

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Optimierung von Gate-Dielektrika für die MOS Technologie

Alexandra Ludsteck

Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr-Ing. K. Landes
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele
2. Berichterstatter:	Prof. Dr-Ing. H. Baumgärtner

Tag der Prüfung: 11. März 2005

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

Neubiberg, den 21. März 2005

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung von Gate-Dielektrika für die Siliziumbasierte MOS-Technologie. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von thermischem Siliziumdioxid SiO_2 und stickstoffreichem Siliziumoxynitrid SiO_xN_y , da es bisher nicht gelungen ist, alternative Gate-Dielektrika (sog. high-k-Materialien) erfolgreich in die bestehende Technologie zu integrieren und somit auch weiterhin Interesse an den herkömmlichen Dielektrika besteht. Neben dem Oxid- und Oxynitrid-Wachstum wird auf das sog. "Interface-Engineering" eingegangen, d. h. auf die gezielte Präparation der Grenzfläche zwischen Silizium und Dielektrikum.

Durch die systematische Untersuchung von 2,3 nm dicken thermischen Trockenoxiden konnte ein Wachstumsmodell entwickelt werden, das neben dem aus dem Deal-Grove-Modell [Dea65] bekannten Wachstumsmechanismus der Sauerstoffdiffusion zum SiO_2/Si -Interface und der dortigen Reaktion zu SiO_2 auch die aktive Beteiligung von Silizium am Wachstumsprozess berücksichtigt. Diese zeigt sich an der Änderung der Aktivierungsenergie des Oxidwachstums bei hohen Temperaturen und/oder geringen Sauerstoffpartialdrücken. Bei dünnen Oxiden ($d_{ox} \lesssim 3$ nm) diffundieren Siliziumatome in diesem Bereich des Temperatur-Partialdruck-Phasendiagramms zur Oxidoberfläche und tragen dort - abhängig von den gewählten Prozessbedingungen - durch die Reaktion mit Sauerstoff zum Oxidwachstum bei oder reagieren mit vorhandenem SiO_2 zu flüchtigem SiO , was zu einem Ätzen des Oxids führt. Mit Hilfe des Wachstumsmodells können somit Prozessparameter für eine in-situ-Entfernung dünner Oxidschichten (z. B. natürliches Oxid oder chemisches Oxid) von der Substratoberfläche bestimmt werden. Außerdem teilt das Modell das Parameterfeld des Oxidwachstums in zwei Regionen, in denen jeweils einer der beiden Wachstumsmechanismen dominiert. Je nachdem welcher Mechanismus vorherrscht, ist das Oxidwachstum silizium- bzw. sauerstoffreich. Die besten elektrischen Eigenschaften erreicht man mit Prozessparametern, die auf der Trennlinie zwischen diesen beiden Regionen liegen, da das Oxid dann die beste Stöchiometrie aufweist. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter kann die Tunnelstromdichte um mehr als eine Größenordnung reduziert und die Notwendigkeit von Post Oxidation Anneals zur Verbesserung der Grenzflächenzustandsdichte aufgehoben werden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass es durch einfache Prozessoptimierung möglich ist, ein seit langem etabliertes Dielektrikum deutlich zu verbessern.

Bei der Verwendung alternativer Gate-Dielektrika, d. h. aller Dielektrika außer SiO_2 , muss der Grenzfläche zwischen Silizium und Dielektrikum besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Nach den üblichen nasschemischen Reinigungsverfahren

müssen Oberflächenverunreinigungen (v. a. Kohlenstoff) und das chemische Oxid in zusätzlichen, in-situ durchgeführten Reinigungsschritten entfernt werden. Es konnte gezeigt werden, dass Kohlenstoff bei Temperaturen über 500°C mit Sauerstoff zu flüchtigen Verbindungen oxidiert werden kann. Um Kohlenstoffverunreinigungen der Siliziumoberfläche vollständig zu entfernen, reicht bereits ein Sauerstoffpartialdruck von 10^{-8} bar. Wird dieser Prozess bei Temperaturen unterhalb von 600°C durchgeführt, lässt sich ein bestehendes dünnes Oxid anschließend problemlos thermisch desorbieren. Die dabei auftretende Oberflächenrauigkeit muss durch Heizen und langsames Abkühlen im UHV oder durch epitaktisches Überwachsen ausgeglichen werden.

Neben dieser Oberflächenpräparation vor dem Wachstum bzw. der Abscheidung des Dielektrikums werden unterschiedliche Temperschnitte diskutiert, die dazu dienen, das Interface zwischen Silizium und Dielektrikum nachträglich zu verbessern. Durch Anneals in Inertgasen kann die Stöchiometrie des Dielektrikums verbessert werden, das Tempern in sauerstoffhaltigen Atmosphären verändert die Sauerstoffkonzentration und das Sauerstoffprofil und durch Formiergas-Tempern nach der Metallisierung mit Aluminium können "Dangling Bonds" an der Grenzfläche mit Wasserstoff abgesättigt werden.

Mit Hilfe des entwickelten Oxid-Wachstumsmodells konnte der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks während der thermischen Nitridierung in Ammoniak nachvollzogen werden und somit das Parameterfeld für eine saubere Nitridierung festgelegt werden. Dadurch ist es möglich, thermisch ein reines Nitrid Si_3N_4 mit einer Stickstoffkonzentration von ca. 60% zu wachsen. Durch unterschiedliche Oberflächenpräparation vor der Nitridierung (z. B. oxidfreie Oberfläche oder natürliches Oxid) oder durch Einstellen von Wachstumsparametern, bei denen Oxidation und Nitridierung miteinander konkurrieren, ist es möglich, die Stickstoffkonzentration zwischen 20 und 60% einzustellen. Die Stickstoff- und Sauerstoffprofile über die Probtiefe können durch Reoxidationen, d. h. durch Tempern in sauerstoffhaltigen Gasen, verändert werden.

Die elektrischen Eigenschaften der thermischen Oxynitride wurden durch Variation der Prozessparameter Temperatur, Ammoniakpartialdruck und Prozesszeit sowie mit Hilfe von Post Nitridation Anneals optimiert. Das Ziel dabei war es, einen Kompromiss zwischen hoher Dielektrizitätskonstante, d. h. hoher Stickstoffkonzentration und guten elektrischen Eigenschaften zu finden. 2 nm dicke Oxynitride, die mit einem Ammoniakpartialdruck von 0,1 bar nitridiert, anschließend in Wasserdampf reoxidiert und in Formiergas getempert wurden, weisen eine Grenzflächenzustandsdichte von $10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ auf. Der Tunnelstrom liegt bei ca. 1 mA/cm^2 und somit 4 - 5 Größenordnungen unterhalb dem von SiO_2 mit vergleichbarer äquivalenter Oxiddicke von 1,3 - 1,5 nm. SiO_2 mit dieser Tunnelstromdichte hätte eine physikalische Schichtdicke von mindestens 2,5 nm. Trotz des hohen Stickstoffgehalts von über 20% ($\epsilon_{\text{SiO}_x\text{N}_y} \approx 5,2$) können mit dem entwickelten Oxynitridprozess Elektronenbeweglichkeiten im Kanal eines MISFETs von $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden, was nur knapp unterhalb der universellen Kurve der Elektronenbeweglichkeit für SiO_2 liegt. Da die entwickelten Oxynitride außerdem eine hervorragende Barriere gegen die Diffusion von Bor darstellen, konnte gezeigt werden, dass auch stickstoffreiche Oxynitride für den Einsatz als Gate-Dielektrikum geeignet sein können.

Neben dem direkten Einsatz der entwickelten Oxynitride als Gate-Dielektrika wurde untersucht, ob sie als definiertes Interface für high-k-Materialien geeignet sind, das die unkontrollierte Bildung eines Interface-Oxids unterdrückt. Dazu wurde ein ca. 1 nm dickes Nitrid entwickelt, das vor der Abscheidung des high-k-Materials thermisch in Ammoniak gewachsen wird. Anhand von Nitrid/ Al_2O_3 Gatestacks konnte gezeigt werden, dass durch das Interface-Nitrid die äquivalente Schichtdicke um ca. 0,5 nm reduziert wird. Die Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Silizium lässt sich durch die zusätzliche Nitridschicht somit wesentlich besser kontrollieren als ohne. Durch die nach der Al_2O_3 -Abscheidung durchgeführten Temperschnitte wird das Interface-Nitrid reoxidiert, was zu einer Grenzflächenzustandsdichte von $(1-10) \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ führt.

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel der Arbeit	1
2	Thermische Oxide und Oxynitride	3
2.1	Thermische Oxidation	3
2.1.1	Wachstumskinetik dicker Oxidschichten: Deal-Grove-Modell . .	4
2.1.2	Beschreibung des Wachstums dünner Oxidschichten	6
2.2	Thermische Nitridierung	7
2.2.1	Modellvorstellung des Stickstoffeinbaus	8
2.2.2	Thermische Nitridierungsverfahren	9
2.3	Rapid Thermal Processing	11
3	Charakterisierung dünner Gate-Dielektrika	15
3.1	Kenngößen von Gate-Dielektrika	15
3.1.1	Dielektrizitätskonstante und Barrierenhöhe	15
3.1.2	Schichtdicke	16
3.2	Elektrische Charakterisierung	19
3.2.1	Bauelemente zur Charakterisierung von Gate-Dielektrika	19
3.2.2	Bestimmung von Oxidladungen, Flachbandspannung und Grenz- flächenzustandsdichte durch Kapazitäts- und Leitwertmessung .	26
3.2.3	Tunnelstromcharakteristik und Durchbruchfeldstärke	35
3.2.4	Einsatzspannung und Beweglichkeiten	41
3.3	Physikalische Schichtanalyse durch ERD	46
4	Optimierung dünner RTP-Trockenoxide	49
4.1	Kontrolliertes Wachstum dünner RTP-Oxide	49
4.1.1	Oxidwachstum bei konstanter Temperatur	51
4.1.2	Oxidwachstum bei konstanter Wachstumsgeschwindigkeit	52
4.2	Wachstumsmodell für dünne thermische Oxide	53
4.2.1	Oxidoptimierung	57
4.2.2	In-situ-Reinigung in Inertgasen	61

5	Interface-Engineering	65
5.1	Substratpräparation	66
5.1.1	Ex-situ-Reinigung	66
5.1.2	In-situ-Reinigung	67
5.2	Post Deposition Anneals	73
5.2.1	Tempern in Inertgasen	73
5.2.2	Reoxidation	73
5.2.3	Formiergas-Tempern	73
6	Optimierung stickstoffreicher Oxynitride	75
6.1	Stickstoffeinbau und Stickstoffkonzentration	75
6.2	Elektrische Eigenschaften der Oxynitride	79
6.2.1	Optimierung durch Variation der Prozessparameter	79
6.2.2	Post Nitridation Anneals	83
6.2.3	Transistorkennlinien und Beweglichkeit	90
6.2.4	Vergleich mit Literaturwerten	92
6.3	Barrieren-Wirkung	95
7	Interface zu high-k-Dielektrika	97
7.1	Grenzfläche high-k/Silizium	97
7.2	Nitrid-Interface zur Reduzierung von EOT	99
7.3	Schichtsystem Nitrid-Aluminiumoxid	100
8	Schlussfolgerung und Ausblick	103
	Abbildungsverzeichnis	105
	Literaturverzeichnis	109
	Publikationen	117
	Danksagung	121

Kapitel 1

Ziel der Arbeit

Durch die ständige Abnahme der Strukturgrößen in der Silizium-basierten MOS-Technologie werden immer höhere Anforderungen an das Gateoxid gestellt. Trotz der kleineren aktiven Fläche des Gates darf dessen Kapazität nicht abnehmen, was bisher durch eine Reduzierung der Schichtdicke des Gate-Dielektrikums erreicht wurde. Die geringere Schichtdicke bringt jedoch Probleme mit sich, da sie zu einem Anstieg der Gateleckströme führt und ohne den zusätzlichen Einbau einer Barriere u. U. keinen ausreichenden Schutz gegen die Diffusion von Dotierstoffen (v. a. Bor) aus der Gate-Elektrode ins Kanalgebiet bietet.

Seit die Gate-Dielektrikum-Dicke von 1,5 nm unterschritten wurde (2003 [ITRS01]), kann thermisch gewachsenenes SiO₂, das wegen seiner hervorragenden Grenzflächeneigenschaften zu <100>-orientiertem Silizium das naheliegendste Gate-Dielektrikum ist, nicht mehr allein verwendet werden, da die Leckströme aufgrund von direktem Tunneln zu hoch sind und es keine ausreichende Barriere mehr gegen die Bordiffusion darstellt. Es müssen deshalb alternative Gate-Dielektrika mit höherer Dielektrizitätskonstante als der von SiO₂ ($\epsilon > 3,9$) eingeführt werden, da diese es aufgrund des höheren ϵ erlauben, bei dickeren Schichten die gleiche Kapazität beizubehalten wie mit SiO₂. Dies senkt den Leckstrom und die Bordiffusion.

Bis zu einer äquivalenten Oxiddicke¹ von 1 nm können laut der aktuellen Roadmap für die Halbleitertechnologie [ITRS03] Oxynitride SiO_xN_y ($3,9 < \epsilon < 7$) verwendet werden. Darunter sind Materialien mit höheren Dielektrizitätskonstanten (sog. "high-k"-Materialien) nötig. Bisher konnte jedoch kein high-k-Material gefunden und auch reproduzierbar hergestellt werden, das die hohen Anforderungen an ein Gatematerial wie thermische Stabilität auf Silizium, hohe Zuverlässigkeit, gute Grenzflächeneigenschaften und Kompatibilität mit der Silizium-Technologie alle ausreichend gut erfüllt. Bis diese Hürde genommen ist, wird man weiterhin mit SiO₂ und Oxynitriden auskommen müssen.

¹Die äquivalente Oxiddicke *EOT* berechnet sich nach folgender Formel aus der physikalischen Schichtdicke *d*:

$$EOT = \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2} d}{\epsilon}$$

Aus diesen gegebenen Problemstellungen können für die vorliegende Arbeit die folgenden Zielsetzungen formuliert werden:

- Verbesserung der Qualität von thermischem SiO_2 durch systematische Untersuchung und Optimierung des Wachstumsprozesses
- Optimierung der Eigenschaften stickstoffreicher thermischer Silizium-Oxynitride
- Verbesserung und Stabilisierung der Grenzfläche zwischen Silizium und alternativen "high-k"-Dielektrika durch ein SiO_xN_y -Interface

Für die Darstellung der gewonnenen Ergebnisse wird folgende Gliederung gewählt:

Kapitel 2 befasst sich mit den Grundlagen des thermischen Wachstums von Oxiden und Oxynitriden. Außerdem wird das Prinzip des Rapid Thermal Processing (RTP), mit dem alle in dieser Arbeit untersuchten Dielektrika hergestellt wurden, beschrieben.

Um die spätere Darstellung der Dielektrikumseigenschaften zu erleichtern, wird in **Kapitel 3** ausführlich auf die Charakterisierung dünner Gate-Dielektrika eingegangen. Dazu werden zuerst die wichtigen Kenngrößen Dielektrizitätskonstante, Barrierenhöhe und Schichtdicke eingeführt. Anschließend wird die elektrische Messtechnik diskutiert und die verwendete Methode zur Analyse der Schichtzusammensetzung beschrieben.

In **Kapitel 4** wird der erste Teil der Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert. Dabei wird zuerst der Wachstumsprozess dünner thermischer RTP-Oxide systematisch untersucht. Anschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse zu einem Wachstumsmodell zusammengefasst, mit dessen Hilfe eine Optimierung der Oxidqualität möglich ist und das außerdem eine Grundlage für das Ätzen dünner Oxidschichten in Inertgasen liefert.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Thematik des "Interface Engineering", d. h. mit Methoden zur Verbesserung der Grenzfläche zwischen Substrat und Dielektrikum, die beim Übergang von SiO_2 auf andere Dielektrika wie Oxynitride und v. a. high-k-Materialien eine entscheidende Rolle spielen. Die beiden zentralen Themen hierbei sind die Substratpräparation vor dem Wachstum bzw. der Abscheidung des Gate-Dielektrikums und die nachträgliche Verbesserung durch Temperschritte ("Post Deposition Anneals").

Die Ergebnisse bezüglich der Optimierung stickstoffreicher Silizium-Oxynitride werden in **Kapitel 6** zusammengefasst. Neben dem Stickstoffeinbau und den erreichbaren Stickstoff-Konzentrationen werden die elektrischen Eigenschaften und die Barrierenwirkung gegen Bor-Diffusion und "Aluminium-Spiking" diskutiert.

Abschließend wird in **Kapitel 7** auf die letzte Zielsetzung dieser Arbeit, nämlich die Verbesserung der Substrat/high-k - Grenzfläche durch ein dünnes Oxynitrid-Interface, eingegangen.

Durch die Schlussfolgerung und den Ausblick in **Kapitel 8** werden weiterführende Fragestellungen und noch zu bearbeitende Themengebiete aufgezeigt.

Kapitel 2

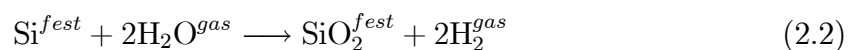
Thermische Oxide und Oxynitride

Dieses Kapitel befasst sich mit dem thermischen Wachstum von Oxiden und Oxynitriden auf kristallinem Silizium. Dabei wird zuerst auf die thermische Oxidation eingegangen, dann werden thermische Nitridierungsverfahren vorgestellt und die Besonderheiten des "Rapid Thermal Processing" (RTP) zur Herstellung sehr dünner Schichten beschrieben.

2.1 Thermische Oxidation

Dielektrika spielen in der Halbleitertechnologie eine große Rolle z. B. als Gateoxide in der MOS-Technologie oder zur Isolation zwischen Bauelementen im STI-Prozess¹ [Eis03, Kap. 9]. Aufgrund der guten Oxid- und Interface-Eigenschaften wurde zur Herstellung der Dielektrika in der Silizium-Technologie bisher, sofern möglich, die thermische Oxidation verwendet.

Bei dieser wird Silizium bei hohen Temperaturen ($T > 700^\circ\text{C}$)² einem oxidierenden Gas ausgesetzt wodurch die Oberfläche zu Siliziumdioxid umgewandelt wird. Man unterscheidet hierbei zwischen Trocken- und Feuchtoxidation, je nachdem ob das oxidierende Prozessgas Sauerstoff O_2 oder Wasserdampf H_2O ist. Die Reaktionsgleichungen für diese beiden Prozesse lauten:



An den Gleichungen 2.1 und 2.2 sieht man, dass zur Bildung des thermischen Oxids ein Teil des Siliziums verbraucht wird. Das Verhältnis der verbrauchten Siliziumschichtdicke zur resultierenden Oxiddicke beträgt 0,44 [Sze85, S. 342].

¹STI = Shallow Trench Isolation

²In dieser Arbeit werden - mit Ausnahme einiger Abbildungen - Temperaturen in $^\circ\text{C}$ und nicht in der SI-Einheit K angegeben, da $^\circ\text{C}$ die in der Praxis gebräuchlichere Einheit ist.

2.1.1 Wachstumskinetik dicker Oxidschichten: Deal-Grove-Modell

Die Wachstumskinetik der thermischen Oxidation wird bei Oxiddicken > 30 nm sehr gut durch das 1965 aufgestellte Deal-Grove-Modell beschrieben [Dea65]. Nach diesem lässt sich das Oxidwachstum in drei Schritte aufteilen: Sauerstoff bzw. Wasserdampf aus der Gasphase wird an der Oberfläche der schon vorhandenen Siliziumdioxidschicht adsorbiert (Schritt 1), diffundiert durch das Oxid zur inneren SiO_2/Si -Grenzfläche (Schritt 2) und reagiert dort nach Gleichung 2.1 bzw. 2.2 zu SiO_2 (Schritt 3). Dieser Prozess ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

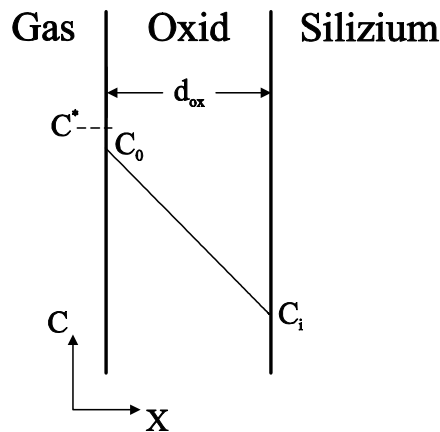


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Oxidationsprozesses nach dem Deal-Grove-Modell

Da das Deal-Grove-Modell die Grundlage für Kapitel 4 bildet, folgt nun die Herleitung der Oxid-Wachstumsgeschwindigkeit nach diesem Modell.

Für die drei oben beschriebenen Oxidationsschritte können Flüsse von O_2 bzw. H_2O definiert werden. Unter "Fluss" versteht man dabei die Anzahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit eine Einheitsfläche senkrecht zur x-Richtung (vgl. Abb. 2.1) durchqueren. Bei dieser Beschreibung wird angenommen, dass bereits ein Oxid der Dicke x_0 vorhanden ist und dass der Oxidationsvorgang so weit fortgeschritten ist, dass die jeweiligen Flüsse zeitlich konstant sind.

Für den Fluss Φ_1 des oxidierenden Moleküls im Prozessgas zur Oberfläche des Oxids gilt:

$$\Phi_1 = h(c^* - c_0) \quad (2.3)$$

Dabei ist h der Transportkoeffizient in der Gasphase, c_0 die O_2 - bzw. H_2O -Konzentration an der Oxidoberfläche und c^* die Gleichgewichtskonzentration von O_2 bzw. H_2O im Oxid, von der angenommen wird, dass sie nach dem Gesetz von Henry proportional zum Partialdruck von O_2 bzw. H_2O im Prozessgas ist.

Die O₂ bzw. H₂O-Diffusion durch das Oxid kann mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes durch folgenden Fluss Φ_2 beschrieben werden:

$$\Phi_2 = -D \frac{dc}{dx} = D \frac{(c_0 - c_i)}{d_{ox}} \quad (2.4)$$

D ist die Diffusionskonstante und $\frac{dc}{dx} = -\frac{(c_0 - c_i)}{d_{ox}}$ die Abnahme der O₂- bzw. H₂O-Konzentration über das Oxid, wobei c_i die O₂- bzw. H₂O-Konzentration am SiO₂/Si-Interface ist. d_{ox} ist die Oxiddicke.

Mit der exponentiell von der Aktivierungsenergie W abhängenden Reaktionsrate k_s ergibt sich für die Reaktion am Interface der Fluss Φ_3 :

$$\Phi_3 = k_s c_i \text{ mit } k_s = k_0 \exp\left(\frac{-W}{kT}\right) \quad (2.5)$$

k ist dabei die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Da die Flüsse an den beiden Interfaces (Gas/SiO₂ bzw. SiO₂/Si) stetig und wie bereits erwähnt konstant sein müssen, lassen sich c_0 und c_i eliminieren:

$$\Phi = \Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = \frac{k_s c^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s d_{ox}}{D}} \quad (2.6)$$

Mit dieser Bedingung und der Anzahl N der O₂- bzw. H₂O-Moleküle pro SiO₂-Einheitsvolumen ergibt sich für das Oxidwachstum folgende Geschwindigkeit:

$$v_{ox} = \frac{\partial(d_{ox})}{\partial t} = \frac{\Phi}{N} = \frac{\frac{k_s c^*}{N}}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s d_{ox}}{D}} \quad (2.7)$$

Mit der Anfangsbedingung $d_{ox} = x_0$ für $t = 0$ lautet die Lösung dieser Differentialgleichung:

$$d_{ox} = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{t + \tau}{\frac{A^2}{4B}}} - 1 \right) \quad (2.8)$$

mit

$$A = 2D \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \right), \quad (2.9)$$

$$B = 2D \frac{c^*}{N} \quad (2.10)$$

und

$$\tau = \frac{x_0^2 + Ax_0}{B}. \quad (2.11)$$

Für lange Oxidationszeiten, d. h. für $t \gg \frac{A^2}{4B}$ und $t \gg \tau$ reduziert sich Gl. 2.8 zu

$$d_{ox} \cong \sqrt{Bt}, \quad (2.12)$$

d. h. das Wachstum gehorcht einer parabolischen Gesetzmäßigkeit. Für sehr kleine Oxidationszeiten dagegen, kann das Wachstum linear approximiert werden:

$$d_{ox} \cong \frac{B}{A}(t + \tau). \quad (2.13)$$

Physikalisch bedeutet dieser Grenzfall, dass die Diffusion von Sauerstoff bzw. Wasserdampf bei geringen Schichtdicken bis zu ca. 20 nm vernachlässigt wird, das Wachstum ist also reaktionsbestimmt.

Die Diffusion von Silizium vom Interface zur Oxidoberfläche wird im Deal-Grove-Modell grundsätzlich nicht berücksichtigt, da sie im betrachteten Schichtdickenbereich wegen der kleinen Diffusionskonstante keinen merklichen Einfluss hat.

2.1.2 Beschreibung des Wachstums dünner Oxidschichten

Betrachtet man Oxide mit einer Schichtdicke von weniger als 30 nm, so stellt man fest, dass das Deal-Grove-Modell hier nicht geeignet ist, das Wachstum zu beschreiben. Man beobachtet, dass das Oxid im anfänglichen Stadium schneller wächst, als man es erwarten würde (z. B. [Mas85_1],[Mas85_2],[Mas85_3]). Um experimentelle Daten im Bereich dünner Schichten trotzdem fitzen zu können, werden in der Literatur unterschiedliche Ansätze verfolgt. Da diese im Wesentlichen dazu dienen, die Wachstumsrate zu bestimmen, nicht aber dazu, die elektrischen Eigenschaften der Oxide zu beschreiben oder zu verbessern, wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben, ohne ins Detail zu gehen.

Oft wird der mathematischen Formulierung des Deal-Grove-Modells ein zusätzlicher Term hinzugefügt, der die Wachstumsrate im anfänglichen Oxidwachstumsstadium erhöht (z. B. [Ghe72], [Mas85_3]). Für lange Wachstumszeiten, d. h. für dickere Oxide, sollte der zusätzliche Term gegen null gehen, um wieder das bekannte Deal-Grove-Modell zu erhalten. Dies scheitert jedoch oft daran, dass die zusätzlichen Terme, die rein mathematisch zum Fitten der experimentellen Daten gewählt werden, physikalisch nicht sinnvoll sind.

Ein anderer Ansatz zur Beschreibung des anfänglichen Oxidwachstums ist die Einführung einer Übergangsschicht zwischen Silizium und SiO_2 , in der die Reaktion stattfindet [Zen01]. Im Gegensatz zu dem scharfen Übergang von Silizium zu SiO_2 im Deal-Grove-Modell wird hierbei von einer 1,5 bis 2 nm dicken Schicht ausgegangen, in der der Sauerstoff mit dem Silizium und bereits gebildetem SiO_x reagieren kann. Dieser Ansatz kann durch AES- und XPS-Messungen³ untermauert werden, bei denen man Bindungszustände von Silizium wie z. B. Si^{3+} , Si^{2+} , und Si^{1+} gefunden hat, die weder in reinem Silizium noch in SiO_2 vorkommen ([Gru86], [Whi95]).

³AES = Auger Elektronen Spektroskopie, XPS = X-Ray Photoelektronen Spektroskopie

Bis auf wenige Ausnahmen (z. B. [Uem00_1]), die eine Diffusion von Silizium innerhalb der Reaktionszone berücksichtigen, basieren alle Annahmen genauso wie das Deal-Grove-Modell auf einer ausschließlichen Diffusion von Sauerstoff zum Oxid/Silizium-Interface bzw. zur dortigen Reaktionszone, wo er dann mit Silizium zu SiO_2 reagiert. Eine Diffusion von Silizium Atomen an die SiO_2 -Oberfläche wird jedoch nie berücksichtigt.

2.2 Thermische Nitridierung

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt wurde, stößt SiO_2 aufgrund zu hoher Leckströme bei den in der aktuellen Roadmap [ITRS03] geforderten Schichtdicken als Gate-Dielektrikum an die Grenzen der technologischen Einsetzbarkeit. Die Lösung dieses Problems ist, ein Material mit höherer Dielektrizitätskonstante als der von SiO_2 ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9$) einzusetzen, da dieses im Vergleich zu SiO_2 bei gleicher Kapazität aufgrund der höherem Schichtdicke niedrigere Leckströme aufweist. Deshalb werden seit langem sogenannte medium-k ($3,9 < \epsilon \leq 10$) und high-k-Dielektrika⁴ ($10 < \epsilon \leq 30$) untersucht. Zu den medium-k-Dielektrika zählen z. B. Oxynitride ($3,9 < \epsilon_{\text{SiO}_x\text{N}_y} < 7$) und Aluminiumoxid ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 9$), Beispiele für high-k-Materialien sind Hafniumoxid ($\epsilon_{\text{HfO}_2} \approx 25$) und Lanthanoxid ($\epsilon_{\text{La}_2\text{O}_3} \approx 30$) [Wil01]. Da bei vielen high-k-Materialien Probleme wie beispielsweise thermische Instabilität und damit verbundene Oxid- und Silizitbildung an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat auftreten, besteht trotz des relativ niedrigen Unterschiedes in der Dielektrizitätskonstante zwischen Oxid und den Oxynitriden weiterhin technologisches Interesse an diesen [Kar00] - entweder, um sie als direkten Ersatz von SiO_2 zu verwenden oder z. B. als Interface zu high-k-Materialien. Außerdem bilden Nitride und Oxynitride aufgrund des eingebauten Stickstoffs eine hervorragende Diffusionsbarriere (beispielsweise gegen Dotierstoffe). Reines Siliziumnitrid ($\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 7$) wird aufgrund der schlechten Grenzfläche zu Silizium nicht oder nur als Schichtstapel - eingebettet in dünne SiO_2 Schichten - verwendet [Mis99].

Analog zur thermischen Oxidation können (Oxy-)Nitride durch thermische Nitridierung in stickstoffhaltigen Gasen wie Stickstoffmonoxid NO, Lachgas N_2O , Ammoniak NH_3 oder - bei sehr hohen Temperaturen $T > 1100^\circ\text{C}$ - auch in reinem Stickstoff N_2 gewachsen werden.

Nach einer kurzen Diskussion des Modells, das den Stickstoffeinbau in thermische Oxynitride erklärt, wird im übernächsten Abschnitt auf diese Verfahren genauer eingegangen.

⁴In der englischsprachigen Fachliteratur wird die Dielektrizitätskonstante oft mit k bezeichnet.

2.2.1 Modellvorstellung des Stickstoffeinbaus

Für den Stickstoffeinbau in thermische Oxynitride gibt es keine vollständige Theorie. Abb. 2.2 zeigt das Phasendiagramm der Verbindungen von Stickstoff, Sauerstoff und Silizium [Gus99]. Je nach Temperaturbereich und Sauerstoffpartialdruck bildet sich eine der Verbindungen Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ und SiO_2 . Reines Nitrid Si_3N_4 und reines Oxid SiO_2 sind dabei durch das Oxynitrid $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ voneinander getrennt. Prinzipiell muss man zwischen drei Fällen unterscheiden: Der Aufnitridierung einer "dicken" Oxidschicht⁵, der Nitridierung sehr dünner Oxide und der Nitridierung einer reinen Siliziumoberfläche.

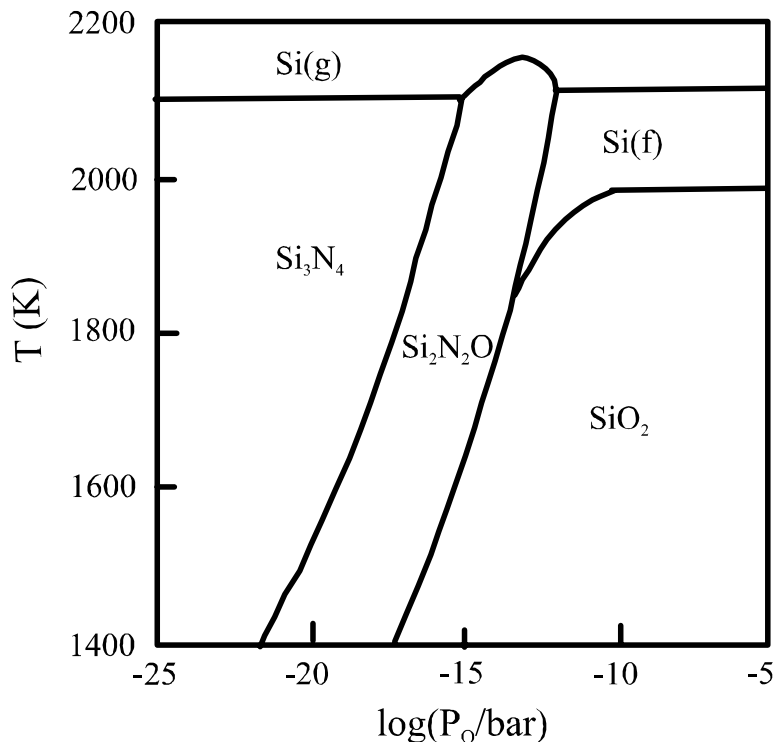


Abbildung 2.2: Thermodynamisches Phasendiagramm des Si-O-N Systems [Gus99].

Um ein bestehendes dickes Oxid zu nitridieren, muss Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt werden. In dem für die thermische Nitridierung relevanten Temperaturbereich $800^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$ wären für den Phasenübergang von SiO_2 zu $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ allerdings Sauerstoffpartialdrücke von $P_{\text{O}} < 10^{-17}$ bar erforderlich, was in Öfen und RTP-Anlagen⁶ aufgrund von Leckraten und Gasverunreinigungen nicht erreicht werden

⁵Mit dick ist hier eine Schichtdicke gemeint, bei der die Ausdiffusion von Siliziumatomen zur Oberfläche des Oxids und die damit verbundene Möglichkeit des Oxidätzens nach der Reaktion $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ keine Anwendung finden. Dies gilt für $d \gtrsim 3\text{nm}$.

⁶RTP = **R**apid **T**hermal **P**rocessing

kann. Der trotzdem stattfindende Stickstoffeinbau in SiO_2 -Schichten ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Stickstoffatome kinetisch eingefangen werden oder mit strukturellen Defekten im Oxid reagieren [Dim93]. Dieses Modell ist plausibel, da damit die bei der thermischen Nitridierung oft beobachtete Stickstoffanreicherung am SiO_2/Si Interface erklärt werden kann, weil dort die Defektdichte höher ist als im Bulk- SiO_2 . Außerdem wird es durch das Modell nachvollziehbar, warum mit Plasma-Nitridierung höhere Stickstoffkonzentrationen im Inneren des Oxids und an der Oberfläche erreicht werden können: Durch das Plasma wird das Oxid geschädigt und hat somit mehr Defekte, mit denen der Stickstoff reagieren kann. Welche Bindung der Stickstoff dabei genau eingeht (Si_3N_4 oder $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) ist experimentell schwer zu bestimmen, da die Si-N-Si Bindungswinkel sowie die Bindungsenergien zu nah beieinander liegen, um mit Infrarot-Spektroskopie bzw. Röntgenstrahlen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) unterschieden werden zu können. Thermodynamisch wahrscheinlicher ist jedoch $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Auf die Nitridierung sehr dünner Oxidschichten und sauberer Silizium-Oberflächen wird in Kapitel 6.1 näher eingegangen. Dabei wird gezeigt, dass hier bei Verwendung von Ammoniak trotz des bestehenden Sauerstoffpartialdrucks eine direkte Nitridierung des Siliziums zu Si_3N_4 möglich ist. Mit NO und N_2O dagegen können auch hier nur Oxynitride gewachsen werden, da der durch das Gas auch angebotene Sauerstoff wesentlich reaktiver als der Stickstoff ist.

2.2.2 Thermische Nitridierungsverfahren

Bei der thermischen Nitridierung wird das zu nitridierende Siliziumsubstrat bei Temperaturen $T \gtrsim 800^\circ\text{C}$ einem stickstoffhaltigen Gas ausgesetzt. Da die Nitridierung aufgrund der Wirkung des eingebauten Stickstoffs als Diffusionsbarriere ein selbstlimitierender Prozess ist, kann vor dem Prozess ein Oxid gewachsen werden, das dann nachträglich nitridiert wird. Im Folgenden wird kurz auf die Vor- und Nachteile der Nitridierungsverfahren in NO , N_2O , NH_3 und N_2 eingegangen.

Nitridierung in NO

Wird ein Oxid nachträglich in NO nitridiert, so sammelt sich der Stickstoff am Oxid/Silizium-Interface. Wird dagegen eine oxidfreie Siliziumoberfläche in NO oxynitridiert, dann ist der eingebaute Stickstoff gleichmäßig über das Oxynitrid verteilt. Man nimmt deshalb an, dass NO , analog zu O_2 bei der thermischen Oxidation, als Molekül zum Interface diffundiert und erst dort reagiert [Gus97].

Die Wachstumsrate der thermischen Oxynitridierung in NO ist aufgrund der relativ hohen Stickstoffkonzentration sehr langsam: bei einem einstündigen Prozess bei 1000°C kann nur eine Schichtdicke von 2,5 nm erreicht werden [Gus99].

Nitridierung in N_2O

Im Gegensatz zu dem sehr stabilen Molekül NO zerfällt N_2O bei hohen Temperaturen ($800^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$) in einer Reihe komplizierter, exothermer Reaktionen [Ell99]. Dabei entsteht ein Gasgemisch, das im Wesentlichen aus N_2 (ca. 60%), O_2 (ca. 30%) und NO (ca. 10%) besteht. Desweiteren bilden sich geringe Mengen von atomarem Sauerstoff und Stickstoff. Die genaue Zusammensetzung ist abhängig von der Temperatur [Gus99]. Aufgrund der entstehenden Konzentrationen würde man erwarten, dass sich eine Oxynitridierung in N_2O genauso verhält, wie in einer Mischung aus NO und O_2 . Im Falle von N_2O erhält man jedoch insbesondere an der SiO_xN_y -Oberfläche niedrigere Stickstoffkonzentrationen als bei NO/ O_2 . Dies wird darauf zurückgeführt, dass der durch NO eingebaute Stickstoff teilweise durch atomaren Sauerstoff wieder ausgetrieben wird [Car95]. Durch Nitridierung in N_2O können nur geringe Stickstoffkonzentrationen von bis zu ca. 2% erreicht werden [Sta01], was zu Oxynitriden führt, die sich nur geringfügig von reinem SiO_2 unterscheiden.

Außerdem ist die Prozessierung in N_2O schwierig, da es durch die exothermen Reaktionen bei der Zerlegung des N_2O zu Inhomogenitäten in der Temperatur kommen kann [Chu91] und da die Reihe der Reaktionen nicht immer reproduzierbar abläuft.

