C). Erst das Verständnis der tatsächlich ablaufenden Reaktionskinetik an der Substratoberfläche ermöglicht eine exakte Interpretation der Meßergebnisse.

5.4.4 Optimierte Oxidationsparameter

Die systematische Untersuchung der Herstellungsparameter hat gezeigt, daß vergrabene SiO_x-Schichten mit einem Sauerstoffanteil bis zu ≈ 20 at.% mit einkristallinem Silizium überwachsen werden können. Für die Fabrikation solcher Proben steht jedoch nur ein schmales Prozeßfenster zur Verfügung:

Substrattemperatur:	730 – 750 °C ,
O ₂ -Partialdruck:	$6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ mbar ,
Si-Aufdampfrate:	$\approx 0,2$ nm/s .

Parameter außerhalb dieses Prozeßfensters führen entweder zu einem geringen Sauerstoffanteil der SiO_x-Schichten oder zu einer schlechten Kristallqualität der Si-Deckschicht. In Abbildung 5.11 sind die Parameter, bei denen die besten Proben hergestellt wurden, im Vergleich zu den kritischen Oxidationsbedingungen gezeigt, bei denen der Übergang von der Passivierung zum Ätzen einer Si-Oberfläche erfolgt. Die optimierten Herstellungs-

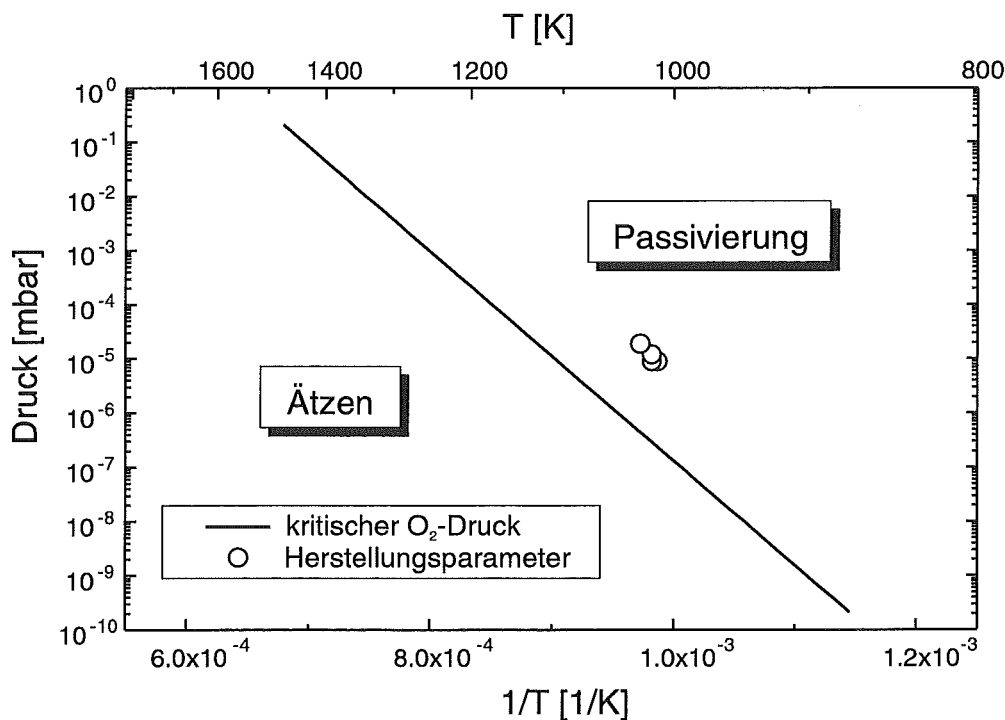


Abbildung 5.11: Oxidationsparameter, bei denen der Übergang von der Passivierung zum Ätzen einer Si-Oberfläche erfolgt (vgl. Abb. 5.5), sowie Herstellungsparameter von Proben, die sich durch eine Sauerstoffkonzentration der SiO_x -Schicht von ≈ 20 at.% und eine einkristalline Si-Deckschicht auszeichnen.

parameter liegen in der Nähe der kritischen Oxidationsparameter, und es bestätigen sich damit zwei in Kapitel 5.2 aufgestellte Hypothesen:

- Nur bei Bedingungen, die sowohl die Desorption von SiO -Molekülen als auch die Bildung von stabilem SiO_2 ermöglichen, können der Einbau von Sauerstoff und das einkristalline Wachstum der Si-Matrix gleichzeitig erfolgen.
- Das zusätzliche Aufdampfen von Si beeinflusst zwar die Reaktion von O_2 -Molekülen mit der Substratoberfläche, die bei der Entstehung von SiO_x -Schichten ablaufenden Reaktionsprozesse sind jedoch denen bei der Oxidation von Si-Oberflächen sehr ähnlich.

5.5 Temperung der SiO_x-Schichten

Es wurde untersucht, ob eine Temperung der hergestellten Proben die Sauerstoffkonzentration in den SiO_x-Schichten erhöht und vielleicht sogar zur Bildung einer vergrabenen SiO₂-Schicht führt. Die Temperung bewirkt dabei eine Umverteilung der in die Si-Matrix eingebauten Sauerstoffatome. Nach der Entstehung von zunächst kleinen SiO₂-Präzipitationen könnte es dann durch Ostwald-Reifung und Koaleszenz zur Schichtbildung kommen (vgl. Kapitel 2).

Beim SIMOX-Prozeß gelingt die Bildung einer geschlossenen SiO₂-Schicht durch eine Temperung über mehrere Stunden bei $\approx 1300^\circ\text{C}$ (vgl. S. 143). Im Rahmen dieser Arbeit wurden ähnliche Temperbedingungen gewählt. Die hohe Temperatur und lange Dauer sind notwendig, weil Sauerstoff in Silizium relativ langsam diffundiert (Diffusionskonstante: $D = 0,13 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp(\frac{2,53 \text{ eV}}{k_b T})$ [191]). Eine weitere Erhöhung der Temperatur, um die Temperzeit zu verkürzen, ist kaum möglich, da bei 1415°C bereits der Schmelzpunkt von Si erreicht ist [86]. Die Temperungen wurden in einem Rohrofen durchgeführt, dessen Rohr aus gasdichter gesinterter Keramik besteht. Der Rohrofen wurde mit Stickstoff gespült, um zu verhindern, daß Sauerstoff die Si-Deckschicht oxidiert. Eine geringe Konzentration von Sauerstoff in der Temperatmosphäre kann jedoch nicht verhindert werden und zum Ätzen der Si-Oberfläche führen. Um dieses zu vermeiden, wurden die Proben vor dem Tempern in einer CVD-Anlage mit einer 250 nm dicken SiO₂-Schicht abgedeckt. Nach dem Tempern wurde die SiO₂-Schutzschicht wieder entfernt⁵.

Abbildung 5.12 zeigt RBS-Spektren einer Probe vor bzw. nach einer Temperung von 6 h bei 1325°C . Durch die Temperung wird die Kristallqualität der Si-Deckschicht deutlich verbessert (Minimum Yield: 10 % vor und 6 % nach dem Tempern), und scheinbar entwickelt auch die vergrabene SiO_x-Schicht eine gewisse epitaktische Beziehung zum Si(100)-Substrat. Dagegen ist die geringe Erhöhung der Sauerstoffkonzentration von 18 auf 22 at.% eher enttäuschend und es scheint, als würde beim Tempern kein SiO₂ gebildet. Querschnittsaufnahmen der Probe mittels Transmissionselektronenmikroskopie (cross-section transmission electron microscopy, XTEM) verdeutlichen jedoch (Abb. 5.13), daß nach dem Tempern eine Interpretation der RBS-Spektren unter der Annahme, eine homogene SiO_x-Schicht sei in die Si-Matrix eingebettet, nicht mehr zulässig ist. Während vor dem Tempern die SiO_x-Schicht aus einem homogenen Netzwerk von Silizium-Sauerstoff-Verbindungen besteht, dessen Strukturgröße in der gezeigten Aufnahme (Abb. 5.13a) nicht mehr aufgelöst werden kann, hat sich die Mikrostruktur nach dem Tempern grundlegend geändert. Die SiO_x-Schicht hat keine klar definierte Grenzflächen zum Si(100)-

⁵Die Probe wurde dazu ca. 12 min in einer gepufferten Flußsäurelösung (AF91) geätzt.