Nitridierung in NH_3

Die höchsten Stickstoffkonzentrationen können durch Nitridierung in Ammoniak erreicht werden: Bei der Nitridierung eines zuvor gewachsenen Oxids kann bis zu 15% Stickstoff eingebaut werden [Sta01], wobei sich die physikalische Schichtdicke des Oxids kaum ändert [Gus99]. Laut Literatur sammelt sich der Stickstoff dabei vor allem am SiO_xN_y/Si -Interface und an der Oberfläche des Dielektrikums ([Jin02], [Vas84]). Aufgrund dieser zu hohen Stickstoffkonzentration am Interface und dem ungewünschten Einbau von Wasserstoff [Hor88], wurde die Nitridierung in NH_3 kaum zur Herstellung von Gate-Dielektrika verwendet.

Da die Technologie in Zukunft höhere Dielektrizitätskonstanten erfordert, wurde für diese Arbeit trotzdem Ammoniak als Prozessgas für die Nitridierung gewählt. Die Prozessabfolge wurde dann so optimiert, dass dennoch gute elektrische Eigenschaften erreicht werden.

Nitridierung in N_2

Reiner Stickstoff gilt unterhalb von $T = 1200^\circ\text{C}$ als Inertgas. Trotzdem kann auch N_2 zur Herstellung eines sehr dünnen Oxynitridfilms verwendet werden. Es wird angenommen, dass in diesem Fall Verunreinigungen wie H_2O , O_2 oder CO_2 als Katalysator für eine Reaktion von N_2 und Silizium wirken [Gre97]. Da die maximal erreichbare Schichtdicke auch bei hohen Temperaturen ($T > 1100^\circ\text{C}$) und damit hohem thermischen Budget nur einige Monolagen beträgt, ist die Nitridierung in N_2 nicht zur Herstellung von Oxynitriden geeignet.

2.3 Rapid Thermal Processing zur Herstellung dünner Gate-Dielektrika

Die thermische Herstellung von SiO_2 , SiO_xN_y oder Si_3N_4 erfolgt dadurch, dass Silizium bei hohen Temperaturen einem Gas wie z. B. Sauerstoff, Wasserdampf, Ammoniak oder Lachgas ausgesetzt wird, wodurch die Oberfläche mit dem Gas zu dem gewünschten Dielektrikum reagiert. Das herkömmliche Verfahren dazu sind Ofenprozesse. Die Öfen bestehen in der Regel aus einem Quarzrohr, das von dem Prozessgas durchströmt wird. Die Heizung erfolgt resistiv, der Wärmeübertrag auf die Wafer je nach Temperatur über Konvektion und Infrarotstrahlung und ist damit sehr langsam. Typischerweise erhält man Rampraten von $5 - 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ein Prozess dauert deshalb mehr als 2 Stunden und belastet die Wafer mit einem hohen thermischen Budget. Unter dem thermischen Budget $\langle W_{th} \rangle$ versteht man die thermische Energie, der der Wafer während der Prozessierung ausgesetzt ist. Es ist proportional zur Temperatur und Dauer der Prozessschritte:

$$\langle W_{th} \rangle = \int kT(t) dt \quad (2.14)$$

k ist in dieser Formel die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und t die Zeit.

Außerdem führen die langsamen Rampraten bei Ofenprozessen dazu, dass schon während der Aufheizphase eine nicht zu vernachlässigende Dielektrikumsschicht wächst, da das Aufheizen in der Regel bereits mit dem Prozessgas erfolgt, um Verunreinigungen zu minimieren. Im Falle einer Feuchtoxidation bei 800°C beträgt die Oxiddicke, die beim Hochheizen wächst, beispielsweise 5 nm [Sed03]. Sehr dünne Schichten können in Ofenprozessen deshalb nicht ausreichend reproduzierbar hergestellt werden.

Die Alternative zu Ofenprozessen ist das Rapid Thermal Processing (RTP), bei dem sehr schnelle Rampraten von bis zu einigen hundert $^\circ\text{C}/\text{s}$ [Roo90] erreicht werden können. Dadurch wird das thermische Budget trotz höherer Prozesstemperaturen deutlich reduziert und es besteht die Möglichkeit eines kontrollierten Wachstums dünner Dielektrika. Abb. 2.3 zeigt einen Vergleich der Temperaturprofile einer 10 nm Feuchtoxidation als Ofenprozess bei 800°C und als RTP-Prozess bei 1000°C . Dabei ist zu beachten, dass sich die beiden Temperaturprofile auf unterschiedliche Zeitskalen beziehen. Berechnet man das thermische Budget der beiden Prozesse nach Gleichung 2.14, so ergibt sich im Falle des Ofenprozesses ein thermisches Budget von ca. 800 eVs , wohingegen es beim RTP-Prozess nur etwa 20 eVs beträgt. Trotz der um 200°C höheren Prozesstemperatur ist das thermische Budget bei der RTP-Oxidation um einen Faktor 40 niedriger.

Das Heizen des Wafers erfolgt bei RTP durch Wärmestrahlung mit einer Energie, die größer ist als die Bandlücke von Silizium, d. h. $W > 1,12 \text{ eV}$, was einen optimalen Energieübertrag auf die Scheibe ermöglicht. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten RTP-Systemen wird der Wafer durch Wolfram-Halogenlampenfelder geheizt. Die Anordnung von Wafer und Lampenfeldern ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt [Tim00]. Im ersten Fall sind die Lampen in einem symmetrischen Array über und

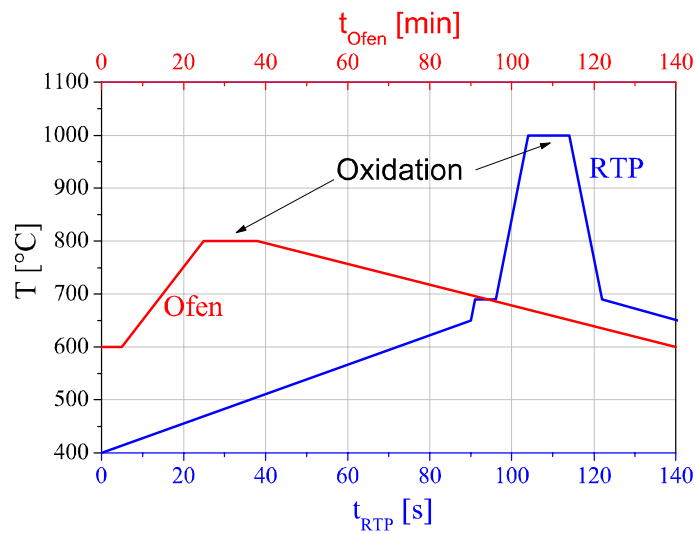


Abbildung 2.3: Vergleich der Temperaturprofile einer 10 nm Feuchtoxidation als Ofenprozess bei 800°C und als RTP-Prozess bei 1000°C

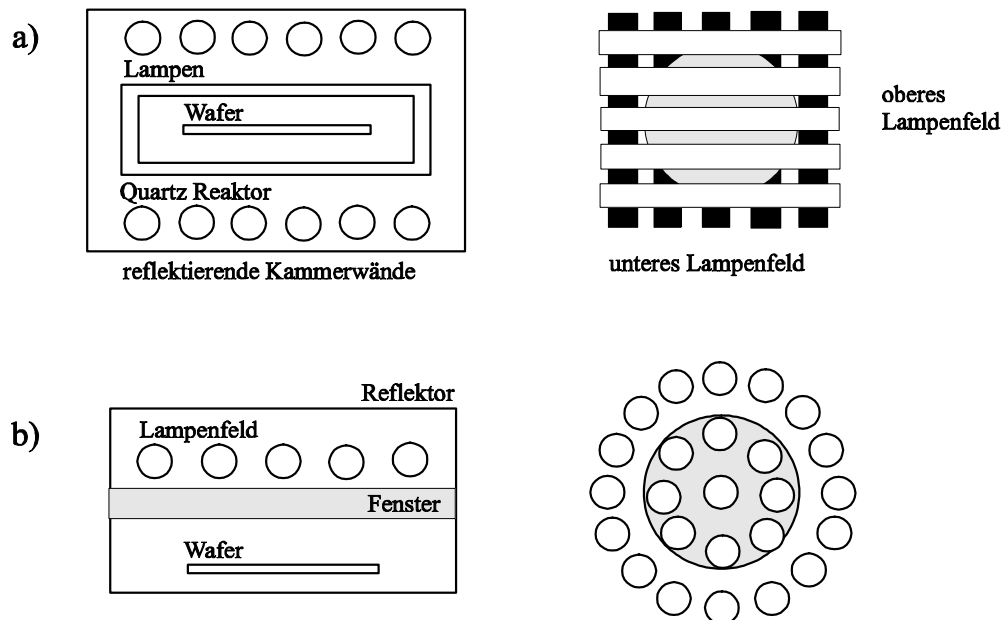


Abbildung 2.4: Prinzipskizze von RTP-Systemen: a) lineare Anordnung eines Lampenarrays auf beiden Seiten des Wafers und b) ringförmige Lampenanordnung über dem Wafer.

unter dem Wafer angeordnet (Abb. 2.4 a). Dieses Prinzip liegt den Anlagen der Firma Mattson Thermal Products (Typ 2800, SHS 200) zugrunde, in denen die untersuchten Oxide und Oxynitride (Kapitel 4 und 6) hergestellt wurden. Die in Kapitel 7 als Interface für high-k Dielektrika gewachsenen Nitridschichten wurden in der RTP (Mod II)-Kammer einer CENTURA von Applied Materials hergestellt. Hier sind die Lampen ringförmig über dem Wafer angeordnet, wie es in Abb. 2.4 b dargestellt ist. Für eine optimale Temperaturverteilung können die Lampen einzeln oder in Zonen eingeteilt angesteuert werden. Obwohl bei RTP kein thermisches Gleichgewicht vorliegt, kann somit eine sehr gute Homogenität der Temperatur und der resultierenden Schichtdicke erreicht werden. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Pyrometers überwacht.

Als Prozessgase wurden im Rahmen dieser Arbeit Sauerstoff, Wasserdampf und Ammoniak verwendet. Der Wasserdampf wird in einem sog. Pyrogenic-System vor dem Einleiten in die Prozesskammer durch Verbrennen von Sauerstoff und Wasserstoff gewonnen. Zum Teil wurden die Prozessgase mit dem Inertgas Argon verdünnt, um die Wachstumsrate besser kontrollieren zu können.

Kapitel 3

Charakterisierung dünner Gate-Dielektrika

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Charakterisierung von Gate-Dielektrika. Dabei wird zunächst auf die physikalischen Kenngrößen eingegangen, die die elektrischen Eigenschaften der Dielektrika bestimmen. Danach wird die elektrische Messtechnik diskutiert und ein Verfahren der physikalischen Analyse vorgestellt.

3.1 Kenngrößen von Gate-Dielektrika

Die wichtigsten Kenngrößen von Gate-Dielektrika sind die Dielektrizitätskonstante, die Barrierenhöhe im Vergleich zu Silizium, d. h. die Bandkantenoffsets ΔW_C und ΔW_V und die Schichtdicke. Zur Bestimmung dieser Größen müssen in der Regel mehrere Verfahren kombiniert werden, da sie nur indirekt messbar sind.

3.1.1 Dielektrizitätskonstante und Barrierenhöhe

Bei einem Vergleich verschiedener Gate-Dielektrika spielt der Faktor $C_{is}\mu_n$, d. h. das Produkt aus der Kapazität des Dielektrikums C_{is} und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_n eine entscheidende Rolle, da dieses materialabhängige Produkt in die charakteristischen Größen von MIS-Transistoren eingeht. Ein Dielektrikum X ist nur dann als Ersatz von SiO_2 geeignet, wenn $C_{is,X}\mu_{n,X} > C_{is,\text{SiO}_2}\mu_{n,\text{SiO}_2}$ gilt. Bei der Wahl neuer Gate-Dielektrika ist darum ein Hauptkriterium, eine möglichst hohe Dielektrizitätskonstante ε , da durch ein höheres ε im Vergleich zu SiO_2 bei gleicher oder sogar größerer Schichtdicke d_{is} eine größere Kapazität des Gates erreicht wird. Diese errechnet sich nach der Formel für den Plattenkondensator

$$C_{is} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{d_{is}}, \quad (3.1)$$

wobei A die Fläche des Kondensators ist.

Die Möglichkeit, durch ein höheres ε größere Schichtdicken verwenden zu können, erlaubt es, Tunnel-Leckströme über das Gate gering zu halten. In den Tunnelstrom geht neben der Schichtdicke aber auch die Barrierenhöhe Φ_B ein. Zusätzlich

zu einer hohen Dielektrizitätskonstante muss ein high-k-Gate-Dielektrikum deshalb auch gute Barriereigenschaften besitzen. In Abb. 3.1 sind die Bandlücke W_G und der Leitungsbandkanten-Offset ΔW_c , d. h. die energetische Positionierung der Bandlücke im Vergleich zu Silizium, unterschiedlicher Gate-Dielektrika gegen die Dielektrizitätskonstante aufgetragen [Wil01]. Mit einigen Ausnahmen ist zu beobachten, dass mit zunehmendem ε sowohl die Energielücke als auch der Bandkantenoffset und damit die Barrierenhöhe abnimmt.

Bei der Wahl möglicher Kandidaten, die anstelle von SiO_2 als Gatematerial eingesetzt werden können, ist deshalb ein Kompromiss zwischen hohem ε und hohem ΔW_c nötig.

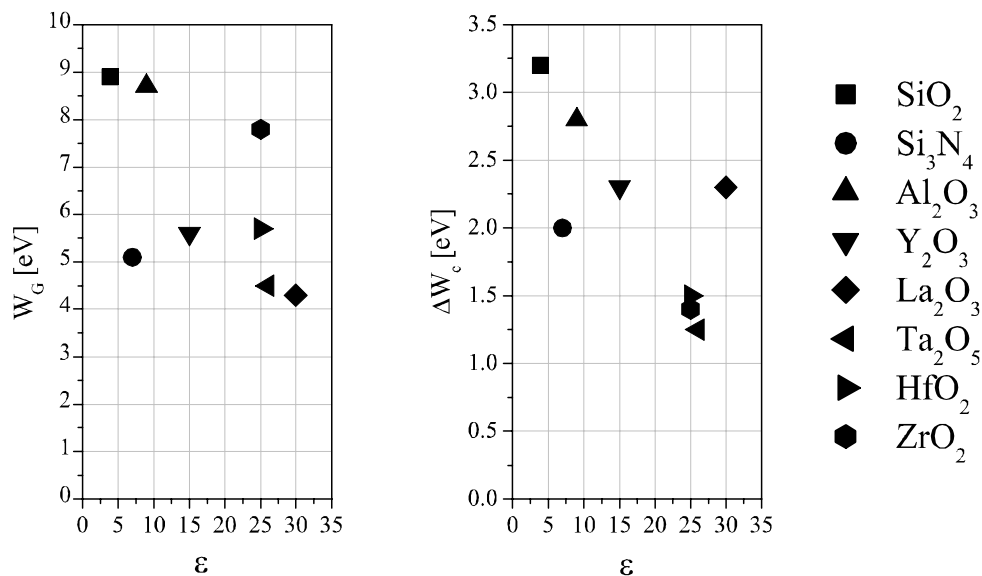


Abbildung 3.1: Bandlücke W_G und Bandkanten-Offset ΔW_c in Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ε für verschiedene high-k-Materialien [Wil01]

3.1.2 Schichtdicke

Physikalische und elektrische Schichtdicke

Bei der Schichtdicke unterscheidet man zwischen physikalischer Dicke d , d. h. der tatsächlichen Dicke der gewachsenen bzw. abgeschiedenen Schicht und der äquivalenten Oxiddicke EOT ¹. Bei EOT handelt es sich um eine Dickenangabe, die auf die elektrischen Eigenschaften von SiO_2 normiert ist, d. h. es wird die Dicke angegeben, die SiO_2 haben müsste, um die selbe Kapazität zu besitzen. Bei bekannter physikalischer

¹EOT = **E**quivalent **O**xide **T**hickness

Schichtdicke d und bekannter Dielektrizitätskonstante ε_{high-k} ergibt sich EOT nach folgender Formel:

$$EOT = \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{high-k}} d \quad (3.2)$$

Im Falle von SiO_2 gilt natürlich $d = EOT$.

Sind d und ε_{high-k} nicht bekannt, so kann EOT aus der Kapazität eines MIS-Kondensators in Akkumulation C_{akk} bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.2.2):

$$EOT = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SiO_2} A}{C_{akk}} \quad (3.3)$$

Dabei ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$) und A die Fläche des Kondensators.

Bei sehr dünnen Schichten muss die CV -Kurve vor der Bestimmung von EOT korrigiert werden, um Fehler durch quantenmechanische Effekte im Silizium und ggf. im Poly-Silizium-Gate zu berücksichtigen. Darauf wird in Kapitel 3.2.2 im Detail eingegangen.

Bestimmung der physikalischen Schichtdicke

Die physikalische Schichtdicke kann durch Ellipsometrie, durch TEM-Aufnahmen² oder durch eine Kombination dieser Verfahren bestimmt werden.

Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie wird die Änderung der Polarisierung von Licht bei Reflexion an einer Oberfläche gemessen. Die ellipsometrische Messung liefert das Verhältnis der Polarisationskoeffizienten von reflektierter zu einfallender Welle (s. Abb. 3.2) ausgedrückt durch die zwei ellipsometrischen Winkel ψ und Δ . Es kann gezeigt werden, dass dieses Verhältnis dem Verhältnis der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten R_p und R_s entspricht [Pet99]. In R_p und R_s gehen die Brechungsindizes des Substrats $n_{Substrat}$, der zu messenden Schicht $n_{Schicht}$ und der Umgebung n_0 , sowie Einfallswinkel und Brechungswinkel ein. Über das Snelliussche Brechungsgesetz kann der Brechungswinkel eliminiert werden. Weitere Parameter, die in die ellipsometrische Messung eingehen, sind die Schichtdicke d des zu messenden Dielektrikums und die Wellenlänge λ des verwendeten Lichts. Von diesen Größen sind i. A. die Brechungsindizes von Substrat und Umgebung, der Einfallswinkel Φ_0 ($\Phi_0 = 70^\circ$, wenn als Substrat Silizium verwendet wird) und die Wellenlänge bekannt. Als Unbekannte verbleiben die Dicke und der Brechungsindex des Dielektrikums.

Wird bei einer festen Wellenlänge gemessen, kann nur eine dieser Größen bestimmt werden, eine muss also bekannt sein. Üblicherweise setzt man den Brechungsindex voraus und bestimmt die Schichtdicke. Kennt man diese z. B. von TEM-Aufnahmen, so kann der Brechungsindex bestimmt werden.

²TEM = Transmission Electron Microscopy

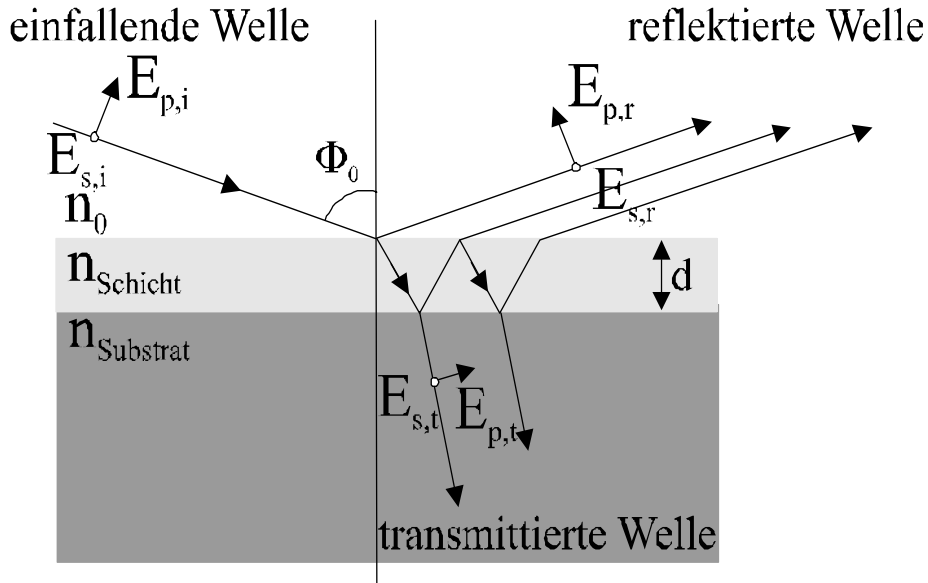


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Reflexion von polarisiertem Licht an einer Probenoberfläche. Die Zeichenebene legt die Einfallsebene fest.

Sollen beide Unbekannten bestimmt werden, so muss ein Spektralellipsometer verwendet werden, da hier durch die Messung bei mehreren Wellenlängen mehrere Größen bestimmt werden können. Mit diesem ist es auch möglich durch geeignete Modellbildung einen Stapel von mehreren transparenten Schichten zu vermessen, oder die Schichtzusammensetzung zu simulieren.

Zur Messung der Schichtdicken standen für diese Arbeit die folgenden Ellipsometer zur Verfügung:

- Ellipsometer mit fester Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ der Firma Gärtner
- Spektralellipsometer mit $180 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ der Firma SOPRA

Zur Prozesskontrolle wurde bei fester Wellenlänge mit den Brechungsindizes von SiO_2 $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$ und Si_3N_4 $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2,01$ gemessen. Die Messgenauigkeit beträgt ca. 1 \AA . Zur Dokumentation der Homogenität der Schichtdicke ist die Annahme fester Brechungsindizes zulässig, die absoluten Schichtdicken können aber von den gemessenen Werte abweichen, wenn n zu klein oder zu groß gewählt wird. Damit ist insbesondere bei der Vermessung der hergestellten Oxynitride (Kapitel 6) zu rechnen. Der wirkliche Brechungsindex dieser Schichten liegt zwischen dem von SiO_2 und Si_3N_4 . Misst man also mit $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2,01$, so erhält man einen zu kleinen Wert für die Schichtdicke, mit $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$ dagegen zu große. Die Oxynitride wurden deshalb zusätzlich mit dem Spektralellipsometer gemessen.

TEM-Aufnahmen

Bei der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wird eine dünne Probe (ca. 10 nm) mit einem hochenergetischen ($E > 100$ keV), kohärenten Elektronenstrahl durchleuchtet. Beim Durchgang durch die Probe werden die Elektronen am elektrostatischen Potential der Atomkerne gestreut. Bei der anschließenden Abbildung im Mikroskop kann dadurch eine atomare Auflösung erreicht werden. Dies erlaubt es, Schichtdicken sehr genau zu bestimmen. Außerdem können durch TEM-Analysen die Grenzflächen zwischen Silizium und Dielektrikum bzw. zwischen Dielektrikum und Metallisierung auf Rauigkeiten und Verunreinigungen untersucht werden.

Abb. 3.3 zeigt beispielsweise eine TEM-Aufnahme einer 2,7 nm dicken SiO_2 -Schicht. Alle in dieser Arbeit gezeigten TEM-Aufnahmen wurden bei SIEMENS-Corporate Technology angefertigt.

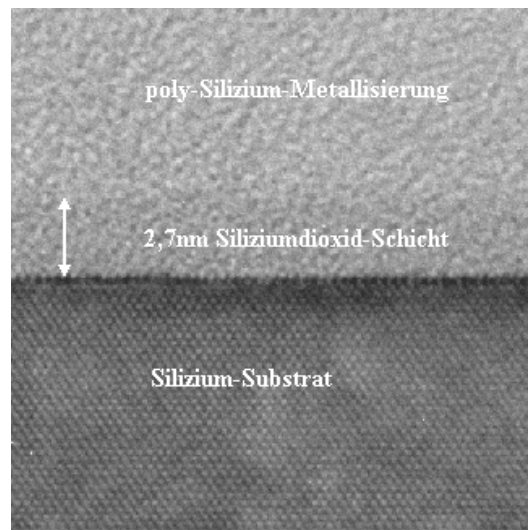


Abbildung 3.3: TEM-Aufnahme einer 2,7 nm dicken SiO_2 -Schicht

3.2 Elektrische Charakterisierung

3.2.1 Bauelemente zur Charakterisierung von Gate-Dielektrika

MIS-Kapazitäten

Die elektrische Charakterisierung der untersuchten Dielektrika wurde vorwiegend an MIS-Kapazitäten³ mit Aluminium-Gate durchgeführt, da diese ohne großen Aufwand herzustellen sind und es ermöglichen, die wesentlichen Größen wie die Grenzflächenzustandsdichte, die Flachbandspannung und die Tunnelstromdichte zu bestimmen. Der

³MIS = Metal Insulator Semiconductor (Metall Isolator Halbleiter)

prinzipielle Aufbau der MIS-Kapazitäten ist in Abb. 3.4 dargestellt. Nach dem ganzflächigen Wachstum bzw. der Abscheidung des Gate-Dielektrikums wird Aluminium als Gate-Elektrode durch eine Schattenmaske aufgedampft. Anschließend wird die Waferrückseite nach Entfernung des dortigen Oxids durch HF-Ätzen mit Aluminium⁴ metallisiert.

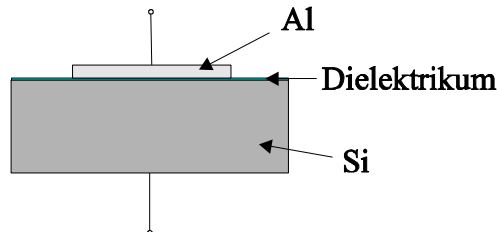


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer MIS-Kapazität mit Aluminium-Gate.

Die Struktur hat folgende Vorteile:

- Die Verwendung eines Metalls als Gate-Elektrode ist zur Charakterisierung dünner Dielektrika besonders geeignet, da der Effekt der Polydepletion, d. h. der Ladungsträgerverarmung an der Grenzfläche Dielektrikum/Gate-Elektrode, so schwach ist, dass er vernachlässigt werden kann.
- Durch das Aufdampfen des Gates durch eine Schattenmaske kann auf eine photolithographische Strukturierung verzichtet werden. Dies erlaubt eine sehr schnelle Charakterisierung.
- Das Aluminium wurde aus resistiv geheizten Wolfram-Schiffchen verdampft. Dies vermeidet Strahlungsschäden des Dielektrikums durch Röntgenstrahlung, wie sie z. B. bei der Verwendung von Elektronen-Strahl-Verdampfern (ESV) auftreten.
- Die Grenzfläche wird nicht direkt beim Aufbringen der Elektrode mit Wasserstoff abgesättigt, wie es bei der CVD-Abscheidung von Poly-Silizium der Fall ist.

Der Nachteil der Aluminium-Metallisierung liegt darin, dass beim Aufdampfen durch eine Schattenmaske die Strukturen nicht so genau definiert sind, wie das bei photolithographisch hergestellten der Fall wäre. Die Größe der aufgedampften Aluminium Pads betrug $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$. Der Fehler, der durch die Unsicherheit in der Kapazitätsfläche in die elektrischen Messwerte einfließt, ist jedoch deutlich kleiner als die gemessenen Effekte. Dies wird bei der Diskussion der einzelnen Messgrößen gezeigt.

⁴Aluminium bildet einen ohm'schen Kontakt zu schwach p-dotiertem Silizium. Bei schwach n-dotiertem Silizium sollte zu einer Metallisierung aus Titan übergegangen werden [Eis03].

Zur Untersuchung der Barrierenwirkung der hergestellten Oxynitride gegen Bor-Diffusion wurden zusätzlich MIS-Kapazitäten mit p⁺-Poly-Silizium Gate hergestellt (s. Abb. 3.5). Dazu wurde mit CVD⁵ p⁺(B)-Poly-Silizium mit einer Dotierung von $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ abgeschieden und durch Photolithographie und nasschemisches Ätzen strukturiert. Anschließend wurde bei 900°C ein Passivierungsoxid gewachsen. Bei diesem 30 Minuten dauernden Temperaturschritt wurden gleichzeitig die Dotierstoffe aktiviert. Für die elektrische Kontaktierung wurden Kontaktlöcher geätzt und eine Aluminium-Metallisierung aufgebracht. Die Rückseite der Wafer wurde wie bereits oben beschrieben mit Aluminium metallisiert.

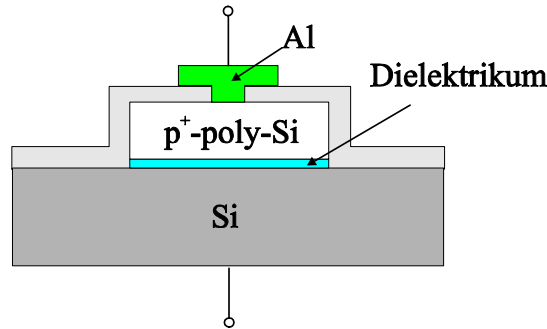


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer MIS-Kapazität mit Poly-Silizium-Gate.

Die ideale MIS-Kapazität

Für eine einfache mathematische Beschreibung der MIS-Kapazität wird angenommen, dass der Isolator einen unendlich hohen Widerstand und keine eingeschlossenen Ladungen besitzt, dass zwischen Dielektrikum und Silizium eine perfekte Grenzfläche ohne ungesättigte Bindungen (Dangling Bonds) vorliegt, dass das Siliziumsubstrat homogen dotiert ist und keine tiefen Störstellen aufweist, und dass die Austrittsarbeiten von Metall Φ_m und Halbleiter Φ_s identisch sind, d. h. dass die Differenz der Austrittsarbeiten Φ_{ms} null ist:

$$q\Phi_{ms} \equiv q\Phi_m - q\Phi_s = q\Phi_m - \left(q\chi + \frac{W_g}{2} + q\psi_B \right) = 0 \quad (3.4)$$

Dabei ist $q\chi$ die Elektronenaffinität des Halbleiters, W_g die Bandlücke des Halbleiters und $q\psi_B$ die Energiedifferenz zwischen Fermienergie W_F und intrinsischem Niveau W_i . Unter diesen Voraussetzungen spricht man von einer idealen MIS-Kapazität [Sze85]. Abb. 3.6 zeigt das Bänderdiagramm einer solchen Struktur ohne angelegte Spannung ($V_G = 0$) im Falle eines p-Typ Halbleiters⁶.

⁵CVD = Chemical Vapor Deposition

⁶Die Darstellung für einen p-Typ Halbleiter wurde gewählt, da alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit p⁻-Silizium Substraten durchgeführt wurden. Die Diagramme und Formeln dieses Kapitels lassen sich auf n-Typ Halbleiter übertragen, indem die Gatespannungen und damit die Bandverbiegungen invertiert und Elektronen und Löcher vertauscht werden.

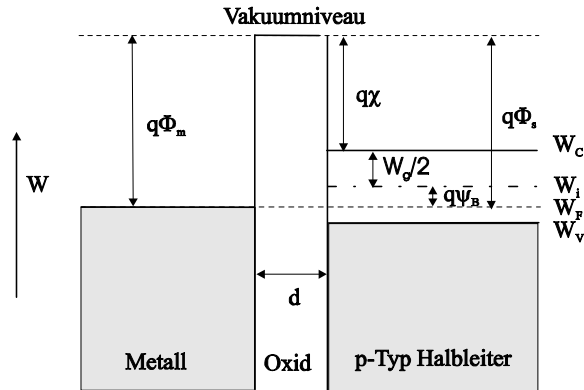


Abbildung 3.6: Energie-Banddiagramm der idealen MIS-Kapazität ohne angelegte Spannung

Ohne von außen angelegte Spannung befindet sich die ideale MIS-Kapazität im Flachbandzustand. Wird an den MIS-Kondensator eine Spannung V_G angelegt, so unterscheidet man je nach deren Polung und Stärke zwischen Akkumulation, Verarmung (Depletion) und Inversion. Die Bänderschemata und die zugehörigen Ladungsverteilungen dieser drei Fälle sind in Abb. 3.7 a-c dargestellt. Ein Teil der angelegten Spannung fällt über dem Isolator ab, der Rest führt zu einer Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche und damit zu einem Oberflächenpotential ψ_s an der Grenzfläche zwischen Isolator und Silizium [Sho48]. Da in der idealen MIS-Kapazität kein Strom fließen kann, bleibt das Fermi-niveau im Inneren des Halbleiters trotz angelegter Spannung unverändert [Sze85].

Wird an das Metall eine negative Spannung angelegt ($V_G < 0$), so befindet man sich in Akkumulation. Durch die negative Spannung am Gate sammeln sich die Majoritätsladungsträger (Löcher) an der Oberfläche des Halbleiters, die Bänder verbiegen sich nach oben (vgl. Abb. 3.7 a). Die Anzahl der Majoritätsladungsträger steigt dabei exponentiell mit der Spannung.

Durch positive Spannungen ($V_G > 0$) werden die Bänder nach unten gebogen. Solange das intrinsische Niveau W_i das Fermi-niveau im Inneren des Halbleiters W_F durch diese Bandverbiegung nicht unterschreitet, d. h. $q\psi_s < q\psi_B$, kommt es an der Halbleiteroberfläche zu einer Verarmung an Majoritätsladungsträgern und es bildet sich eine Raumladungszone der Weite x_D durch die negativ geladenen Akzeptoren aus. Dieser Zustand wird als Depletion bezeichnet.

Für $q\psi_s > q\psi_B$ befindet man sich in Inversion, da nun das intrinsische Niveau unterhalb dem Fermi-niveau liegt und sich somit mehr Minoritätsladungsträger (Elektronen) als Majoritätsladungsträger (Löcher) in der Grenzschicht des Halbleiters zum Isolator befinden. An der Halbleiteroberfläche ist die Dotierung nun effektiv umgekehrt, sie ist invertiert. Mit steigender Spannung nimmt die Weite der Raumladungszone zu, bis die Leitungsbandkante W_c das Fermi-niveau fast erreicht hat ($\psi_s = 2\psi_B$). An diesem Punkt hat die Raumladungszone ihre maximale Weite $x_{D,m}$ erreicht, die zusätzlichen

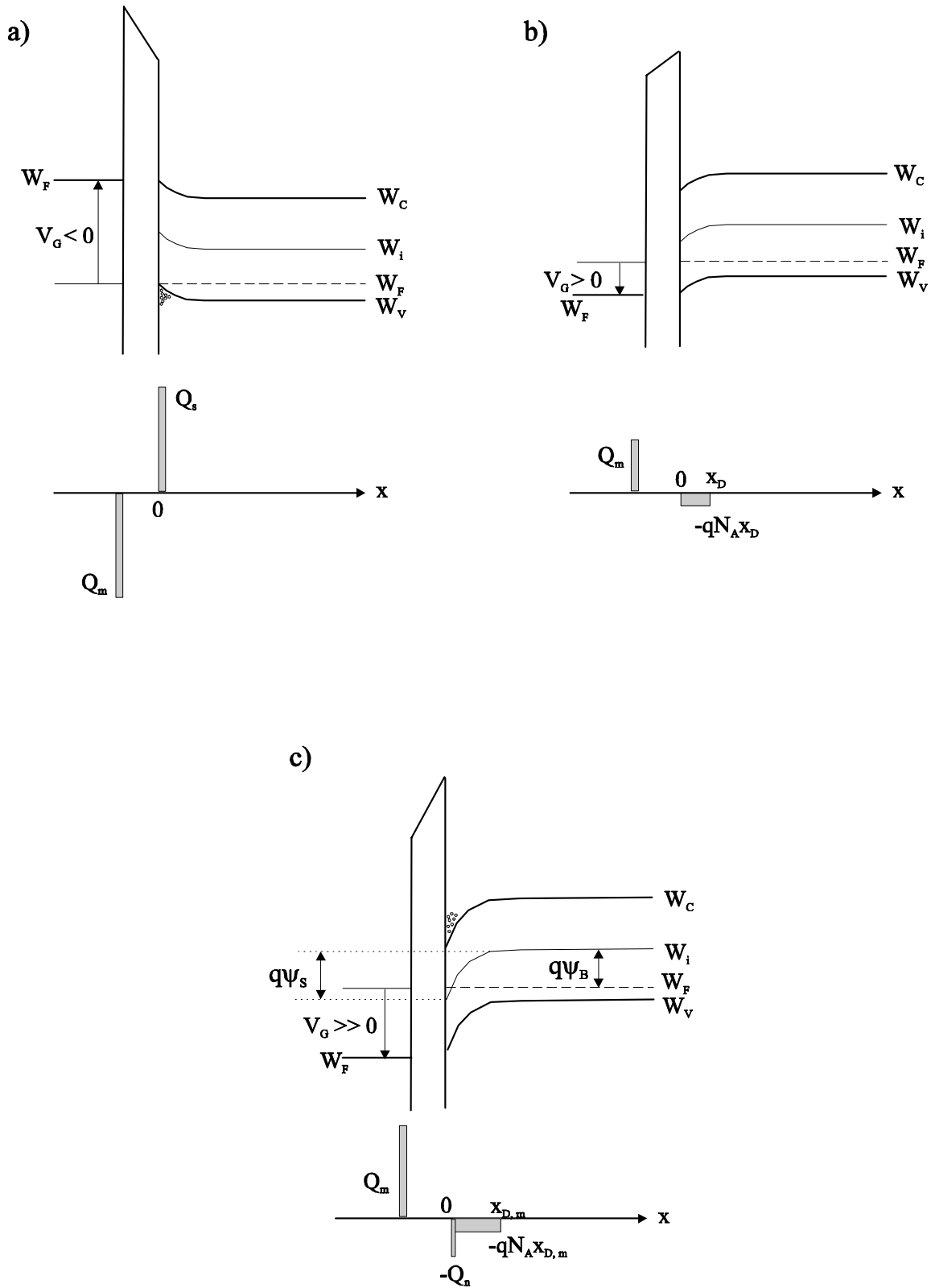


Abbildung 3.7: Energie-Banddiagramm und Ladungsverteilung einer idealen MIS-Kapazität mit angelegter Spannung: a) Akkumulation ($V_G < 0$), b) Verarmung ($V_G > 0$), c) Inversion ($V_G \gg 0$)

negativen Ladungen befinden sich in einer dünnen Schicht direkt an der Grenzfläche zum Isolator. Ab hier spricht man von starker Inversion.

Der Zusammenhang zwischen Oberflächenpotential und Weite der Raumladungszone kann durch Lösen der eindimensionalen Poisson-Gleichung hergeleitet werden. Dabei wird ein abruptes Profil der Ladungsverteilung angenommen (Depletion-Näherung):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_{\text{Si}}} = \frac{qN_A}{\varepsilon_0\varepsilon_{\text{Si}}} \quad (3.5)$$

ψ ist das elektrische Potential, $\rho(x)$ die Ladungsverteilung im Halbleiter, q die Elementarladung, N_A die Konzentration der Akzeptoren und ε_0 und ε_{Si} die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums und von Silizium. Mit den Randbedingungen, dass das Potential an der Oberfläche des Halbleiters dem Oberflächenpotential entspricht ($\psi(0) = \psi_s$) und im Inneren des Halbleiters 0 ist ($\psi(x_D) = 0$), ergibt sich für die Weite der Raumladungzone:

$$x_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{\text{Si}}\psi_s}{qN_A}} \quad (3.6)$$

Die maximale Weite der Raumladungszone in starker Inversion ergibt sich aus der Bedingung $\psi_s = 2\psi_B$ zu

$$x_{D,m} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{\text{Si}}(2\psi_B)}{qN_A}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_0\varepsilon_{\text{Si}}kT \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right)}{q^2N_A}} \quad (3.7)$$

wobei n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte des Halbleiters ist. Für Silizium beträgt sie bei Raumtemperatur $1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [Sze85].

Die reale MIS-Kapazität

Im Gegensatz zu idealen MIS-Kapazitäten treten in realen MIS-Strukturen feste und bewegliche Oxidladungen, Grenzflächenzustände, d. h. Energiezustände im verbotenen Band und Störstellen im Silizium auf. Diese und eine mögliche daraus resultierende Ladungsverteilung sind schematisch in Abb. 3.8 dargestellt. Außerdem verliert Gleichung 3.4 beim realen MIS-Kondensator ihre Bedeutung, d. h. es existiert eine Differenz in den Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter Φ_{ms} .

Um im realen MIS-Kondensator den Flachbandzustand zu erreichen, muss die sog. Flachbandspannung V_{FB} angelegt werden, die die Austrittsarbeitendifferenz und den elektrischen Einfluss der Oxidladungen ausgleicht:

$$V_{FB} = \Phi_{ms} - \frac{Q_{is} + Q_{it}}{C_{is}} = \Phi_{ms} - \frac{(Q_f + Q_b + Q_{ot}) + Q_{it}}{C_{is}} \quad (3.8)$$

Dabei steht Q_f für die festen Ladungen im Isolator, Q_{it} für die Grenzflächenladungen, Q_b für die beweglichen Ladungen und Q_{ot} für die ionisierten Störstellen im Isolator (oxide trapped charges) und C_{is} für die Kapazität des Isolators.

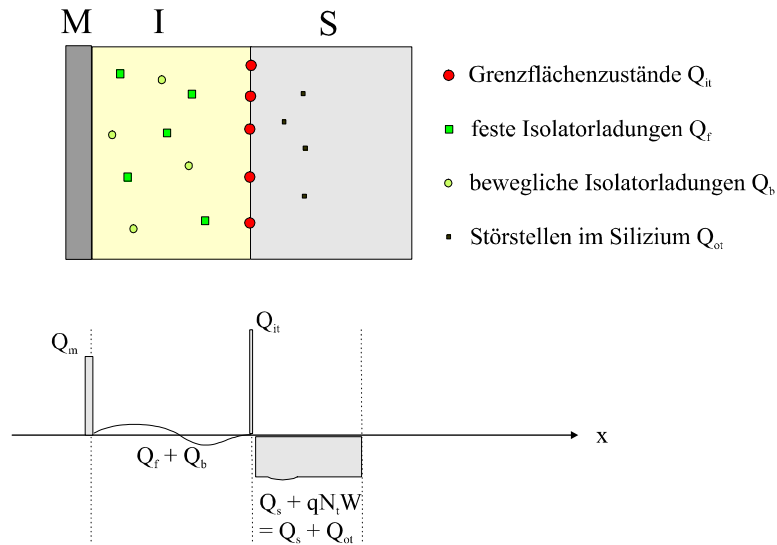


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung von Isolatorladungen, Grenzflächenzuständen und Störstellen in realen MIS-Kapazitäten mit einer möglichen sich daraus ergebenden Ladungsverteilung.

MISFET

Zur Bestimmung von Ladungsträger-Beweglichkeiten und Einsatzspannungen ist die Integration der Dielektrika in Transistoren notwendig. Dazu wurden einfache MISFET-Strukturen hergestellt. Der dazu erstellte Maskensatz erlaubt es, neben herkömmlichen MISFETs, wie sie in Abb. 3.9 a) schematisch dargestellt sind, auch Strukturen mit selbstjustierendem Gate für nicht CMOS-kompatible Gatestacks aus einem high-k-Material und einem Metal-Gate (s. Abb. 3.9b) zu prozessieren.

Die entscheidenden Größen, die den MISFET charakterisieren, sind die Kanallänge L und die Kanalweite W , sowie die Spannungen V_G und V_D , die an Gate bzw. Drain angelegt werden.

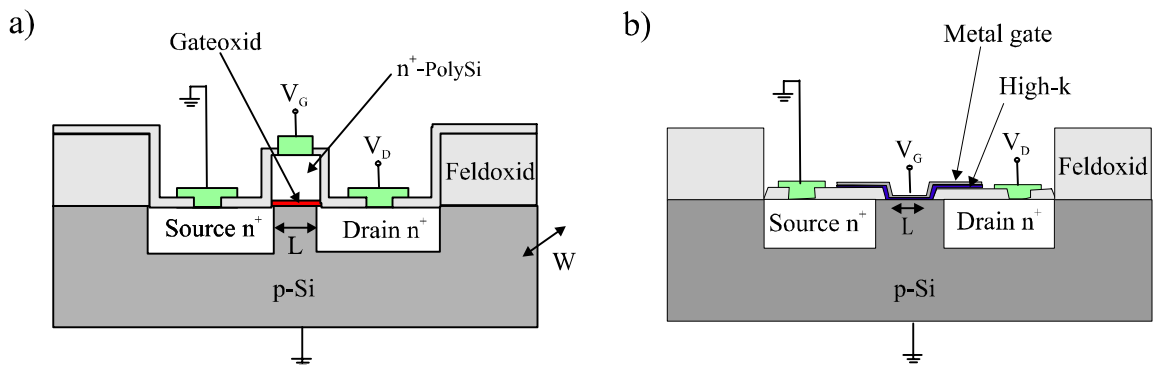


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau eines n-Kanal-MISFETs: a) herkömmliche Struktur, b) Struktur zur Herstellung selbstjustierender high-k/Metal-Gates.

3.2.2 Bestimmung von Oxidladungen, Flachbandspannung und Grenzflächenzustandsdichte durch Kapazitäts- und Leitwertmessung

Durch Messung der Kapazität und des Leitwerts als Funktion der an eine MIS-Kapazität angelegten Spannung können die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} , Oxidladungen und die Flachbandspannung V_{FB} bestimmt werden.

Die ideale CV-Kurve

Die Kapazität einer idealen MIS-Struktur kann als Reihenschaltung der Isolatorkapazität C_{is} und der Kapazität der Raumladungszone im Substrat C_s beschrieben werden. Für die Gesamtkapazität gilt dann:

$$C = \left(\frac{1}{C_{is}} + \frac{1}{C_s} \right)^{-1} = \frac{C_{is}C_s}{C_{is} + C_s} = C_{is} \frac{1}{1 + \frac{C_{is}}{C_s}} \quad (3.9)$$

Für die Kapazitäten des Isolators und der Raumladungszone gilt:

$$C_{is} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{is} A}{d_{is}} \quad \text{und} \quad C_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si} A}{x_D} \quad (3.10)$$

Dabei sind ε_{is} und ε_{Si} die Dielektrizitätskonstanten des Dielektrikums und des Siliziums, A die Fläche der MIS-Kapazität und d_{is} die Dicke des Isolators.

Da die Weite der Raumladungszone x_D von der angelegten Spannung abhängt, ist C_s und damit C spannungsabhängig. Abb. 3.10 zeigt schematisch den Verlauf einer typischen Hochfrequenz-CV-Kurve einer idealen MIS-Kapazität.

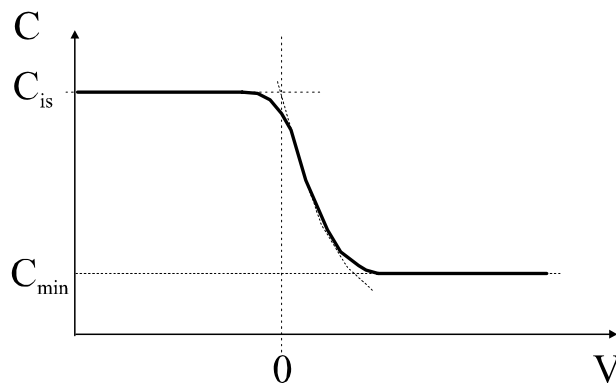


Abbildung 3.10: Hochfrequenz-CV-Kurve einer idealen MIS-Kapazität

In Akkumulation, d. h. für negative Spannungen, existiert keine Raumladungszone ($x_D \rightarrow 0 \implies C_s \rightarrow \infty$) und die Kapazität der MIS-Kapazität entspricht in guter Näherung⁷ der Kapazität des Dielektrikums C_{is} . In Depletion und in schwacher Inversion liegt eine mit steigender Spannung abnehmende Kapazität der Raumladungszone

⁷Die gute Übereinstimmung gilt für dicke Dielektrika; im Falle sehr dünner Isolatoren ($d_{is} < 4nm$) müssen quantenmechanische Effekte berücksichtigt werden, auf die später eingegangen wird.

vor, die Gesamtkapazität sinkt. Mit dem Einsetzen der starken Inversion ist die maximale Weite der Raumladungszone und damit deren minimale Kapazität erreicht. Die Gesamtkapazität erreicht ihren minimalen Wert C_{min} .

Zum Aufnehmen einer CV -Kurve wird eine Gleichspannungsrampe, der eine Wechselspannung kleiner Amplitude überlagert ist ($U_{AC} < 20$ mV), durchgefahren. Diese Wechselspannung führt zu einer periodischen Modulation der Bandverbiegung und damit zu einem periodischen Umbesetzen der Zustände nahe des Fermi-niveaus. Der dadurch entstehende kapazitive Anteil der Impedanz des MIS-Kondensators kann mit einem LCR-Meter gemessen werden. Je nach Frequenz des Kleinsignals unterscheidet man zwischen Hochfrequenz (HF)- CV -Kurven und Niederfrequenz (LF)- CV -Kurven⁸. Abb. 3.10 zeigt eine HF- CV -Kurve, wie sie sich für Messfrequenzen über 100 Hz ergibt. Bei niedrigeren Frequenzen steigt die Kapazität in Inversion wieder auf den Wert der Kapazität des Dielektrikums an, da die Frequenz so gering ist, dass die Zeitkonstanten von Generation und Rekombination innerhalb der Raumladungszone kleiner sind als die Änderung des Spannungssignals. Die Minoritätsladungsträger können somit dem Spannungssignal folgen und bewirken einen Ladungsaustausch mit der Inversionsschicht, was in einem Anstieg der Kapazität resultiert.

Die reale CV -Kurve

Die in realen MIS-Kapazitäten auftretenden Oxidladungen, Grenzflächenzustände und die Austrittsarbeitendifferenz beeinflussen den Verlauf der CV -Kurve. Dies ist in Abb. 3.11 schematisch für HF- CV -Kurven dargestellt.

Die Austrittsarbeitendifferenz Φ_{ms} führt zu einer Verschiebung der CV -Kurve auf der Spannungsachse um $\Delta V = \Phi_{ms}$ (vgl. Abb. 3.11 a). Für das System Aluminium/Dielektrikum/p⁻-Silizium ($N_A = 10^{15}$ cm⁻³) beträgt die Differenz der Austrittsarbeiten -0,9 V. Für n⁺-Poly-Silizium ($N_D = 10^{20}$ cm⁻³)/Dielektrikum/p⁻-Silizium ($N_A = 10^{15}$ cm⁻³) liegt der Wert bei ca. -0,8 V [Nic82, Kap. 10]. Zu beachten ist, dass Φ_{ms} je nach Abscheidungsart des Metalls leicht variieren kann.

Feste Oxidladungen verursachen auch eine Verschiebung der CV -Kurve entlang der Spannungsachse um $\Delta V = -\frac{Q_f}{C_{is}}$. Sind die Ladungen positiv, ist die CV -Kurve in Richtung negativer Spannungen verschoben, sind die Ladungen negativ, so ist die Verschiebung der CV -Kurve in Richtung positiver Spannungen (vgl. Abb. 3.11 b). Da bei festen Oxidladungen keine Umladungsprozesse stattfinden, bleibt die Form der CV -Kurve ansonsten unverändert.

Bewegliche Oxidladungen dagegen verursachen eine Hysterese in der CV -Kurve, wie sie in Abb. 3.11 c) dargestellt ist, da sie je nach angelegter Spannung und Polarität der Ladungen ihre Position im Dielektrikum verändern. Zur Messung der mobilen Oxidladungen wird die Spannungsrampe schleifenförmig durchgefahren. Man startet in Inversion und ändert die Spannung schrittweise, bis Akkumulation erreicht ist. Dabei

⁸LF = Low Frequency

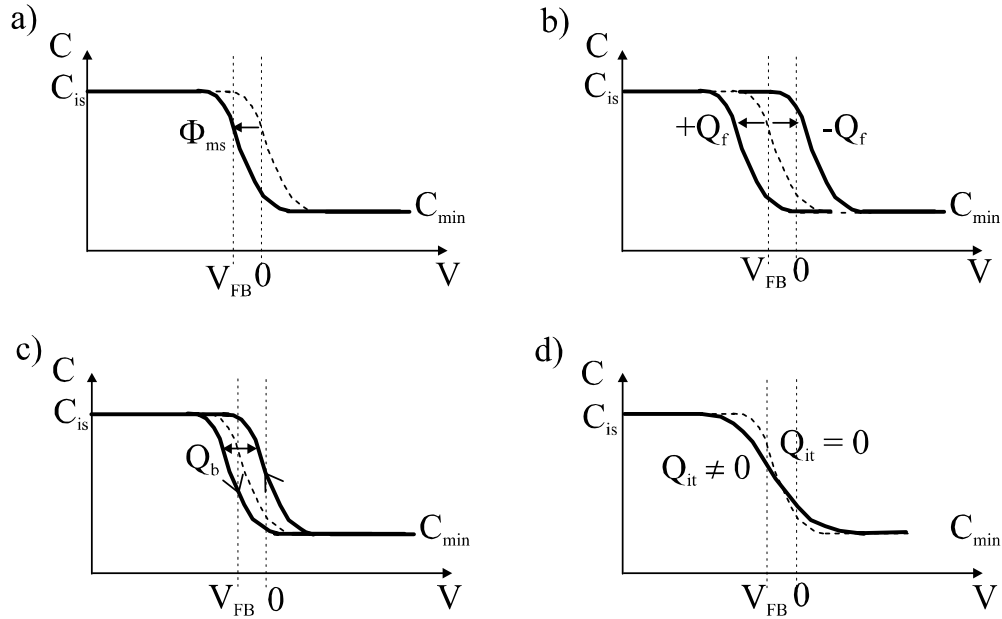


Abbildung 3.11: Verlauf der CV -Kurven realer MIS-Kapazitäten: a) Einfluss der Austrittsarbeitsdifferenz Φ_{ms} , b) Einfluss fester Oxidladungen Q_f , c) Einfluss beweglicher Oxidladungen Q_b und d) Einfluss von Grenzflächenzuständen Q_{it} . Der ideale Verlauf der CV -Kurve ist jeweils gestrichelt dargestellt.

ist darauf zu achten, dass die mobilen Ladungen den Spannungsänderungen nicht folgen können. In Akkumulation wird das Dielektrikum mit einer konstanten Spannung und erhöhter Temperatur gestresst ("Bias-Temperature-Stress"), durch die die Ladungen im Dielektrikum je nach ihrer Polarität in Richtung Gate oder Halbleiter wandern und eine Verschiebung der Flachbandspannung verursachen. Anschließend wird die Spannungsrampe in umgekehrter Richtung durchgeführt. Die beiden daraus resultierenden CV -Kurven sind um $\Delta V = -\frac{Q_b}{C_{is}}$ gegeneinander verschoben. Q_b beinhaltet dabei sowohl die positiven, als auch die negativen Oxidladungen. Wenn sowohl positive als auch negative Ladungen vorhanden sind, ist eine separate Bestimmung nicht möglich.

Grenzflächenzustände sind Defekte an der Grenzfläche Dielektrikum/Silizium mit Energiezuständen innerhalb des verbotenen Bandes. Physikalisch werden sie im Allgemeinen durch sog. Dangling Bonds, d. h. durch ungesättigte Bindungen am Interface, erklärt. Die Energiezustände dieser Defekte können mit dem Silizium wechselwirken, indem sie mit Ladungsträgern besetzt werden. Diese Wechselwirkung führt zu einer zusätzlichen Kapazität C_{it} , parallel zur Kapazität der Raumladungszone C_s , die dazu führt, dass die Steigung der CV -Kurve in Depletion flacher wird, wie es in Abb. 3.11 d) dargestellt ist. Praktisch bedeutet das, dass beim Vorliegen von Grenzflächenzuständen eine größere Spannungsdifferenz benötigt wird, um von Inversion in Akkumulation zu gelangen.

Bestimmung der Flachbandspannung und der Oxidladungen

Die Flachbandspannung kann bestimmt werden, indem die Flachbandkapazität

$$C_{FB} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{is}}{d_{is} + \frac{\varepsilon_{is}}{\varepsilon_{Si}} \sqrt{\frac{kT \varepsilon_{Si}}{p_{p0} q^2}}} \quad (3.11)$$

errechnet und die zugehörige Spannung von der CV -Kurve abgelesen wird [Sze85]. In Gl. 3.11 steht p_{p0} für die Löcherdichte. Aus dieser Spannung lässt sich dann unter der Annahme, dass Φ_{ms} dem Literaturwert entspricht, nach Gleichung 3.8 die Gesamtheit der Oxidladungen bestimmen. Zusätzlich kann aus dem Hystereseverhalten eine Aussage über mögliche bewegliche Ladungen getroffen werden.

Berechnung der Grenzflächenzustandsdichte nach der Leitwertmethode

Die Dichte der Grenzflächenzustände pro Fläche und Energieintervall D_{it} kann aus einer kombinierten Messung von Kapazität C und Leitwert G als Funktion der Spannung V gewonnen werden [Bre83]. Der Einfluss der Grenzflächenzustände auf den Verlauf der CV -Kurve wurde bereits beschrieben. Im Verlauf der GV -Kurve bildet sich durch vorhandene Grenzflächenzustände ein Peak in der Depletion-Zone aus, aus dessen Höhe und Breite D_{it} bestimmt werden kann.

Abb. 3.12 zeigt das Ersatzschaltbild einer MIS-Kapazität mit Grenzflächenzuständen (a), eine Vereinfachung für den Fall der starken Akkumulation, in der der Beitrag des Substrats und der Grenzflächenzustände zur Gesamtimpedanz der MIS-Kapazität vernachlässigt werden kann (b), das für die Messung (c) und das der Messung unter Berücksichtigung des seriellen Widerstandes (d). Dabei sind C'_{is} und C_s wieder die Kapazität des Dielektrikums und des Substrats, $\langle C_{it} \rangle$ und $\langle G_{it} \rangle$ sind die gemittelten Beiträge der Grenzflächenzustände zur Impedanz und R_s ist der serielle Widerstand, der durch Widerstände der Zuleitungskabel, den Leitungswiderstand des Substrats und den Rückseitenkontakt verursacht wird. C_m und G_m sind die gemessene Kapazität und der gemessene Leitwert, $C_{m,korr}$ und $G_{m,korr}$ die entsprechenden Werte nach der Korrektur des seriellen Widerstandes.

Zum Bestimmen der Grenzflächenzustandsdichte aus den beiden Messgrößen C_m und G_m wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Korrektur des seriellen Widerstandes R_s
2. Herausrechnen der "Oxidkapazität" C'_{is} aus der Gesamtimpedanz
3. Bestimmung der sog. Interface-Verbreiterung, die durch die Grenzflächenzustände hervorgerufen wird, aus der Breite des Leitwertpeaks
4. Berechnung von D_{it} aus der Höhe des Leitwertpeaks und der Interfaceverbreiterung

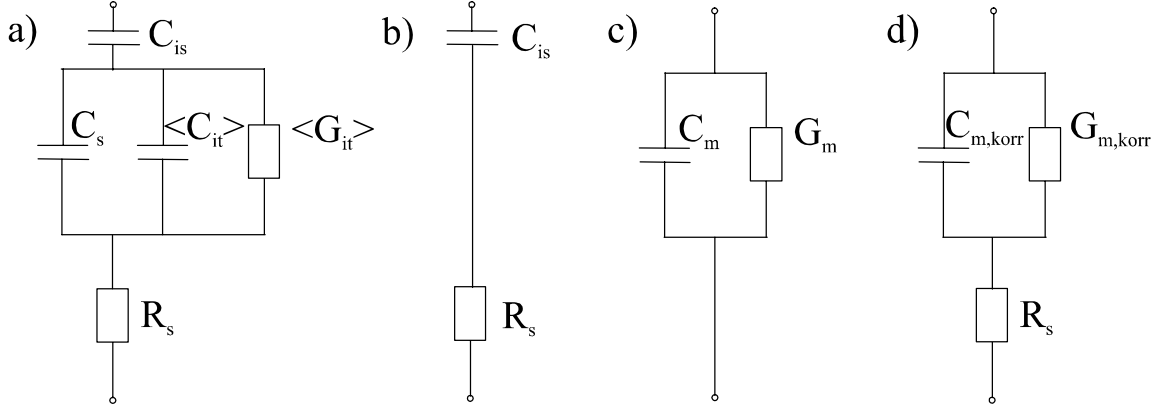


Abbildung 3.12: Ersatzschaltbild der MIS-Kapazität mit Grenzflächenzuständen und seriellen Widerstand (a), eine vereinfachte Darstellung für den Fall starker Akkumulation (b), der Messung zur Bestimmung der Grenzflächenzustandsdichte (c) und der Messung unter Berücksichtigung des seriellen Widerstandes (d).

Die R_s -Korrektur erfolgt in starker Akkumulation, in der der Beitrag des Substrats sowie der Grenzflächenzustände zur Gesamtimpedanz vernachlässigt werden kann. R_s entspricht dem Realteil der Impedanz Y_b von Abb. 3.12 b:

$$Y_b = R_s + \frac{1}{i\omega C_{is}} \quad (3.12)$$

Durch einen Vergleich mit der Impedanz Y_c von Abb. 3.12 c in Akkumulation

$$\frac{1}{Y_c} = i\omega C_{ma} + G_{ma} \implies Y_c = \frac{G_{ma} - i\omega C_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2} \quad (3.13)$$

ergibt sich dann:

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2}, \quad (3.14)$$

wobei C_{ma} und G_{ma} die gemessenen C - und G -Werte in Akkumulation sind.

Mit diesem Wert lassen sich nun die gemessene Kapazität und der gemessene Leitwert um R_s korrigieren. Dazu werden die Impedanzen Y_c und Y_d von Abb. 3.12 c und Abb. 3.12 d verglichen:

$$Y_c = \frac{G_m - i\omega C_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (3.15)$$

$$Y_d = \frac{G_{m,korr} - i\omega C_{m,korr}}{G_{m,korr}^2 + \omega^2 C_{m,korr}^2} + R_s \quad (3.16)$$

Durch Gleichsetzen von Realteil und Imaginärteil ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\text{I. } R_s + \frac{G_{m,korr}}{G_{m,korr}^2 + \omega^2 C_{m,korr}^2} = \frac{G_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2}$$

$$\text{II. } \frac{C_{m,korr}}{G_{m,korr}^2 + \omega^2 C_{m,korr}^2} = \frac{C_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2}$$

Die Lösung für die korrigierten Werte $C_{m,korr}$ und $G_{m,korr}$ lautet:

$$C_{m,korr} = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2) C_m}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (3.17)$$

$$G_{m,korr} = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2) a}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (3.18)$$

mit

$$a = G_m - (G_m^2 + \omega^2 C_m^2) R_s. \quad (3.19)$$

Der Unterschied zwischen den gemessenen und den korrigierten Werten ist in Abb. 3.13 dargestellt. Die gestrichelten Kurven zeigen den Verlauf ohne, die durchgezogenen den mit R_s -Korrektur. Der Einfluss des seriellen Widerstandes auf den Leitwert ist deutlich zu erkennen (Abb. 3.13 b), in der Kapazität (Abb. 3.13 a) ist in diesem Beispiel eines 6 nm dicken Siliziumdioxids kaum ein Unterschied sichtbar. Bei hohen seriellen Widerständen ist die korrigierte Kapazität in Akkumulation höher als die gemessene.

Im nächsten Schritt wird der Einfluss der Oxidkapazität aus dem Leitwert herausgerechnet und dieser auf die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ normiert⁹. Die Vorgehensweise hierbei entspricht der beim letzten Schritt. Diesmal werden die Real- und Imaginärteile der Impedanzen Y_d und Y_a von Abb. 3.12 d (Gleichung 3.16) und a

$$Y_a = -\frac{i}{\omega C_{is}} + \frac{\langle G_{it} \rangle - i\omega(\langle C_{it} \rangle + C_s)}{\langle G_{it} \rangle^2 + \omega^2(\langle C_{it} \rangle + C_s)^2} + R_s \quad (3.20)$$

gleichgesetzt. Durch Lösen des daraus entstehenden Gleichungssystems erhält man:

$$\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega} = \frac{\omega C_{is}^2 G_{m,korr}}{G_{m,korr}^2 + \omega^2 (C_{is} - C_{m,korr})^2} \quad (3.21)$$

Die Verwendung von Gleichung $\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}$ anstelle von $\frac{G_{m,korr}}{\omega}$ ist entscheidend, da sie die Information über die Breite des Leitwert-Peaks beinhaltet. Wird stattdessen $\frac{G_{m,korr}}{\omega}$ zur Bestimmung von D_{it} verwendet, so ergeben sich in der Regel zu kleine Werte [Nic82, Kap. 5].

⁹ f ist die Frequenz, bei der die Messung durchgeführt wurde. Für die vorliegende Arbeit gilt: $f = 20$ kHz.

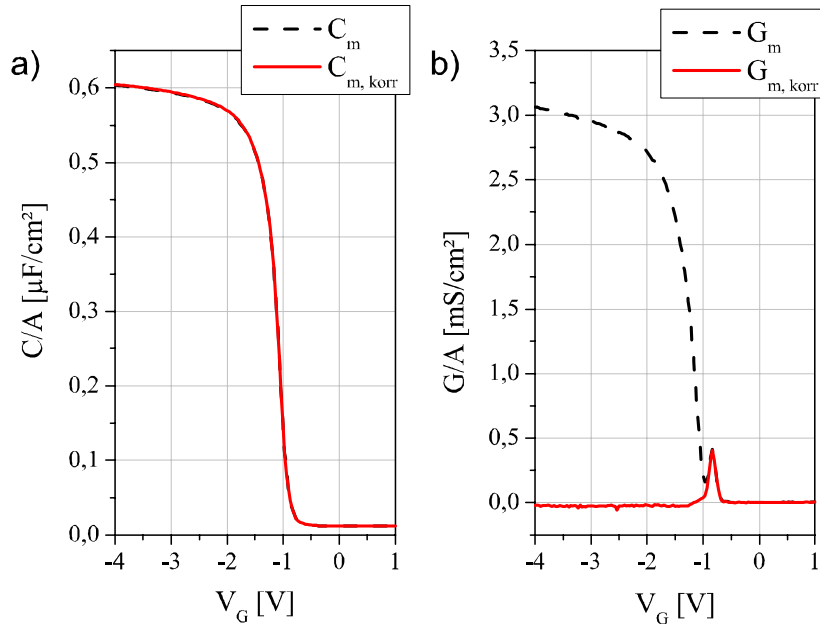


Abbildung 3.13: Kapazitäts- (a) und Leitwertmessung (b) einer MIS-Kapazität mit einem 6 nm SiO_2 -Gate-Dielektrikum vor und nach der Korrektur des seriellen Widerstandes.

Die Grenzflächenzustandsdichte ist folgendermaßen mit dem Leitwert verknüpft:

$$D_{it} = \frac{\left(\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}\right)_p}{q^2 A f_D} \quad (3.22)$$

Dabei ist $\left(\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}\right)_p$ die Peakhöhe von Gleichung 3.21, q die Elementarladung, A die Fläche der MIS-Kapazität und $f_D \in [0,1; 0,4]$ ein Parameter, der von der Interface-Verbreiterung und damit von der Weite des $\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}$ -Peaks abhängt.

Zur Bestimmung von f_D wird 3.21 gegen die dimensionslose Bandverbiegung $v_s = \frac{q\psi_s}{kT}$, die aus der Gatespannung bestimmt werden kann, aufgetragen und die Breite des Peaks bei einem Bruchteil der Peakhöhe bestimmt. Aus diesem Δv_s kann dann mit Hilfe von Abb. 3.14 a graphisch die Standardabweichung der Bandverbiegung σ_s und daraus aus Abb. 3.14 b der Parameter f_D ermittelt werden. Die Formeln, die den Abbildungen 3.14 a und b zugrunde liegen und deren Herleitungen können in [Nic82, Kap. 5] nachgeschlagen werden.

Für dicke Dielektrika ($d_{i,s} \gtrsim 4$ nm) kann in guter Näherung ein konstanter Wert $f_D = 0,2$ angenommen werden.

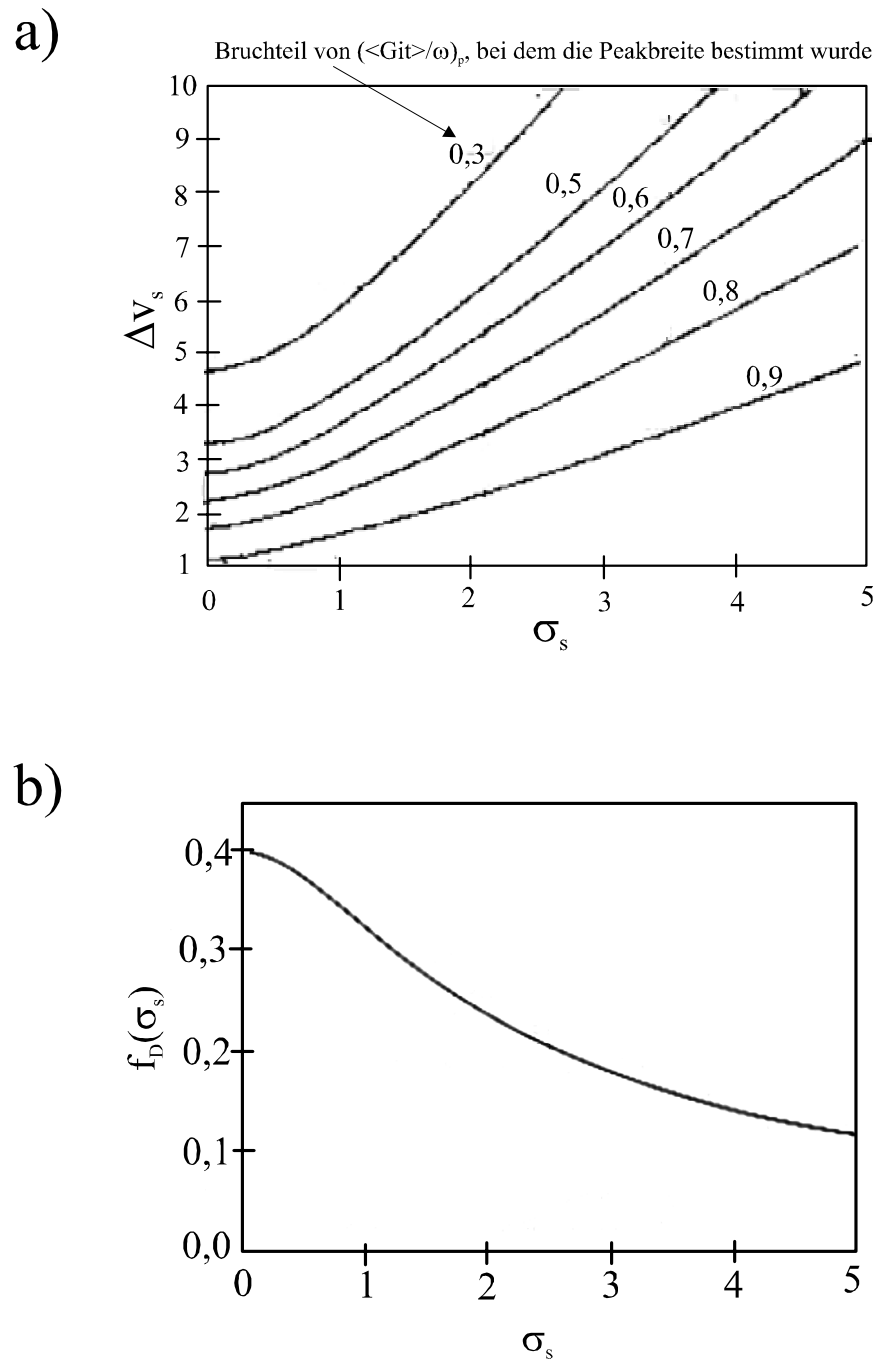


Abbildung 3.14: Auftragung zur graphischen Bestimmung a) der Standardabweichung der Bandverbiegung σ_s aus Δv_s und b) des Parameters f_D aus σ_s

Besonderheiten dünner Dielektrika

Abb. 3.15 zeigt die gemessene Kapazität und den gemessenen Leitwert einer MIS-Kapazität mit einem 2,3 nm dicken Gate-Dielektrikum aus SiO_2 . Im Gegensatz zu dem Verhalten bei dickeren Dielektrika mit $d_{is} > 4$ nm (vgl. Abb. 3.13), nimmt die Kapazität in starker Akkumulation keinen konstanten Wert an, sondern fällt wieder ab und der Leitwert steigt stark an. Der Grund dafür ist das Auftreten von Tunnel-Leckströmen (direktes Tunneln) durch das Gate-Dielektrikum. In diesem Fall ist eine Korrektur des seriellen Widerstandes und eine exakte Bestimmung der Breite des $\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}$ -Peaks nicht möglich. Der ermittelte f_D -Wert ist stark fehlerbehaftet. Die Unsicherheit des ermittelten f_D -Werts wurde in dieser Arbeit mit 40% angenommen.

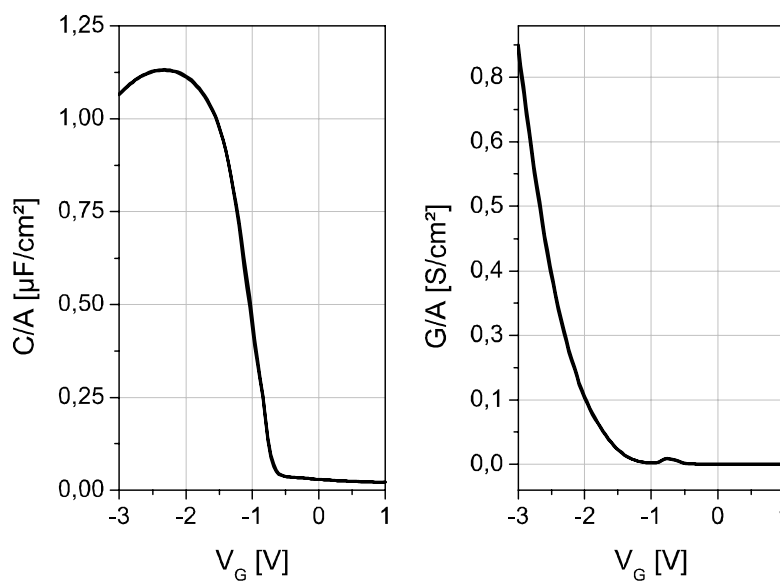


Abbildung 3.15: Kapazitäts- und Leitwertmessung einer MIS-Kapazität mit 2,3 nm dickem SiO_2

Eine weitere Schwierigkeit bei der Betrachtung sehr dünner Gate-Dielektrika ist, dass quantenmechanische Effekte bei der Bestimmung von EOT oder V_{FB} berücksichtigt werden müssen. Diese führen z. B. dazu, dass sich der Ladungsschwerpunkt in Akkumulation auf der Silizium/Dielektrikum-Seite der Kapazität nicht direkt an der Oberfläche des Silizium-Substrats befindet, sondern einige \AA im Inneren des Halbleiters. Bei der Verwendung von Poly-Silizium-Gate-Elektroden tritt der gleiche Effekt an der Dielektrikum/Gate-Elektroden-Seite der Kapazität auf (Poly-Depletion). Die quantenmechanischen Effekte können mit Hilfe einfacher Simulationsrechnungen korrigiert werden [Hau00]. Bei der Bestimmung von EOT -Werten kann dadurch eine Verbesserung um 2 – 3 \AA gegenüber dem ohne quantenmechanische Betrachtung ermittelten Wert erzielt werden.

Fehlerabschätzung

Da die Flachbandspannung durch Ablesen des Spannungswertes bei der theoretisch berechneten Flachbandkapazität bestimmt wird, muss mit einer relativ großen Unsicherheit gerechnet werden. Zum Einen geht in die Berechnung von C_{FB} die fehlerbehaftete Messgröße der Schichtdicke des Dielektrikums d_{is} ein und zum Anderen sind die verwendeten Werte wie die Ladungsträgerdichte p_{p0} oder die exakte Temperatur im Allgemeinen nicht genau bestimmt. Eine genaue Abschätzung dieser Unsicherheiten ist allerdings schwierig.

Für die Unsicherheiten bei der Bestimmung von Oxidladungen ergibt sich damit:

$$\Delta Q = \sqrt{\Delta V_{FB}^2 C_{is}^2 + \Delta C_{is}^2 (\Phi_{ms} - V_{FB})^2} \quad (3.23)$$

Gleichung 3.23 gilt wieder unter der Annahme, dass Φ_{ms} dem Literaturwert entspricht. Eigentlich müsste auch eine Unsicherheit für die Austrittsarbeitsdifferenz angenommen werden. In dieser Arbeit wurde stattdessen aber die Unsicherheit der Flachbandspannung mit $\Delta V_{FB} = 0,1V$ so groß gewählt, dass sie den durch diese Annahme entstehenden Fehler mit abdeckt.

Die Grenzflächenzustandsdichte wird nach Gleichung 3.22 berechnet. In den Fehler ΔD_{it} fließen somit die Unsicherheit, mit der die bestimmte Peakhöhe von $\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}$ behaftet ist, die Ungenauigkeit der Kapazitätsfläche und die des Parameters f_D ein, die bei sehr dünnen Schichtdicken des Gate-Dielektrikums dominiert. $\left(\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}\right)_p$ ist mit einem maximalen Fehler von 10% behaftet, das Gleiche gilt für die Fläche der Kapazität. $\frac{\Delta f_D}{f_D}$ wurde mit 40% abgeschätzt. Damit ergibt sich für den relativen Fehler in der Grenzflächenzustandsdichte

$$\frac{\Delta D_{it}}{D_{it}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \left(\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}\right)_p}{\left(\frac{\langle G_{it} \rangle}{\omega}\right)_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f_D}{f_D}\right)^2} = 0,4. \quad (3.24)$$

3.2.3 Tunnelstromcharakteristik und Durchbruchfeldstärke

Direktes Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln

Quantenmechanisch existiert eine endliche Wahrscheinlichkeit für das Tunneln von Ladungsträgern durch eine Potentialbarriere. Im Falle des Tunnelns von Elektronen durch das Dielektrikum der MIS-Kapazität unterscheidet man dabei zwischen direktem Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln. Diese beiden Tunnelmechanismen sind schematisch in Abb. 3.16 dargestellt. Direktes Tunneln liegt vor, wenn die über dem Dielektrikum abfallende Spannung V_{is} kleiner ist als die Barrierenhöhe Φ_s und das Elektron durch die gesamte Dicke des Dielektrikums tunneln muss (Abb. 3.16 a). Übersteigt die über dem Dielektrikum abfallende Spannung die Barrierenhöhe, so tunneln die Elektronen, wie in Abb. 3.16 b) dargestellt, durch eine dreiecksförmige Barriere. Man spricht hier von Fowler-Nordheim-Tunneln. Die Tunnelstromdichte in Abhängigkeit der Gatespannung ist in Abb. 3.17 für ein 6 nm dickes Oxid dargestellt.