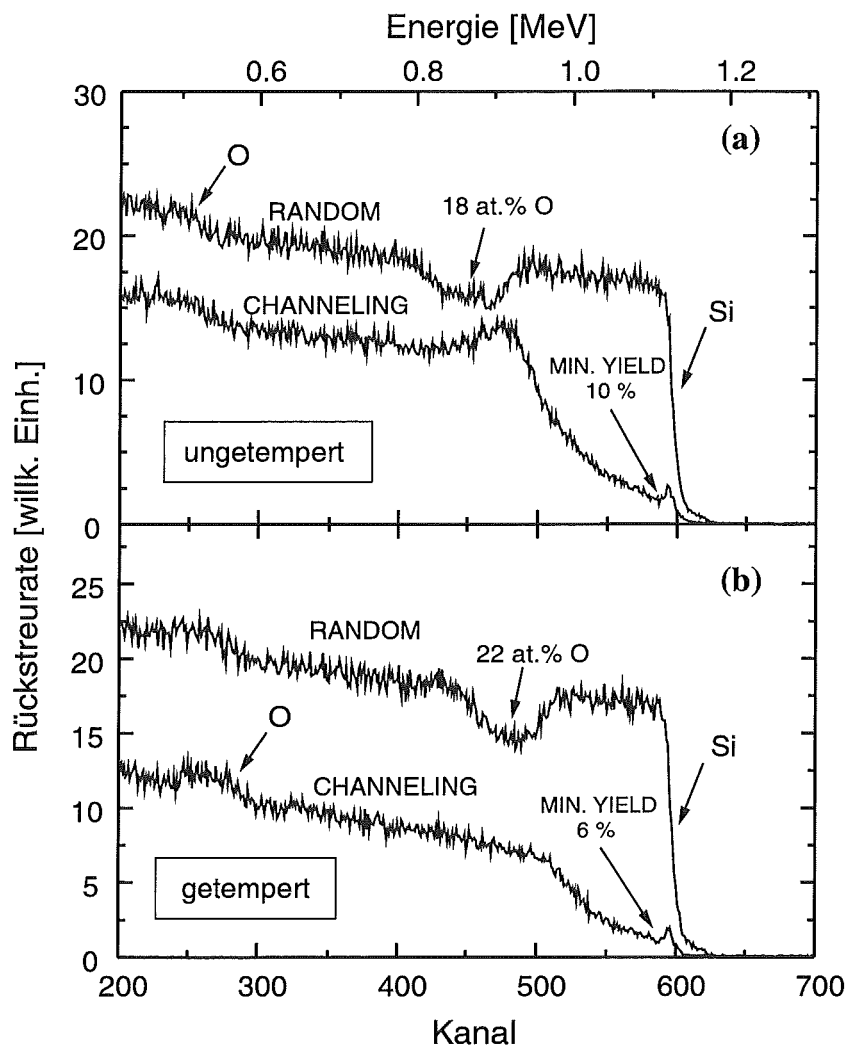


Abbildung 5.12: RBS-Spektren in Random- und Channeling-Orientierung einer Probe, die bei einem O_2 -Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar, einer Substrattemperatur von 745°C und mit einer Si-Aufdampfrate von $0,2\text{ nm/s}$ hergestellt wurde. Die Spektren wurden (a) vor bzw. (b) nach einer Temperung von 6 h bei 1325°C aufgenommen.

Substrat und zur Si-Deckschicht, sondern es sind Hohlräume und lateral inhomogene Bereiche entstanden, in denen das Siliziumoxid keine netzartige Struktur mehr aufweist.

Die Änderung der Mikrostruktur legt die Vermutung nahe, daß es während des Temperns zu einer Phasenseparation von Si und SiO_2 gekommen ist. Neben der Phasenseparation erklärt die gleichzeitige Bildung von Hohlräumen, warum mit RBS nur eine Sauerstoffkonzentration von 22 at.% bestimmt wird: SiO_2 bildet keine geschlossene Schicht, sondern oxidierte Bereiche wechseln sich mit Gebieten ab, die aus reinem Si bestehen. Die Sauerstoffkonzentration ändert sich somit lateral zwischen 0 und 66 at.%.

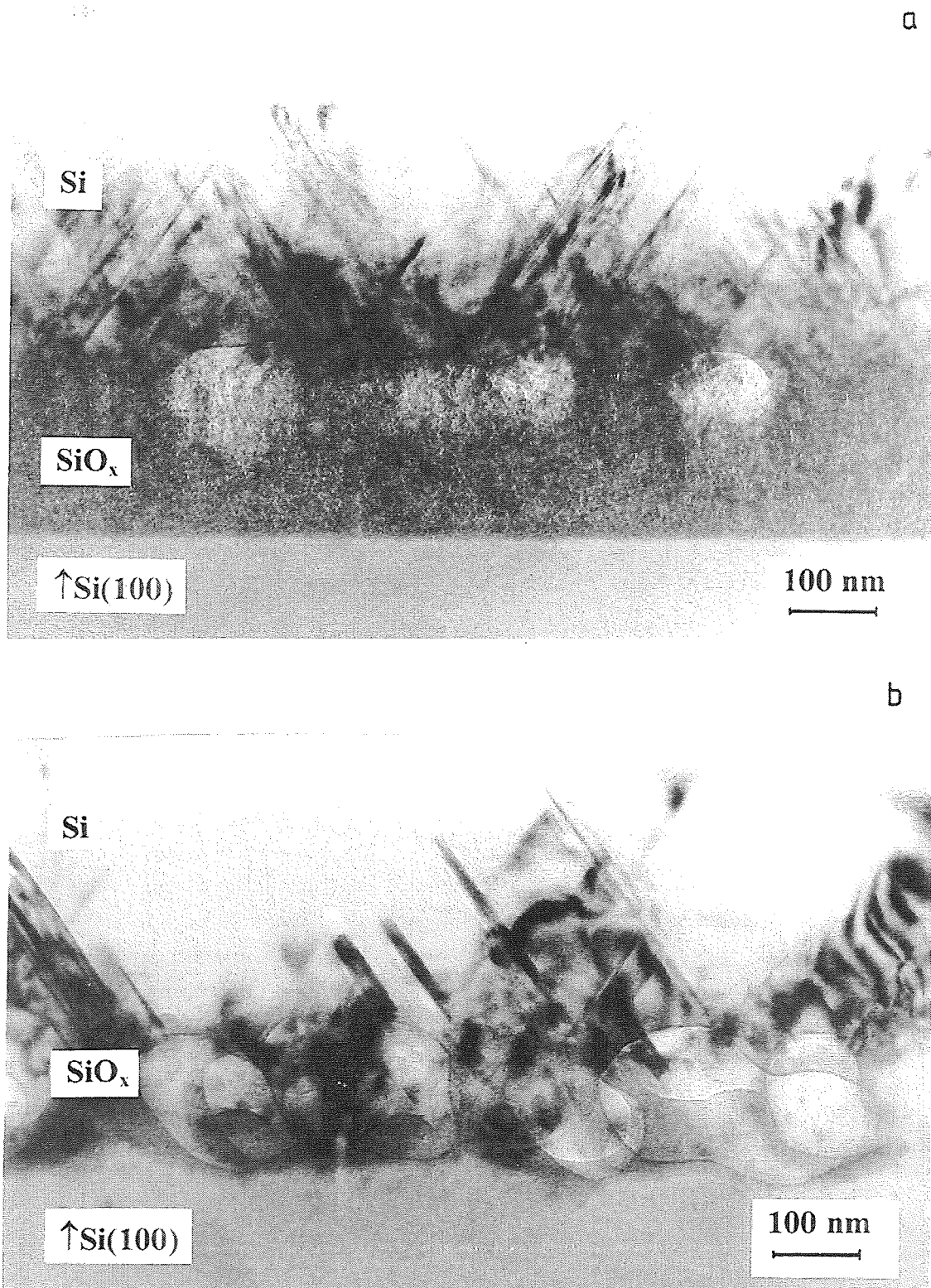


Abbildung 5.13: $\langle 110 \rangle$ TEM-Querschnittsaufnahmen der Probe, die bereits in Abbildung 5.12 gezeigt wurde. Die Aufnahmen wurden (a) vor bzw. (b) nach einer Temperung von 6 h bei 1325 °C gemacht.

Da bei den Messungen eine im Vergleich zur Längenskala der lateralen Inhomogenität große Probenfläche von $\approx 1 \text{ mm}^2$ bestrahlt wird, ergibt sich eine gemittelte Sauerstoffkonzentration von 22 at.%.

Messungen des Energieverlustes von Elektronen (electron energy-loss spectroscopy, EELS) bei der Transmission der SiO_x-Schicht bestätigen die Bildung von SiO₂ während des Temperns. Die Messungen wurden an Proben, die für XTEM-Untersuchungen präpariert worden waren, in einem Rasterelektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV durchgeführt. In Abbildung 5.14 ist das EELS-Spektrum einer getemperten SiO_x-Schicht im Vergleich zu EELS-Spektren gezeigt, die im Bereich der Si-Deckschicht dieser Probe bzw. an der SiO₂-Schicht einer SIMOX-Probe aufgenommen wurden. Das Spektrum der Si-Deckschicht (Abb. 5.14a) weist drei Peaks auf:

1. 0 eV; Elektronen die bei der Transmission keinen Energieverlust erleiden.
2. 17 eV; diese Energie entspricht der Anregungsenergie eines Plasmons im Silizium [192]-[194].
3. $\approx 34 \text{ eV}$; Elektronen, die zwei Plasmonen angeregt und daher zweimal die Anregungsenergie von 17 eV verloren haben.

Das Spektrum der SiO_x-Schicht (Abb. 5.14b) hat ein Maximum bei $\approx 22 \text{ eV}$. Diese Energie entspricht genau der Anregungsenergie von Plasmonen im SiO₂ [193, 195, 196]. Daneben erfolgt ein steiler Anstieg des Signals bei einer Energie von $\approx 9,9 \text{ eV}$, die recht gut mit der Energiebandlücke von SiO₂ (9 eV) übereinstimmt [86]. Diese Merkmale belegen eindeutig, daß die getemperte SiO_x-Schicht hauptsächlich aus SiO₂ besteht. Dies wird auch durch einen Vergleich mit der SiO₂-Schicht einer SIMOX-Probe (Abb. 5.14c) deutlich: Beide Spektren zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, und das Spektrum der SIMOX-Probe weist ebenfalls einen charakteristischen Anstieg bei $\approx 9,9 \text{ eV}$ und ein Maximum bei $\approx 22 \text{ eV}$ auf. Die genaue Form der Spektren ist ein Ergebnis der Überlagerung von Signalen, die von sehr unterschiedlichen Mechanismen des Energieverlustes herrühren. Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Anregung einzelner Elektronen sowie deren kollektiver Anregung (Plasmonen) [195]. Zudem beeinflußt die Dicke der durchstrahlten Schicht die Form der Spektren, da mit wachsender Dicke die Wahrscheinlichkeit für die Verlustprozesse zunimmt und es verstärkt zur Überlagerung von unterschiedlichen Signalen kommt.