Bis zu einer Spannung von ca. 4,5 V liegt im vorliegenden Beispiel direktes Tunneln vor, die Tunnelstromdichte ist gering. Mit dem Einsetzen des Fowler-Nordheim-Tunnels steigt die Tunnelstromdichte aufgrund der abnehmenden Strecke, die zu durchtunneln ist, exponentiell an, bis das Oxid bei der Durchbruchsspannung E_{BD} durchbricht.

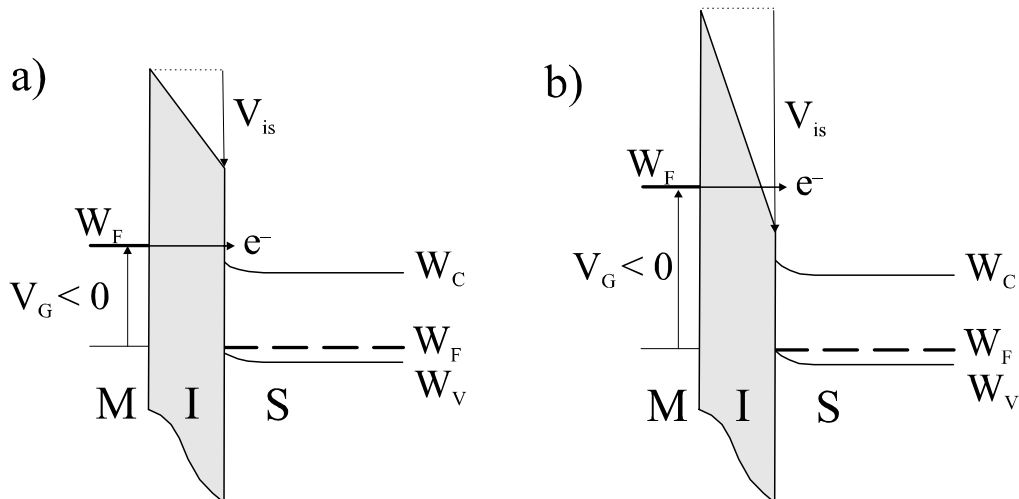


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des Tunnelvorgangs in einer MIS-Kapazität: a) direktes Tunneln, b) Fowler-Nordheim-Tunneln

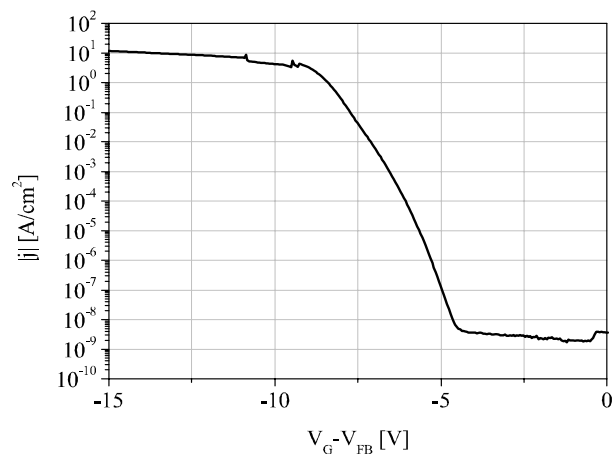


Abbildung 3.17: Tunnelstromdichte eines 6 nm dicken Oxids

Das direkte Tunneln kann unter der vereinfachten Annahme einer MIM-Struktur¹⁰ durch folgende Stromdichte beschrieben werden [Sim63]:

$$j_{DT} = D_1 \left(\Phi_B - \frac{V_{is}}{2} \right) \exp \left(-D_2 \sqrt{\Phi_B - \frac{V_{is}}{2}} \right) - D_1 \left(\Phi_B + \frac{V_{is}}{2} \right) \exp \left(-D_2 \sqrt{\Phi_B + \frac{V_{is}}{2}} \right) \quad (3.25)$$

mit

$$D_1 = \frac{q^2}{2\pi h d_{is}^2} \quad (3.26)$$

und

$$D_2 = \frac{4\pi d_{is} \sqrt{2qm^*}}{h}, \quad (3.27)$$

wobei q die Elementarladung, Φ_B die mittlere Barrierenhöhe, d_{is} die Dicke des Dielektrikums, h die Planck-Konstante und m^* die effektive Masse des Elektrons im Isolator ist.

Beschreibungen der Tunnelstromdichte in MIS-Kapazitäten findet man beispielsweise in [Kha00] oder [Dep95].

Für das Fowler-Nordheim-Tunneln ergibt sich die Stromdichte j_{FN} aus der Fowler-Nordheim-Gleichung [Fow28] zu:

$$j_{FN} = A_{FN} \cdot E_{is}^2 \cdot \exp \left(-\frac{B_{FN}}{E_{is}} \right) \quad (3.28)$$

mit

$$A_{FN} = \frac{q^3}{16\pi^2 \hbar \Phi_s} \quad (3.29)$$

und

$$B_{FN} = \frac{4\sqrt{2m^*}}{3\hbar q} \Phi_s^{\frac{3}{2}} \quad (3.30)$$

Dabei ist $E_{is} = V_{is}/d_{is}$ das elektrische Feld im Dielektrikum, \hbar das Plancksche Wirkungsquant, Φ_s die Barrierenhöhe und m^* die effektive Masse des Elektrons im Isolator.

¹⁰MIM = Metall Isolator Metall

Sowohl das direkte als auch das Fowler-Nordheim Tunneln sind stark abhängig von der Schichtdicke d_{is} des Dielektrikums, von der Höhe der zu durchtunnelnden Barriere Φ_B bzw. Φ_s und von der effektiven Masse m^* der Ladungsträger im Dielektrikum. Bei bekannter Schichtdicke können m^* und Φ_s aus dem y -Achsenabschnitt $\ln(A_{FN})$ und der Steigung $-B_{FN}$ der sog. Fowler-Nordheim Geraden

$$\ln\left(\frac{j_{FN}}{E_{is}^2}\right) = \ln(A_{FN}) - \frac{B_{FN}}{E_{is}} \quad (3.31)$$

bestimmt werden.

Qualität des Dielektrikums und Tunnelstromdichte

In dieser Arbeit wurden für den Vergleich verschiedener Dielektrika die Tunnelstromdichten j bei einer konstanten Spannung $V_{is} = V_G - V_{FB}$ anstelle von Q_{BD} -Messungen¹¹ herangezogen, da j bei sehr dünnen Schichten mit einem wesentlich kleineren Fehler behaftet ist. Zur Bestimmung der Durchbruchladung Q_{BD} wird das zu untersuchende Dielektrikum durch eine angelegte konstante Spannung oder durch einen eingepprägten konstanten Tunnelstrom gestresst und die Stromstärke I_{Tunnel} vom Beginn des Stresses bis zum elektrischen Durchbruch beim Zeitpunkt t_{BD} aufintegriert:

$$Q_{BD} = \int_0^{t_{BD}} I_{Tunnel} dt \quad (3.32)$$

Q_{BD} ist dann ein Maß für den durch das Tunneln entstandenen Schaden des Dielektrikums [Ros96]. Durch die bei dünnen Dielektrika auftretenden Soft-Breakdowns, d. h. die schrittweise Degradation des Dielektrikums bis hin zur endgültigen Zerstörung, ist die exakte Bestimmung der Durchbruchzeit t_{BD} schwierig und Q_{BD} deshalb nur durch eine große Anzahl von Messungen so zu ermitteln, dass die Unsicherheit der Messgröße vertretbar ist [Dep96]. Der ohne vorherigen Stress des Dielektrikums gemessene Tunnelstrom dagegen lässt sich sehr genau bestimmen und ist ein gutes Maß für die Qualität des Dielektrikums. Abb. 3.18 zeigt die Tunnelstromdichten von ca. 2,3 nm dicken thermischen Trockenoxiden, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken gewachsen wurden. Man kann deutlich erkennen, dass die gemessenen Unterschiede in der Tunnelstromdichte deutlich stärker sind, als aufgrund der leicht unterschiedlichen Schichtdicken zu erwarten wäre. Die Tunnelstromdichte kann deshalb zum direkten Vergleich der Qualität verschiedener dielektrischer Schichten herangezogen werden.

¹¹ Q_{BD} = Charge to Breakdown (Durchbruchladung)

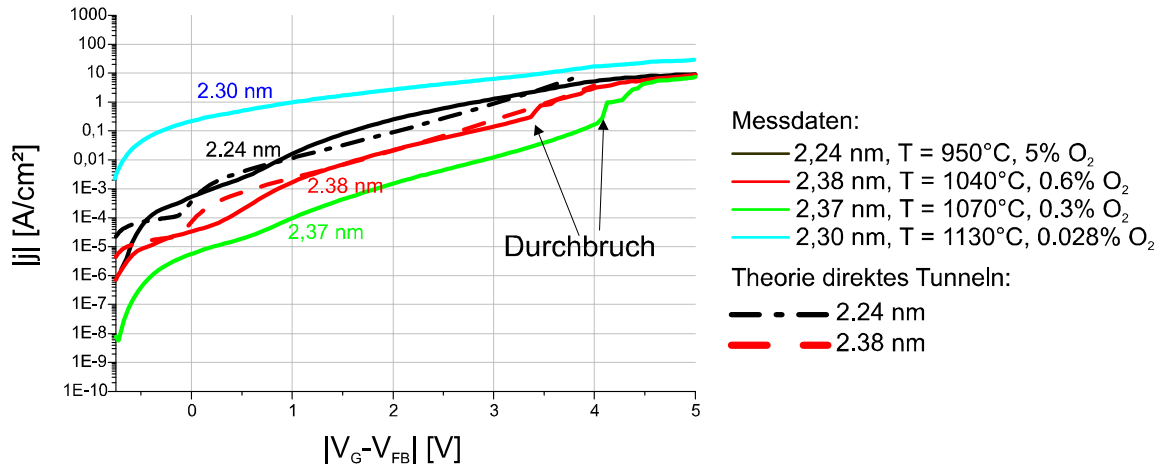


Abbildung 3.18: Vergleich des Einflusses von Oxidqualität und Schichtdicke auf die Tunnelstromcharakteristik von 2,3 nm dickem SiO_2 : j korreliert wesentlich stärker mit der Oxidqualität (Messdaten) als aufgrund der Schichtdickenvariation zu erwarten wäre (Theoriekurven).

Messung der Tunnelstromdichte und der Durchbruchfeldstärke

Die Tunnelströme der MIS-Kapazitäten wurden mit einem HP Parameteranalyzer (HP4140A) aufgenommen und j durch Normierung auf die Fläche A der MIS-Kapazität errechnet:

$$j = \frac{I}{A} \quad (3.33)$$

Bei der Messung ist zu beachten, dass die angelegte Gatespannung nicht ausschließlich über dem Oxid, sondern teilweise auch über der Raumladungszone des Substrats abfällt. Ein direkter Vergleich der Tunnelstromdichten muss jedoch auf die über dem Isolator abfallende Spannung V_{is} bezogen sein. Diese ergibt sich aus der Gatespannung V_G , durch Subtraktion der Flachbandspannung V_{FB} sowie des Oberflächenpotentials des Halbleiters ψ_s [Kha00]. Da das Oberflächenpotential von der Grenzflächenzustandsdichte abhängt und somit nicht trivial zu bestimmen ist, wird die Gatespannung in der Praxis üblicherweise nur auf die Flachbandspannung normiert, d. h. die Tunnelstromdichte wird als Funktion von $V_G - V_{FB}$ aufgetragen.

In dieser Arbeit wurden für den Vergleich verschiedener Dielektrika die Tunnelstromdichten bei $V_{is} + \psi_s = V_G - V_{FB} = -1V$ bestimmt, da dies ein in der Literatur weit verbreitetes Kriterium zur Beurteilung der elektrischen Eigenschaften ist.

Abb. 3.19 zeigt den Einfluss der Substratdotierung und der Schichtdicke des Dielektrikums auf das Oberflächenpotential. Dazu ist das berechnete Oberflächenpotential einer idealen MIS-Kapazität als Funktion von $V_G - V_{FB}$ in Abhängigkeit der Substratdotierung N_A bei festem $EOT = 2,3 \text{ nm}$ (a) und in Abhängigkeit der äquivalenten Schichtdicke EOT bei fester Dotierung $N_A = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (b) aufgetragen [Sze81,

Kap. 7]. In Akkumulation, d.h für negative Spannungen, steigt der Betrag des Oberflächenpotentials mit abnehmender Substratdotierung und abnehmender Schichtdicke an. Durch die bei realen MIS-Kapazitäten auftretenden Grenzflächenzustände wird der Verlauf von ψ_s leicht abgeflacht, d. h. der Betrag wird reduziert [Nic82, Kap. 8]. Bei $V_G - V_{FB} = -1\text{V}$ belüftet sich der Fehler in der Oxidspannung, der durch die Vernachlässigung des Oberflächenpotentials entsteht, also auf maximal $0,35\text{ V}$ ¹². Die ψ_s -Variation von Probe zu Probe dagegen ist deutlich kleiner. Ein Vergleich der Tunnelstromdichte bei $V_G - V_{FB}$ ist deshalb zulässig.

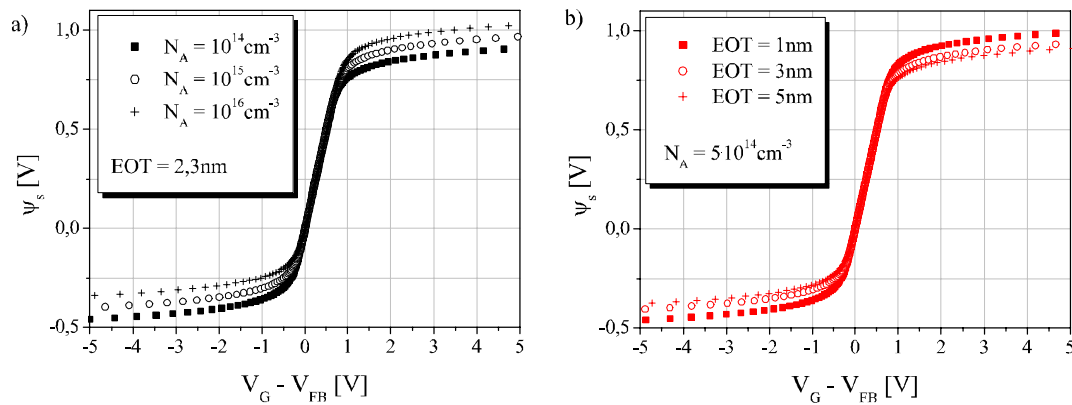


Abbildung 3.19: Oberflächenpotential ψ_s als Funktion von $V_G - V_{FB}$: a) in Abhängigkeit von der Substratdotierung N_A bei fester Schichtdicke $EOT = 2,3\text{ nm}$ und b) in Abhängigkeit der Schichtdicke EOT bei fester Substratdotierung $N_A = 5 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$.

Die elektrische Durchbruchfeldstärke wird ebenfalls aus der Tunnelstromcharakteristik bestimmt. Der Durchbruch zeigt sich in einem sprunghaften Anstieg des Tunnelstroms bei der Durchbruchsspannung (vgl. Abb. 3.18). Typische Werte für SiO_2 liegen bei $1 - 2\text{ V/nm}$, wobei auch hier wieder die über dem Oxid abfallende Spannung gemeint ist. Die Durchbruchfeldstärke ergibt sich nach folgender Formel:

$$E_{BD} = \frac{|V_{is,BD}|}{d_{is}} \approx \frac{|V_{G,BD} - V_{FB}|}{d_{is}} \quad (3.34)$$

¹²Eine Möglichkeit, Ψ_s zu reduzieren, ist die Generation von Ladungsträgern durch Lichtstrahlung während der IV -Messung.

Fehlerabschätzung

Bei der Bestimmung der Tunnelstromdichte wurden von jeder Probe mindestens 5 IV -Messungen durchgeführt, um den statistischen Fehler abzuschätzen. Dieser beträgt maximal 20% vom Mittelwert, d.h. $\frac{\Delta I}{I} = 0,2$. Die Fläche der MIS-Kapazitäten ist mit einer Unsicherheit von 10% behaftet ($\frac{\Delta A}{A} = 0,1$). Unter der Voraussetzung, dass das Oberflächenpotential bei allen verglichenen Proben in etwa gleich groß ist, ergibt sich daraus für die Tunnelstromdichte nach der Formel

$$\frac{\Delta j}{j} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2} = 0,23 \quad (3.35)$$

ein relativer Fehler von 23% [Bro97, Kap. 16].

Die elektrische Durchbruchfeldstärke berechnet sich nach Gleichung 3.34. Darin sind $V_{G,BD}$ und V_{FB} mit einer Ungenauigkeit von 0,05 V bestimmt, d. h. $\Delta|V_{G,BD} - V_{FB}| = 0,08$ V. Durch die Vernachlässigung des Oberflächenpotentials ist die über dem Dielektrikum abfallende Spannung zusätzlich mit einem Fehler von ca. 0,4 V behaftet, der linear zu $\Delta|V_{G,BD} - V_{FB}|$ addiert werden muss. ΔV_{is} beträgt somit $\mp 0,5$ V. Die Schichtdicke des Dielektrikums kann ellipsometrisch auf 0,1 nm genau bestimmt werden, d. h. $\Delta d_{is} = 0,10$ nm. Nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung [Bro97, Kap. 16] ergibt sich dann für die Unsicherheit in der Durchbruchfeldstärke:

$$\Delta E_{BD} = \sqrt{\Delta V_{is}^2 \left(\frac{1}{d_{is}}\right)^2 + \Delta d_{is}^2 \left(\frac{-V_{is}}{d_{is}^2}\right)^2} \quad (3.36)$$

Für $|V_{G,BD} - V_{FB}| = 4$ V und $d_{is} = 2,3$ nm ergibt das beispielsweise eine Durchbruchfeldstärke $E_{BD} = (17,4 \mp 2,3) \frac{\text{MV}}{\text{cm}}$.

3.2.4 Einsatzspannung und Beweglichkeiten

Transistorkennlinien

Die Einsatzspannung und die Ladungsträgerbeweglichkeit werden aus den Strom-Spannungs-Charakteristiken eines Feldeffekttransistors bestimmt. Bei einem MISFET (vgl. Abb. 3.9) kann über die am Gate angelegte Spannung V_G der Strom zwischen Source und Drain gesteuert werden. Ist $V_G = 0$, so sind Source und Drain durch das gegensätzlich dotierte Substrat voneinander isoliert. Durch Anlegen einer Gatespannung kann die Oberfläche des Halbleiters unter dem Gate invertiert werden, sodass ein leitfähiger Kanal entsteht. Eine detaillierte Herleitung der MISFET-Eigenschaften findet man beispielsweise in [Sze85] oder [Hor97].

Für den Drainstrom I_D eines idealen MISFETs gilt folgende Abhängigkeit von der Gatespannung V_G und der Drainspannung V_D (Source und Substrat sind bei der Messung i. A. geerdet)¹³:

$$I_D = \frac{W}{L} \mu_n C_{is} \left\{ \left(V_G - 2\psi_B - \frac{V_D}{2} \right) V_D - \frac{2\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}qN_A}}{3C_{is}} \left[(2\psi_B + V_D)^{\frac{3}{2}} - (2\psi_B)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \quad (3.37)$$

Zusätzlich zu den bereits eingeführten Größen sind L und W die Kanallänge und -weite¹⁴ und μ_n die Elektronenbeweglichkeit. Abb. 3.20 zeigt den gemessenen Drainstrom eines MISFETs mit 2, 3nm dickem SiO₂ als Funktion der Gatespannung (Transferkennlinienfeld) und der Drainspannung (Ausgangskennlinienfeld).

Unter der Annahme, dass das elektrische Feld senkrecht zum Kanal wesentlich größer ist als das entlang des Kanals, d. h. $V_D \ll 2\psi_B$ (Gradual Channel Approximation) lässt sich 3.37 zu

$$I_D = \frac{W}{L} \mu_n C_{is} \left[(V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \quad (3.38)$$

mit der Einsatzspannung

$$V_T = 2\psi_B + \frac{\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_{Si}qN_A 2\psi_B}}{C_{is}} \quad (3.39)$$

vereinfachen. Für sehr kleine Drainspannungen kann der quadratische Term vernachlässigt werden und man erhält einen linearen Zusammenhang zwischen Drainstrom und -spannung (linearer Bereich):

$$I_D = \frac{W}{L} \mu_n C_{is} (V_G - V_T) V_D \quad (3.40)$$

Bei höheren Drainspannungen erreicht der Drainstrom einen Sättigungswert $I_{D,sat}$, da der Kanal durch die Ausbildung einer Raumladungszone bei Drain abgeschnürt wird (pinch off). Mit weiter zunehmendem V_D wandert der pinch-off-Punkt in Richtung Source. Da der Drainstrom im Sättigungsbereich durch die Anzahl der Elektronen bestimmt wird, die pro Zeiteinheit die Inversionsschicht des Kanals am pinch-off-Punkt verlassen, und die Spannung am pinch-off-Punkt konstant ist, ist der Drainstrom unabhängig von V_D . Im Sättigungsbereich gilt dann für den Drainstrom folgende Abhängigkeit von der Gatespannung:

$$I_{D,sat} = \frac{W}{L} \mu_n C_{is} \frac{(V_G - V_T)^2}{2} \quad (3.41)$$

¹³Die folgenden Gleichungen gelten für n-Kanal-Transistoren. Analog zur Theorie der MIS-Kapazität müssen zur Übertragung auf p-Kanal-Transistoren die Spannungen umgepolt, die Dotierungen geändert und Elektronen gegen Löcher ausgetauscht werden.

¹⁴Diese Bezeichnungen stammen von den englischen Bezeichnungen "channel length" (L) für die Kanallänge und "channel width" (W) für die Kanalweite.

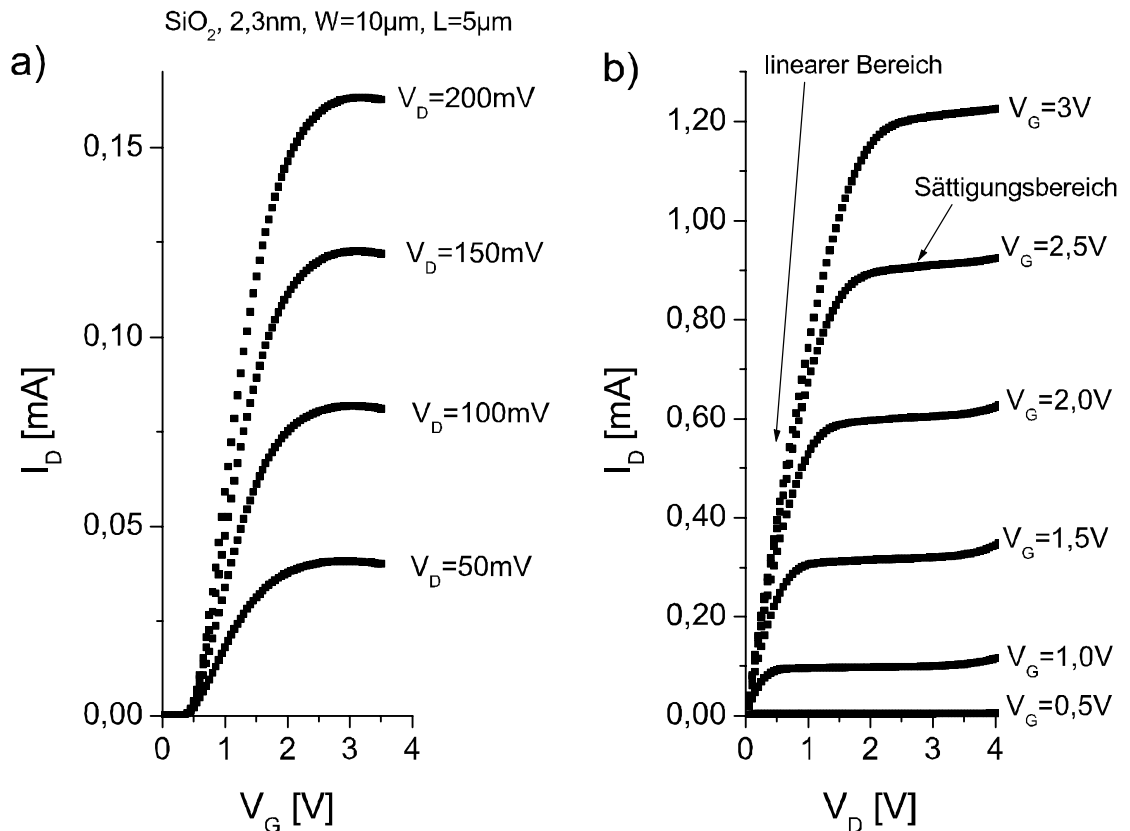


Abbildung 3.20: Transferkennlinienfeld (a) und Ausgangskennlinienfeld (b) eines MISFETs mit 2,3 nm dickem SiO₂.

Bestimmung der Einsatzspannung

Die Einsatzspannung kann auf verschiedene Weisen aus der Transfercharakteristik eines MISFETs bestimmt werden. Zwei davon sind in Abb. 3.21 dargestellt:

- aus der linearen Auftragung von I_D gegen V_G und Extrapolation des linearen Bereichs auf die Spannungsachse. Diese Variante wird beispielsweise bei der Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit verwendet [Hor97].
- aus der logarithmischen Auftragung von I_D gegen V_G . V_T ist dann als die Spannung definiert, bei der die Stromstärke einen Wert größer als $(1 - 2) \cdot 10^{-7} \text{A} \cdot \frac{W}{L}$ übersteigt. Die so bestimmte Einsatzspannung ist in der Regel kleiner als die in a) bestimmte.

Aus der logarithmischen Auftragung von I_D gegen V_G kann auch die Subthreshold-Steigung S bestimmt werden, die das Verhalten der Kennlinie für $V_G < V_T$ beschreibt. Sie ist definiert als die Spannungsdifferenz pro Dekade Stromanstieg.

Der theoretische Wert liegt bei 60 mV/Dekade. In realen Bauelementen der aktuellen Technologie-Generation liegen die Werte bei $(80 \pm 10)\text{mV/Dekade}$.

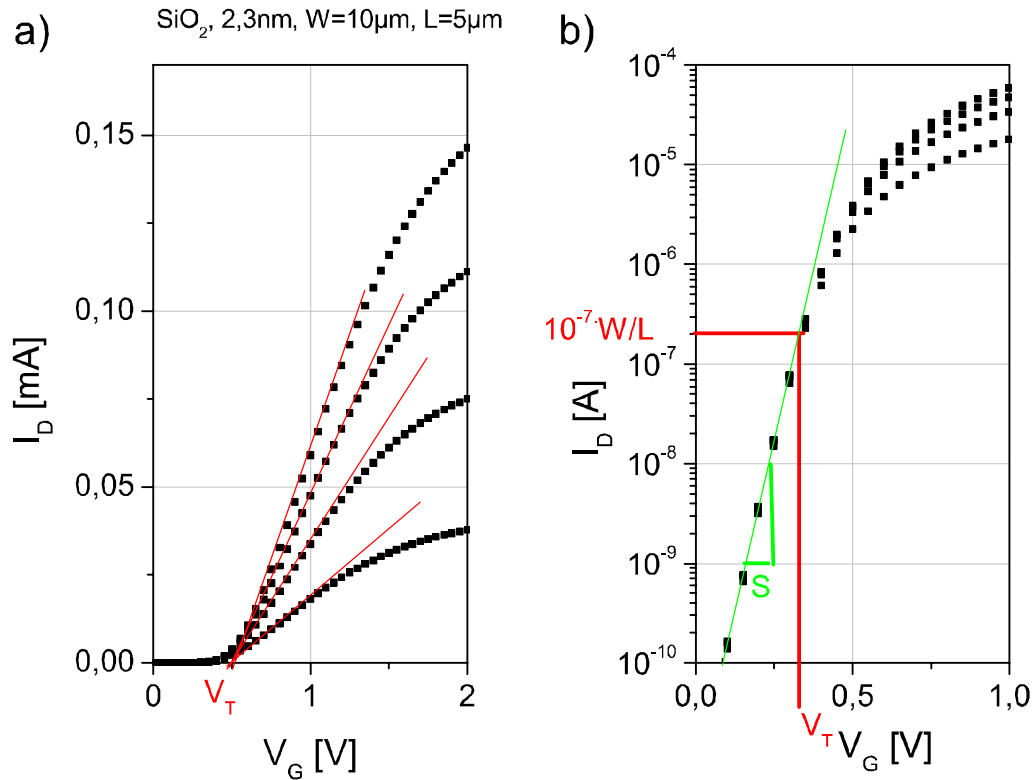


Abbildung 3.21: Bestimmung der Einsatzspannung V_T und der Subthreshold-Steigung S aus der Transfercharakteristik eines MISFETs

Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{n,eff}$ kann für kleine Drainspannungen aus Gleichung 3.38 bestimmt werden:

$$\mu_{n,eff} = \frac{I_D L}{W C_{is} (V_G - V_T) V_D} \quad (3.42)$$

Die Beweglichkeit wird durch Streuung der Ladungsträger an Phononen, ionisierten Störstellen (z. B. Dotieratome) und Grenzflächenzuständen limitiert. Mit zunehmender Substratdotierung nimmt sie deshalb ab. Um die Beweglichkeiten verschiedener Proben miteinander vergleichen zu können, wird die Beweglichkeit gegen das effektive Feld, in dem der Einfluss der Substratdotierung und die Gatespannungsabhängigkeit berücksichtigt werden, aufgetragen:

$$E_{eff} = \frac{|Q_D + \eta Q_I|}{\epsilon_0 \epsilon_{Si}} \quad (3.43)$$

$Q_D = -qN_A x_D$ ist die Ladung der Depletionzone, $Q_I = C_{is}(V_G - V_T)$ die der Inversionsschicht [Hor97]. η ist im Falle von Elektronen $\frac{1}{2}$ und 1 im Falle von Löchern [Tak94]. Die Auftragung der effektiven Beweglichkeit gegen das effektive Feld für SiO_2 wird als sog. "universal mobility curve" bezeichnet. In Abb. 3.22 ist diese universelle Kurve für die Elektronenbeweglichkeit dargestellt [Hor97].

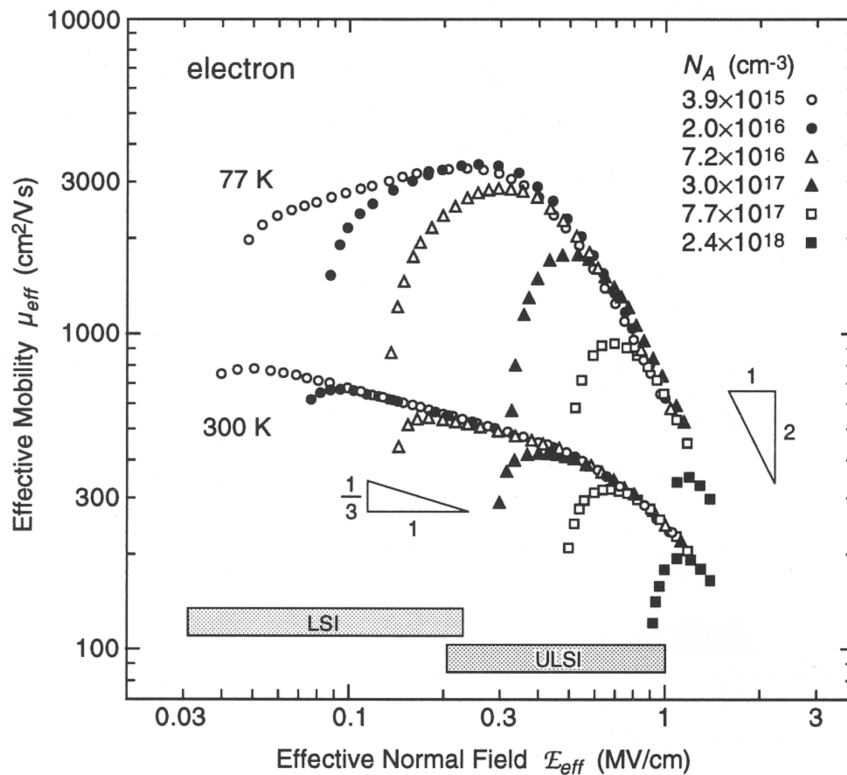


Abbildung 3.22: Effektive Elektronenbeweglichkeit als Funktion des effektiven elektrischen Feldes für SiO_2 [Hor97].

Fehlerabschätzung

Die Einsatzspannung wird graphisch aus der Auftragung des Drainstromes gegen die Gatespannung ermittelt. In die Unsicherheit geht deshalb im Wesentlichen der Abstand zwischen den Messpunkten ein. In der vorliegenden Arbeit wird mit $\Delta V_T = 25 \text{ mV}$ gerechnet.

Für die Unsicherheit in der Ladungsträgerbeweglichkeit, die sich aus Gleichung 3.42 errechnet, ergibt sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung:

$$\frac{\Delta\mu_{n,eff}}{\mu_{n,eff}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\Delta I_D}{I_D}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d_{is}}{d_{is}}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta W}{W}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta\varepsilon_{is}}{\varepsilon_{is}}\right)^2}{\left(-\frac{\Delta V_D}{V_D}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta V_G}{V_G - V_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_T}{V_G - V_T}\right)^2}} \quad (3.44)$$

Dabei wurde für die Kapazität des Isolators C_{is} der Quotient von Dielektrizitätskonstante und Schichtdicke $\frac{\varepsilon_0\varepsilon_{is}}{d_{is}}$ eingesetzt. Die Unsicherheiten der einzusetzenden Größen können folgendermaßen abgeschätzt werden:

Wie schon bei der Bestimmung der Tunnelstromdichte wird auch hier der Fehler in der gemessenen Stromstärke auf maximal 20% bestimmt, d. h. $\frac{\Delta I_D}{I_D} = 0,2$. Die Kanallängen und -weiten können unter Berücksichtigung der photolithographischen Auflösung und der kritischen Prozessierungsschritte (Festlegung der aktiven Gebiete durch Ätzen des Feldoxids mit BHF-Lösung¹⁵; nasschemische Strukturierung des Poly-Silizium-Gates) zu $\Delta L = \Delta W = 0,5 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Für die Schichtdicke des Dielektrikums gilt wieder $\Delta d_{is} = 0,1 \text{ nm}$, die Unsicherheit in der Dielektrizitätskonstante liegt bei ca. 10%, d. h. $\frac{\Delta\varepsilon_{is}}{\varepsilon_{is}} = 0,1$. Die Unsicherheiten der Spannungen werden wie bereits für V_T angegeben durch den Abstand der Messpunkte bestimmt. In diesem Fall gilt für diese Arbeit $\Delta V_D = \Delta V_G = \Delta V_T = 25 \text{ mV}$.

3.3 Physikalische Schichtanalyse durch Elastic Recoil Detection (ERD)

Neben den elektrischen Eigenschaften der Gate-Dielektrika ist es bei der Untersuchung von Oxynitriden oder high-k-Materialien oft wichtig, die genaue Schichtzusammensetzung zu kennen, um Aussagen über die Stöchiometrie und das Tiefenprofil sowie über ggf. vorhandene Verunreinigungen treffen zu können.

Zu den in der Halbleitertechnologie am weitesten verbreiteten Analysemethoden zur Untersuchung der Elementverteilung zählen die Sekundärionen Massenspektroskopie (SIMS), die Augerelektronenspektroskopie (AES), die Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und die Rutherford-Rückstreumethode (RBS). Die Tiefenaufösungen, die mit AES und XPS erreicht werden können, liegen bestenfalls im Bereich einiger nm ([Chi95], [Bri83]). SIMS ist neben der geringen Tiefenauflösung aufgrund des sog. "knock-on Effekts" nicht zur direkten Untersuchung einer oberflächennahen Schicht geeignet [Met99] und RBS scheidet wegen der Zweideutigkeit der Ergebnisse (gleiche gemessene Energie für leichtes, oberflächennahes Element oder schweres Element aus einer tieferen Schicht) aus ([Sch97], [Dol95]). Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben sich in einem Schichtdickenbereich von ca. 2 – 3 nm bewegen, sind mit Hilfe dieser Methoden keine quantitativ zuverlässigen Aussagen möglich.

¹⁵BHF = **B**uffered **H**ydrofluoric **A**cid (gepufferte Fluorwasserstoffsäure):
 $\text{NH}_4\text{F} (40\%) : \text{HF} (49\%) : \text{H}_2\text{O} = 293:34:173$

Ausgewählte Proben wurden deshalb an der TU München mit Hilfe der elastischen Vorwärtsstreuung (ERD¹⁶) untersucht. Dabei werden hochenergetische, schwere Ionen (z. B. ^{197}Au , ^{127}I mit $E_1 = (0,5 - 2) \cdot A$ MeV, wobei A die Massenzahl des Ions ist) unter einem flachen Winkel α auf die Probenoberfläche geschossen. Durch elastischen Stoß wird dabei so viel Energie auf die Targetatome übertragen, dass diese unter Vorwärtswinkeln aus der Probe austreten können (s. Abb. 3.23). Dies erlaubt den direkten Nachweis der gestreuten Probenatome (z. B. durch magnetische Massenseparation) und die Bestimmung von Konzentrations-Tiefenprofilen aus der relativen Energieverschiebung $\Delta E_2/E_2$ der Rückstoßatome aus tieferen Probenschichten bzgl. der Energie von direkt an der Oberfläche gestreuten Ionen [Ber95]. Die ERD-Methode ist insbesondere zum Nachweis leichter Elemente (^1H bis ^{16}O) in Matrizen schwererer Elemente [Sch97] und daher ideal zur Untersuchung von Silizium-Oxynitrid-Proben geeignet. Die Verwendung schwerer Ionen als Projektile ist erforderlich, um eine exakte Unterscheidung der Kernladungszahlen und damit der unterschiedlichen Elemente zu gewährleisten [Ber99].