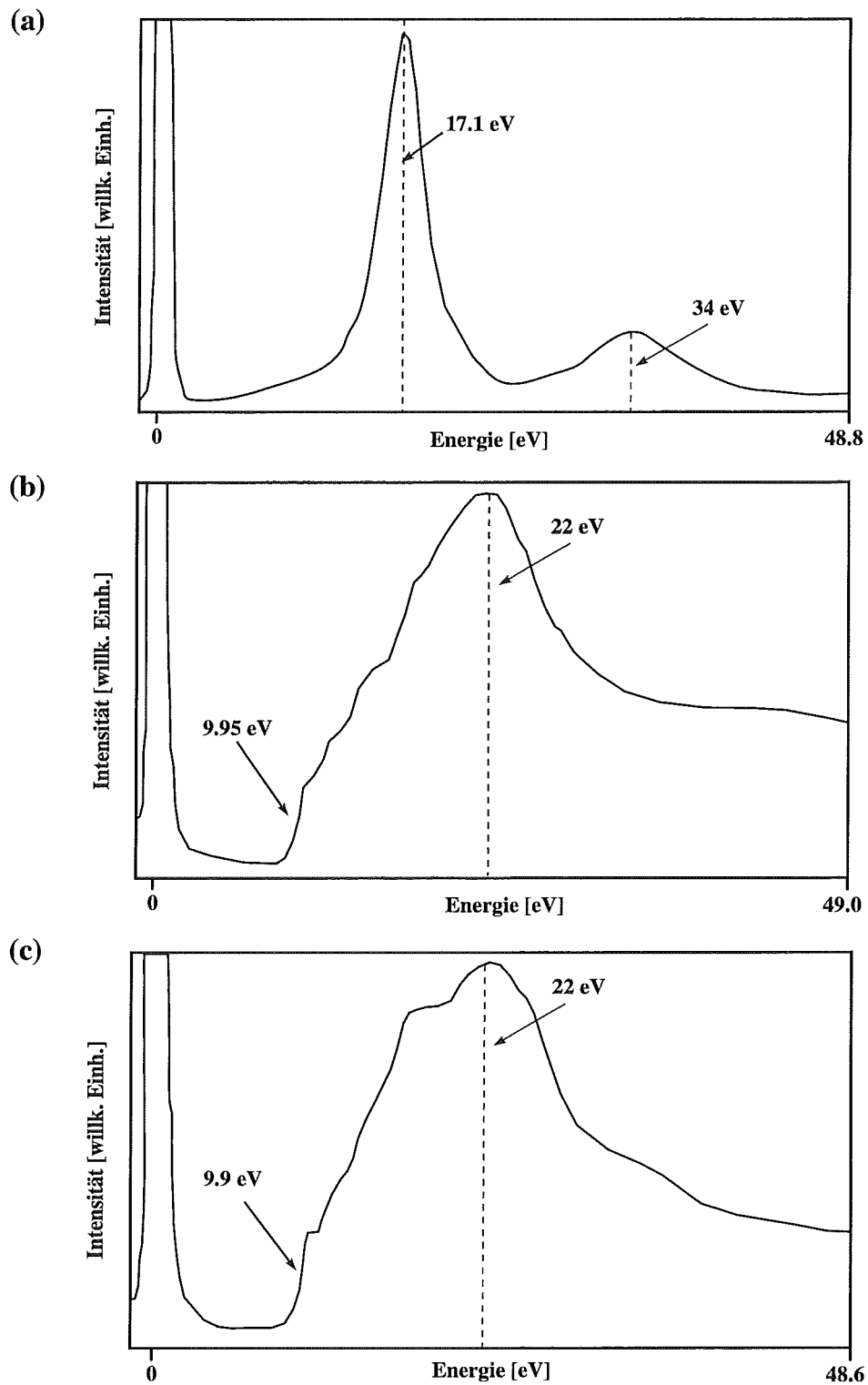


Abbildung 5.14: EELS-Spektren der in Abbildung 5.13b gezeigten getemperten Probe. Die Spektren wurden im Bereich (a) der Si-Deckschicht und (b) der SiO_x -Schicht aufgenommen. (c) Zum Vergleich ist das Spektrum einer vergrabenen SiO_2 -Schicht dargestellt, die mit dem SIMOX-Prozeß hergestellt wurde.

Die Bildung großer Hohlräume während des Temperns (Abb. 5.13b) deutet darauf hin, daß die Dichte der SiO_x -Schichten vor dem Tempern wesentlich kleiner ist als die Dichte von Si bzw. SiO_2 . Wenn es beim Tempern zu einer Phasenseparation von Si und SiO_2 kommt, ist nicht genügend Material vorhanden, um das zuvor durch ein netzartiges Geflecht aus Silizium-Sauerstoff-Bindungen eingenommene Volumen auszufüllen. Die „lockere“ Struktur der SiO_x -Schichten vor dem Tempern ist jedoch möglicherweise eine wichtige Voraussetzung für das einkristalline Wachstum der Si-Deckschicht, da die Übertragung der Kristallstruktur vom Si(100)-Substrat zur Si-Deckschicht durch eine „aufgelockerte“ SiO_x -Schicht leichter erscheint.

Die Vorstellung einer „lockeren“ Struktur der SiO_x -Schichten vor dem Tempern wird durch Untersuchungen von Maloney et al. bestätigt [182]. Es wurde festgestellt, daß Hohlräume einen großen Volumenanteil der SiO_x -Schichten (≈ 43 vol.%) einnehmen. Tabe et al. erklären die Entstehung der Hohlräume durch vehemente chemische Reaktionen während der Entstehung der SiO_x -Schicht als Folge der Konkurrenz zwischen dem Passivieren und Ätzen der Substratoberfläche [12].

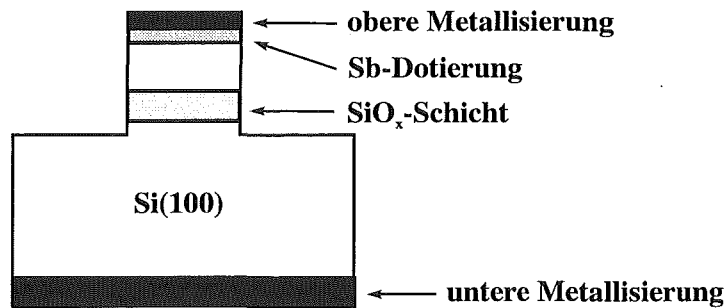


Abbildung 5.15: Probenpräparation für I-U-Messungen.

5.6 Elektrische Charakterisierung

Um die hergestellten Proben elektrisch zu charakterisieren, wurden Strom-Spannungs-(I-U) Kennlinien aufgenommen. Die Proben wurden dafür wie folgt präpariert (vgl. Abb. 5.15):

1. Implantation von Antimon (70 keV , 10^{16} Sb/cm^2), um eine dünne hochdotierte Si-Oberflächenschicht zu erhalten.
2. Elektrische Aktivierung von Antimon durch eine Temperung von 30 s bei 1000°C .
3. Strukturierung von rechteckigen Flächen ($2,5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$) mit konventioneller Lithographie. Bis auf einige rechteckige Flächen ist die Probe anschließend mit Lack abgedeckt.
4. Aufdampfen von Cr/AuSb/Cr als obere Metallisierung.
5. Entfernen der Lackmaske (lift-off).
6. Die Metallisierung dient als Maske für das reaktive Ionenätzen (SF_6), um eine Mesa zu strukturieren.
7. Durch eine Cr/AuSb/Cr -Metallisierung wird ein ohmscher Rückseitenkontakt erreicht.

Bei den I-U-Messungen wird der Gesamtwiderstand des Schichtpakets: Si-Substrat ($381 \mu\text{m}$, $0,015 \Omega\text{cm}$), SiO_x -Schicht ($\approx 300 \text{ nm}$) und Si-Deckschicht (400 nm , nicht dotiert), gemessen. Um die elektrischen Eigenschaften der SiO_x -Schicht bestimmen zu können, muß der Einfluß des Substrats und der Si-Deckschicht auf die I-U-Messung bekannt sein. Deshalb wurde eine Vergleichsprobe ohne vergrabene SiO_x -Schicht hergestellt.

	T [°C]	P_{O_2} [mbar]	d [nm]	η [at. %]	ρ [Ωcm]
Probe A	745	$1,2 \cdot 10^{-5}$	200	18	$4 \cdot 10^4$
Probe B	640	$3,8 \cdot 10^{-6}$	500	28	$1,6 \cdot 10^7$

Tabelle 5.2: Herstellungsparameter, Substrattemperatur T und O_2 -Partialdruck P_{O_2} , die daraus resultierenden Materialeigenschaften, Schichtdicke d und Sauerstoffkonzentration η , sowie die spezifischen Widerstände ρ von SiO_x -Schichten.

Alle untersuchten Proben: getemperte und ungetemperte Proben sowie die Vergleichsprobe, zeigen ein ohmsches Verhalten. Zwischen dem elektrischen Widerstand der Vergleichsprobe und dem Widerstand der getemperten Proben besteht kein Unterschied. Dies deutet darauf hin, daß beim Tempern keine geschlossene SiO_2 -Schicht entsteht, da diese das Substrat von der Si-Deckschicht isolieren würde. Vielmehr scheint die Bildung von SiO_2 und die Entstehung der Hohlräume so ungleichmäßig zu verlaufen (vgl. Abb. 5.13b), daß sich leitfähige Kanäle in der SiO_2 -Schicht bilden und die SiO_2 -Schicht somit keinen zusätzlichen Beitrag zum elektrischen Widerstand leistet. Bei den ungetemperten Proben liegt der Widerstand mehr als zwei Größenordnungen über dem der Vergleichsprobe. Somit ist der Einfluß der Si-Deckschicht bzw. des Si-Substrats auf die I-U-Messungen gering, und die gemessenen Widerstände können allein den SiO_x -Schichten zugeschrieben werden.

Tabelle 5.2 zeigt die Herstellungsparameter und Materialeigenschaften von zwei SiO_x -Schichten sowie deren spezifische Widerstände. Die SiO_x -Schichten können als semiisolierend bezeichnet werden. Ein höherer Sauerstoffanteil bzw. eine größere SiO_x -Schichtdicke führen zu einem deutlichen Anstieg des spezifischen Widerstands. Damit kann der spezifische Widerstand von SiO_x -Schichten durch die Wahl geeigneter Prozeßparameter zwischen 10^4 und $10^7 \Omega\text{cm}$ beliebig eingestellt werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Kobaltdisilizid/Silizium-Heterostrukturen mittels Molekularstrahlallotaxie (MBA) hergestellt. Dazu wurde eine neue Molekularstrahlepitaxie (MBE)-Anlage aufgebaut, die es ermöglicht, Si-Substrate mit einem Durchmesser von 100 mm zu beschichten. Die hergestellten $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen wurden eingehend strukturell und elektrisch charakterisiert. Zudem wurde untersucht, bis zu welcher Konzentration Sauerstoff in die Si-Matrix eingebaut werden kann, ohne das einkristalline Wachstum des Siliziums zu unterbrechen. Dadurch konnte geklärt werden, inwieweit es möglich ist, MBA auch zur Herstellung von $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen einzusetzen.

Vergrabene sauerstoffhaltige Si-Schichten (SiO_x , $x < 2$) wurden durch Si-MBE in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Die Abhängigkeit der Si-Kristallqualität und des Sauerstoffanteils in den SiO_x -Schichten von den Prozeßparametern: O_2 -Partialdruck, Substrattemperatur und Si-Aufdampfrate, wurden systematisch untersucht. Es hat sich gezeigt, daß vergrabene SiO_x -Schichten mit einem Sauerstoffanteil bis zu ≈ 20 at.% mit einkristallinem Silizium überwachsen werden können. Für die Fabrikation solcher Proben steht jedoch nur ein schmales Prozeßfenster zur Verfügung, das genau im Übergangsbereich von zwei konkurrierenden Oxidationsprozessen liegt. Die Reaktion von Sauerstoff mit einer Si-Oberfläche kann je nach O_2 -Partialdruck und Temperatur entweder zur Bildung einer stabilen SiO_2 -Schicht (Passivierung) oder zur Desorption von SiO-Molekülen und damit zum Abtragen der Si-Oberfläche (Ätzen) führen. Die Untersuchungen haben ergeben, daß nur bei Bedingungen, die sowohl die Desorption von SiO-Molekülen als auch die Bildung von stabilem SiO_2 ermöglichen, der Einbau von Sauerstoff und das einkristalline Wachstum der Si-Matrix gleichzeitig erfolgen. Die SiO_x -Schichten sind semiisolierend, wobei sich durch Wahl geeigneter Prozeßparameter und damit einer entsprechend hohen Sauerstoffkonzentration ein spezifischer Widerstand zwischen 10^4 und $\approx 10^7 \Omega \text{ cm}$ einstellen läßt.

Während einer Temperung von mehreren Stunden bei 1300 °C bildet sich SiO_2 , und die Kristallqualität der Si-Deckschicht wird verbessert, doch die vergrabene SiO_2 -Schicht ist recht inhomogen.

Bei der Herstellung von CoSi_2 -Schichten mittels MBA werden zunächst CoSi_2 -Ausscheidungen in einer Si-Matrix erzeugt, die bei einer anschließenden Temperung zu einer planaren Schicht zusammenwachsen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Modell entwickelt, mit dem das Wachstum von Präzipitaten in einer beliebigen Ausscheidungsverteilung (inhomogene Ostwald-Reifung) simuliert werden kann. Die numerischen Simulationen zeigen, daß der mittlere Radius der Präzipitate während der Temperung in allen Bereichen der Tiefenverteilung zunimmt und anfängliche Unterschiede in der mittleren Ausscheidungsgröße schon im Anfangsstadium der Reifung weitgehend ausgeglichen werden. Die mit der inhomogenen Ostwald-Reifung verbundene Co-Umverteilung erklärt jedoch die Zunahme des Co-Volumenanteils in der Schichtmitte nicht hinreichend, einen für die Schichtbildung bei der Allotaxie wesentlichen Prozeß; vielmehr scheint das Zusammenwachsen einzelner Ausscheidungen, die Koaleszenz, die treibende Kraft für das Zusammenziehen der CoSi_2 -Schicht zu sein. In einer allgemeinen theoretischen Betrachtung wurde durch die Minimierung der Grenzflächenenergie eine kritische Größe für beliebig geformte Ausscheidungen bestimmt, ab welcher die Bildung einzelner Präzipitate energetisch günstiger ist als die Bildung einer planaren Schicht. Nach diesem Modell ist für die Stabilität einer planaren Schicht allein das Verhältnis zwischen der Schichtdicke und der Höhe einzelner Ausscheidungen verantwortlich; materialspezifische Parameter und die Kristallorientierung haben dagegen keinen Einfluß auf die Schichtstabilität.

Die neu aufgebaute Si-MBE-Anlage ermöglicht es, über die gesamte Probenfläche ($\varnothing$ 100 mm) homogene Si- und CoSi_2 -Schichten hoher Kristallqualität herzustellen. Die Si-Schichten können dabei nach Vorgabe sowohl mit Antimon (n) als auch mit Bor (p) dotiert werden. Der Aufdampfprozeß wird vollständig von einem Computer gesteuert, wodurch eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung erreicht wird. Das im Rahmen dieser Arbeit geschriebene Steuerprogramm wurde insbesondere für die Steuerung des Aufdampfvorgangs während der Allotaxie entwickelt und ist auf die vorhandenen Komponenten der neu aufgebauten MBE-Anlage zugeschnitten.

In dieser Arbeit wurden vergrabene CoSi_2 -Schichten sowie CoSi_2 -Oberflächenschichten mit einer Dicke zwischen 25 und 150 nm auf (100)-orientierten Si-Substraten hergestellt. Um die Verteilung der CoSi_2 -Ausscheidungen mit möglichst wenig Prozeßparametern zu kontrollieren, wurde Silizium mit einer konstanten Rate und Kobalt mit einem trapezförmigen, symmetrischen Ratenprofil aufgedampft. Der Einfluß unterschiedlicher

Prozeßparameter auf das Schichtwachstum wurde systematisch untersucht. Bei einer maximalen Co-Konzentration zwischen 23 und 29 at.% und einer Substrattemperatur zwischen 400 und $\approx 470^\circ\text{C}$ können CoSi_2 -Schichten mit scharfen Grenzflächen und guter Kristallqualität hergestellt werden. Zum Aufdampfen der Si-Deckschicht sollte die Substrattemperatur auf über 500°C erhöht werden, um eine gute Si-Kristallqualität zu erreichen. Die CoSi_2 -Schichtbildung ist zwar schon nach einer Temperung von 20 s bei $\approx 1100^\circ\text{C}$ abgeschlossen, doch höhere Temperaturen führen zu glatteren CoSi_2/Si -Grenzflächen. Für 70 nm dicke CoSi_2 -Schichten wurde mittels diffuser Röntgenstreuung eine Grenzflächenrauigkeit < 2 nm bestimmt. Die Änderung der Si-Aufdampfrate zwischen 0,1 und 0,2 nm/s sowie die Variation der Rampensteigung zwischen 5 und 40 % haben dagegen keinen signifikanten Einfluß auf die Qualität der $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnte gezeigt werden, daß es in einer mittels MBA hergestellten CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung sowohl oktaederförmige als auch plattenförmige Präzipitate gibt, die je nach geometrischer Form mit unterschiedlicher Kristallorientierung aufwachsen. Die fehlorientierten plattenförmigen CoSi_2 -Ausscheidungen lösen sich jedoch während des Temperns auf. Zudem haben Untersuchungen mittels Ionenstreuung ergeben, daß es in ausgedehnten CoSi_2 -Ausscheidungsverteilungen (CoSi_2 -Schichtdicke > 150 nm) Tendenzen zur Selbstorganisation gibt, wodurch entsprechende Ergebnisse der numerischen Simulationen bestätigt werden.

Die Gitterfehlانpassung von $-1,23\%$ zwischen CoSi_2 und Silizium führt zu einer Verzerrung des CoSi_2 -Gitters. Untersuchungen mittels Röntgenstreuung haben gezeigt, daß die CoSi_2 -Präzipitate nach dem Aufdampfen sehr stark relaxiert sind; erst während des Temperns paßt sich das CoSi_2 -Kristallgitter dem Si-Substrat besser an. Wenn sich eine geschlossene planare CoSi_2 -Schicht gebildet hat, wird die maximale Verzerrung erreicht, die von der Schichtdicke abhängt. Die CoSi_2 -Schichten sind zwar lokal ungleichmäßig verzerrt, aber durch Mittelung über einen größeren Probenbereich kann eine mittlere tetragonale CoSi_2 -Einheitszelle definiert werden, welche die Mikrostruktur der CoSi_2 -Schicht sehr zutreffend beschreibt. Der Relaxationsgrad der CoSi_2 -Schichten nimmt linear mit wachsender Schichtdicke zu und ist für CoSi_2 -Oberflächenschichten größer als für vergrabene CoSi_2 -Schichten. Dieser Unterschied läßt sich qualitativ durch einen zusätzlichen Beitrag der oberen CoSi_2/Si -Grenzfläche zur Verzerrung vergrabener CoSi_2 -Schichten verstehen. Die Beschreibung der tetragonalen Verzerrung des CoSi_2 -Gitters im Rahmen des biaxialen Spannungsmodells ist jedoch nur eingeschränkt möglich, da das Verhältnis zwischen der Dehnung parallel bzw. senkrecht zur Substratoberfläche vom theoretisch erwarteten Verlauf leicht abweicht.