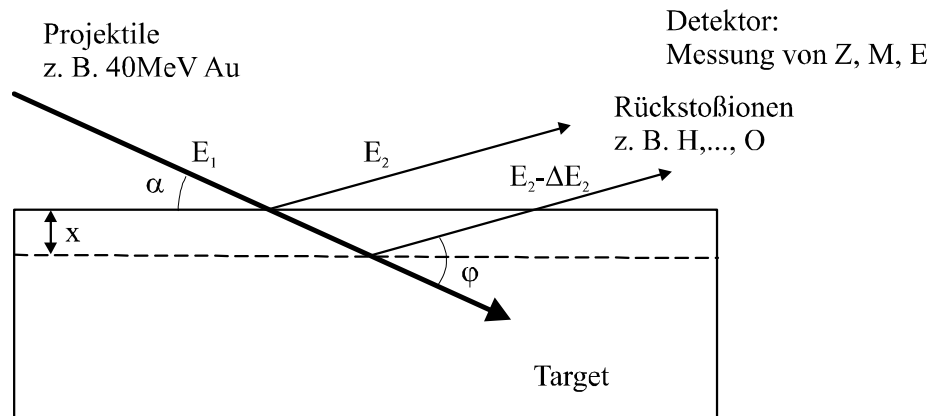


Abbildung 3.23: Prinzipskizze eines ERD-Experiments

Eine genaue Beschreibung des Aufbaus und der Auswertung des ERD-Experiments am Q3D-Magnetspektrographen des Münchner Tandembeschleunigers findet man in [Ber99]. Bei diesem Versuchsaufbau kann eine Tiefenauflösung im sub-Nanometer Bereich erreicht werden. Die Messungenauigkeit der Elementkonzentrationen ist dabei kleiner als 1% und kann bei geringerer Anforderung an das Tiefenprofil auf ppm-Werte reduziert werden ([Dol95], [Dol98]).

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden als Projektile Gold-Ionen mit einer Energie von 40 MeV verwendet, die unter einem Winkel $\alpha = 4^\circ$ relativ zur Oberfläche auf die Probe geschossen wurden. Der Streuwinkel φ betrug jeweils 15° .

¹⁶ERD = Elastic Recoil Detection

Kapitel 4

Optimierung dünner RTP-Trockenoxide

Die in Abschnitt 2.1.2 aufgeführten Ansätze zur Beschreibung des Wachstums dünner Oxide dienen alle vorrangig dazu, die Wachstumsgeschwindigkeit im anfänglichen Stadium richtig zu beschreiben oder zu simulieren. Keiner davon beschäftigt sich aber näher mit den elektrischen Eigenschaften der dünnen Oxide. Diese Problematik, d.h. der Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die Oxidqualität wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht und wird in diesem Kapitel behandelt. Dazu werden zuerst die Besonderheiten des kontrollierten Wachstums sehr dünner Oxide hergeleitet und anhand von Experimenten bei konstant gehaltener Wachstumsgeschwindigkeit bzw. Temperatur belegt. Anschließend werden die dabei gewonnenen Erkenntnisse in einem Wachstumsmodell zusammengefasst, mit dessen Hilfe eine Oxidoptimierung bezüglich der elektrischen Eigenschaften möglich ist und das außerdem die Grundlage für ein in-situ Oxidätzen in Inertgasen liefert.

4.1 Kontrolliertes Wachstum dünner RTP-Oxide

Um die elektrischen Eigenschaften dünner RTP-Oxide bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen zu untersuchen, ist es notwendig, die Oxide sehr kontrolliert wachsen zu können. Insbesondere ist für einen direkten Vergleich nötig, dass alle Oxide die gleiche Schichtdicke haben. Alle folgenden Messungen beziehen sich deshalb auf RTP-Oxide, die bei ellipsometrischen Messungen von 121 Punkten pro 200 mm Wafer eine Schichtdicke von $(2,3 \pm 0,1)$ nm aufweisen.

Möchte man das Oxidwachstum ausgehend vom Deal-Grove-Modell betrachten, so befindet man sich bei diesen geringen Schichtdicken eindeutig im Bereich des linearen Oxidwachstums, das durch Gleichung 2.13 beschrieben wird. Außerdem kann bei diesen dünnen Oxiden die anfängliche Oxiddicke x_0 vernachlässigt werden, d.h. $x_0 \rightarrow 0$. Deshalb gilt nach Gl. 2.11 auch $\tau \rightarrow 0$ und die Gleichung für die Oxiddicke reduziert sich zu:

$$d_{ox} \cong \frac{B}{A} t = \frac{k_s h}{k_s + h} \left(\frac{c^*}{N} \right) t \quad (4.1)$$

k_s und h sind bereits in Abschnitt 2.1.1 als Reaktionsrate am SiO_2/Si -Interface und als Transportkoeffizient in der Gasphase eingeführt worden. c^* ist wieder die Gleichgewichtskonzentration von O_2 im Oxid und N die Anzahl der O_2 -Moleküle pro SiO_2 -Einheitsvolumen. Im Allgemeinen gilt, dass $h \gg k_s$ [Sch60], wodurch sich Gl. 4.1 weiter zu

$$d_{ox} \cong k_s \left(\frac{c^*}{N} \right) t = \left(\frac{c^*}{N} \right) k_0 \exp \left(\frac{-W_{A,2}}{kT} \right) t \quad (4.2)$$

vereinfachen lässt, wobei die Reaktionsrate von 2.1 wieder zu

$$k_s = k_0 \exp \left(\frac{-W_{A,2}}{kT} \right) \quad (4.3)$$

angenommen wird. In dieser Gleichung ist $W_{A,2}$ die Aktivierungsenergie der Reaktion 2.1 und k die Boltzmann-Konstante.

Eine Möglichkeit, dünne Oxide ($d_{ox} < 3$ nm) kontrolliert wachsen zu können, ist, das Prozessgas Sauerstoff mit einem Inertgas wie z. B. Argon zu verdünnen [Bal88, S. 28]. Da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Wachstum dünner RTP-Oxide ausschließlich um Trockenoxidationen in mit Argon verdünntem Sauerstoff handelt, wird im Folgenden nur noch von Sauerstoff gesprochen. Durch das Verdünnen mit Argon wird der Partialdruck von Sauerstoff $P_{O/Ar}$ erniedrigt und die Prozesszeit verlängert. Bei genügend starker Verdünnung mit Argon reicht $P_{O/Ar}$ nicht mehr dazu aus, genügend Sauerstoff zu liefern, um die Löslichkeitsgrenze und damit die O_2 -Gleichgewichtskonzentration c^* im Oxid zu erreichen, d.h. man erhält eine zusätzliche Variable $c^* \rightarrow c(P_{O/Ar}, T)$ in Gl. 4.2. Da der Transfer der Sauerstoffmoleküle in die SiO_2 -Schicht ein Chemisorptionsprozess mit anschließendem Einbau ins Oxid ist ([Bha81], [God78], [Red81], [Su81]), kann für die O_2 -Konzentration c im Inneren des Oxids folgende Abhängigkeit vom Partialdruck $P_{O/Ar}$ und von der Temperatur T angegeben werden:

$$c \propto P_{O/Ar}^m \exp \left(\frac{-W_{A,1}}{kT} \right) \quad \text{mit } 0,5 < m < 1 \quad (4.4)$$

Dabei wird die Chemisorption mit Hilfe der Freundlich-Isotherme beschrieben ([Ada82], [Hu84]), was zu der Potenz-Abhängigkeit vom Partialdruck $P_{O/Ar}^m$ führt. Die Exponentialfunktion $\exp \left(\frac{-W_{A,1}}{kT} \right)$ mit der Aktivierungsenergie $W_{A,1}$ stellt den O_2 -Einbau in das Oxid dar.

Kombiniert man die Gleichungen 4.4 und 4.2, so erhält man für die Oxiddicke

$$d_{ox} \propto P_{O/Ar}^m \exp \left(\frac{-W_A}{kT} \right) t \quad \text{mit } 0,5 < m < 1 \quad \text{und } W_A = W_{A,1} + W_{A,2} \quad (4.5)$$

bzw. entsprechend für die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit

$$v_{ox} = \frac{d_{ox}}{t} \propto P_{O/Ar}^m \exp\left(\frac{-W_A}{kT}\right) \text{ mit } 0,5 < m < 1 \text{ und } W_A = W_{A,1} + W_{A,2}. \quad (4.6)$$

Durch die Verdünnung des Sauerstoffs kann also bei geeigneter Wahl des Partialdrucks und der Prozesstemperatur jede beliebige Wachstumsgeschwindigkeit eingestellt werden. Insbesondere ist es dadurch möglich, die Aktivierungsenergien der Prozesse zu bestimmen, wenn $P_{O/Ar}$ und T so variiert werden, dass v_{ox} konstant bleibt.

Im Folgenden wird die Gültigkeit von Gleichung 4.6 anhand von experimentellen Ergebnissen gezeigt. Dazu wurden auf einer 2800-RTP-Anlage bei Mattson Thermal Products GmbH 2,3 nm dicke RTP-Oxide auf 200 mm p⁻-Si-<100>-Wafern mit einem spezifischen Widerstand von 10 – 20 Ωcm gewachsen, wobei entweder die Prozesstemperatur T oder die Prozesszeit t und damit die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit v_{ox} konstant gehalten wurde. In beiden Fällen hat man dann ein Paar aus zwei Parametern: Partialdruck und Wachstumsgeschwindigkeit für das Wachstum bei konstanter Temperatur bzw. Partialdruck und Temperatur für das Wachstum bei konstanter Geschwindigkeit. $P_{O/Ar}$ wurde im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ und 0,1 bar variiert, v_{ox} zwischen 0,01 und 0,23 nm/s und T zwischen 900 und 1200°C.

4.1.1 Oxidwachstum bei konstanter Temperatur

Hält man die Prozesstemperatur T konstant, so erwartet man nach Gleichung 4.6 folgenden Zusammenhang zwischen Sauerstoff-Partialdruck $P_{O/Ar}$ und Wachstumsgeschwindigkeit v_{ox} :

$$v_{ox} \propto P_{O/Ar}^m \text{ bzw. } P_{O/Ar} \propto v_{ox}^{\frac{1}{m}} \text{ mit } 0,5 < m < 1 \quad (4.7)$$

Abbildung 4.1 zeigt den O₂-Partialdruck in Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit für Oxide, die bei den konstanten Temperaturen $T = 1000^\circ\text{C}$ und $T = 1100^\circ\text{C}$ gewachsen wurden. Man kann deutlich sehen, dass $P_{O/Ar}$ für beide Temperaturen quadratisch von v_{ox} abhängt:

$$P_{O/Ar} \propto v_{ox}^{\frac{1}{m}} = v_{ox}^2 \implies m = \frac{1}{2} \text{ für } T = \textit{konstant}. \quad (4.8)$$

Damit ist die Gültigkeit von Gleichung 4.7 und somit des ersten Teils von Gleichung 4.6 gezeigt.

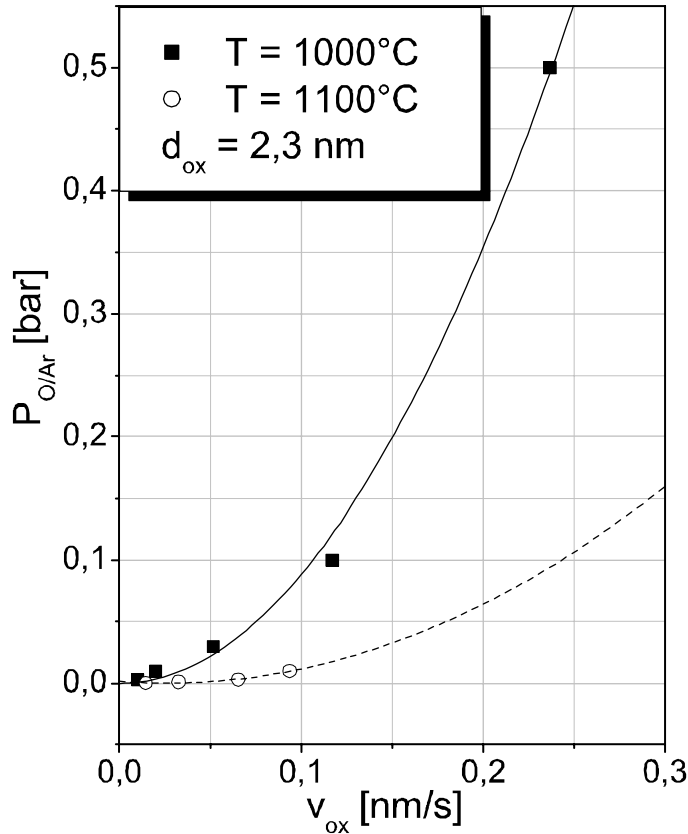


Abbildung 4.1: Sauerstoff-Partialdruck $P_{O/Ar}$ in Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit v_{ox} bei konstanter Temperatur. $P_{O/Ar}$ und v_{ox} sind über eine quadratische Abhängigkeit miteinander verbunden.

4.1.2 Oxidwachstum bei konstanter Wachstumsgeschwindigkeit

Hält man die Prozesszeit und somit die durchschnittliche Wachstumsgeschwindigkeit konstant, so erwartet man nach Gleichung 4.6 eine exponentielle Abhängigkeit des Partialdrucks von der Temperatur:

$$v_{ox} \propto P_{O/Ar}^m \exp\left(\frac{-W_A}{kT}\right) \xrightarrow[m=\frac{1}{2}]{v_{ox}=\text{konst.}} P_{O/Ar} \propto \exp\left(\frac{2W_A}{kT}\right) \text{ mit } W_A = W_{A,1} + W_{A,2}. \quad (4.9)$$

In Abb. 4.2 ist der O_2 -Partialdruck für zwei Probenreihen, die mit den konstanten Wachstumsgeschwindigkeiten $v_{ox} = 0,08$ nm/s beziehungsweise $v_{ox} = 0,02$ nm/s gewachsen wurden, logarithmisch als Funktion der inversen Temperatur T^{-1} aufgetragen. Wie erwartet zeigt sich der exponentielle Zusammenhang zwischen $P_{O/Ar}$ und $\frac{2W}{kT}$. Damit ist prinzipiell auch die Gültigkeit von Gleichung 4.9 gezeigt.

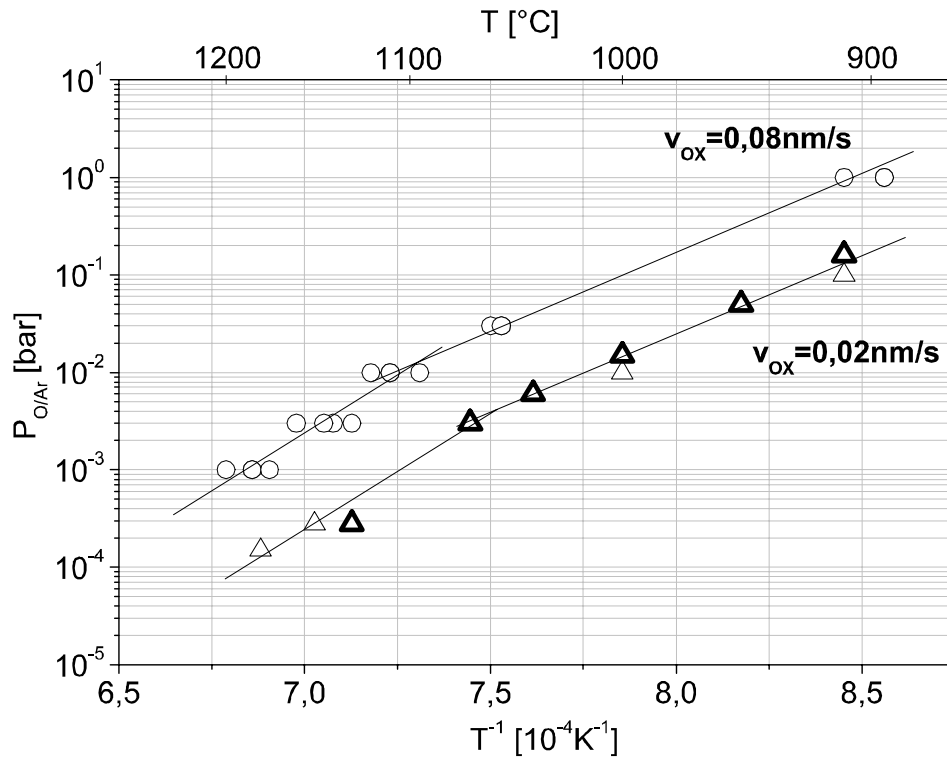


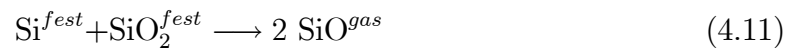
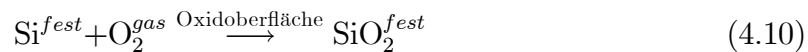
Abbildung 4.2: $P_{O/Ar} - T$ -Diagramm für 2,3 nm dicke RTP Oxide, die mit konstanter Wachstumsgeschwindigkeit $v_{ox} = 0,08 \text{ nm/s}$ bzw. $v_{ox} = 0,02 \text{ nm/s}$ gewachsen wurden.

4.2 Wachstumsmodell für dünne thermische Oxide

Durch die Arrhenius-Darstellung des Partialdrucks $P_{O/Ar}$ in Abbildung 4.2 ergibt seine exponentielle Abhängigkeit von $\frac{2W}{kT}$ eine Gerade. Folgt man den Kurven mit konstanter Wachstumsgeschwindigkeit aus dem Bereich niedriger Temperatur und hohem Partialdruck in den Bereich hoher Temperatur und niedrigem Partialdruck, so sieht man, dass sich die Steigung der Geraden ändert. Dieses Phänomen tritt bei beiden untersuchten Wachstumsgeschwindigkeiten $v_{ox} = 0,08 \text{ nm/s}$ und $v_{ox} = 0,02 \text{ nm/s}$ gleichermaßen auf, wodurch ein Zufall oder Messfehler ausgeschlossen werden kann. Da die inverse Temperatur T^{-1} in Abb. 4.2 linear aufgetragen ist und es sich bei k um eine Konstante handelt, kann die Steigungsänderung nur durch eine Änderung der Aktivierungsenergie hervorgerufen werden. Neben dem durch das Deal-Grove-Modell beschriebenen Wachstumsmechanismus (d. h. dem Transfer von Sauerstoff in das Oxid, der durch das Oxid zum SiO_2/Si -Interface diffundiert und dort nach Reaktion 2.1 mit Silizium aus dem Substrat zu SiO_2 reagiert) muss es also noch einen zweiten Mechanismus mit höherer Aktivierungsenergie geben, der zum Oxidwachstum beiträgt.

Neben dem Transport von Sauerstoff zum Interface (SiO_2/Si) und der dortigen Reaktion muss bei hohen Temperaturen und/oder niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken auch die Diffusion von Silizium-Atomen vom Substrat zum Oxid/Gas-Interface berücksichtigt werden. Obwohl die Möglichkeit des Si-Transports zur Oxid-Oberfläche und dessen aktiver Beitrag zur Oxidation in der Literatur immer wieder ausgeschlossen wird (z. B. [Alm00], [Bau99]), gibt es aber auch Veröffentlichungen, die die nicht zu vernachlässigende Reaktion an der Oxidoberfläche (SiO_2/Gas) miteinbeziehen [Tri89], oder die Emission von Si-Atomen aus dem Substrat und deren Diffusion und Reaktion zu SiO_2 im Oxid oder an dessen Oberfläche gezielt in der Simulation des Wachstums dünner Oxide berücksichtigen ([Uem00_1], [Uem00_2], [Uem00_3]).

Das Zusammenspiel der beiden Wachstumsmechanismen ist in Abb. 4.3 schematisch dargestellt. Mechanismus A stellt den aus dem Deal-Grove-Modell bekannten Prozess dar, bei dem - wie bereits mehrfach erwähnt - Sauerstoffmoleküle durch das Oxid zum inneren Interface diffundieren und dort nach Reaktion 2.1 mit dem Substrat zu SiO_2 reagieren. Mechanismus B dagegen stellt den aktiven Beitrag des Substrats am Wachstumsprozess dar: Silizium-Atome werden vom Substrat in das Oxid transferiert, diffundieren zur Oberfläche¹ und reagieren dort je nach Prozessbedingungen nach einer der beiden folgenden Gleichungen:



Reaktion 4.10 entspricht bis auf den Ort, an dem sie stattfindet, Reaktion 2.1 und bedeutet SiO_2 -Wachstum. Reaktion 4.11 dagegen führt zu einem SiO_2 -Ätzen, da SiO einen deutlich höheren Dampfdruck hat als SiO_2 . Die Dampfdruckkurven von SiO_2 , Silizium und SiO sind in Abb. 4.4 dargestellt [Suz00]. Man sieht, dass der Dampfdruck von SiO im gesamten Temperaturbereich, der für die thermische Oxidation eine Rolle spielt, vier Größenordnungen höher ist als der von SiO_2 .

Die Reaktion 4.11 liegt beispielsweise auch der thermischen Desorption im Ultrahochvakuum, wie sie in der Molekularstrahlepitaxie verwendet wird, zugrunde. Der Beitrag der "Silizium-Ausdiffusion" zum Oxidwachstum spielt nur für Oxiddicken kleiner als 3 – 4 nm eine Rolle, bei dickeren Oxiden dominiert aufgrund der deutlich höheren Diffusionskonstante (mehr als drei Größenordnungen nach [Uem00_1]) die Sauerstoff-Diffusion.

¹Natürlich ist es auch möglich, dass die Si-Atome mit den nach Mechanismus A durch das Oxid diffundierenden O_2 -Atomen im Inneren des Oxids nach Reaktion 2.1 reagieren. Da das Oxid im vorliegenden Fall aber als sehr dünn angenommen wird, wird diese Möglichkeit im Folgenden vernachlässigt.

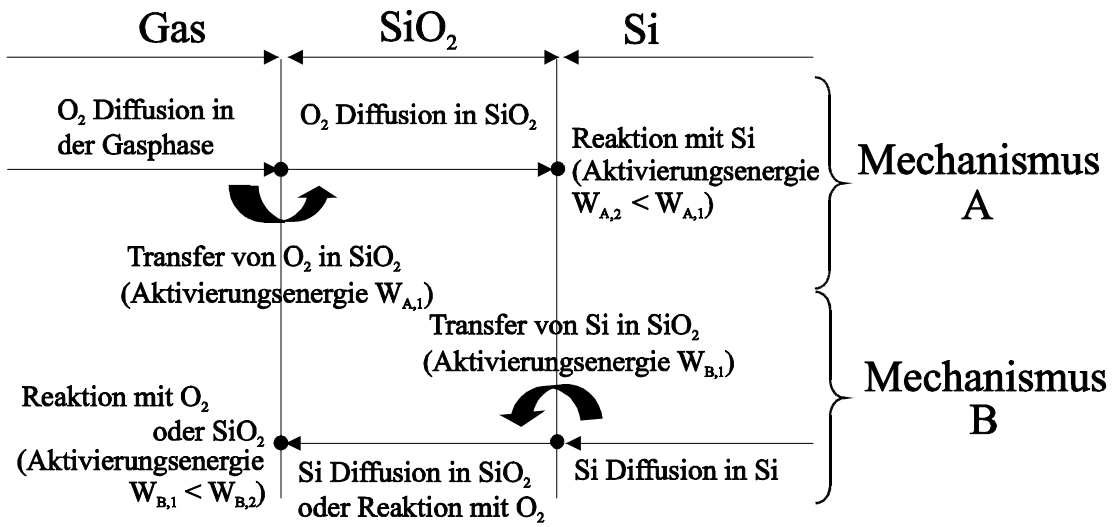


Abbildung 4.3: Modell mit zwei verschiedenen Wachstumsmechanismen A und B zur Beschreibung dünner RTP-Oxide ([Eis02], [Lud04]).

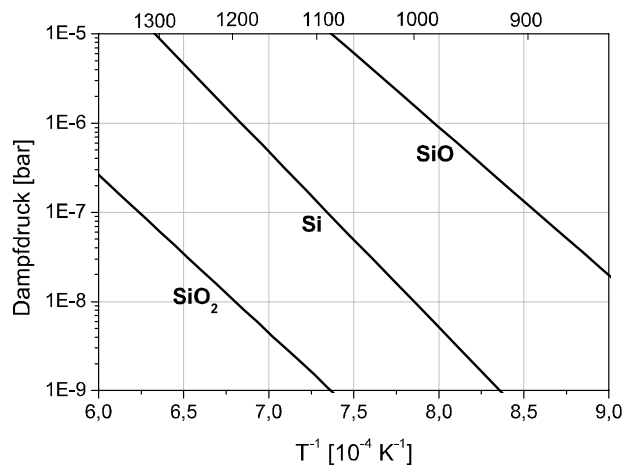


Abbildung 4.4: Dampfdruckkurven von Silizium und seinen Oxiden SiO₂ und SiO.

Das $P_{O/Ar} - T$ - Phasendiagramm (Abb. 4.2) des Oxidwachstums lässt sich aufgrund dieser Überlegungen in drei Regionen einteilen. Diese sind in Abb. 4.5 durch gestrichelte Linien voneinander getrennt:

1. Region I, in der das Oxid vorwiegend durch Mechanismus A aus Abb. 4.3 und Reaktion 2.1 wächst. Die Aktivierungsenergie in dieser Region lässt sich aus Abb. 4.5 unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit zu $W_A = (1,5 \pm 0,2)$ eV bestimmen.
2. Region II, in der neben der Sauerstoffdiffusion auch die Siliziumdiffusion eine wesentliche Rolle spielt und somit beide Mechanismen A und B zum Tragen kommen. Das Oxidwachstum wird hier durch Reaktion 4.10 dominiert. Die Aktivierungsenergie beträgt in dieser Region - wiederum unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit $W_B = (2,0 \pm 0,2)$ eV.
3. Region III, in der Reaktion 4.11 von Mechanismus B dominiert und vorhandene Oxidschichten geätzt werden.

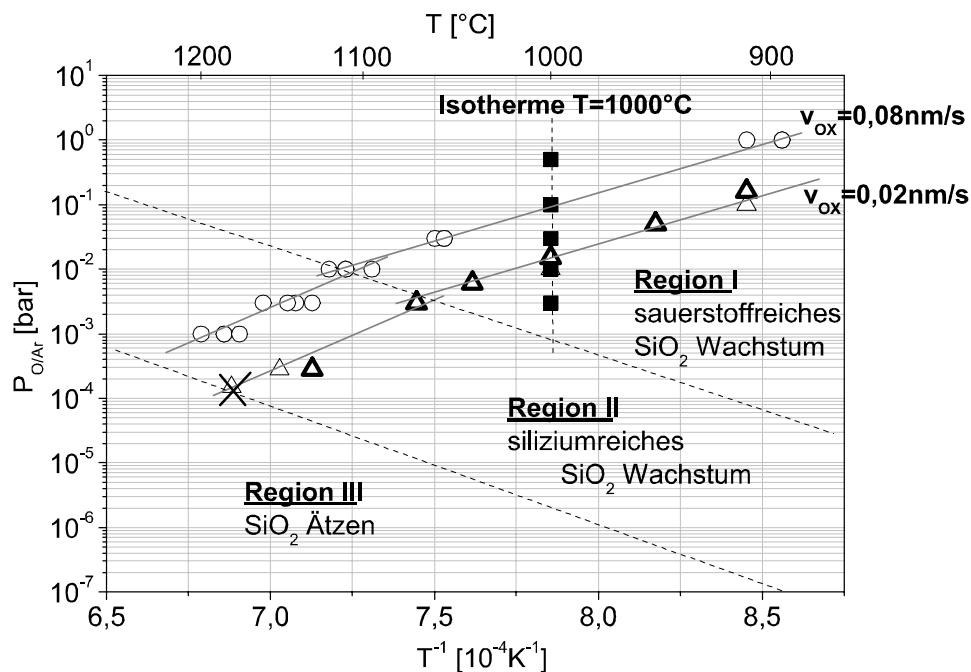


Abbildung 4.5: $P_{O/Ar} - T$ -Diagramm für 2,3 nm dicke RTP-Oxide, die mit konstanten Wachstumsgeschwindigkeiten $v_{ox} = 0,08$ nm/s bzw. $v_{ox} = 0,02$ nm/s gewachsen wurden. Das Oxidwachstum kann in drei Regionen, die zu unterschiedlichen Mechanismen gehören, unterteilt werden.

4.2.1 Oxidoptimierung

Die Regionen I und II des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Wachstumsmodells kennzeichnen den Bereich im $P_{O/Ar} - T$ - Phasendiagramm, in dem Oxid gewachsen wird.

Sie unterscheiden sich durch unterschiedliche Beteiligung der Wachstumsmechanismen A und B am Oxidwachstum. In Region I kann Mechanismus B vernachlässigt werden, das Oxid wächst vorwiegend durch Diffusion von Sauerstoff ans SiO_2 -Si Interface und der dortigen Reaktion. Als Folge dessen sind Oxidschichten, die mit Parametern aus Region I gewachsen wurden, sauerstoffreich, d. h. es liegt ein Überschuss an Sauerstoff im SiO_2 vor.

In Region II dagegen wächst das Oxid vorwiegend durch Mechanismus B, d. h. durch die Diffusion von Si-Atomen zum äußeren Gas/ SiO_2 -Interface. Oxide, die in dieser Region gewachsen werden, sind siliziumreich.

Aufgrund dieser Unstöchiometrie sind die elektrischen Eigenschaften der Oxide schlecht. Eine gängige Methode, die Oxidqualität zu verbessern, sind Post Oxidation Anneals (POA) in Inertgasen wie z. B. Argon oder Stickstoff [Sul01], um die überschüssigen O_2 - und Si-Atome abreagieren und das SiO_2 /Si-Interface relaxieren zu lassen.

Für den Fall von Oxidwachstum in Region I ($T = 1000^\circ\text{C}$, $v_{ox} = 0,12 \text{ nm/s}$, $P_{O/Ar} = 0,1 \text{ bar}$) ist der Einfluss unterschiedlich langer POAs bei $T = 1000^\circ\text{C}$ in reinem Argon auf die Grenzflächenzustandsdichte in Abb. 4.6 dargestellt (■): D_{it} kann um eine Größenordnung reduziert werden.

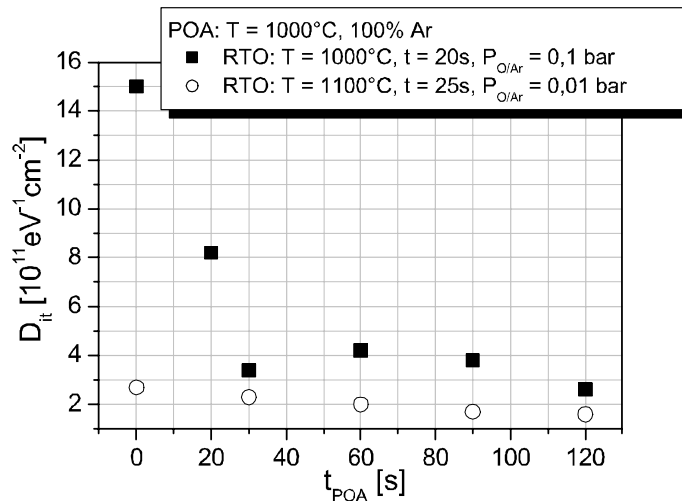


Abbildung 4.6: Grenzflächen-Zustandsdichte D_{it} in Abhängigkeit der Dauer des Post Oxidation Anneals von 2,3 nm dicken RTP-Oxiden. Je nach den gewählten Wachstumsparametern für die Oxidation hat der POA einen deutlichen oder aber keinen Effekt. (RTO = Rapid Thermal Oxidation)

In der Abbildung sieht man aber auch, dass bei geeigneten Wachstumsparametern (hier: $T = 1100^\circ\text{C}$, $v_{ox} = 0,09 \text{ nm/s}$, $P_{O_2/Ar} = 0,01 \text{ bar}$, \bigcirc) durch den POA keine deutliche Verbesserung erzielt werden kann. Der Grund für den starken Unterschied im Einfluss der POAs ist, dass die Wachstumsparameter des ersten Beispiels weit ab von der Trennlinie zwischen den Regionen I und II liegen, die des zweiten Beispiels dagegen nur knapp darüber (vgl. Abb. 4.5). Im ersten Fall ist deshalb viel überschüssiger Sauerstoff vorhanden, der durch den POA reduziert werden kann. Gleichzeitig wird das Interface durch den POA verbessert und D_{it} reduziert. Im zweiten Fall ist das Oxid nur leicht sauerstoffreich und das Interface bereits gut: der POA zeigt kaum Wirkung.

Wählt man Wachstumsparameter, die auf der Trennlinie zwischen Region I und II liegen, so erhält man Oxide, die weder sauerstoff- noch siliziumreich sind. Da diese Oxide die bestmögliche Stöchiometrie aufweisen, sind auch ihre elektrischen Eigenschaften optimal und müssen nicht mehr durch POAs verbessert werden. Anhand des Wachstumsmodells ist es durch geeignete Wahl der Prozessparameter also möglich, die Oxidqualität zu optimieren.

Im Folgenden wird diese Optimierung am Beispiel der Tunnelstromdichte j , der elektrischen Durchbruchfeldstärke E_{BD} und der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} demonstriert. Dazu wurden zwei Probensets untersucht: Das erste, das in den folgenden Abbildungen durch schwarze Quadrate dargestellt ist, wurde in Region I mit konstanter Temperatur $T = 1000^\circ\text{C}$ bei variablen O_2 -Partialdrücken und Wachstumsgeschwindigkeiten gewachsen. Das zweite, dargestellt durch weiße Dreiecke, wurde mit konstanter Wachstumsgeschwindigkeit $v_{ox} = 0,023 \text{ nm/s}$ bei variablen O_2 -Partialdrücken und Temperaturen gewachsen. Die genauen Wachstumsparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Symbole wurden bewusst so gewählt, dass sie denen in Abb. 4.5 entsprechen, um die Position der einzelnen Proben im $P_{O_2/Ar} - T$ - Phasendiagramm zu veranschaulichen. Die Oxiddicken betragen wiederum 2,3 nm. Die Proben wurden wie in Kapitel 3.2 beschrieben vermessen und ausgewertet.

Probe	Symbol	T [$^\circ\text{C}$]	t [s]	v_{ox} [nm/s]	$P_{O_2/Ar}$ [bar]	d [nm]
Vox 1	■	1000	25	0,090	0,1	2,25
Vox 2	■	1000	65	0,036	0,03	2,32
Vox 3	■	1000	130	0,018	0,01	2,28
Vox 4	■	1000	300	0,008	0,003	2,30
Vox 5	\triangle	910	100	0,022	0,16	2,24
Vox 6	\triangle	950	100	0,022	0,05	2,24
Vox 7	\triangle	1000	100	0,024	0,015	2,37
Vox 8	\triangle	1040	100	0,024	0,006	2,38
Vox 9	\triangle	1070	100	0,024	0,003	2,37
Vox 10	\triangle	1130	100	0,023	0,00028	2,30

Tabelle 4.1: Übersicht der untersuchten Proben

Abb. 4.7 zeigt die Tunnelstromdichte $|j| @ V_G - V_{FB} = -1$ V der beiden Probensets als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks $P_{O/Ar}$. Sie reduziert sich um fast zwei Größenordnungen, wenn man sich aus Region I oder Region II der Trennlinie zwischen den Wachstumsregionen nähert. Die $|j|$ -Werte der Proben aus Region I, die am weitesten von der Trennlinie entfernt gewachsen wurden, liegen bei beiden Probenreihen zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ A/cm² und $2 \cdot 10^{-2}$ A/cm². Nähert man sich der Trennlinie, so sinken die Werte sukzessive auf ca. 10^{-3} A/cm². Jenseits der Trennlinie steigen sie wieder an. Im vorliegenden Beispiel auf $4 \cdot 10^{-2}$ A/cm².

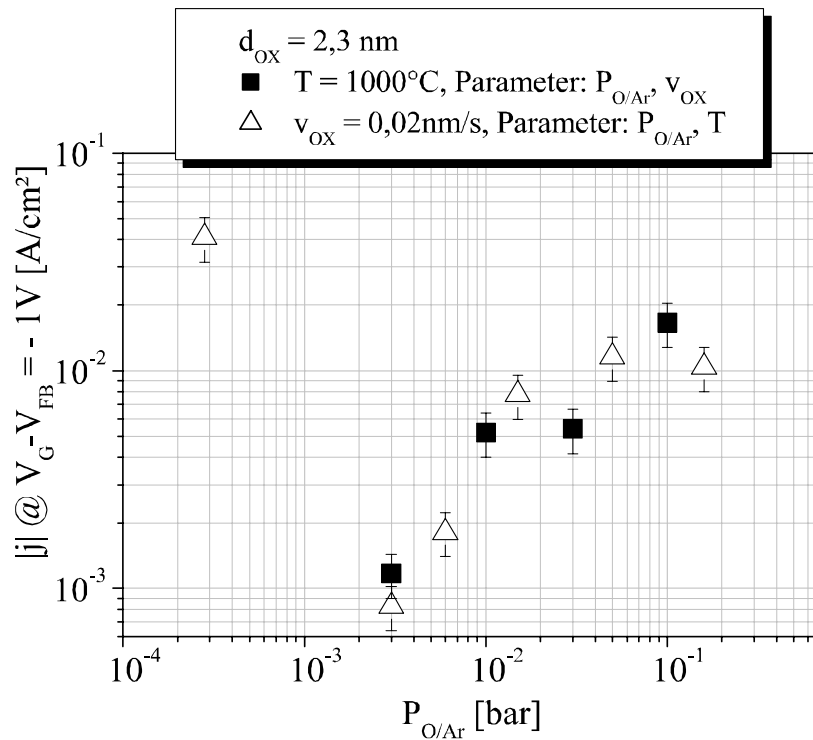


Abbildung 4.7: Stromdichte des direkten Tunnelns $|j|$ durch 2,3 nm dicke RTP-Oxide bei einer angelegten Spannung $V_G = V_{FB} - 1$ V.

Berechnet man die Tunnelstromdichte für eine MIM-Struktur mit 2,3 nm Oxid, so erhält man bei -1V einen Werte von $|j| = 10^{-1}$ A/cm² [Sim63]. Durch geeignetes Wachstum des Oxids kann also eine Verbesserung um 2 Größenordnungen in der Tunnelstromdichte gegenüber dem erwarteten Theoriewert erzielt werden.

Die Verbesserung der Oxidqualität zeigt sich auch in der elektrischen Durchbruchfeldstärke E_{BD} , die in Abb. 4.8 für die beiden Probensets gegen den Sauerstoff-Partialdruck $P_{O/Ar}$ aufgetragen ist. Alle ermittelten Werte liegen im Bereich von

$1 - 2 \text{ V/nm} = 10 - 20 \text{ MV/cm}$, wie man es für gute Gateoxide fordert. Nahe der Trennlinie zwischen den Wachstumsregionen I und II ist E_{BD} mit Werten von ca. $16,5 \text{ MV/cm}$ jedoch am Höchsten.

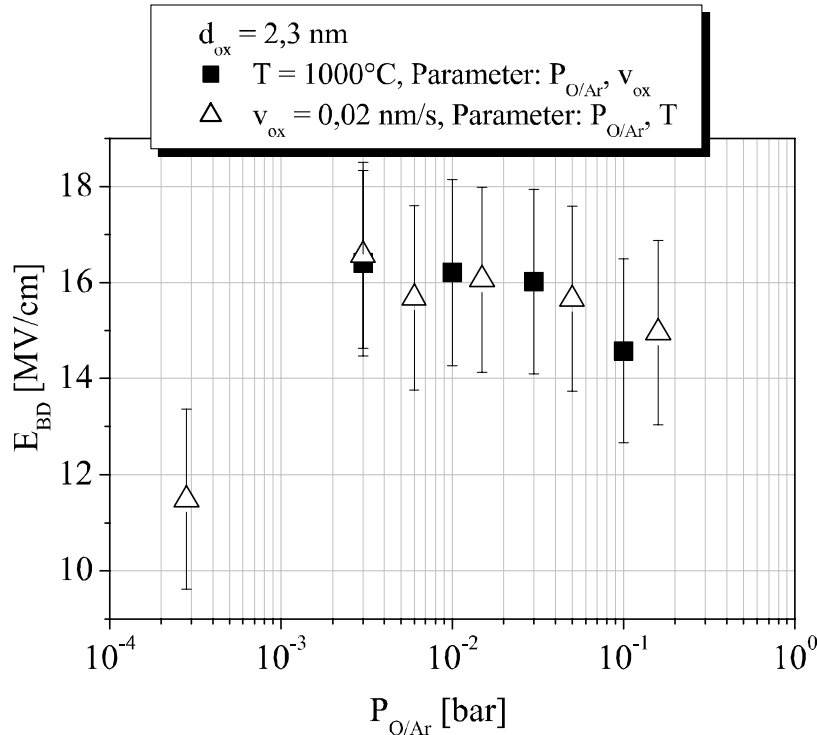


Abbildung 4.8: Durchbruchfeldstärke E_{BD} von 2,3 nm dicken RTP-Oxiden.

Die Grenzflächenzustandsdichten D_{it} der beiden Probenreihen sind in Abb. 4.9 gegen den Sauerstoff-Partialdruck $P_{\text{O/Ar}}$ aufgetragen. Nähert man sich aus Region I kommend der Trennlinie zwischen Region I und Region II, so reduziert sich die Grenzflächenzustandsdichte von $D_{it} > 1,5 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ um ca. eine Größenordnung auf Werte von $D_{it} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

Beim Überschreiten der Trennlinie steigt D_{it} aber nicht wieder an, sondern bleibt konstant bei dem Wert von ca. $2 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Der Grund dafür ist, dass die Ausbildung eines guten Interfaces im Wesentlichen durch die Temperatur und die Wachstumsgeschwindigkeit - weniger aber durch den Überschuss von Sauerstoff oder Silizium im Inneren des SiO_2 - beeinflusst wird. Anders als im Falle der Tunnelstromdichte und der elektrischen Durchbruchfeldstärke, die entscheidend von der Qualität und Stöchiometrie des gewachsenen Oxids abhängen, erwartet man für die Grenzflächenzustandsdichte in Region II von vornherein niedrige Werte.

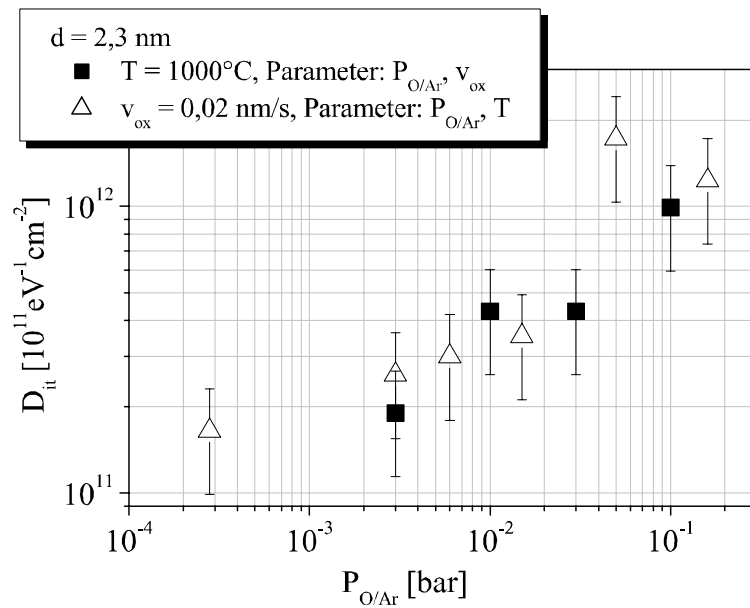


Abbildung 4.9: Grenzflächen-Zustandsdichte D_{it} von 2,3 nm dicken RTP-Oxiden, bei denen kein Post Oxidation Anneal durchgeführt wurde.

4.2.2 In-situ-Reinigung in Inertgasen

Die zweite Trennlinie in Abb. 4.5, die zwischen den Regionen II und III verläuft, trennt Oxidwachstum (Regionen I und II) von Oxidätzen (Region III). Diese kritischen Wachstumsbedingungen sind im Fall von Ultrahochvakuum bereits lange bekannt ([Lan62], [Smi82]), wurden von Friedrich et. al. [Fri88] auf höhere Drücke extrapoliert und von Agnello et. al. [Agn92] für niedrige Temperaturen bei Atmosphärendruck untersucht. Die Ergebnisse aus den Arbeiten [Lan62], [Smi82] und [Agn92] sind in Abb. 4.10 zusammengefasst. Außerdem sind Punkte kritischen Wachstums, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, eingezeichnet.

Abb. 4.11 zeigt die ellipsometrische Schichtdickenmessung eines Wafers, der mit den folgenden Wachstumsparametern prozessiert wurde: $T = 1180^\circ\text{C}$, $v_{ox} = 0,02 \text{ nm/s}$ und $P_{O/Ar} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ (\times in Abb. 4.5 und 4.10). Mit diesen Parametern liegt er auf der Trennlinie zwischen Region II und Region III des Wachstumsmodells (vgl. Abb. 4.5), die den kritischen Wachstumsbedingungen aus Abb. 4.10 entspricht. Vor der Prozessierung war der Wafer mit natürlichem Oxid bedeckt, das eine Schichtdicke von ca. 1,6 nm hat. Nach der Prozessierung mit den oben beschriebenen Parametern betrug die Schichtdicke im oberen Bereich des Wafers 2,7 nm, in diesem Bereich wurde also Oxid gewachsen. Im unteren Bereich dagegen betrug die Schichtdicke nur noch 0,8 nm, das natürliche Oxid in diesem Bereich wurde also angeätzt. Man befindet sich mit diesen Wachstumsparametern also tatsächlich an der Grenze von Oxidwachstum und -ätzen.

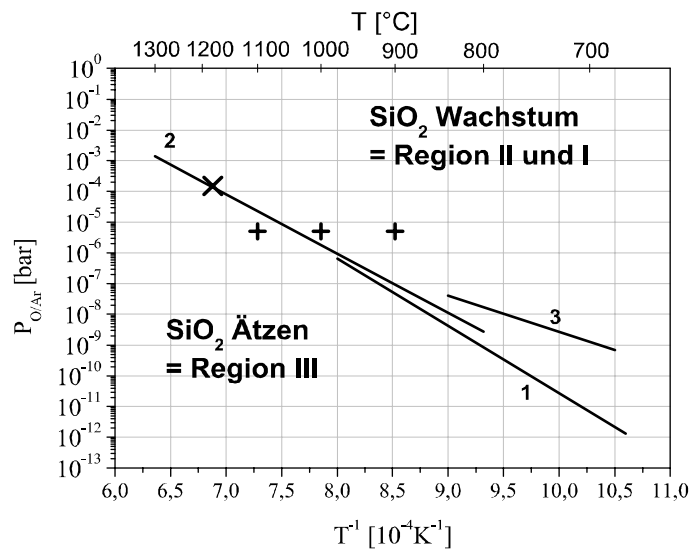


Abbildung 4.10: Grenze zwischen SiO_2 -Wachstum und SiO_2 -Ätzen nach 1) Lander und Morrison [Lan62], 2) Smith und Ghidini [Smi82] und 3) Agnello und Sedgwick [Agn92]. Durch \times und $+$ sind die in im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Punkte gekennzeichnet.

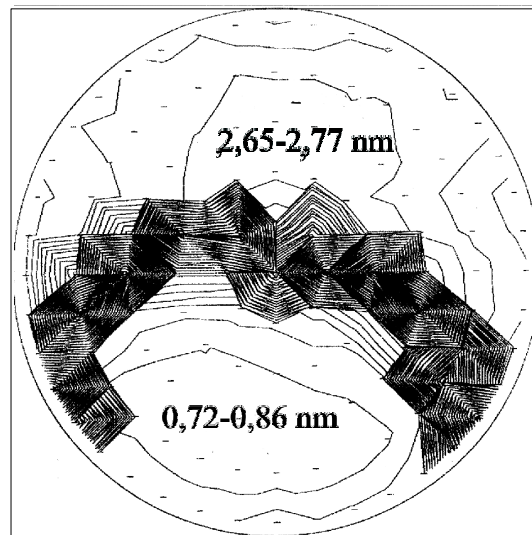


Abbildung 4.11: Ellipsometrische Schichtdickenmessung eines Wafers, der bei $T = 1180^\circ C$, $t = 100 \text{ s}$, $P_{O/Ar} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ prozessiert wurde. Das natürliche Oxid des Wafers ist teilweise angeätzt.

Die Koexistenz der beiden Mechanismen auf ein und demselben Wafer kann durch die Geometrie der RTP-Kammer erklärt werden. Da der Wafer während des Prozesses nicht rotiert, kann es sein, dass der wenige Sauerstoff, der bei einem Partialdruck von nur $1,5 \cdot 10^{-4}$ bar in die Prozesskammer eingelassen wird, durch das Oxidwachstum nahe dem Gaseinlass verbraucht wird. Weiter entfernt vom Gaseinlass ist der Sauerstoff-Partialdruck dann bereits auf Werte aus Region III gesunken und die Teile des Wafers, die sich in diesem Bereich befinden, werden nicht mehr oxidiert, sondern geätzt.

Wählt man Wachstumsparameter, die ganz in Region III liegen, so ist es möglich, natürliches Oxid oder dünne chemische Oxide, wie sie in Reinigungsschritten wie z. B. beim RCA-Clean entstehen, vollständig zu entfernen. Dies kann dazu verwendet werden, vor einer Oxidation oder einem anderen Prozessschritt wie beispielsweise der epitaktischen Abscheidung von Silizium, eine in-situ-Reinigung des Wafers durchzuführen.

Um die Effektivität der in-situ-Reinigung zu testen, wurden auf einer 2800-RTP-Anlage bei Mattson Thermal Products GmbH Si-Wafer mit natürlichem Oxid in reinem Argon bei unterschiedlichen Temperaturen für 60 s "gereinigt". Direkt im Anschluss daran wurden sie in einem Gasgemisch bestehend aus 10% NH_3 und 90% Ar für 60 s bei 1100°C nitridiert, um ein erneutes Wachstum des natürlichen Oxids vor der Charakterisierung, die nicht in-situ durchgeführt werden konnte, zu unterbinden. Auf die Einzelheiten der Nitridierung wird in Kapitel 6 eingegangen. Durch ERD-Messung der Stickstoff- und Sauerstoffprofile kann der Reinigungserfolg dann überprüft werden.

Auch wenn die Reinigung in reinem Argon durchgeführt wird, muss mit einem Sauerstoffgehalt von mindestens 5 ppm, d.h. $P_{\text{O}/\text{Ar}} \geq 5 \cdot 10^{-6}$ bar gerechnet werden, da in dem verwendeten Argon 5.6 bis zu 0,7 ppm O_2 und 1 ppm H_2O an Verunreinigungen enthalten sind² [Linde]. Außerdem muss davon ausgegangen werden, dass die verwendete RTP-Anlage nicht vollständig dicht ist und Sauerstoff aus der Umgebungsluft eindringen kann (z.B. beim Einschleusen des Wafers).

Abb. 4.12 zeigt die durch ERD-Messung ermittelten Sauerstoff-Profile der Proben, die nach in-situ-Reinigungsversuchen bei 900°C (■ in Abb. 4.12), 1000°C (×) und 1100°C (▲) nitridiert wurden. In Abb. 4.10 sind diese Reinigungsparameter durch + gekennzeichnet. Außerdem ist zum Vergleich das Profil einer Probe, die ohne in-situ-Reinigung nitridiert wurde hinzugefügt (▽). Aus den Profilen wird deutlich, dass bei 900°C und 1000°C keine Reinigung erzielt wird: die O_2 -Profile unterscheiden sich praktisch nicht von der Probe, die ohne Reinigung nitridiert wurde. In allen drei Fällen beträgt die O_2 -Konzentration im Inneren der Probe nach der Nitridierung mehr als 20%. Nur bei der Probe, die bei 1100°C gereinigt wurde, ist die O_2 -Konzentration im Inneren der Probe nach der Nitridierung deutlich reduziert. Sie beträgt nur noch 2% und liegt damit nur knapp über der Nachweisgenauigkeit des ERD Verfahrens. Der 30% Sauerstoff-Peak, der bei allen vier Proben gleichermaßen auftritt, kommt von der Aufoxidation der Probenoberfläche zwischen Prozessierung und ERD-Messung.

Dass nur die in-situ-Reinigung bei 1100°C zum gewünschten Erfolg, d.h. zur Vollständigen Entfernung des natürlichen Oxids führt, deckt sich mit den Resultaten der

²"Argon 5.6" bedeutet, dass die Reinheit des Argons 99,9996 % beträgt.

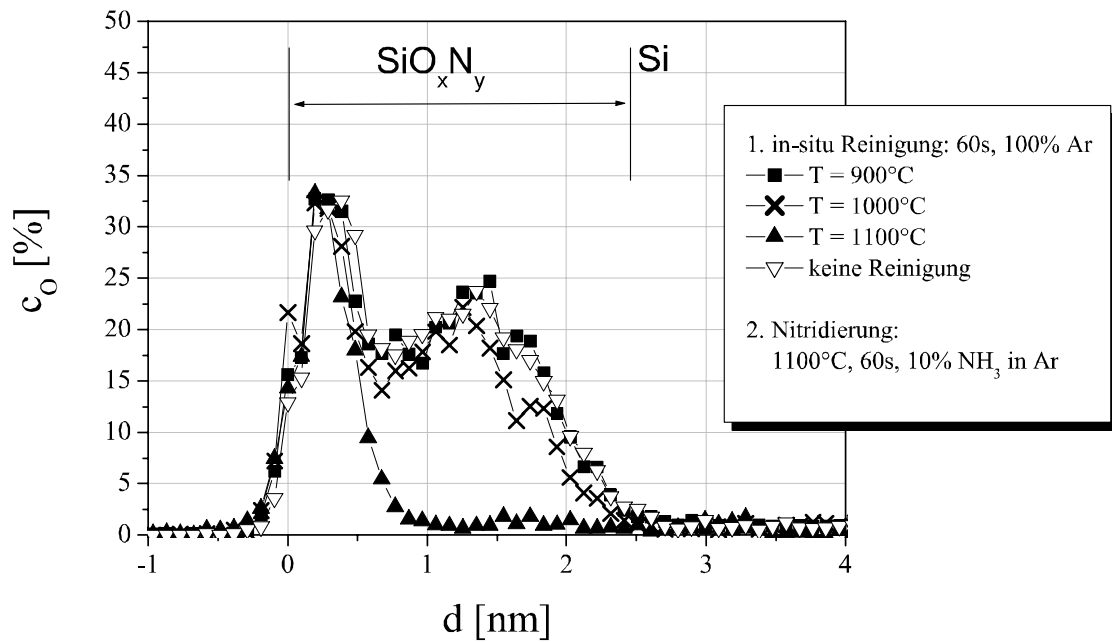


Abbildung 4.12: Sauerstoff-Profile aus ERD Messungen nach in-situ-Reinigungsversuchen für 60 s in reinem Argon bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abbildungen 4.10 und 4.5, da bei einem Rest-Sauerstoffpartialdruck von mindestens $5 \cdot 10^{-6}$ bar nur die Prozessierparameter dieser Reinigung in Region III liegen. Die Parameter der anderen untersuchten Reinigungen liegen in Region II und führen somit zu weiterer Oxidbildung.

Bei niedrigeren Temperaturen haben die Reinigungsversuche in Argon höchstens den Effekt eines Post Oxidation Anneals, d.h. das bestehende natürliche oder chemische Oxid wird verdichtet und seine Qualität somit verbessert.

Kapitel 5

Interface-Engineering

Die Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Silizium spielt eine entscheidende Rolle in der Halbleiter-Technologie: sie sollte glatt und frei von Verunreinigungen wie z. B. Kohlenstoff sein. Außerdem sollten am Interface möglichst wenig ungesättigte Bindungen vorhanden sein, da diese genauso wie eine eventuelle Oberflächenrauhigkeit zu Streuung im Kanalgebiet und damit zu niedrigeren Beweglichkeiten in MOS-Bauelementen führen.

In der Vergangenheit stellten diese Themen durch die Verwendung dicker SiO_2 Schichten kein Problem dar, da

- Kohlenstoffverunreinigungen auf der Silizium-Oberfläche während des Hochheizens in Sauerstoffatmosphäre zu flüchtigen Verbindungen oxidiert werden.
- sich das Interface bei der thermischen Oxidation ins Innere des Siliziums bewegt. Oberflächenverunreinigungen gelangen dadurch ins Innere des Oxids, nicht aber an die Grenzfläche zum Silizium. Außerdem werden dadurch Rauigkeiten ausgeglichen.
- SiO_2 bei dem in der Regel verwendeten $\langle 100 \rangle$ -orientierten Silizium ideal zum Substrat passt und somit nur wenig freie Bindungen am Interface vorhanden sind.

Anders ist das bei sehr dünnen Oxiden, bei deren Wachstum z. B. die Oberflächenrauhigkeiten nicht mehr ausgeglichen werden können oder bei high-k-Dielektrika, die auf eine vorher präparierte Silizium-Oberfläche abgeschieden werden (z. B. durch CVD-Verfahren¹). Diese Oberflächenpräparation kann beispielsweise ein HF-Dip oder eine thermische Desorption des natürlichen bzw. chemischen Oxids sein. Die bestehenden Verunreinigungen und Rauigkeiten am Interface bleiben bei der anschließenden Deposition erhalten.

Die Zielsetzung des Interface-Engineerings ist zum Einen, diese Probleme durch eine geeignete Probenpräparation zu minimieren und zum Anderen durch die richtige Nachbehandlung der abgeschiedenen Schichten das Interface zusätzlich zu verbessern.

¹CVD = Chemical Vapor Deposition

In diesem Kapitel wird zuerst die Substratpräparation diskutiert. Dabei wird der Vorteil von in-situ-Reinigungsverfahren gegenüber nasschemischen ex-situ Reinigungsschritten erläutert und eine Prozessabfolge zum Erstellen einer verunreinigungsfreien, glatten Oberfläche vorgestellt. Anschließend wird die Wirkung der in dieser Arbeit verwendeten Temperschritte (sog. Post Deposition Anneals) erläutert.

5.1 Substratpräparation

5.1.1 Ex-situ-Reinigung

Die klassische Vorgehensweise vor der Gateoxidation ist eine nasschemische Reinigung zur Entfernung metallischer und organischer Verunreinigungen sowie von Partikeln. Dies wird beispielsweise durch die beiden Reinigungsschritte des RCA-Cleans² erreicht ([Ker90], [Cou98]). In der alkalischen Lösung des ersten Reinigungsschrittes, die aus Ammoniak (NH_3), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und deionisiertem Wasser (DI) besteht (z. B. $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DI} = 1:1:7$), werden Partikel und organische Verunreinigungen entfernt. Dies geschieht durch das kontinuierliche Ätzen des chemischen Oxids, das sich durch das H_2O_2 laufend nachbildet. Dieses Oxid schützt den Wafer nach dem Reinigungsschritt auch vor erneuten Verunreinigungen. Der zweite Reinigungsschritt, dessen Lösung aus Salzsäure (HCl), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und deionisiertem Wasser (DI) besteht (z. B. $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DI} = 1:1:7$), dient zur Entfernung von metallischen Verunreinigungen. Das chemische Oxid wird in diesem Reinigungsschritt nicht angegriffen.

Organische Verunreinigungen können auch sehr effektiv mit Hilfe der Caroschen Säure H_2SO_5 entfernt werden. Auch hier wird die Oberfläche des Silizium-Substrats aufoxidiert.

Im Anschluss an die nasschemische Reinigung kann das chemische Oxid mit verdünnter Flusssäure entfernt und die Oberfläche mit Wasserstoff terminiert werden. Das ist sinnvoll, da chemische Oxide im Allgemeinen eine deutlich höhere Grenzflächendichte aufweisen als thermische Oxide [Ang02] und deshalb nicht als Interface für Gate-Dielektrika geeignet sind. Das gleiche gilt aufgrund der hohen Defektdichte für natürliche Oxide [Cer03].

Das Ätzen von Siliziumdioxid in verdünnter Flusssäure passiert in zwei Schritten [Oko99]:

1. Das SiO_2 löst sich in HF bis auf die letzte Monolage unter der Bildung von SiF_6^{2-} Ionen, wobei die Ätzrate von der HF-Konzentration abhängt.
2. Die letzte Monolage löst sich anodisch unter Bildung einer wasserstoffterminierten Silizium-Oberfläche.

²Dieses Reinigungsverfahren ist nach der Firma Radio Corporation of America benannt, die es entwickelte und anwendete.

Um die beim Ätzen des Oxids entstehende Oberflächenaufrauhung zu minimieren, sollte die Flusssäure möglichst stark mit deionisiertem Wasser (DI) verdünnt sein (mindestens $\text{HF} : \text{DI} = 1 : 100$) [Car00]. Nach dem HF-Ätzen muss das Substrat sehr vorsichtig gespült und getrocknet werden, um die Wasserstoff-Passivierung nicht zu zerstören, denn nur bei vollständiger Terminierung der Oberfläche gewährleistet sie einen Schutz gegen erneute Verunreinigung [Oko99]. Trotz der Oberflächenpassivierung mit Wasserstoff findet man nach dem HF-Ätzen stets Kohlenstoffverunreinigungen auf den Substraten [Ish86], wodurch die Qualität von abgeschiedenen Dielektrika beeinträchtigt wird.

5.1.2 In-situ-Reinigung

Ex-situ durchgeführte Reinigungsschritte haben neben den bereits genannten Schwierigkeiten den großen Nachteil, dass die Substrate zwischen Reinigung und Oxidation bzw. Abscheidung des Gate-Dielektrikums mit der Umgebungsluft in Berührung kommen. Selbst unter Reinraumbedingungen stellt diese im Vergleich zur nasschemischen Reinigung und zu den verwendeten Anlagen die Hauptverunreinigungsquelle dar [Car00]. Beim Einschleusen in die Prozesskammer ist also in jedem Fall mit Verunreinigungen der Oberfläche (v. a. Kohlenstoff) zu rechnen, die auch bei einer Wasserstoffterminierung oder durch ein schützendes chemisches Oxid, das vor dem eigentlichen Prozess thermisch desorbiert wird, nicht vermieden werden können [Oko99]. Bei der thermischen Desorption bilden sich beispielsweise Kohlenstoff-Cluster [Fin01]. Trotz nasschemischer Vorreinigung ist deshalb eine in-situ-Reinigung mit folgendem Ablauf sinnvoll:

1. Beseitigung von Kohlenstoff-Verunreinigungen
2. Beseitigung von SiO_2
3. Glätten der Oberfläche

in-situ-Beseitigung von Kohlenstoffverunreinigungen

Bei Temperaturen über 500°C reagieren Kohlenstoff-Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche von Silizium oder chemischen Oxiden befinden, mit Sauerstoff zu flüchtigen Produkten wie z. B. Kohlendioxid CO_2 oder Kohlenmonoxid CO . Schon bei geringen Sauerstoffpartialdrücken von nur 10^{-8} bar ist es deshalb möglich, Kohlenstoff-Verunreinigungen aufzuoxidieren. Sinnvolle Prozessdauern liegen je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck im Bereich von $\frac{1}{2}$ – 30 Minuten. Um eine gleichzeitige Oxidation der Siliziumoberfläche zu vermeiden, sollte die Temperatur 600°C nicht überschreiten.

Die Entfernung des Kohlenstoffs kann durch eine Oberflächenanalyse mittels Auger Elektronen Spektroskopie (AES) dokumentiert werden. Da es hierbei nur um die Entscheidung geht, ob Kohlenstoff vorhanden ist und nicht darum, ein Tiefenprofil zu erstellen, kann AES trotz der geringen Tiefenauflösung verwendet werden. Bei der

AES werden die Atome der zu untersuchenden Probe mit Röntgenstrahlung in einen angeregten Zustand versetzt. Die bei dem anschließenden Übergang in den Grundzustand freiwerdende Energie kann auf ein Elektron übertragen werden, das die Probe dann als sog. Auger-Elektron verlässt, wobei die kinetische Energie des Auger-Elektrons charakteristisch für das emittierende Atom ist. Im Falle eines AES-Spektrums einer mit Kohlenstoff verunreinigten SiO₂-Schicht erwartet man Peaks bei 92 eV (Silizium), 273 eV (Kohlenstoff) und 503 eV (Sauerstoff). Bei erfolgreicher Entfernung des Kohlenstoffs verschwindet der Peak bei 273 eV.

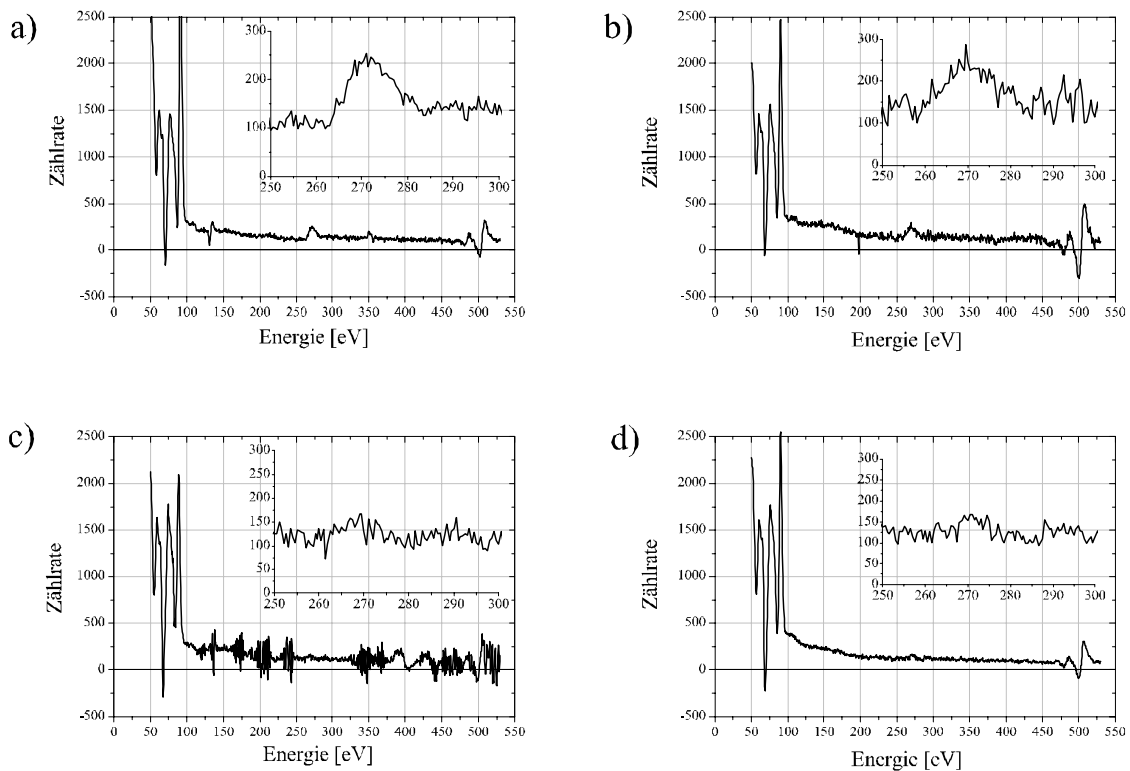


Abbildung 5.1: AES-Spektren eines Silizium- $\langle 100 \rangle$ -Substrats nach a) RCA-Clean sowie nach zusätzlichem O₂-Tempern bei b) 500°C, c) 550°C und d) 600°C. Der Energiebereich zwischen 250 eV und 300 eV ist jeweils vergrößert dargestellt.

Abb. 5.1 zeigt die AES-Spektren von nasschemisch gereinigten Silizium- $\langle 100 \rangle$ -Substraten (d. h. nach RCA-Clean), die im UHV bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-8} bar für 30 Minuten bei b) 500°C, c) 550°C und d) 600°C getempert wurden, um Kohlenstoffverunreinigungen zu entfernen. Zum Vergleich ist in Abb. 5.1 a das AES-Spektrum direkt nach dem RCA-Clean, d. h. vor dem O₂-Tempern, dargestellt, das einen deutlichen Peak bei 273 eV aufweist. Zusätzlich zu den aufgenommenen Gesamtspektren ist jeweils der Energiebereich des Kohlenstoffpeaks zwischen 250 eV

und 300 eV vergrößert abgebildet. An dem deutlichen Peak bei ca. 273 eV in Abb. 5.1 b erkennt man, dass 500°C nicht ausreichen, um den Kohlenstoff vollständig zu beseitigen. In den Abb. 5.1 c und d dagegen ist kein Peak bei dieser Energie erkennbar, d. h. bei den höheren Temperaturen 550°C und 600°C war die Entfernung des Kohlenstoffs erfolgreich.

Wird das hier beschriebene Verfahren der Kohlenstoff-Entfernung wie in Abb. 5.1 bei einer Silizium-Scheibe angewandt, die eine dünne Oxidschicht aufweist (natürliches oder chemisches Oxid), so wird neben der Entfernung des Kohlenstoffs das Oxid verdichtet und deutlich verbessert. Dies kann zum Beispiel anhand eines Vergleichs des direkten Tunnelstroms durch ein unbehandeltes natürliches Oxid und ein natürliches Oxid, das bei 550°C für 30 s unter Atmosphärendruck in Sauerstoff getempert wurde, gesehen werden. Die Werte der Tunnelstromdichte bei den Gatespannungen $V_G = -1$ V und $V_G = -2$ V sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst³. Die ellipsometrisch gemessene Schichtdicke des natürlichen Oxids beträgt 1,32 nm, die des getemperten Oxids nur 1,15 nm. Trotz der reduzierten Schichtdicke, d. h. der Verdichtung des Oxids, ist die Tunnelstromdichte kleiner als bei dem ungetemperten Oxid.

	d [nm]	$ j @V_G = -1$ V [A/cm ²]	$ j @V_G = -2$ V [A/cm ²]
natürliches Oxid	1,32	2,9	13,0
getempertes nat. Oxid	1,15	1,0	10,1

Tabelle 5.1: Tunnelstromdichte durch ein natürliches Oxid und durch ein natürliches Oxid, das bei 550°C für 30 s unter Atmosphärendruck in Sauerstoff getempert wurde, um Kohlenstoff-Verunreinigungen zu entfernen

Nachteilig wirkt sich diese Verdichtung aus, wenn das Oxid, anschließend an die Beseitigung des Kohlenstoffs, thermisch desorbiert werden soll. Unter Atmosphärendruck lässt sich das verdichtete Oxid nicht mehr entfernen und auch unter UHV Bedingungen ist die Desorption nur möglich, wenn der Kohlenstoff bei Temperaturen unterhalb von 600°C entfernt wurde. Der Grund dafür ist, dass die thermische Desorption in der Regel an Verunreinigungen wie beispielsweise Kohlenstoff oder an Fehlstellen im Oxid beginnt [Rai91]. Umgekehrt ist somit aber die Schwierigkeit bei der Desorption ein Beweis für die erfolgreiche Entfernung der Kohlenstoff-Verunreinigungen.

in-situ-Beseitigung von SiO₂

Sauerstoff-Verunreinigungen, d. h. dünne SiO₂-Schichten können durch die in Kapitel 4.2.2 beschriebene in-situ-Reinigung, d. h. durch thermische Desorption in Inertgasen, entfernt werden. Es konnte gezeigt werden, dass der Reinigungseffekt nur von dem Parameterpaar Sauerstoffpartialdruck und Temperatur abhängt. Die in-situ-Reinigung in Inertgasen funktioniert also genauso wie die thermische Desorption im Ultrahochvakuum. Das Gleiche gilt für die in der Literatur oft beschriebene Wasserstoff-Reinigung bei niedrigen Temperaturen (z. B. [Car00], [Oda96]), da sich Wasserstoff

³Aufgrund der geringen Schichtdicke und der damit verbundenen hohen Tunnelströme kann keine CV-Messung durchgeführt werden, um die Flachbandspannung zu bestimmen.

bei Temperaturen bis zu 900°C wie ein Inertgas verhält. Anders dagegen wirkt die Wasserstoff-Plasma-Reinigung, bei der die erzeugten Wasserstoff-Radikale aktiv zum Ätzen des Oxids beitragen [Par96].

Problematisch bei den Verfahren zur in-situ-Entfernung von Sauerstoff-Verunreinigungen ist, dass die Silizium-Oberfläche bei Sauerstoffpartialdrücken $P_{O/Ar} < 4 \cdot 10^{-5}$ bar - also bei allen genannten Verfahren - stark aufgeraut wird ([Suz00], [Oda96], [Par96], [Hsi92]). Abb. 5.2 zeigt die STM-Analyse⁴ einer Silizium-(100)-Oberfläche nach der Desorption des natürlichen Oxids bei 900°C für 5 Minuten im UHV [Lin03]. Berücksichtigt man, dass der gezeigte Oberflächenausschnitt eine Kantenlänge von 374 nm hat, so ist die Rauigkeit deutlich zu erkennen. Der Grund für die Oberflächenrauigkeit ist, dass die Desorption des Oxids kein über die Fläche gleichmäßiger Prozess ist, sondern an einzelnen Stellen (vermutlich an Defekten im Oxid bzw. am Interface) beginnt und sich von dort ausbreitet. Das für die Reaktion von SiO₂ zu SiO benötigte Silizium (vgl. Reaktion 4.11) diffundiert dann nicht nur vom Si/SiO₂-Interface an die Oberfläche, sondern auch von den bereits oxidfreien Stellen an deren Rand, um dort zu der Reaktion beizutragen [Tro85]. Durch in-situ-Reinigung unter höheren Drücken als Atmosphärendruck kann die Aufrauung der Oberfläche reduziert werden [Oda96].

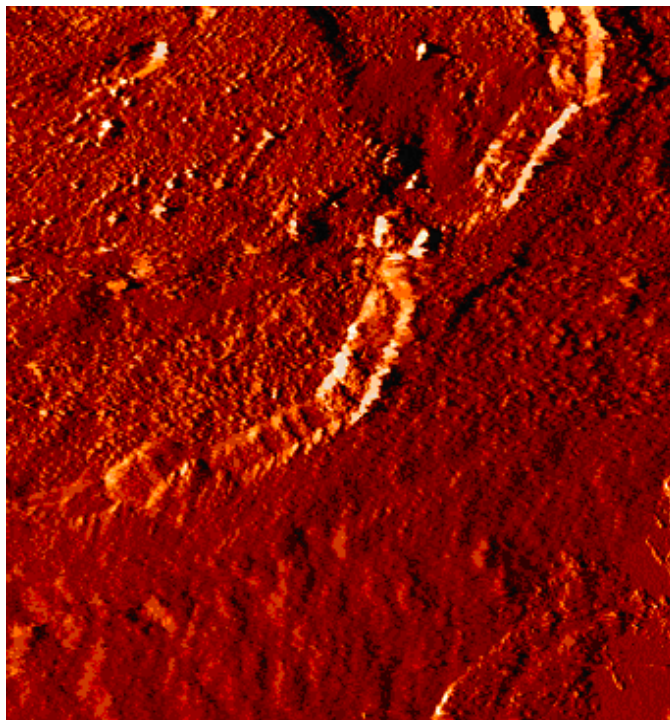


Abbildung 5.2: Aufgeraute Si-(100)-Oberfläche nach thermischer Desorption des natürlichen Oxids bei 900°C im UHV [Lin03]. Die Kantenlänge des dargestellten Bereichs beträgt 374 nm.

⁴STM = Scanning Tunneling Microscopy

Folgt auf die SiO_2 -Entfernung epitaktisches Wachstum, so stellt die Oberflächenrauigkeit kein Problem dar, da sie schon nach wenigen Monolagen ausgeglichen ist. Wird der Reinigungsschritt allerdings vor einer Gate-Oxidation oder vor dem Abscheiden eines anderen dünnen Gate-Dielektrikums mit einer Schichtdicke von nur ein paar Nanometern eingesetzt, führt die Rauigkeit zu einer schlechten Interfacequalität. Dies zeigt Abb. 5.3, in der die CV -Kurven zweier 2,6 nm dicker Oxide aufgetragen sind. Vor der Oxidation wurde bei einer Probe das durch den vorherigen RCA-Clean erzeugte chemische Oxid bei 900°C in Wasserstoff desorbiert (offene Symbole), bei der anderen Probe (gefüllte Symbole) wurde auf diese Oxidentfernung verzichtet. Man kann deutlich sehen, dass die Qualität des resultierenden Oxids durch die bei der Desorption des chemischen Oxids entstehende Rauigkeit stark beeinträchtigt ist: Die CV -Kurve zeigt keinen typischen Verlauf. Nach der Entfernung des SiO_2 muss die Rauigkeit deshalb beseitigt oder ausgeglichen werden, bevor ein Gate-Dielektrikum gewachsen oder abgeschieden werden kann.