Der spezifische Widerstand sowohl der vergrabenen CoSi_2 -Schichten als auch der CoSi_2 -Oberflächenschichten beträgt 13-14 $\mu\Omega\text{ cm}$. Anhand der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von vergrabenen CoSi_2 -Schichten konnte nicht eindeutig entschieden werden, ob die Intraband- oder Interband-Streuung bei der Elektron-Phonon-Streuung dominiert. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die lateralen elektrischen Transporteigenschaften von CoSi_2 -Schichten nur wenig von den Herstellungsparametern abhängen. Für $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Schottky-Dioden wurde ein Idealitätsfaktor von 1,14 und in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben eine Barrierenhöhe von 0,63 V bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte CoSi_2 -Schichten wurden bereits erfolgreich als Ausgangsmaterial für ultraschnelle vertikale Metall-Halbleiter-Metall (MSM)-Photodetektoren eingesetzt [7, 152]. Für den Einsatz von mittels MBA hergestellten vergrabenen CoSi_2 -Schichten in neuen Bauelementen ist es jedoch wichtig, die Dichte der Fadenversetzungen in der Si-Deckschicht von $\approx 10^9\text{ 1/cm}^2$ durch weitere Optimierung des Herstellungsprozesses zu reduzieren. Im Zusammenhang mit dem neu entwickelten Strukturierungsverfahren der lokalen Oxidation von Siliziden [197] eröffnen sich insbesondere für epitaktische CoSi_2 -Oberflächenschichten interessante Einsatzmöglichkeiten, wie z. B. als Metallisierung im vertikalen MOS-Feldeffekttransistor.

Anhang A

Parameter für numerische Berechnungen

Für die numerischen Berechnungen in Kapitel 2 wurden folgende Parameter verwendet [5]:

Boltzmann-Konstante	:	k_b	=	$8,617 \text{ eV/K} = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$,
Löslichkeit von Co in Si	:	c_∞	=	$1 \cdot 10^{26} \exp\left(\frac{-2,83 \text{ eV}}{k_b T}\right) 1/\text{cm}^3$,
spezifische Grenzflächenenergie	:	γ	=	$1,1 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^2$,
Atomvolumen von Co in CoSi ₂	:	V_a	=	$3,86 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$,
Diffusionskonstante von Co in Si	:	D	=	$0,02 \exp\left(\frac{-0,69 \text{ eV}}{k_b T}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$.

Anhang B

Reinigung der Si-Wafer

Vor dem Aufdampfen wurden die Si-Substrate im Reinraum naßchemisch gereinigt. Dazu wurde folgender leicht modifizierter RCA-Reinigungsprozeß verwendet [198]:

1. $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 5), 10 min bei 80 °C im Ultraschallbad,
2. Spülen in Reinstwasser,
3. $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 6), 10 min bei 80 °C im Ultraschallbad,
4. Spülen in Reinstwasser,
5. Spülen und Trocknen in einer Wafer-Waschmaschine.

Anhang C

Abkürzungen

AID	: Adsorptions-Inkorporations-Desorptions-Modell
EELS	: electron energy-loss spectroscopy
FET	: Feldeffekttransistor
FWHM	: full width at half maximum
HREM	: high resolution electron microscopy
IBS	: ion beam synthesis
LSW	: Lifshitz-Slyozov-Wagner-Theorie
MBA	: molecular beam allotaxy
MBE	: molecular beam epitaxy
MOS	: metal-oxide-semiconductor
MSM	: metal-semiconductor-metal
PED	: potential enhanced doping
RBS	: Rutherford backscattering spectrometry
RHEED	: reflection high-energy electron diffraction
RTA	: rapid thermal annealing
SIMOX	: separation by implantation of oxygen
SIMS	: secondary ion mass spectrometry
SPE	: solid phase epitaxy
TEM	: Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	: Ultra-Hoch-Vakuum

Literaturverzeichnis

- [1] G. Kamarinos und P. Felix, J. Phys. D: Appl. Phys. **29**, 487 (1996).
- [2] P. Chatterjee, ULSI CMOS Microelectron. Eng. **19**, 3 (1992).
- [3] L. J. Chen und K. N. Tu, Materials Science Reports **6**, 53 (1991).
- [4] A. E. White, K. T. Short, R. C. Dynes, J. P. Garino und J. M. Gibson, Appl. Phys. Lett. **50**, 95 (1987).
- [5] S. Mantl, Materials Science Reports **8**, 1 (1992).
- [6] S. Mantl und H. L. Bay, Appl. Phys. Lett. **61**, 267 (1992).
- [7] F. Rüders, Dissertation, Universität zu Köln, 1996, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3235 (1996).
- [8] A. Schüppen, Dissertation, RWTH Aachen, 1992, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-2746 (1993).
- [9] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press, New York, 1983.
- [10] K. W. Goossen, A. E. White und K. T. Short, Electron. Lett. **26**, 49 (1990).
- [11] H. Trinkaus und S. Mantl, Nucl. Instr. and Meth. B **80/81**, 862 (1993).
- [12] M. Tabe, M. Takahashi und Y. Sakakibara, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1830 (1987).
- [13] M. Takahashi, M. Tabe und Y. Sakakibara, IEEE Electron Device Letters **EDL-8**, 475 (1987).
- [14] S. Lombardo, S. U. Campisano, G. N. van den Hoven und A. Polman, J. Appl. Phys. **77**, 6504 (1995).
- [15] S. Lombardo, S. U. Campisano, G. N. van den Hoven, A. Cacciato und A. Polman, Appl. Phys. Lett. **63**, 1942 (1993).

- [16] Q. F. Xiao, J. R. Jimenez, L. J. Schowalter, L. Luo, T. E. Mitchell und W. M. Gibson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **220**, 519 (1991).
- [17] C. Wagner, *Zeitschrift für Elektrochemie* **65**, 581 (1961).
- [18] D. A. Porter und K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1981.
- [19] C. Zener, *J. Appl. Phys.* **20**, 950 (1949).
- [20] I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov, *Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [21] A. J. Ardell, *Acta metall.* **20**, 61 (1972).
- [22] A. D. Brailsford und P. Wymblatt, *Acta metall.* **27**, 489 (1979).
- [23] J. A. Marqusee und J. Ross, *J. Chem. Phys.* **80**, 536 (1984).
- [24] M. Tokuyama und K. Kawasaki, *Physica A* **123**, 386 (1984).
- [25] P. W. Voorhees und M. E. Glicksman, *Acta metall.* **32**, 2001 und 2013 (1984).
- [26] Y. Enomoto, M. Tokuyama und K. Kawasaki, *Acta metall.* **34**, 2119 (1986).
- [27] P. F. P. Fichtner, H. Schröder und H. Trinkaus, *Acta metall. mater.* **39**, 1845 (1991).
- [28] R. Weber, R. Yankov, R. Müller, W. Skorupa, S. Reiss und K.-H. Heinig, *Mat. Res. Soc. Proc.* **316**, 729 (1994).
- [29] S. Reiss und K. H. Heinig, *Nucl. Instr. and Meth. B* **102**, 256 (1995).
- [30] O. Thomas, P. Gas, A. Chari, F. K. LeGouches, A. Michel, G. Scilla und F. M. d'Heurle, *J. Appl. Phys.* **64**, 2973 (1988).
- [31] L. C. Brown, *Scripta Metall.* **21**, 693 (1987).
- [32] G. Wulff, *Z. Kristallog.* **34**, 449 (1901).
- [33] D. P. Adam, S. M. Yalisove und D. J. Eaglesham, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **311**, 287 (1993).
- [34] H. L. Bay, S. Mantl und I. Michel, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 697 (1993).
- [35] S. Mantl, *Nucl. Instr. and Meth. B* **106**, 355 (1995).

- [36] J. C. Bean, S. S. Iyer und K. L. Wang (Hrsg.), *Silicon Molecular Beam Epitaxy*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **220**, 1991.
- [37] J. C. Bean (Hrsg.), *Proceedings of the First International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (USA), 1985.
- [38] J. C. Bean und L. J. Schowalter (Hrsg.), *Proceedings of the Second International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (USA), 1988.
- [39] E. Kasper und J. C. Bean (Hrsg.), *Silicon Molecular Beam Epitaxy*, CRC Press, Boca Raton, FL (USA), 1988.
- [40] E. H. C. Parker (Hrsg.), *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum Press, New York, 1985.
- [41] DCA Instruments, *UHV Deposition Components for the Growth of Si-Layers*, Technical Reference Manual, Turku, 1994.
- [42] I. H. Khan, in: *Handbook of Thin Film Technology*, L. I. Maissel und R. Glang (Hrsg.), McGraw-Hill, New York, 1970.
- [43] K. B. Hathaway und G. A. Prinz, Phys. Rev. Lett. **47**, 1961 (1981).
- [44] E. Kasper und H. Kibbel, Vak. Tech. **33**, 13 (1983).
- [45] EPI MBE Equipment Group, Product Guide, Saint Paul, MN (USA), 1995.
- [46] R. F. Bunshah, in: *Deposition Technologies for Films and Coatings*, R. F. Bunshah (Hrsg.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ (USA), 1982.
- [47] G. E. McGuire (Hrsg.), *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (USA), 1988.
- [48] R. F. Bunshah (Hrsg.), *Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (USA), 1982.
- [49] MBE-Komponenten GmbH, Operating Instructions, High Temperature Source HTS 35, Weil der Stadt-Merklingen, 1995.
- [50] G. J. Davies und D. Williams, in: *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, E. H. C. Parker (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1985.