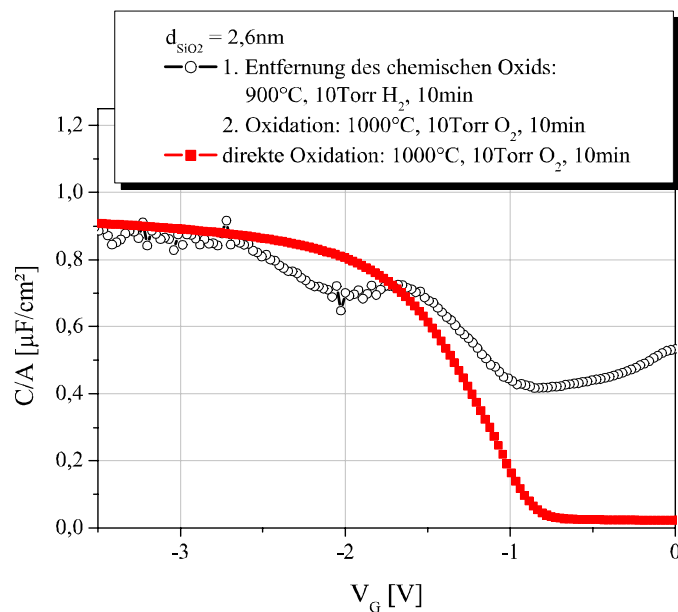


Abbildung 5.3: Einfluss der Oberflächenrauigkeit, die durch die thermische Desorption einer dünnen SiO_2 -Schicht entsteht, auf die CV -Kurve eines dünnen Oxids

Oberflächenglättung

Das Beseitigen bzw. Ausgleichen von Oberflächenrauigkeiten kann beispielsweise durch Glätten der Oberfläche bei hohen Temperaturen ([Lin03], [Sti03]) oder durch epitaktisches Überwachsen mit Silizium erreicht werden.

Das Glätten der Oberfläche bei hohen Temperaturen geschieht durch folgende Prozessfolge im UHV [Lin03]:

1. Aufheizen des Wafers auf Temperaturen von mindestens 1200°C für 5-15 Minuten
2. Abkühlen auf 900°C mit einem Temperaturgradienten von 1°C/s

Schritt 1 dient zur Desorption des natürlichen Oxids und zur Entfernung von Verunreinigungen der Oberfläche wie beispielsweise Kohlenstoff, der bei diesen Temperaturen ins Innere des Si-Substrats diffundiert. Schritt 2 führt zu einer 2×1 Rekonstruktion der (100)-Siliziumoberfläche, d.h. zu einer bis auf atomare Stufen perfekt geglätteten Oberfläche, wie sie in Abb. 5.4 durch eine STM Analyse (Kantenlänge: 374 nm) dargestellt ist. Der geringe Temperaturgradient beim Abkühlen von nur 1°C/s ist notwendig, um die Defektdichte so niedrig wie möglich zu halten.

Die Nachteile dieser Oberflächenglättung sind das hohe thermische Budget und das zeitaufwendige Abkühlen der Probe. Technologisch ist dieser Prozess deshalb nicht sinnvoll. Eine geeignetere Möglichkeit der Glättung stellt das epitaktische Überwachsen mit Silizium dar, das schon bei Temperaturen von $450 - 500^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden kann. Um eine optimal glatte Oberfläche zu bekommen reichen ca. 5 nm.

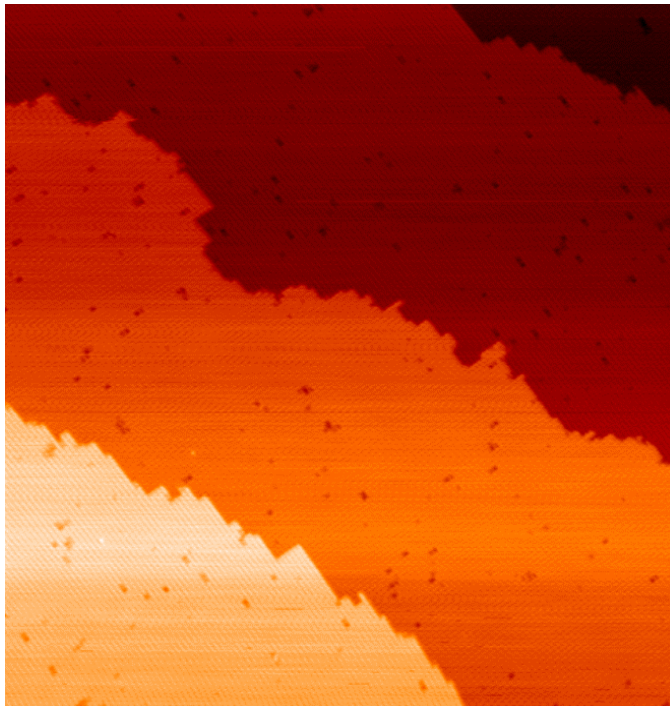


Abbildung 5.4: Perfekt rekonstruierte Si-(100)-Oberfläche nach thermischer Desorption des natürlichen Oxids und anschließendem Glätten bei 1200°C im UHV [Lin03]. Die Kantenlänge des dargestellten Bereichs beträgt 374 nm.

5.2 Post Deposition Anneals

Nach dem Wachstum bzw. der Abscheidung des Dielektrikums kann das Interface durch Post Oxidation Anneals (POA) bzw. Post Deposition Anneals verbessert werden. Bei den Post Deposition Anneals handelt es sich um Temperschnitte in Inertgasen, in sauerstoffhaltigen Atmosphären (Reoxidation) oder in Formiergas (Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff). Sie werden entweder direkt im Anschluss an die Dielektrikums-Herstellung eingesetzt oder, wie im Falle des Formiergas-Temperns, nach der Metallisierung. Im Folgenden wird die Wirkung solcher Temperschnitte kurz beschrieben.

5.2.1 Tempern in Inertgasen

Durch Post Oxidation Anneals in Inertgasen können die elektrischen Eigenschaften von Gateoxiden deutlich verbessert werden. Durch das im Allgemeinen direkt im Anschluss an die Oxidation durchgeführte Tempern in einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon steigt die Zuverlässigkeit und die Durchbruchsspannung, während die Grenzflächenzustandsdichte sinkt. Die Temperatur des Anneals wird in der Regel über 900°C [Tay90] oder 1000°C gewählt [Nic82], der Post Oxidation Anneal funktioniert aber auch bei niedrigeren Temperaturen [Cho99]. Durch den POA können überschüssige Reaktionspartner (bei der Oxidation Sauerstoff und Silizium) abreagieren und die Grenzfläche zwischen Oxid und Silizium hat Zeit zu relaxieren. Durch diese Verbesserung der Stöchiometrie und das glattere Interface verbessern sich die elektrischen Eigenschaften wie bereits in Kapitel 4.2.1 gezeigt wurde.

5.2.2 Reoxidation

Um beim Einsatz von Oxynitriden oder high-k-Materialien in MOS-Transistoren gute Werte für die Ladungsträger-Beweglichkeit zu erreichen, muss das Interface zum Silizium SiO₂-artig sein [Fis01]. Bei Metalloxiden, die im Kontakt mit Silizium meisst nicht stabil sind, bildet sich an der Grenzfläche ein sog. "Interfacial-Oxide", d. h. eine dünne Oxidschicht, es liegt also ein SiO₂-artiges Interface vor. Ist dies nicht der Fall oder soll das Interface gezielt aufoxidiert werden, so kann dies durch Tempern in einem sauerstoffhaltigen Gas wie z. B. O₂, H₂O, N₂O oder NO erreicht werden. Bei geeigneter Wahl von Temperatur, Zeit und Gaszusammensetzung kann dadurch das Sauerstoffprofil im Dielektrikum gezielt eingestellt werden.

5.2.3 Formiergas-Tempern

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Silizium stellt das sog. Formiergas-Tempern dar. Dabei handelt es sich um einen Temperschnitt in einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch bei Temperaturen von ca. 400 – 450°C für 20 – 30 Minuten. Durch atomaren Wasserstoff werden dabei ungesättigte Bindungen am Interface (dangling bonds) abgesättigt und somit elektrisch deaktiviert. Entscheidend für den Erfolg des Formiergas-Temperns ist, dass es

nach der Metallisierung mit Aluminium erfolgt, da Aluminium bei der Erzeugung von atomarem Wasserstoff als Katalysator wirkt [Dea69]. Weniger Einfluss hat dagegen die verwendete Wasserstoffkonzentration: selbst in reinem Stickstoff reichen die stets vorhandenen Wasserstoff-Verunreinigungen in der Regel aus [Nic82, Kap. 15]. Durch einem Tempersschritt in Formiergas (z. B. 450°C, 30 min, 5% H₂ in N₂) kann die Grenzflächenzustandsdichte von thermischem SiO₂ um eine Größenordnung reduziert werden.

Bei dünnen Oxidschichten ($d_{ox} < 10$ nm) kann dieser Prozess allerdings nicht eingesetzt werden, wenn das Aluminium direkt auf das SiO₂ abgeschieden wird, da es sonst zu Aluminium-Spiking kommt: Bei 450°C beträgt die Löslichkeit von Silizium in Aluminium ca. 0,5%, d. h. während des Temperns diffundiert Silizium bei direktem Kontakt in das Aluminium. Gleichzeitig werden die entstehenden Fehlstellen mit Aluminium aufgefüllt und es kommt zu einem Kurzschluss zwischen Substrat und Metallisierung. Um das Spiking zu verhindern, kann an Stelle von reinem Aluminium AlSi, d. h. Aluminium mit 1% Si, oder eine Barriere wie z. B. TiN verwendet werden ([Ein87, Kap. 6 und 8], [Sze83, Kap. 9]).

Kapitel 6

Optimierung stickstoffreicher Oxynitride

Nachdem im vorletzten Kapitel das Wachstum dünner Oxide untersucht wurde, soll nun auf Nitride bzw. Oxynitride eingegangen werden, die thermisch in Ammoniak gewachsen wurden. Da eine möglichst hohe Dielektrizitätskonstante erreicht werden soll, wird zuerst der Stickstoffeinbau und die dadurch mögliche maximale Stickstoffkonzentration diskutiert. Danach werden die elektrischen Eigenschaften der Nitride und Oxynitride untersucht, wobei auch auf die Fragestellung eingegangen wird, ob sich eine Nitridoptimierung analog zu der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Oxidoptimierung durchführen lässt. Außerdem wird gezeigt, dass nur durch geeignete Post Nitridation Anneals gute elektrische Eigenschaften erzielt werden können. Diese werden dann mit Angaben aus der Literatur verglichen. Zum Abschluss des Kapitels wird auf die gute Barrierenwirkung der Nitride gegen Bordiffusion und das Spiking von Aluminium eingegangen.

6.1 Stickstoffeinbau und resultierende Stickstoffkonzentration

Mit Ammoniak NH_3 können - wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt - bei den verschiedenen Verfahren der thermischen Nitridierung die höchsten Stickstoffkonzentrationen im resultierenden Oxynitrid erreicht werden. Die dort erwähnten maximalen Stickstoffkonzentrationen von 15% beziehen sich auf nachträglich nitridierte SiO_2 -Schichten [Sta01], d. h. auf Oxynitride, die durch folgenden Prozess hergestellt wurden:

1. Wachsen eines dünnen Oxids (z. B. $d = 5$ nm) durch RTO (feucht oder trocken)
2. Nitridierung in NH_3

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass es bei geeigneter Prozessfolge möglich ist, den Stickstoffeinbau zu kontrollieren. Dies gilt sowohl für die Konzentration als auch für das Stickstoffprofil über die Tiefe des Oxynitrids.

Den maximalen Stickstoffeinbau erreicht man durch folgenden Prozessablauf:

1. Entfernung des natürlichen Oxids z. B. durch die in Kapitel 4.2.2 beschriebene in-situ-Reinigung oder durch HF-Dip
2. Nitridierung in NH_3

Abb. 6.1 zeigt die ERD Stickstoff- und Sauerstoffprofile eines nach diesem Schema hergestellten Nitrids. Bei dieser Probe wurde zuerst das natürliche Oxid bei 1100°C für 60 s in 100% Argon desorbiert und anschließend bei der gleichen Temperatur das Nitrid in 60 s mit einem Gasgemisch aus 10% NH_3 und 90% Ar gewachsen. Man kann deutlich sehen, dass - abgesehen von der Probenoberfläche - nur Stickstoff aber praktisch kein Sauerstoff enthalten ist. Der Sauerstoffpeak an der Oberfläche kommt durch deren Aufoxidation zwischen Prozess und ERD-Messung, da diese an der Technischen Universität München und somit nicht in-situ durchgeführt wurde und ein O_2 -freier Transport der Proben nicht möglich war. Die dünne Oxidschicht lässt sich auf einfache Art mit verdünnter Flusssäure-Lösung (HF-Dip) entfernen, da Siliziumnitrid und auch Siliziumoxynitride wesentlich weniger stark angegriffen werden als Siliziumoxid [Mey59]. Die Oxidation der Probenoberfläche entspricht der Bildung eines natürlichen Oxids bei reinem Silizium, die entstehende Oxidschicht ist aber dünner, da das Nitrid die Diffusion von Sauerstoff reduziert.

Im Inneren der Probe beträgt die Stickstoffkonzentration ca. 60%. Bei stöchiometrischem Si_3N_4 erwartet man einen Stickstoffanteil von 57%, was mit dem Messwert gut übereinstimmt. Mit thermischer Nitridierung in Ammoniak ist es also möglich reines Siliziumnitrid herzustellen, wenn vorher eine saubere Siliziumoberfläche ohne Oxid vorliegt.

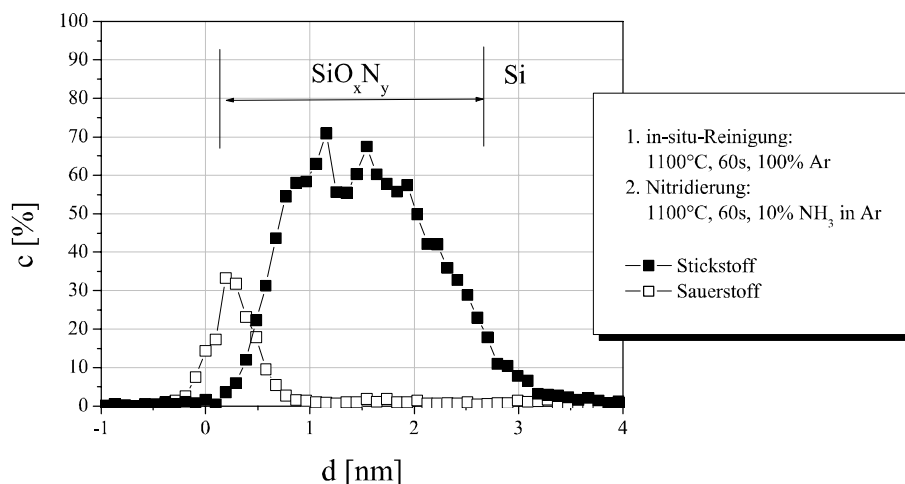


Abbildung 6.1: ERD Stickstoff- und Sauerstoff-Profil nach in-situ-Reinigung bei 1100°C für 60 s in reinem Argon und anschließender Nitridierung.

Abb. 6.2 zeigt die ERD Stickstoff- und Sauerstoffprofile einer Probe, die mit dem gleichen Prozess nitridiert wurde (1100°C, 60 s, 10% NH₃ in Argon), bei der davor das natürliche Oxid aber nicht entfernt wurde. Hier beträgt die Stickstoffkonzentration im Inneren der Probe nur knapp 50%. Außerdem sind ca. 20% Sauerstoff vorhanden, da der Prozess im Wesentlichen das vorhandene natürliche Oxid nitridiert. Der Sauerstoff-Peak an der Oberfläche kommt wiederum von der Aufoxidation der Oberfläche vor der ERD-Analyse.

Während die Stickstoffverteilung über die Tiefe des Oxynitrids relativ konstant ist, nimmt die Sauerstoffkonzentration zum SiO_xN_y/Si-Interface hin deutlich ab, sodass an der Grenzfläche nur Stickstoff vorhanden ist. Entgegen der in der Literatur weit verbreiteten Aussage, dass sich bei Nitridierung in NH₃ der Stickstoff am inneren Interface oder an beiden Interfaces sammelt ([Jin02], [Vas84]), kann durch die vorliegenden ERD Messungen gezeigt werden, dass es sich nicht um eine Anhäufung von Stickstoff am Interface handelt, sondern um eine gleichmäßige Verteilung über das vorher bestehende Oxid.

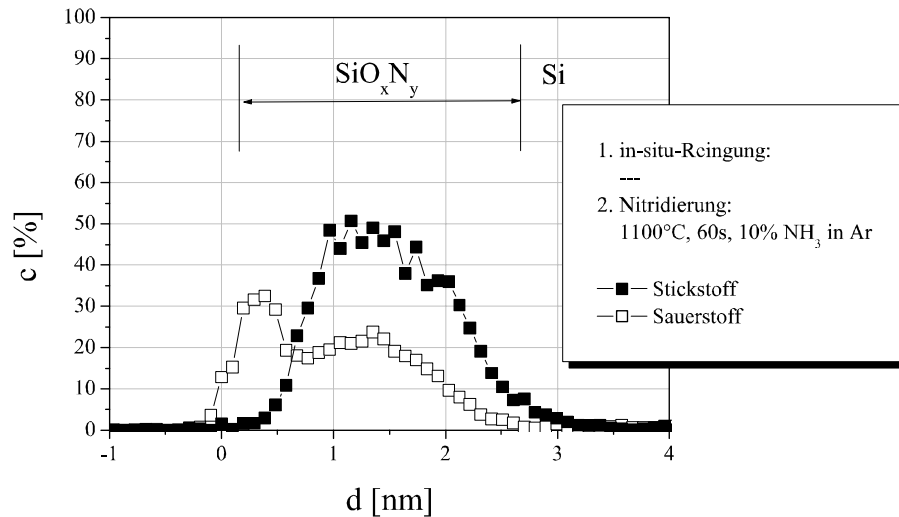


Abbildung 6.2: ERD Stickstoff- und Sauerstoff-Profil nach Nitridierung bei 1100°C ohne vorherige Entfernung des natürlichen Oxids.

Es ist bekannt, dass die Interface Eigenschaften zwischen Si₃N₄ und Silizium schlecht sind [Mis99], d. h. man bekommt eine hohe Grenzflächenzustandsdichte, hohe Leckströme und vorzeitige dielektrische Durchbrüche. Der Grund für die hohen D_{it} -Werte ist, dass Si₃N₄ geometrisch schlecht zur Silizium- $\langle 100 \rangle$ -Oberfläche passt und somit an der Grenzfläche viele ungesättigte Bindungen, sog. Dangling-Bonds existieren [Luc99]. Die hohen Leckströme sind auf die schlechte Barriere gegen Elektronentunneln aufgrund des geringen Band-Offsets zu Silizium zurückzuführen [Won02] und die vorzeitigen dielektrischen Durchbrüche kommen von Rauigkeiten und sog. Pinholes in der

Nitridschicht, d.h. Stellen, wo sie nicht vollständig dicht aufgewachsen ist [Rei96]. Si_3N_4 bzw. auch eine zu hohe Stickstoff-Konzentration und -Dominanz an der Grenzfläche zum Substrat, wie sie in den Abbildungen 6.1 und 6.2 vorliegt, ist deshalb zu vermeiden [Wat01]. Dies kann durch kurze Reoxidationen der Nitridschicht geschehen, auf die in Abschnitt 6.2.2 eingegangen wird. Abb. 6.3 zeigt den Einfluss einer Reoxidation auf den Verlauf der Stickstoff- und Sauerstoffprofile.

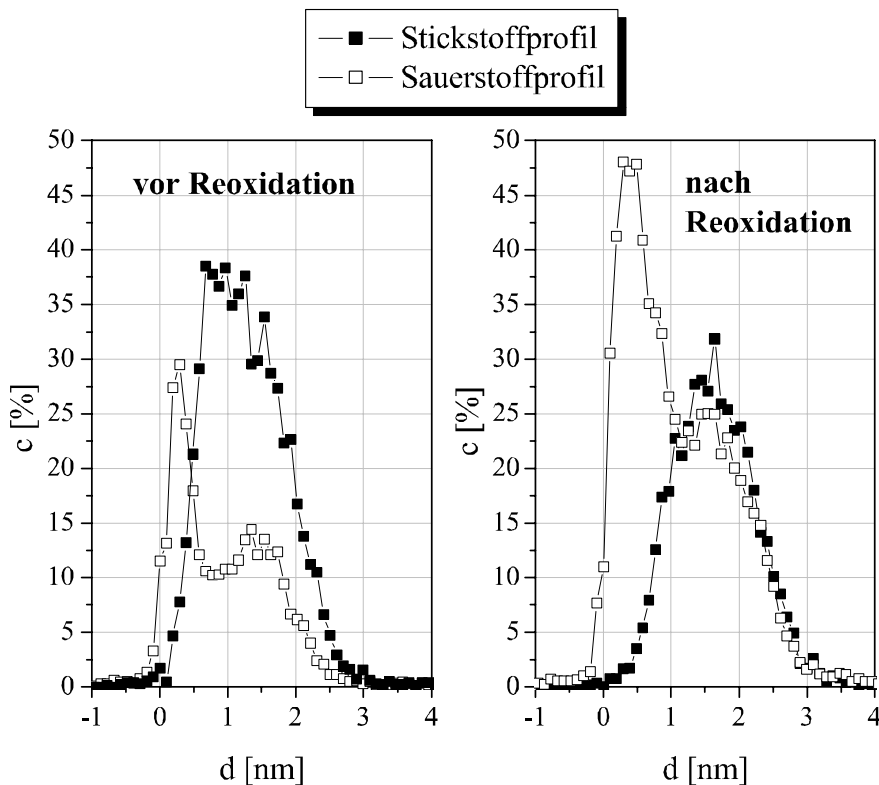


Abbildung 6.3: Einfluss einer Reoxidation auf den Verlauf der Stickstoff- und Sauerstoffprofile. Linkes Bild: Probe nach der Nitridierung in NH_3 mit 1% N_2O bei 1100°C für 140 s. Rechtes Bild: Gleiche Probe nach Reoxidation in H_2O bei 1000°C für 15 s.

Die Probe wurde zuerst in NH_3 und 1% N_2O bei 1100°C für 140 s ohne vorherige Entfernung des natürlichen Oxids nitridiert. Das Ergebnis der ERD-Messung nach diesem Prozessschritt ist in der linken Graphik von Abb. 6.3 dargestellt. Wie in Abb. 6.2 ist auch hier am Interface vorwiegend Stickstoff vorhanden. Durch die Reoxidation des Oxynitrids in Wasserdampf (hier bei 1000°C für 15 s, rechte Graphik) können die O- und N-Profile so verändert werden, dass sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff am Interface vorhanden ist. Durch die Reoxidation steigt die Sauerstoffkonzentration an, die Stickstoffkonzentration sinkt dagegen. Dieser Effekt wird auch beim Tempern in

N_2O beobachtet und wird auf die Existenz von atomarem Sauerstoff zurückgeführt, da er bei Anneals in O_2 nicht oder nur sehr schwach auftritt [Car95]. Durch die Reoxidation können die elektrischen Eigenschaften deutlich verbessert werden. Es gilt also, einen Kompromiss zwischen hoher Stickstoffkonzentration und damit hoher Dielektrizitätskonstante und guten elektrischen Eigenschaften zu finden. Darauf wird in Kapitel 6.2.2 ausführlich eingegangen.

Da für gute elektrische Eigenschaften nicht auf einen gewissen Anteil an Sauerstoff im Oxynitrid verzichtet werden kann, wurde auf die Entfernung des natürlichen Oxids bei der Untersuchung des Oxynitrid-Wachstums verzichtet. Außerdem hat dies den Vorteil, dass auf ein aufwendiges Glätten der Oberfläche verzichtet werden kann. Um Kohlenstoffverunreinigungen zu beseitigen, wurden die Substrate vor dem Nitridwachstum allerdings für 30 s bei 900°C in nominell reinem Argon ($P_{\text{O}/\text{Ar}} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ bar) getempert. Abgesehen von der Oberfläche lag die Kohlenstoffkonzentration bei allen durchgeführten ERD-Messungen der Oxynitride unterhalb der Nachweisgrenze. Das gleiche gilt für Wasserstoff, d. h. obwohl in der Literatur von hohen Wasserstoffkonzentrationen bei der Nitridierung in NH_3 berichtet wird [Hor88], konnte bei den untersuchten Proben keiner detektiert werden.

6.2 Elektrische Eigenschaften der Oxynitride

Dieser Abschnitt behandelt die elektrischen Eigenschaften der thermisch in Ammoniak gewachsenen Oxynitride. Als Referenz wurden thermische Trockenoxide herangezogen, die eine Grenzflächenzustandsdichte $D_{it} < 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ besitzen und deren Tunnelstromdichte bei einer auf die Flachbandspannung normierten Spannung von -1V (d. h. $V_G - V_{FB} = -1 \text{ V}$) bei einer Oxiddicke von $d_{ox} = 1,5 \text{ nm}$ theoretisch 500 A/cm^2 und bei $d_{ox} = 2 \text{ nm}$ 5 A/cm^2 beträgt.

6.2.1 Optimierung durch Variation der Prozessparameter

Um zu untersuchen, ob auch im Falle von Nitridierung in Ammoniak eine Optimierung der elektrischen Eigenschaften analog zur Oxidoptimierung aus Kapitel 4.2.1 möglich ist, wurden Oxynitride in einem Gasgemisch aus Ammoniak NH_3 und Argon Ar gewachsen, wobei wie bei der Oxidoptimierung auch bei den Nitridierungs-Versuchen entweder die Nitridierungszeit t oder die Temperatur T konstant gehalten wurde. Die variablen Prozessparameter sind dann der NH_3 -Partialdruck $P_{\text{NH}_3/\text{Ar}}$ und die Temperatur T bzw. $P_{\text{NH}_3/\text{Ar}}$ und die Prozesszeit t .

Im Gegensatz zum Oxidwachstum ist allerdings das Prozessfenster, in dem die Prozessparameter liegen, bei der Nitridierung deutlich kleiner. Zum Einen ist die thermische Nitridierung ein selbstlimitierender Prozess, da der eingebaute Stickstoff als Diffusionsbarriere für die nitridierenden Spezies wirkt. Selbst bei langen Prozesszeiten kann deshalb nur eine Schichtdicke von maximal 4 nm erreicht werden [Hor97, S. 211]. Außerdem hat man bei der Verwendung von Ammoniak die selben Probleme mit sauerstoffhaltigen Verunreinigungen wie bei der in-situ-Reinigung in Argon beschrieben.

Auch hier muss mit einem Sauerstoff-Partialdruck von $P_{O/Ar} \geq 5 \cdot 10^{-6}$ bar gerechnet werden. Deshalb müssen die Prozesstemperaturen so gewählt werden, dass man sich bezüglich dieses Sauerstoffs in Region III des Oxid-Wachstumsmodells (Region in der SiO_2 geätzt wird) befindet, um eine ungewünschte Aufoxidation des Substrats zu verhindern, da Sauerstoff deutlich reaktiver ist als Stickstoff-Verbindungen. Dies kann bei den ERD Stickstoff- und Sauerstoffprofilen aus Abb. 6.4 gesehen werden. Der linke Teil der Abbildung zeigt die O- und N- Verteilung nach einer Nitridierung in 10% NH_3 und 90% Ar für 60 s bei einer Temperatur von 1100°C . Im Vergleich dazu sind im rechten Teil der Graphik die O- und N-Konzentrationen nach einer Nitridierung bei 900°C mit sonst gleichen Parametern dargestellt. Die geringere Schichtdicke und der niedrigere Stickstoffeinbau kann auf die niedrigere Prozesstemperatur zurückgeführt werden. Die deutlich höhere Sauerstoffkonzentration im Inneren der Probe aber kommt durch eine zusätzliche Oxidation des Siliziums und kann nicht vollständig durch den Oxidationsvorgang zwischen Prozess und ERD-Analyse erklärt werden. Durch die niedrigere Temperatur befindet man sich während der Nitridierung bezüglich der sauerstoffhaltigen Verunreinigungen im Bereich des Oxidwachstums und nicht in dem des Oxidätzens. Folglich muss die gewählte Prozesstemperatur bei dem gegebenen Mindest-Sauerstoffpartialdruck nach Abb. 4.10 für eine reine Nitridierung über 1050°C liegen. Besteht die Möglichkeit, die Prozesskammer besser abzudichten oder bei niedrigeren Drücken zu arbeiten, kann das Parameterfeld vergrößert werden, da dann der Partialdruck der sauerstoffhaltigen Verunreinigungen niedriger ist.

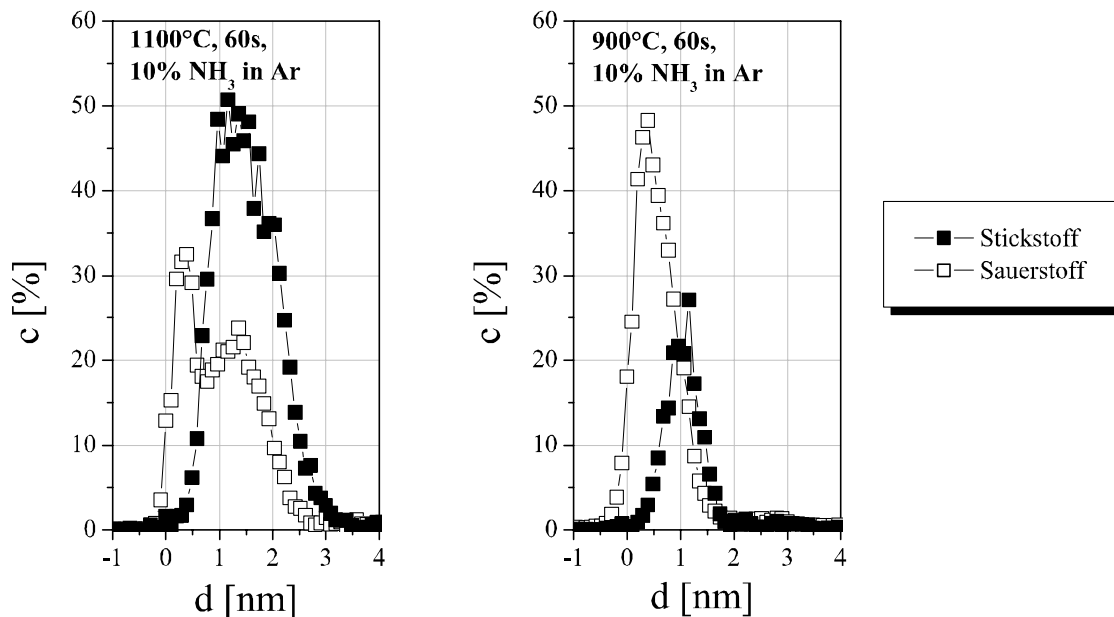


Abbildung 6.4: ERD Stickstoff- und Sauerstoffprofile für Nitridierung bei 1100°C (links) und 900°C (rechts).

Das eingeschränkte Parameterfeld ist in Abb. 6.5 im Vergleich zu dem der Oxidation dargestellt. Für die Nitridierungen wurde $P_{NH_3/Ar}$ im Bereich von 0,01 und 1 bar variiert, t zwischen 25 und 60 s und T zwischen 1050 und 1150°C. Die Prozessparameter wurden dabei so kombiniert, dass sich eine konstante Schichtdicke von $d_{SiO_xN_y} = 2$ nm ergibt, um die Proben direkt miteinander vergleichen zu können. Die äquivalente Schichtdicke dieser Proben liegt bei $EOT = 1,3$ nm, was einer Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_{SiO_xN_y} \approx 6$ entspricht. Als Substrat wurden wiederum 200 mm p⁻-<100>-Silizium-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 10 – 20 Ω cm verwendet. Die Prozessparameter der untersuchten Proben sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

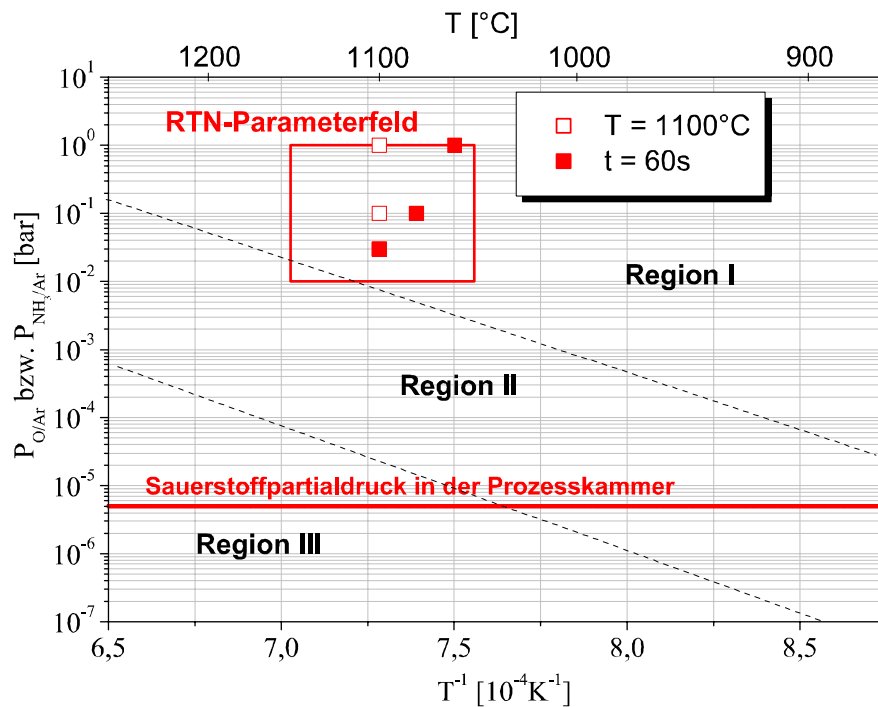
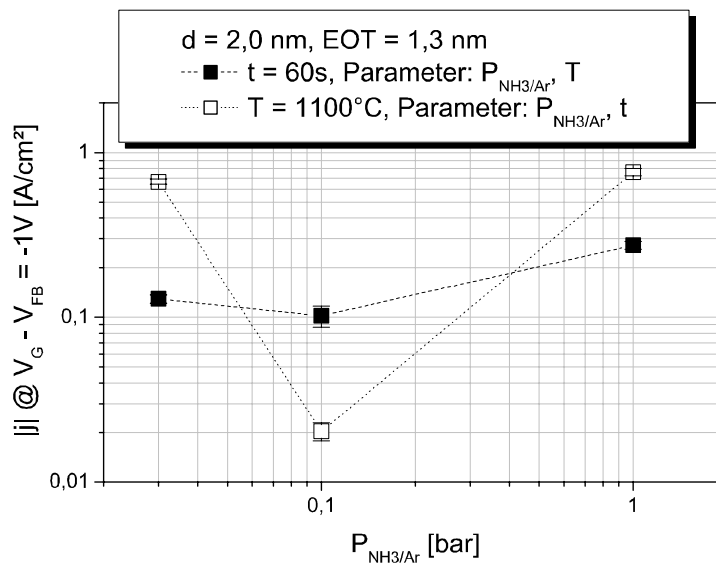


Abbildung 6.5: Parameterfeld der themischen Nitridierung (roter Rahmen) im Vergleich zur thermischen Oxidation. Die zusätzliche rote Linie zeigt den immer vorhandenen Sauerstoffpartialdruck in der Prozesskammer.

Abbildung 6.6 zeigt den Betrag der Tunnelstromdichte für $V_G - V_{FB} = -1$ V als Funktion des Ammoniak-Partialdrucks $P_{NH_3/Ar}$. Sowohl bei konstanter Prozesszeit $t = 60$ s und somit konstanter mittlerer Wachstumsgeschwindigkeit $v_{SiO_xN_y} = 0,033$ nm/s (■) als auch bei konstanter Temperatur $T = 1100^\circ\text{C}$ (□) ist $|j|$ nahe dem NH_3 -Partialdruck von 0,1 bar, d. h. bei 10% NH_3 in Ar, am kleinsten. Insbesondere bei den drei Proben, die bei konstanter Temperatur gewachsen wurden, macht das mehr als eine Größenordnung aus.

Probe	Symbol	T [°C]	t [s]	$v_{SiO_xN_y}$ [nm/s]	$P_{NH_3/Ar}$ [bar]	$d_{n=2,01}$ [nm]
NH3122/1	□	1100	30	0,07	1	2,01
NH3122/7	□	1100	45	0,05	0,1	2,02
NH3122/13	□	1100	50	0,04	0,03	2,00
NH3023/1	■	1060	60	0,033	1	1,95
NH3023/3	■	1080	60	0,033	0,1	1,94
NH3023/5	■	1100	60	0,033	0,03	1,97

Tabelle 6.1: Übersicht der für die Darstellung der Ergebnisse ausgewählten Proben

Abbildung 6.6: Tunnelstromdichte $|j|$ durch 2 nm dicke RTP-Nitride ($EOT = 1,3$ nm) bei einer angelegten Spannung $V_G = V_{FB} - 1$ V.

Den gleichen Effekt sieht man auch in der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} , die in Abb. 6.7 in Abhängigkeit von $P_{NH_3/Ar}$ dargestellt ist. Auch hier liegen die niedrigsten Werte bei $P_{NH_3/Ar} \approx 0,1$ bar. Vergleicht man diese aber mit der Grenzflächenzustandsdichte thermischer Oxide, die ohne Post Oxidation Anneals maximal 10^{12} $eV^{-1}cm^{-2}$ beträgt, so sieht man, dass die hergestellten Oxynitride deutlich schlechter sind. Ohne zusätzliche Behandlung liegen die besten D_{it} -Werte hier über 10^{13} $eV^{-1}cm^{-2}$. Um mit SiO_2 konkurrieren zu können, muss die SiO_xN_y/Si -Grenzfläche verbessert werden.

Durch Variation der Prozessparameter ist also eine gewisse Optimierung der Oxynitrid-Eigenschaften analog zur vorher behandelten Oxidoptimierung möglich. Vermutlich lässt sich auch für die Nitridierung in NH_3 eine Linie im $P_{NH_3/Ar} - T$ -Phasendiagramm bestimmen, die die Parameter für ein Nitridwachstum mit optimierten elektrischen Eigenschaften bestimmt. Das stark eingeschränkte Parameterfeld und die selbstlimitierende Wirkung des Nitridwachstums erschweren allerdings eine systema-

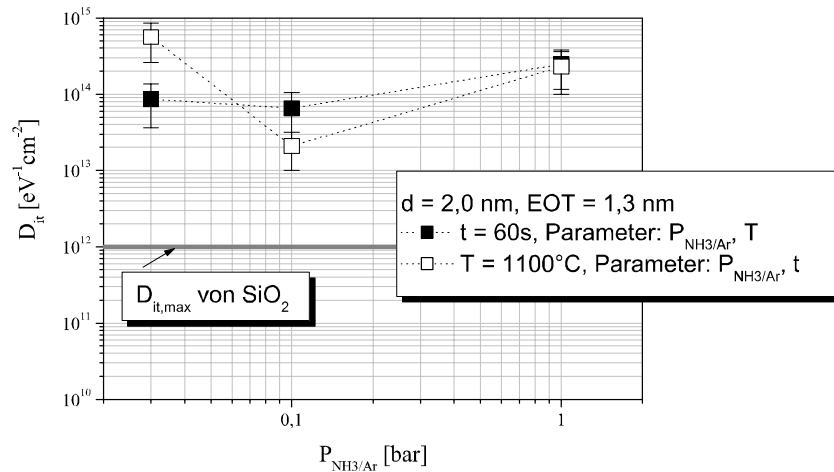


Abbildung 6.7: Grenzflächen-Zustandsdichte D_{it} von 2 nm dicken RTP-Nitriden ($EOT = 1,3\text{ nm}$).

tische Untersuchung bei unterschiedlichen konstanten Wachstumsgeschwindigkeiten, wie sie im Falle der Oxide durchgeführt wurde. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente lassen nur die Aussage zu, dass die Parameter der Nitridierungen mit 10% NH_3 nahe an dieser Linie liegen.