- [51] R. T. Tung, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **427**, im Druck.
- [52] C. A. Gogol, R. A. Deutschman und J. C. Bean, J. Vac Sci. Technol. A **5**, 2077 (1987).
- [53] R. A. Kubiak, S. M. Newstead, A. R. Powell, E. H. C. Parker, T. E. Whall, T. Naylor und K. Bowen, J. Vac Sci. Technol. A **9**, 2423 (1991).
- [54] J. A. Thornton, in: *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*, G. E. McGuire (Hrsg.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ (USA), 1988.
- [55] P. Clausing, Zeitschrift für Physik **66**, 471 (1930).
- [56] N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford Univ. Press, London, 1956.
- [57] S. S. Iyer, R. A. Metzger und F. G. Allen, J. Appl. Phys. **52**, 5608 (1981).
- [58] R. A. Metzger und F. G. Allen, J. Appl. Phys. **55**, 931 (1984).
- [59] K. Nakagawa und M. Miyao, J. Appl. Phys. **69**, 3058 (1991).
- [60] J. J. Harris, D. E. Ashenford, C. T. Foxon, P. J. Dobson und B. A. Joyce, Appl. Phys. A **33**, 87 (1984).
- [61] H. Jorke, Surf. Sci. **193**, 569 (1988).
- [62] J. F. Nützel und G. Abstreiter, Phys. Rev. B **53**, 13551 (1996).
- [63] J. F. Nützel, Dissertation, TU München, 1995.
- [64] Y. Shiraki, in: *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, E. H. C. Parker (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1985.
- [65] O. J. Marsh, in: *Proceedings of the Second International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy*, J. C. Bean und L. J. Schowalter (Hrsg.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ (USA), 333 (1988).
- [66] S. L. Delage, S. S. Iyer und G. J. Scilla, in: *Proceedings of the Second International Symposium on Silicon Molecular Beam Epitaxy*, J. C. Bean und L. J. Schowalter (Hrsg.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ (USA), 459 (1988).
- [67] A. A. van Gorkum, G. F. A. van de Walle, R. A. van den Heuvel, D. J. Gravesteijn und C. W. Fredriksz, Thin Solid Films **184**, 207 (1990).

- [68] D. J. Gravesteijn, G. F. A. van de Walle, A. Pruijmbloom und A. A. van Gorkum, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **220**, 3 (1991).
- [69] R. Kubiak und C. Parry, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **220**, 63 (1991).
- [70] C. P. Parry, S. M. Newstead, R. D. Barlow, P. Augustus, R. A. Kubiak, M. G. Dowsett, T. E. Whall und E. H. C. Parker, Appl. Phys. Lett. **57**, 1763 (1991).
- [71] C. P. Parry, R. A. Kubiak, S. M. Newstead, T. E. Whall und E. H. C. Parker, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **220**, 79 (1991).
- [72] H. Kibbel, E. Kasper, P. Narozny und H. V. Schreiber, Thin Solid Films **184**, 163 (1990).
- [73] H. Jorke und H. Kibbel, Appl. Phys. Lett. **57**, 1763 (1990).
- [74] U. König, H. Kibbel und E. Kasper, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 985 (1979).
- [75] D. Streit, R. A. Metzger und F. G. Allen, Appl. Phys. Lett. **44**, 234 (1984).
- [76] H. Jorke, A. Casel, H. Kibbel und H.-J. Herzog, J. Electrochem. Soc. **136**, 254 (1985).
- [77] H. Jorke, H.-J. Herzog und H. Kibbel, Appl. Phys. Lett. **47**, 511 (1985).
- [78] M. W. Grant, P. F. Lyman, J. H. Hoogenraad und L. E. Seiberling, Surf. Sci. Lett. **279**, L180 (1992).
- [79] R. T. Tung, K. Maex, P. W. Pellegrini und L. H. Allen (Hrsg.), *Silicide Thin Films - Fabrication, Properties, and Applications*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **402**, 1996.
- [80] R. W. Fathauer, S. Mantl, L. J. Schowalter und K. N. Tu (Hrsg.), *Silicides, Germanides, and Their Interfaces*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **320**, 1994.
- [81] K. Maex und M. van Rossum (Hrsg.), *Properties of Metal Silicides*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1995.
- [82] H. Lange, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **402**, 307 (1996).
- [83] W. Mönch, Rept. Progr. Phys. **53**, 221 (1990).
- [84] R. T. Tung, Phys. Rev. Lett. **52**, 461 (1984).
- [85] S. Mantl, Nucl. Instr. and Meth. B **84**, 127 (1994).

- [86] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [87] R. T. Tung, J. M. Gibson, J. C. Bean, J. M. Poate und D. C. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 684 (1982).
- [88] S. Saitoh, H. Ishiwara und S. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 203 (1980).
- [89] C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. H. van Ommen und J. Hornstra, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **102**, 377 (1988).
- [90] S. M. Yalisove, R. T. Tung und J. L. Batstone, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **116**, 439 (1988).
- [91] J. R. Jiminez, L. M. Hsiung, K. Rajan, L. J. Schowalter, S. Hashimoto, R. D. Thompson und S. S. Iyer, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2811 (1990).
- [92] C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. H. van Ommen, J. Hornstra und C. N. A. M. Aussems, *J. Appl. Phys.* **71**, 2211 (1992).
- [93] H. von Känel, H. Sirringhaus und R. Stalder, *Phys. Scripta* **T49**, 568 (1993).
- [94] G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober und Th. Fauster, *Phys. Rev. B* **49**, 7535 (1994).
- [95] C. W. T. Bulle-Lieuwma, *Appl. Surf. Sci.* **68**, 1 (1993).
- [96] D. Loretto, J. M. Gibson und S. M. Yalisove, *Thin Solid Films* **184**, 309 (1990).
- [97] P. Werner, W. Jäger und A. Schüppen, *J. Appl. Phys.* **74**, 3846 (1993).
- [98] C. Pirri, J. C. Peruchetti, G. Gewinner und J. Derrien, *Phys. Rev. B* **29**, 3391 (1984).
- [99] M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- [100] E. Chainet, M. deCrescenzi, J. Derrien, T. T. A. Nguyen und R. C. Cinti, *Surf. Sci.* **168**, 801 (1986).
- [101] R. T. Tung und F. Schrey, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **122**, 559 (1988).
- [102] C. d'Anterrocches, H. Nejat Yakupoglu, L. T. Lin, R. W. Fauthner und P. J. Grunthaner, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 434 (1988).

- [103] R. Stalder, N. Onda, H. Sirringhaus, H. von Känel und C. W. T. Bulle-Lieuwma, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, Juli/Aug. (1991).
- [104] R. T. Tung und F. Schrey, Appl. Phys. Lett. **54**, 852 (1989).
- [105] R. T. Tung und J. L. Batstone, Appl. Phys. Lett. **52**, 1611 (1988).
- [106] H. von Känel, J. Henz, M. Ospelt und P. Wachter, Superlattices and Microstructures **4**, 27 (1988).
- [107] J. Henz, M. Ospelt und H. von Känel, Surf. Sci. **211/212**, 716 (1989).
- [108] S. M. Yalisove, R. T. Tung und D. Loretto, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1472 (1989).
- [109] A. Vantomme, M.-A. Nicolet und N. D. Theodore, J. Appl. Phys. **75**, 3882 (1994).
- [110] R. T. Tung, F. Schrey und S. M. Yalisove, Appl. Phys. Lett. **55**, 2005 (1989).
- [111] M. L. A. Dass, D. B. Fraser und C.-S. Wei, Appl. Phys. Lett. **58**, 1308 (1991).
- [112] J. S. Byun, K. G. Rha, W. S. Kim und H. J. Kim, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **355**, 453 (1995).
- [113] F. Hong, G. Rozgonyi und B. K. Patnaik, Appl. Phys. Lett. **64**, 2241 (1994).
- [114] R. T. Tung und F. Schrey, Appl. Phys. Lett. **67**, 2164 (1995).
- [115] R. Jebasinski, Dissertation, Universität zu Köln, 1992, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-2738 (1993).
- [116] J. Haisma, B. A. C. Spierings, U. K. P. Biermann und A. A. van Gorkum, Appl. Optics. **33**, 1154 (1994).
- [117] M. S. Ismail und R. W. Bower, Electron. Lett. **27**, 1153 (1991).
- [118] G. Thungstrom, C. Fröjd, P. Svedberg und C. S. Peterson, Phys. Scripta. **T54**, 77 (1994).
- [119] H. Kibbel, private Mitteilung.
- [120] A. Casel, E. Kasper, H. Kibbel und E. Sasse, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 1650 (1987).
- [121] P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, R. W. Fathauer, T. L. Lin, M. H. Hecht, L. D. Bell, W. J. Kaiser, F. D. Schowengerdt und J. H. Mazur, Thin Solid Films **183**, 197 (1989).

- [122] J. R. Tesmer und M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (USA), 1995.
- [123] V. Scheuch, Dissertation, RWTH Aachen, 1996, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3228 (1996).
- [124] J. Tersoff und R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **70**, 2782 (1993).
- [125] C. W. T. Bulle-Lieuwma, Dissertation, Universität Utrecht, 1991.
- [126] R. Hull, Y. F. Hsieh, K. T. Short, A. E. White und D. Cherns, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **183**, 91 (1990).
- [127] L. R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B **9**, 344 (1985).
- [128] I. Michel, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993.
- [129] W. Press und M. Tolan, in: *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, Vorlesungsmanuskripte des 27. IFF-Ferienkurses, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1996.
- [130] D. Bahr, W. Press, R. Jebasinski und S. Mantl, Phys. Rev. B **51**, 12223 (1995).
- [131] V. Holý und T. Baumbach, Phys. Rev. B **49**, 10668 (1994).
- [132] V. Holý, J. Kubena, I. Ohlídal, K. Lischka und W. Plotz, Phys. Rev. B **47**, 15896 (1993).
- [133] U. Zimmermann, M. Tolan und W. Press, zur Veröffentlichung vorgesehen.
- [134] H. Ullmaier, in: *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, Vorlesungsmanuskripte des 17. IFF-Ferienkurses, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1986.
- [135] J. Hornstra und W. J. Bartels, J. Crystal Growth **44**, 513 (1978).
- [136] G. Guénin, M. Ignat und O. Thomas, J. Appl. Phys. **68**, 6515 (1990).
- [137] H. Trinkaus, in: *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, Vorlesungsmanuskripte des 17. IFF-Ferienkurses, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1986.
- [138] J. H. van der Merwe, J. Appl. Phys. **34**, 117 und 123 (1963).
- [139] W. J. Bartels und W. Nijman, J. Crystal Growth **44**, 518 (1978).

- [140] C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. H. van Ommen, D. E. W. Vandenhoudt, J. J. M. Ottenheim und A. F. de Jong, *J. Appl. Phys.* **70**, 3093 (1991).
- [141] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. Aufl., Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1988.
- [142] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1990.
- [143] F. Nava, K. N. Tu, O. Thomas, J. P. Senateur, R. Madar, A. Borghesi, G. Guizzetti, U. Gottlieb, O. Laborde und O. Bisi, *Materials Science Reports* **9**, 141 (1993).
- [144] S. Sivaram, P. J. Ficalora und K. C. Cadien, *J. Appl. Phys.* **58**, 1314 (1985).
- [145] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [146] T. Hirano und M. Kaise, *J. Appl. Phys.* **68**, 627 (1990).
- [147] A. Lauwers, Dissertation, Katholische Universität Leuven, 1995.
- [148] A. Briggs, O. Thomas, R. Madar und J. P. Senateur, *Appl. Surf. Sci.* **53**, 240 (1991).
- [149] G. W. Webb, *Phys. Rev.* **181**, 1127 (1969).
- [150] M. Gurvitch, *Phys. Rev. B* **24**, 7404 (1981).
- [151] M. Dolle, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1993.
- [152] J. Kim, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1996, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3233 (1996).
- [153] P. Balk (Hrsg.), *The Si-SiO₂ System*, Vol. 32 of Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [154] E. A. Irene, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **14**, 175 (1988).
- [155] R. B. Fair, in: *Microelectronics Processing: Chemical Engineering Aspects*, American Chemical Society, Washington, 1989.
- [156] R. Serna, E. Snoeks, G. N. van den Hoven und A. Polman, *J. Appl. Phys.* **75**, 2644 (1994).

- [157] F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [158] C. R. Helms, in: P. Balk (Hrsg.), *The Si-SiO₂ System*, Vol. 32 of Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [159] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
- [160] J. T. Randall, H. P. Roohsby und B. S. Cooper, Z. Kristallogr. **75**, 196 (1930).
- [161] J. M. Gibson und D. W. Dong, J. Electrochem. Soc. **127**, 2722 (1980).
- [162] M. H. White und J. R. Cricchi, IEEE Trans. Electron Devices **ED-19**, 1280 (1972).
- [163] E. H. Nicollian und J. R. Brews, *MOS Physics and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [164] W. A. Tiller, J. Electrochem. Soc. **128**, 3 (1981).
- [165] W. A. Tiller, J. Electrochem. Soc. **130**, 689 (1983).
- [166] R. Rochet, S. Rigo, M. Froment, C. d'Anterroches, C. Maillot, H. Roulet und G. Dufour, Adv. Phys. **35**, 237 (1986).
- [167] P. H. Fuoss, L. J. Norton, S. Brennan und A. Fischer-Colbrie, Phys. Rev. Lett. **60**, 600 (1988).
- [168] T. A. Rabedeau, I. M. Tidswell, P. S. Pershan, J. Bevk und B. S. Freer, Appl. Phys. Lett. **59**, 3422 (1991).
- [169] I. Takahashi, K. Nakano, J. Harada, T. Shimura und M. Umeno, Extended Abstracts of the 1993 International Conference on Solid State Devices and Materials, Makuhari, 615 (1993).
- [170] I. Takahashi, T. Shimura und J. Harada, J. Phys. Condens. Matter **5**, 6525 (1993).
- [171] A. Munkholm, S. Brennan, F. Comin und L. Ortega, Phys. Rev. Lett. **75**, 4254 (1995).
- [172] J. Stoemenos, C. Jaussaud, M. Bruel und J. Margail, J. Crystal Growth **73**, 546 (1985).
- [173] G. K. Celler und A. E. White, Mat. Res. Soc. Bulletin June, 40 (1992).

- [174] O. Skeide, Dissertation, Universität zu Köln, 1993, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-2869 (1994).
- [175] T. Engel, Sur. Sci. Rep. **18**, 91 (1993).
- [176] M. Hamasaki, T. Adachi, S. Wakayama und M. Kikuchi, Solid State Commun. **21**, 591 (1977).
- [177] H. R. Philipp, J. Phys. Chem. Solids **32**, 1935 (1971).
- [178] A. I. Bennett und L. M. Roth, Phys. Rev. B **4**, 2686 (1971).
- [179] M. Tabe, M. Takahashi, T. Ichimori und Y. Sakakibara, Thin Solid Films **184**, 373 (1990).
- [180] T. J. Maloney, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 773 (1983).
- [181] A. Polman, S. Coffa und R. N. Schwartz (Hrsg.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **422**, im Druck.
- [182] T. J. Maloney, D. E. Aspnes, H. Arwin und T. W. Sigmon, Appl. Phys. Lett. **44**, 517 (1984).
- [183] W.-X. Ni, G. Radnoczi und G. v. Hansson, Thin Solid Films **184**, 403 (1990).
- [184] J. L. Lindström, B. G. Svensson, W.-X. Ni und M. Willander, phys. stat. sol. (a) **117**, K171 (1990).
- [185] F. W. Smith und G. Ghidini, J. Electrochem. Soc. **129**, 1300 (1982).
- [186] C. Gelain, A. Cassuto und P. Le Goff, Oxidation of Metals **3**, 139 (1971).
- [187] C. Wagner, J. Appl. Phys. **29**, 1295 (1958).
- [188] J. R. Engstrom, D. J. Bonser, M. M. Nelson und T. Engel, Surf. Sci. **256**, 317 (1991).
- [189] O. Kubaschewski und T. G. Chart, J. Chem. Thermodynamics. **6**, 467 (1974).
- [190] J. J. Lander und J. Morrison, J. Appl. Phys. **33**, 2089 (1962).
- [191] J. C. Mikkelsen Jr., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **59**, 19 (1986).
- [192] H. Fukuda, M. Yasuda und T. Iwabuchi, Appl. Phys. Lett. **61**, 693 (1992).

- [193] J. Wong, D. A. Jefferson, T. G. Sparrow und J. M. Thomas, Appl. Phys. Lett. **48**, 65 (1986).
- [194] C. H. Chen, J. Silcox und R. Vincent, Phys. Rev. B **12**, 64 (1975).
- [195] F. Bart, M. Gautier und F. Jollet, Surf. Sci. **306**, 342 (1994).
- [196] A. M. Pollard, J. A. D. Matthew und O. S. Heavens, Phys. and Chem. of Glasses **21**, 167 (1980).
- [197] S. Mantl, M. Dolle, St. Mesters, P. F. P. Fichtner und H. L. Bay, Appl. Phys. Lett. **67**, 3459 (1995).
- [198] W. Kern, J. Electrochem. Soc. **137**, 1887 (1990).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des MBA-Verfahrens	7
2.2	Ostwald-Reifung verschieden großer Präzipitate	9
2.3	Wachstumsrate von Präzipitaten in Verteilungen mit verschiedenen mittleren Radien	10
2.4	Unterteilung der Ausscheidungsverteilung	13
2.5	Konzentration in Silizium gelöster Co-Atome	15
2.6	Häufigkeitsverteilung bei der homogenen Ostwald-Reifung	17
2.7	Änderung des mittleren Radius während der homogenen Ostwald-Reifung .	18
2.8	Anfängliche Ausscheidungsverteilung bei der inhomogenen Ostwald-Reifung	19
2.9	Änderung des Co-Volumenanteils in verschiedenen Schichten während der inhomogenen Ostwald-Reifung	20
2.10	Änderung des mittleren Radius der CoSi_2 -Präzipitate während der inhomogenen Ostwald-Reifung	21
2.11	Tendenz zur Selbstorganisation der CoSi_2 -Schicht	22
2.12	Koaleszenz von zwei Ausscheidungen	24
2.13	Gleichgewichtskonfiguration von CoSi_2 -Ausscheidungen	25
2.14	Vergleich zwischen Grenzflächenenergien von Ausscheidungen und planaren Schichten	26
2.15	Charakterisierung von beliebig geformten zweidimensionalen Präzipitaten .	27
2.16	Vergleich zwischen den Grenzflächenenergien einer planaren Schicht und einzelner Präzipitate	28
2.17	Si- und Co-Aufdampfzeiten während der Molekularstrahl-Allotaxie	30
3.1	MBE-Anlage zur Herstellung von $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen . . .	34

3.2	Aufbau eines Elektronenstrahlverdampfers	38
3.3	Aufbau einer Standard- und einer Hochtemperatur-Effusionszelle	39
3.4	Zusammenhang zwischen der Temperatur der Effusionszelle und der Sb-Aufdampftrate	40
3.5	Zusammenhang zwischen der Temperatur der Effusionszelle und der Bor-Aufdampftrate	41
3.6	Kalibrierung der Substrattemperatur	44
3.7	Abhängigkeit des Teilchenflusses von der Richtung	45
3.8	Aufdampfgeometrie in der Prozeßkammer	46
3.9	Homogenität der aufgedampften Schichten	48
3.10	Abhängigkeit der Verdampfungskeule vom Längen-Breiten-Verhältnis des Tiegels	49
3.11	Segregation und Desorption von Dotierstoffen	50
3.12	Potentialverlauf nach dem Zwei-Zustands-Modell	52
3.13	SIMS-Profil einer mit Bor dotierten Si-Probe	54
3.14	Übersichtsdiagramm für die Dotierung von Silizium mit Antimon	56
3.15	SIMS-Profil einer mit Antimon dotierten Probe und schematische Darstellung des Herstellungsprozesses	59
3.16	RHEED-Aufnahmen einer Si(100)-Oberfläche vor und nach dem Abheizen adsorbierter Sb-Atome	60
3.17	SIMS-Profile von <i>n</i> -dotierten Proben, die aus der Mitte bzw. vom Rand desselben Si-Wafers stammen	61
3.18	Steuerung der MBE-Anlage	62
4.1	Ausgewählte Materialeigenschaften epitaktischer Silizide	67
4.2	Kristallstruktur von CoSi_2	68
4.3	Kobalt-Silizium-Phasendiagramm	70
4.4	Verunreinigungen an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der aufgedampften Si-Schicht	74
4.5	RHEED-Aufnahmen von einer Si- bzw. einer CoSi_2 -Oberfläche	75
4.6	Nukleation und Gleichgewichtskonfiguration von CoSi_2 -Ausscheidungen	77

4.7	TEM-Querschnittsaufnahme einer CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung nach einer Temperung bei 1200°C	78
4.8	TEM-Querschnittsaufnahme einer CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung nach einer Temperung bei 800°C	79
4.9	TEM-Aufnahmen in Ebenenansicht von CoSi_2 -Präzipitaten	80
4.10	TEM-Querschnittsaufnahmen zur Bestimmung der geometrischen Form A-Typ orientierter CoSi_2 -Präzipitate	82
4.11	TEM-Querschnittsaufnahmen zur Bestimmung der geometrischen Form B-Typ orientierter CoSi_2 -Präzipitate	83
4.12	RBS-Spektren zur Selbstorganisation von CoSi_2 -Ausscheidungsverteilungen	86
4.13	Schematische Darstellung der Selbstorganisation einer CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung	87
4.14	Selbstorganisation einer sehr breiten CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung	89
4.15	RBS-Spektren von CoSi_2 -Oberflächenschichten mit unterschiedlicher Peak-Konzentration	92
4.16	TEM-Querschnittsaufnahmen von vergrabenen CoSi_2 -Schichten mit unterschiedlicher Peak-Konzentration	93
4.17	CoSi_2 -Ausscheidungsverteilung nach der Schichtdeposition bei 495°C . . .	95
4.18	Einfluß der Substrattemperatur auf die mittels RBS gemessene Peak-Konzentration	99
4.19	TEM-Querschnittsaufnahmen zur CoSi_2 -Schichtbildung beim Tempern . .	100
4.20	Abhängigkeit des Schichtwiderstands von der Temperatur während des Temporns	101
4.21	TEM-Querschnittsaufnahmen von vergrabenen CoSi_2 -Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden	103
4.22	Biaxiales Spannungsmodell und partiell relaxiertes Kristallgitter	110
4.23	Rocking-Kurven des (004)-Reflexes für unterschiedlich dicke CoSi_2 -Schichten	112
4.24	Schematische Darstellung der Geometrie bei der Röntgenbeugung	113
4.25	$\cos^2 \phi_{\text{CoSi}_2} - \Delta d / d_{\text{Si}}$ -Diagramme für unterschiedlich dicke CoSi_2 -Schichten . .	115
4.26	Area-Scan des (004)-Röntgenreflexes einer $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostruktur	117
4.27	Abhängigkeit des Relaxationsgrades von der Schichtdicke	119

4.28 Zusammenhang zwischen der Dehnung des CoSi_2 -Gitters parallel zur Substratoberfläche und der Stauchung senkrecht dazu	121
4.29 TEM-Aufnahmen von Versetzungslinien an der $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Grenzfläche .	124
4.30 Bestimmung der Anzahl von Fadenversetzungen mittels TEM	126
4.31 TEM-Aufnahme einer Si-Deckschicht mit Fadenversetzungen	127
4.32 Anzahl der Fadenversetzungen in Abhängigkeit der Temperatur beim Aufdampfen bzw. beim Tempern	128
4.33 Unterschiedliche Fit-Funktionen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands	131
4.34 $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Diode und elektrischer Transport über eine Schottky-Barriere	134
4.35 Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Schottky-Dioden	136
4.36 Sättigungsströme von $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Schottky-Dioden in Abhängigkeit der Diodenfläche	137
5.1 Silizium-Sauerstoff-Phasendiagramm	140
5.2 Si-O-Bindungen in kristallinem SiO_2	140
5.3 Entstehung von kleinen Hohlräumen im Quarzglas	141
5.4 Änderung der Energiebandlücke von SiO_x mit zunehmendem Sauerstoffanteil	144
5.5 Oxidation von Silizium in Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks und der Temperatur	147
5.6 RBS-Spektren von vergrabenen SiO_x -Schichten mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration	152
5.7 RBS-Spektren von vergrabenen SiO_x -Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden	153
5.8 Einfluß der Probertemperatur auf die Herstellung von vergrabenen SiO_x -Schichten	155
5.9 Einfluß des O_2 -Partialdrucks auf die Herstellung von vergrabenen SiO_x -Schichten	156
5.10 Einfluß der Si-Aufdampfrate auf die Herstellung von vergrabenen SiO_x -Schichten	158
5.11 Optimierte Parameter für die Herstellung von SiO_x -Schichten	159

5.12 RBS-Spektren einer vergrabenen SiO_x -Schicht vor bzw. nach einer Tempe- rung	161
5.13 TEM-Querschnittsaufnahmen einer vergrabenen SiO_x -Schicht vor bzw. nach einer Temperung	162
5.14 EELS-Spektren von Si- und SiO_2 -Schichten	164
5.15 Probenpräparation für I-U-Messungen	166

Tabellenverzeichnis

2.1	$t - T$ -Korrelation in der LSW-Theorie	11
3.1	Temperaturen ausgewählter Materialien bei verschiedenen Dampfdrücken .	37
4.1	Materialeigenschaften verschiedener Metallsilizide	66
4.2	Ausgewählte Materialeigenschaften von Silizium und CoSi_2	69
4.3	Herstellungsparameter von CoSi_2 -Ausscheidungsverteilungen für Experimente zur Untersuchung der Selbstorganisation	85
4.4	Einfluß der Substrattemperatur auf die Qualität von $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen	96
4.5	Grenzflächen- und Oberflächenrauigkeit von $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen	104
4.6	Gitterkonstanten und daraus abgeleitete Größen der mittels Röntgenstreuung untersuchten Proben	120
4.7	Parameter zur Beschreibung der Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Temperatur	133
5.1	Schichtdicken und Sauerstoffkonzentrationen der in Abb. 5.7 gezeigten vergrabenen SiO_x -Schichten	154
5.2	Materialeigenschaften und spezifische Widerstände von SiO_x -Schichten . .	167

Danksagung

Diese Arbeit wurde erst durch die Mithilfe anderer Personen ermöglicht. Ich möchte all denen herzlich danken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

Herrn Priv.-Doz. Dr. S. Mantl

für die wissenschaftliche Betreuung der interessanten Arbeit, den Freiraum bei der Umsetzung der angestrebten Ziele, für fruchtbare Diskussionen und wichtige Impulse zum Fortgang der Dissertation sowie seine uneingeschränkte Unterstützung, insbesondere beim Aufbau der neuen Si-MBE-Anlage,

Herrn Prof. Dr. A. Braginski und Herrn Prof. Dr. H. Lüth

für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich durchführen zu können,

Herrn Dr. Helge Bay,

der durch seine Erfahrung und tatkräftige Hilfe einen wichtigen Beitrag zum Aufbau der neuen Si-MBE-Anlage geleistet hat und an dessen Seite es auch gelang, so manchem „Unglück“ beim Aufbau mit einem Schmunzeln zu begegnen,

Herrn Ludger Kappius und Herrn Jin Kim

für ihr großes Engagement bei der Zusammenarbeit an der Si-MBE-Anlage, die Inbetriebnahme der Dotierstoffquellen und die vielen hilfreichen Anregungen sowie die stets fröhliche Stimmung,

Herrn Martin Dolle und Herrn Frank Klinkhammer

für die Strukturierung der Proben und die elektrischen Messungen sowie für zahlreiche Diskussionen über Kobaltdisilizid,

Herrn Dr. Jürgen Schubert

für die Messungen des temperaturabhängigen Widerstands von vergrabenen CoSi_2 -Schichten,

Frau Steffi Mesters

für die vielen TEM-Untersuchungen, die schönen Aufnahmen und die zahlreichen Gespräche zu deren Interpretation,

Herrn Andre Dahmen

für die gute Zusammenarbeit bei der Herstellung der vergrabenen SiO_x -Schichten sowie die Hilfe bei der Verdrahtung der neuen Si-MBE-Anlage,

Herrn Dr. D. Guggi

für die zahlreichen, sorgfältig durchgeführten hochauflösenden Röntgenuntersuchungen sowie ausgiebige Diskussionen über die Interpretation der Meßdaten,

Herrn Dr. G. Crecelius

für die EELS-Untersuchungen und ausführliche Erklärungen zu den erhaltenen Spektren,

Herrn Dr. H. Trinkaus

vom Institut für Festkörperforschung für die freundliche Unterstützung bei der theoretischen Beschreibung der inhomogenen Ostwald-Reifung und für zahlreiche wichtige Hinweise zur Entwicklung des Simulationsprogramms,

Herrn Dr. U. Breuer und Herrn H. Holzbrecher

aus der Zentralabteilung für chemische Analysen für die zügigen und sehr sorgfältig durchgeführten SIMS-Analysen,

Herrn Prof. Dr. W. Press, Herrn Dr. M. Tolan und Herrn U. Zimmermann

vom Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel für die Untersuchung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauigkeiten von $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ -Heterostrukturen mittels diffuser Röntgenstreuung,

Herrn Dr. F. Dworschak, Herrn S. Berger, Herrn W. Pieper und Herrn H. Schwalbach, der „Tandetron-Mannschaft“, die zuverlässig den Ionenstrahl für die RBS-Analysen bereitgestellt haben,

Herrn M. Gebauer,

der aufgrund seiner guten Beziehungen innerhalb des Forschungszentrums Fehlendes stets innerhalb kürzester Zeit organisieren konnte und dessen ausgezeichnet sortierter Werkzeugschrank den zügigen Aufbau der Si-MBE-Anlage erst ermöglichte.

Auch allen anderen, hier namentlich nicht erwähnten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Ionentechnik, danke ich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen äußerst hilfreichen Diskussionen.

Nicht zuletzt sei auch der *Studienstiftung des deutschen Volkes* herzlich gedankt, die mich während der Promotion finanziell und ideell förderte.

Jül-3294
November 1996
ISSN 0944-2952