6.2.2 Post Nitridation Anneals

Die elektrischen Eigenschaften können durch sog. Post Nitridation Anneals (PNA) verbessert werden. Das sind Temperschritte, die nach der Nitridierung durchgeführt werden. In diesem Teil der Arbeit wird der Einfluss von PNAs in Inertgasen, in Sauerstoff und Wasserdampf (Reoxidationen) und in Formiergas demonstriert.

PNA in Inertgasen

Bei SiO_2 kann durch Post Oxidation Anneals (POA) in Inertgasen wie z. B. Argon oder Stickstoff eine deutliche Verbesserung des Interfaces zum Substrat erzielt werden (vgl. Kapitel 4.2.1). Die Grenzflächenzustandsdichte kann bei genügend langer Dauer des POAs um eine Größenordnung reduziert werden.

Bei Nitriden oder Oxynitriden ist der Effekt aber deutlich kleiner. Abb. 6.8 zeigt dies für eine Probe, die bei 1100°C für 140 s in 100% NH_3 - und somit nicht mit den optimalen Prozessparametern (10% NH_3) - nitridiert wurde. Die Post Nitridation Anneals wurden in Stickstoff¹ bei 1000°C bzw. 1100°C durchgeführt. Aufgetragen sind die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} und die Tunnelstromdichte $|j|$ @ $V_G - V_{FB} = -1\text{V}$

¹Stickstoff kann bis ca. 1200°C als Inertgas betrachtet werden

gegen die Dauer der Anneals. In schwarz (■) sind die Werte der Probe ohne Anneal dargestellt, rot (○) entspricht den Anneals bei 1000°C und grün (▲) denen bei 1100°C. Mit einem PNA in N₂ erreicht man kein besseres Ergebnis, als es schon allein durch die Wahl optimierter Prozessparameter in der Nitridierung (vgl. Abb. 6.7 und Abb. 6.6) erzielt werden kann. Insbesondere die Grenzflächenzustandsdichte ist mit $D_{it} > 10^{13} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ auch nach dem PNA zu hoch.

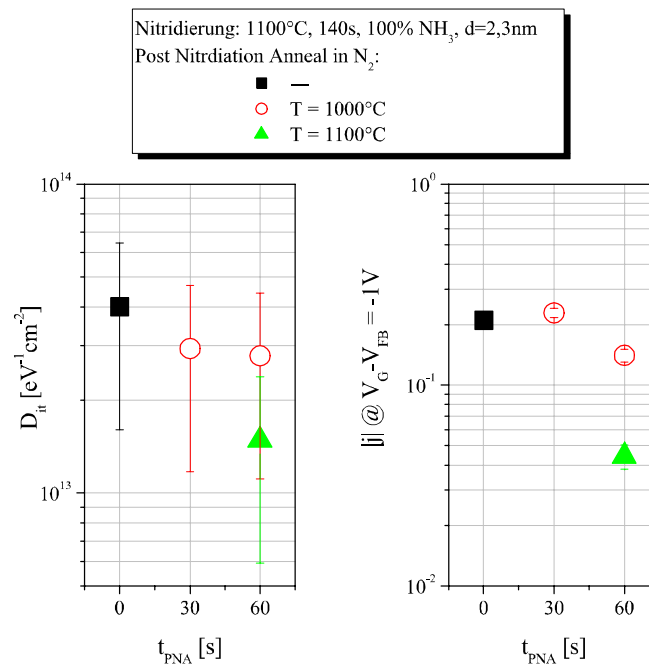


Abbildung 6.8: Reduzierung der Grenzflächenzustandsdichte und der Tunnelstromdichte eines thermischen NH₃-Oxynitrids durch Post Nitridation Anneals in Stickstoff.

Der Grund für die geringe Wirkung der PNAs in Inertgasen ist, dass dadurch ähnlich wie bei der Oxidation überschüssige nitridierende Spezies abreagieren können bzw. ausgetrieben werden, es aber nicht möglich ist, die Stickstoff- und Sauerstoffprofile zu verändern. Somit ist auch nach dem Anneal vorrangig Stickstoff am Interface und die schlechten elektrischen Eigenschaften bleiben erhalten.

Reoxidation

Die gängigste Art, die elektrischen Eigenschaften von Nitriden und Oxynitriden zu verbessern, sind Reoxidationen, d.h. Post Nitridation Anneals in oxidierenden Gasen wie O₂, H₂O, N₂O oder NO ([Lo89], [Pan00]). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reoxidationen in Sauerstoff O₂ (Trockenreoxidation) und Wasserdampf H₂O (Feuchtreoxidation) untersucht. In Kapitel 6.1 wurde bereits gezeigt, dass durch eine Reoxidation

sowohl die Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen als auch deren Profile verändert werden können (Abb. 6.3). Durch das Absenken der Stickstoffkonzentration und die Verschiebung des Stickstoffprofils werden die elektrischen Eigenschaften des Oxynitrids deutlich beeinflusst. Man erwartet, dass die Grenzflächenzustandsdichte sinkt, da das Interface durch den Sauerstoff verbessert wird, dass die Tunnelstromdichte sinkt, da Oxid eine bessere Barriere gegen das Tunneln darstellt und durch die Reoxidation die Dichte sog. "pin holes" reduziert wird [Gil04] und dass die äquivalente Schichtdicke aufgrund der sinkenden Stickstoffkonzentration und der somit niedrigeren Dielektrizitätskonstante zunimmt.

In Abb. 6.9 ist der Einfluss von Trocken- und Feuchtreoxidation auf die elektrischen Eigenschaften dargestellt. Gezeigt sind die Grenzflächenzustandsdichte (schwarz) und die Tunnelstromdichte bei einer Gatespannung von -1 V (rot) aufgetragen² gegen die äquivalente Schichtdicke. Die Quadrate stellen die Probe nach der Nitridierung ($\text{NH}_3 + 1\% \text{N}_2\text{O}$, 1100°C , 140 s) dar, die Kreise nach zusätzlicher Reoxidation in $100\% \text{O}_2$ für 30 s bei 1000°C und die Dreiecke nach Reoxidation in $100\% \text{H}_2\text{O}$ für 5 s bei 1000°C . Die Dauer der Reoxidation in O_2 wurde länger gewählt als die bei Verwendung von H_2O , da analog zur Oxidation auch bei der Reoxidation in Sauerstoff längere Prozesszeiten als mit H_2O zu erwarten sind³.

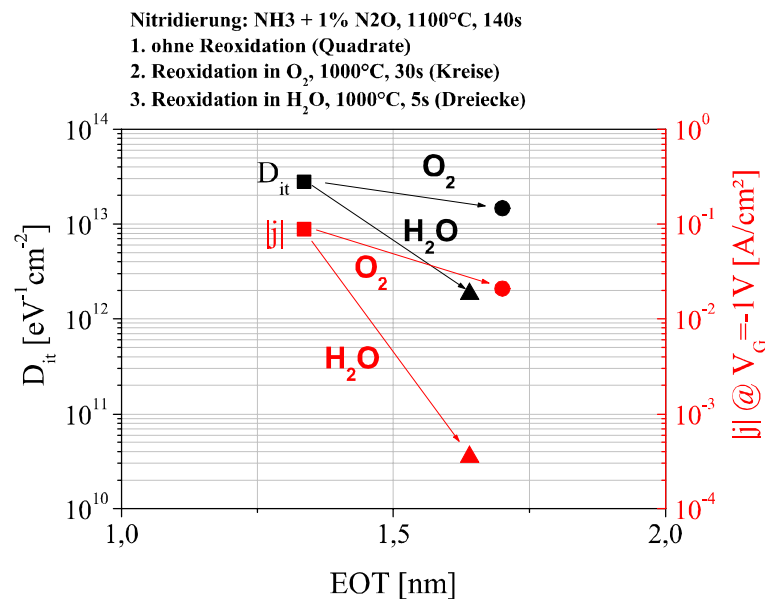


Abbildung 6.9: Vergleich von Trocken- und Feuchtreoxidation: Unterschiedlich starke Wirkung der Reoxidation in Sauerstoff bzw. Wasserdampf.

²Wenn der Einfluss unterschiedlicher Reoxidationen auf die selbe Probe gezeigt werden soll, ist der Vergleich bei konstanter Spannung ohne Normierung auf V_{FB} zulässig.

³Die Löslichkeit von H_2O in SiO_2 ist deutlich höher als die von O_2 . Deshalb ist auch die Oxidationsgeschwindigkeit bei Feuchtoxidationen deutlich höher.

Die Abbildung zeigt, dass das Tempern in trockenem Sauerstoff trotz der längeren Zeit deutlich weniger Erfolge bei der Reduzierung von D_{it} und $|j|$ erzielt als das Tempern in H_2O , obwohl EOT in beiden Fällen etwa gleich groß wird. Insbesondere die Grenzflächenzustandsdichte bleibt nach der Trockenreoxidation viel zu hoch für MOS-Anwendungen, da weniger Sauerstoff ans Interface gelangt. Dies ist in Abb. 6.10 veranschaulicht, die die Sauerstoff- und Stickstoffprofile einer Probe zeigt, bei der zuerst das natürliche Oxid in 100% Ar bei 1100°C entfernt wurde, dann ein Nitrid gewachsen wurde (10% NH_3 , 60 s, 1100°C) und dann unterschiedliche Reoxidationen durchgeführt wurden (siehe Abbildungsbeschriftung). Bei der Feuchtreoxidation (1000°C , 6 s, 100% H_2O) ist im Inneren der Probe ein deutlicher Anstieg der Sauerstoffkonzentration erkennbar. Wird bei der gleichen Temperatur eine Trockenreoxidation von der zehnfachen Dauer (1000°C , 60 s, 100% O_2) durchgeführt, ist der Effekt auf die Sauerstoffverteilung deutlich schwächer. Um mit einer Trockenreoxidation ein ähnliches Sauerstoffprofil zu erhalten wie mit der Feuchtreoxidation, muss zusätzlich zu der deutlich längeren Prozesszeit noch die Temperatur erhöht werden (1100°C , 60 s, 100% O_2). Dabei sinkt dann aber der Stickstoffgehalt in der Probe deutlich ab, was zu einer niedrigeren Dielektrizitätskonstante und somit einem höheren EOT -Wert führt. Im Folgenden wird deshalb nur auf Feuchtreoxidationen eingegangen.

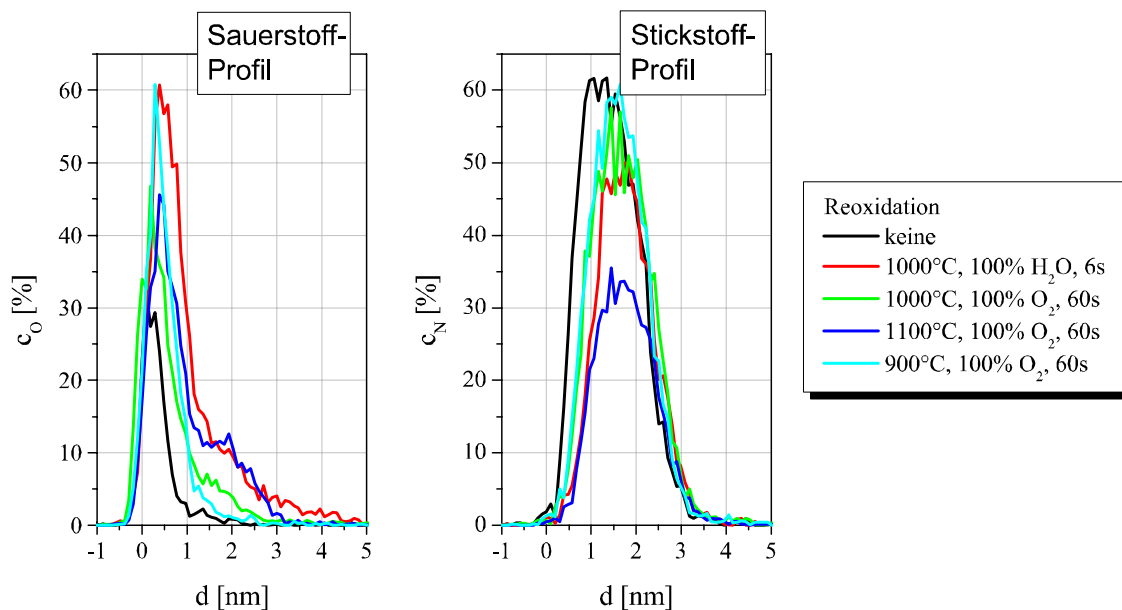


Abbildung 6.10: Einfluss von Trocken- und Feuchtreoxidation auf die Sauerstoff- und Stickstoffprofile.

Um den Einfluss der Reoxidationszeit zu veranschaulichen sind in Abb. 6.11 die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} , die äquivalente Schichtdicke EOT und die Tunnelstromdichte $|j|$ bei $V_G = -1V$ für unterschiedlich lange Reoxidationen in H_2O bei $1000^\circ C$ dargestellt, d. h. sie sind gegen die Dauer der Reoxidation t_{reox} aufgetragen. $t_{reox} = 0$ bedeutet, dass keine Reoxidation durchgeführt wurde. Die Nitridierung der Probe erfolgte in einem Gasmisch aus NH_3 mit 1% N_2O bei $1100^\circ C$ für 140 s.

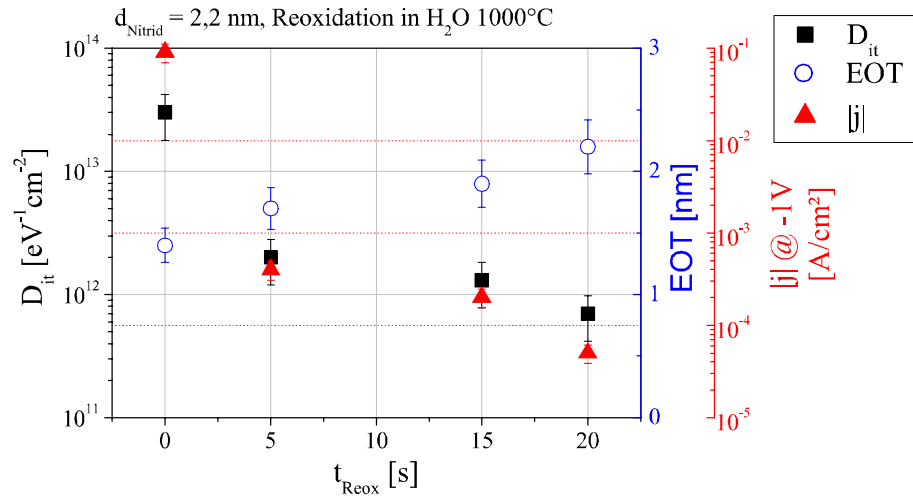


Abbildung 6.11: Grenzflächenzustandsdichte D_{it} , äquivalente Schichtdicke EOT und Tunnelstromdichte bei $V_G = -1 V$ für verschieden lange Reoxidationen in Wasserdampf bei $1000^\circ C$.

Die Grenzflächenzustandsdichte (■) nimmt mit steigender Reoxidationszeit ab, da immer mehr Sauerstoff ans Interface gelangt. Bei genügend langer Reoxidation kann D_{it} um mehr als eine Größenordnung auf Werte unter $10^{12} eV^{-1}cm^{-2}$ und somit in den Bereich von Trockenoxiden reduziert werden.

Obwohl sich die physikalische Schichtdicke durch die Reoxidation kaum verändert (vgl. Abb. 6.3), steigt EOT (○) mit zunehmender Reoxidationszeit, weil durch den Anstieg der Sauerstoffkonzentration und die gleichzeitige Reduzierung des Stickstoffanteils die Dielektrizitätskonstante sinkt.

Bei der Tunnelstromdichte (▲) hat der Anstieg der Sauerstoffkonzentration einen positiven Einfluss, d. h. $|j|$ sinkt mit zunehmender Reoxidationszeit. Der Grund hierfür ist, dass Oxid die bessere Barriere gegen das Tunneln von Elektronen ist als Nitrid. Allerdings muss die Tunnelstromdichte immer bezüglich EOT betrachtet werden, d. h. ein direkter Vergleich bei unterschiedlichen EOT s ist nicht sinnvoll; hier soll nur auf den tendentiellen Einfluss hingewiesen werden.

Die Reoxidation verbessert also die Interface-Qualität und senkt die Tunnelstromdichte, führt aber gleichzeitig zu größeren EOT -Werten. Für den Einsatz der Reoxidation muss deshalb ein Kompromiss gefunden werden, bei dem die Reoxidationszeit so gewählt wird, dass man ein möglichst gutes Interface bei möglichst kleinem EOT bekommt. In dieser Arbeit wurden die Reoxidationen in Wasserdampf deshalb bei 1000°C für 5 s durchgeführt.

Abb. 6.12 zeigt den Einfluss der Feuchtreoxidation auf die Grenzflächenzustandsdichte der Proben von Tabelle 6.1. Außerdem sind zum Vergleich nochmals die D_{it} -Werte der Proben ohne Anneal ("as grown") mit in die Graphik aufgenommen. Bei allen Proben wird D_{it} durch den kurzen Temperschnitt in Wasserdampf um deutlich mehr als eine Größenordnung reduziert. Der Unterschied durch die unterschiedlichen RTN-Parameter bleibt dabei erhalten, d. h. auch nach der Reoxidation sind die mit 10% NH_3 nitrierten Proben am besten. Ihre Grenzflächenzustandsdichte liegt mit $(5 - 6) \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ im Bereich der als Referenz gewählten Trockenoxide.

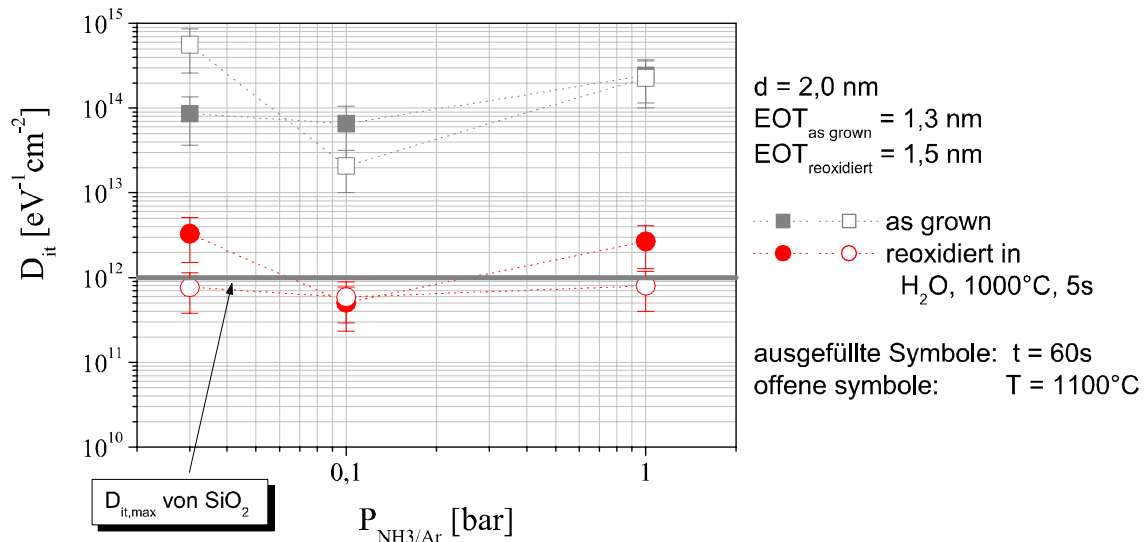


Abbildung 6.12: Grenzflächen-Zustandsdichte D_{it} von 2 nm dicken, reoxidierten RTP-Nitriden ($EOT = 1,5 \text{ nm}$). Durch die Reoxidation sinkt D_{it} um ca. zwei Größenordnungen.

Die Reduzierung der Tunnelstromdichte ist in Abb. 6.13 dargestellt. Auch diese ist nach der Reoxidation bei allen Proben um mindestens eine Größenordnung kleiner als vorher. Zu beachten ist bei dem Vergleich allerdings, dass sich durch die Reoxidation EOT verändert. Verglichen mit der Tunnelstromdichte von SiO_2 ist die der reoxidierten Nitride bei gleichem EOT um mehr als vier Größenordnungen niedriger. Darauf wird in Abschnitt 6.2.4 im Detail eingegangen.

Die durch die Reoxidation hervorgerufene Zunahme der äquivalenten Oxiddicke von 1,3 nm auf 1,5 nm entspricht einer Abnahme der Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_{SiO_xN_y} \approx 6$ auf $\varepsilon_{SiO_xN_y, reox} \approx 5,2$.

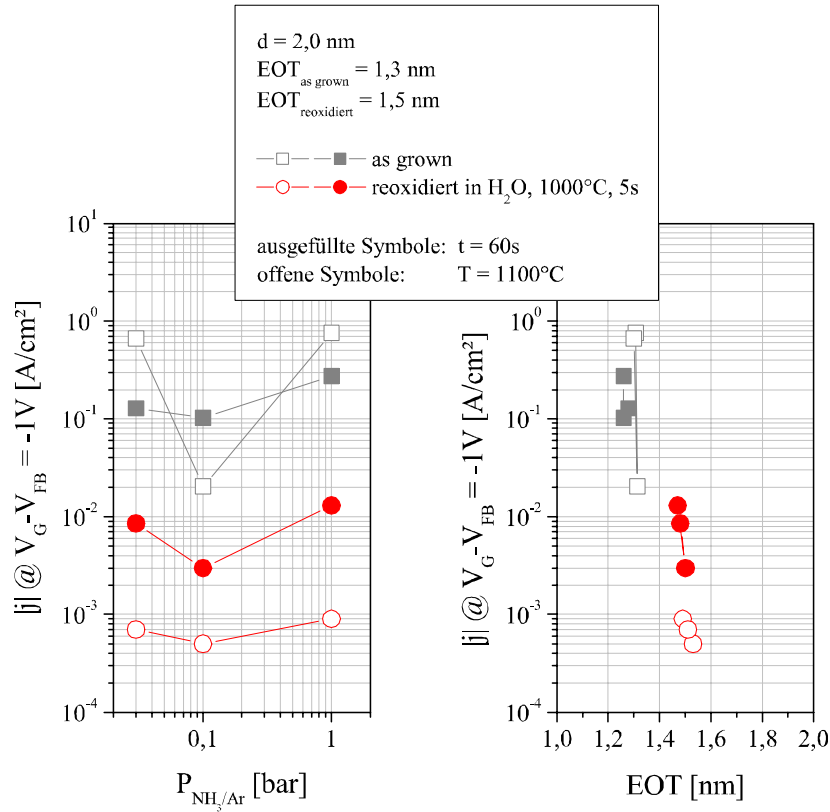


Abbildung 6.13: Tunnelstromdichte $|j|$ durch 2 nm dicke reoxidierte RTP-Nitride ($EOT \approx 1,5 \text{ nm}$) bei einer angelegten Spannung $V_G - V_{FB} = -1 V$. Zum Vergleich ist $|j|$ auch für die Proben ohne Reoxidation ($EOT = 1,3 \text{ nm}$) dargestellt. Links ist $|j|$ gegen den NH_3 -Partialdruck aufgetragen, rechts gegen EOT .

Formiergas-Tempern

Trotz der geringen Schichtdicken und der Gefahr von Aluminium-Spiking wurden die untersuchten Oxynitride in Formiergas getempert. Dabei stellte sich heraus, dass sie eine sehr effektive Barriere gegen das Spiking bilden: Nach dem Tempern der reoxidierten Proben, die im letzten Abschnitt diskutiert wurden, für 30 min bei $450^\circ C$ in Formiergas (hier 5% H_2 in N_2) wurden keine vorzeitigen elektrischen Durchbrüche beobachtet. Abb. 6.14 zeigt, dass die Grenzflächenzustandsdichte der Oxynitride durch das Formiergas-Tempern um eine weitere Größenordnung reduziert werden kann. Wie bei thermischen Oxiden können also auch hier freie Bindungen an der Grenzfläche mit atomarem Wasserstoff abgesättigt werden. Zum Vergleich sind wieder die D_{it} -Werte für

die nur nitridierten und die reoxidierten Proben mit eingezeichnet. Durch eine Kombination von Feuchtreoxidation und Formiergas-Tempnern können Grenzflächenzustandsdichten von nur $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ erreicht werden. Dies liegt eindeutig im Bereich von Oxiden, die mit Trockenoxidation hergestellt wurden.

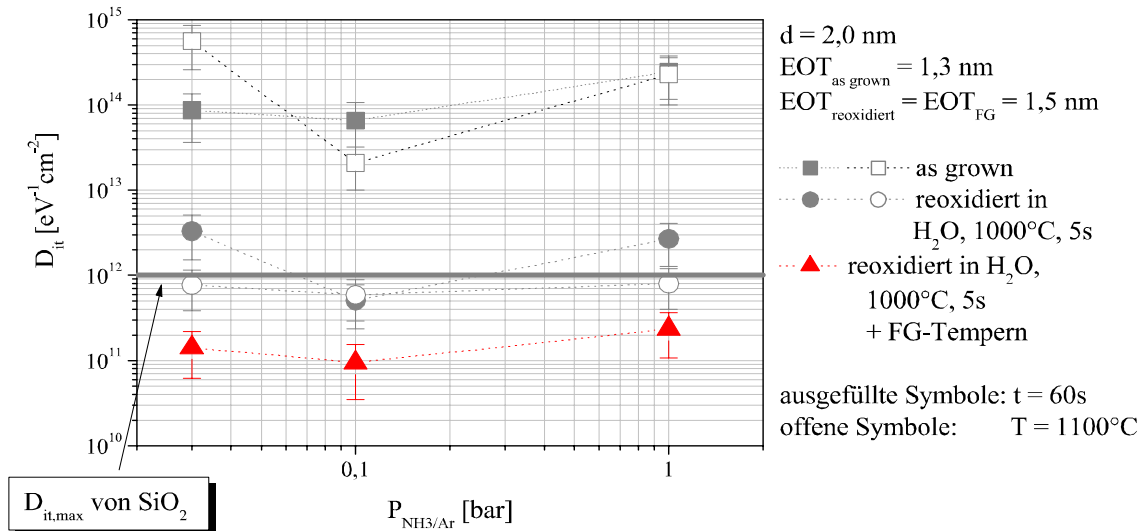


Abbildung 6.14: Grenzflächen-Zustandsdichte D_{it} von 2 nm dicken, reoxidierten und in Formiergas getemperten RTP-Nitriden ($EOT = 1,5 \text{ nm}$). Durch die Reoxidation sinkt D_{it} um ca. zwei , durch das Formiergastempnen um eine weitere Größenordnungen.

Auf die Tunnelstromdichte und die äquivalente Schichtdicke hat das Formiergas-Tempnen keinen nennenswerten Einfluss, da nur das Interface, nicht aber das Dielektrikum verändert wird.

6.2.3 Transistorkennlinien und Beweglichkeit

Um ein Dielektrikum als Gatematerial zu beurteilen, muss die Ladungsträgerbeweglichkeit im Kanalgebiet bestimmt werden. Dazu wurden n-Kanal MISFETs mit n^+ -Poly-Silizium-Gate-Elektrode hergestellt. Für die Herstellung des Gatennitrids wurde der optimierte Prozess mit 10% NH_3 in Argon bei 1100°C gewählt ($t = 60 \text{ s}$). Anschließend wurde das 2 nm dicke Nitrid bei 1000°C für 6 s in Wasserdampf reoxidiert und nach Fertigstellung der Transistoren in Formiergas getempert. Die resultierende äquivalente Schichtdicke beträgt 1,5 nm.

Abb. 6.15 zeigt das Ausgangs- und Transferkennlinienfeld für einen Transistor mit einer Kanalweite $W = 18 \mu\text{m}$ und einer Kanallänge $L = 5 \mu\text{m}$. Die Substratdotierung im Kanalgebiet beträgt 10^{18} cm^{-3} . Die Einsatzspannung V_T beträgt im vorliegenden Fall ca. $-1,4 \text{ V}$ (bestimmt durch lineare Extrapolation), d. h. es handelt sich um

einen sog. "normally on" Transistor, was vermutlich auf eine nicht ausreichend hohe Dotierung im Kanalgebiet zurückzuführen ist.

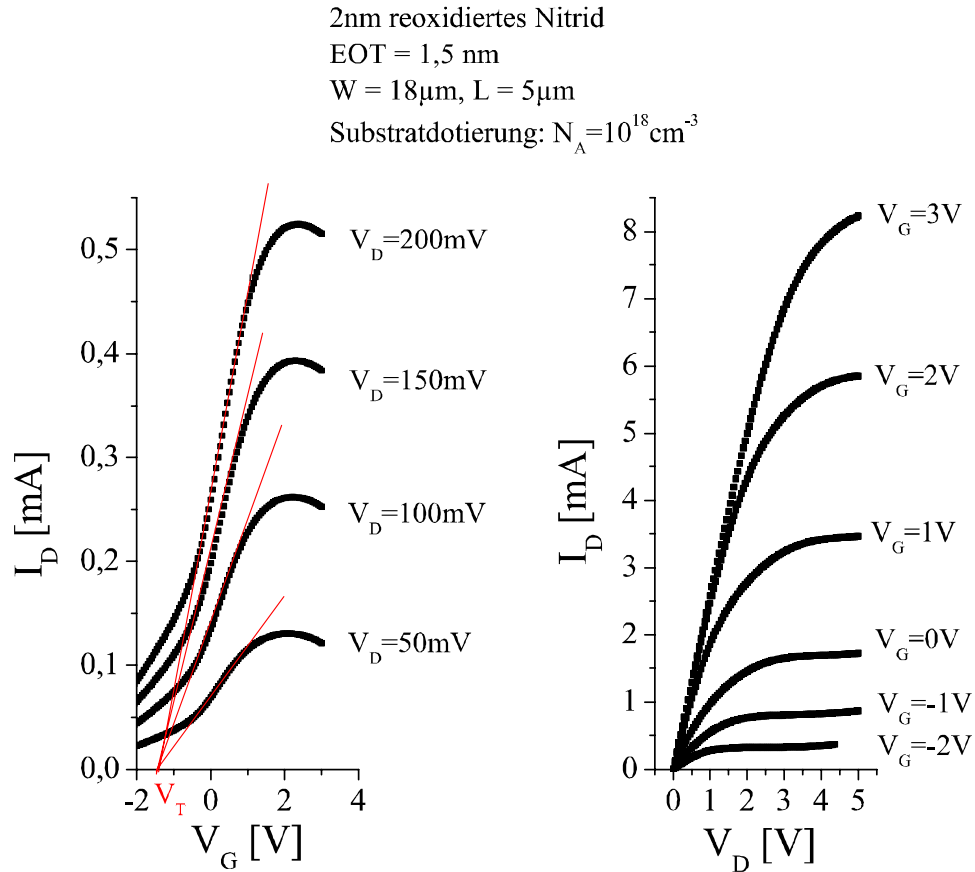


Abbildung 6.15: Transferkennlinienfeld (a) und Ausgangskennlinienfeld (b) eines MISFETs mit 2 nm dickem reoxidiertem Nitrid ($EOT = 1,5 \text{ nm}$).

Im Subthresholdbereich zeigt das Transferkennlinienfeld (Abb. 6.15 a) ein anomales Verhalten: Dem Drainstrom ist ein weiterer Strommechanismus überlagert, durch den es nicht möglich ist, den Transistor vollständig auszuschalten. Auch bei einer angelegten Gatespannung von -2 V, d. h. einer Spannung, bei der der Transistor laut der bestimmten Einsatzspannung keinen Strom führen dürfte, ist ein deutlicher Drainstrom von 0,3 mA messbar (s. Abb. 6.15 b). Ansonsten zeigt das Ausgangskennlinienfeld das übliche Verhalten eines "normally on" Transistors mit guter Steuerwirkung der Gatespannung.

Da das Ziel bei der Prozessierung der MISFETs im Wesentlichen darin bestand, die effektive Ladungsträgerbeweglichkeit im Kanal zu bestimmen und dies trotz der Leckströme im Unterschwellbereich möglich ist, wurde die Ursache des überlagerten Stromflusses nicht näher untersucht.

Die effektive Beweglichkeit ist für eine Drainspannung von 50 mV in Abb. 6.16 als Funktion des effektiven elektrischen Feldes dargestellt. Die gemessene maximale Beweglichkeit $\mu_{eff,max} = 130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht fast die universelle Kurve der Elektronenbeweglichkeit (Abb. 3.22), die für $E_{eff} = 2 \text{ MV/cm}$ auf einen Wert von $135 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ extrapoliert werden kann. Trotz der hohen Stickstoffkonzentration können also durch das gezielte Einstellen der Stickstoff- und Sauerstoffprofile gute Werte für die Beweglichkeit erreicht werden.

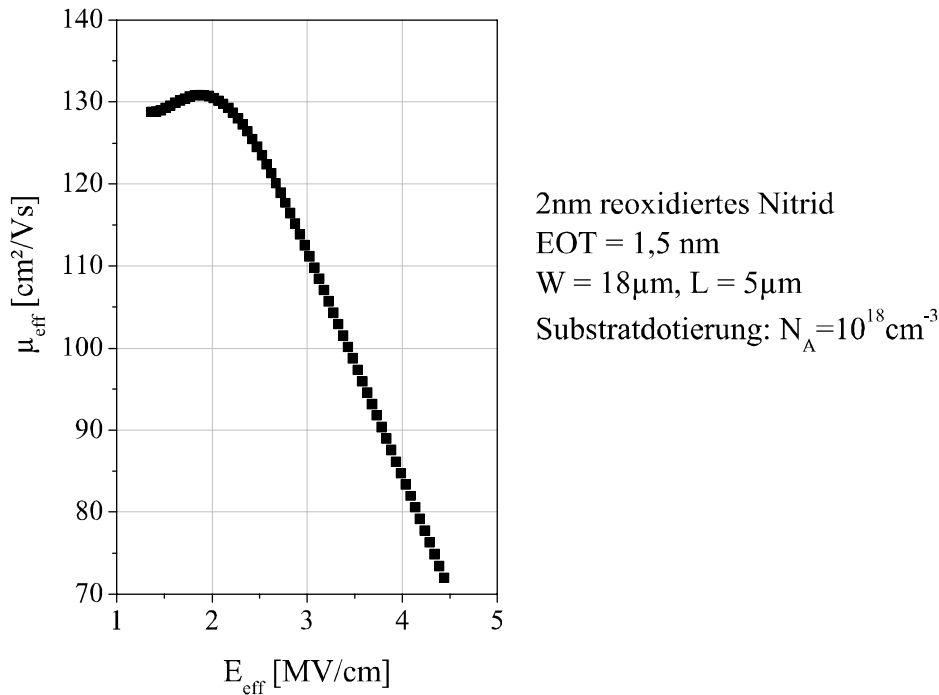


Abbildung 6.16: Effektive Elektronenbeweglichkeit als Funktion des effektiven elektrischen Feldes für ein 2 nm dickes, reoxidiertes Nitrid.

6.2.4 Vergleich mit Literaturwerten

Um die Qualität der hergestellten Oxynitride besser einordnen zu können, wurden ihre elektrischen Eigenschaften mit Werten aus der Literatur verglichen.

Abb. 6.17 vergleicht die Tunnelstromdichte der untersuchten Oxynitride mit Literaturangaben für Siliziumdioxid SiO_2 ([Lud04, vgl. Kapitel 4.2.1], [Sim63]), Oxynitrid SiO_xN_y ([Pan01], [Wu00]) und Aluminiumoxid Al_2O_3 ([Chi00], [Guh01]) in Abhängigkeit von EOT . SiO_2 und Al_2O_3 wurden gewählt, weil sie die Oxynitride bezüglich der Dielektrizitätskonstante einrahmen ($\epsilon_{\text{SiO}_2} < \epsilon_{\text{SiO}_x\text{N}_y} < \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$).

Wichtig bei einer derartigen Darstellung ist, dass die Ergebnisse vergleichbar sind. Deshalb sind hier nur $|j|$ -Werte aus der Literatur aufgenommen, die auf die Flach-

bandspannung normiert sind ($|j| @ V_G - V_{FB} = -1 \text{ V}$) und bei denen in EOT quantenmechanische Effekte berücksichtigt sind, d. h. deren CV -Kurven quantenmechanisch korrigiert wurden.

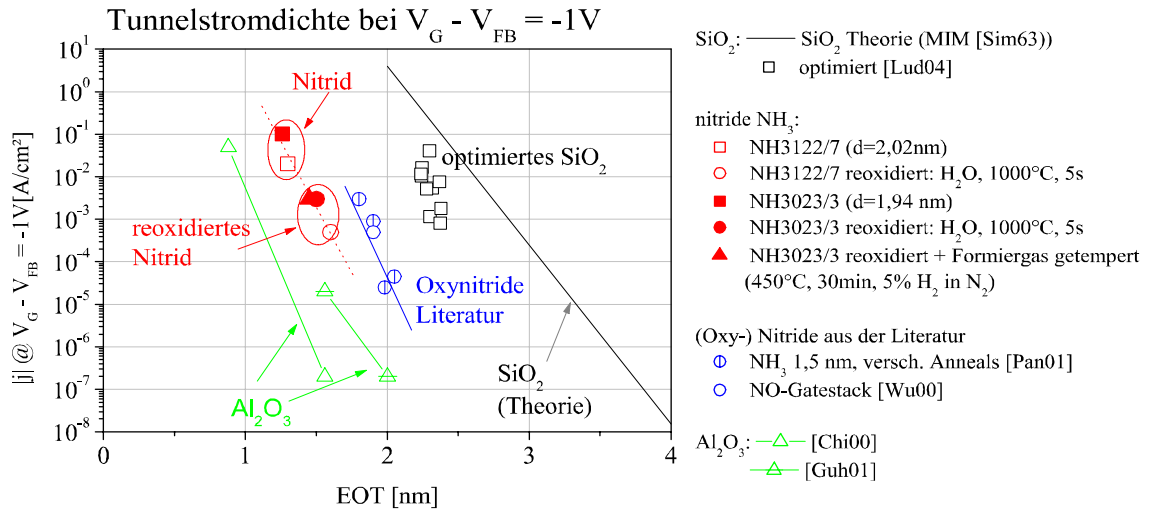


Abbildung 6.17: Tunnelstromdichte $|j| @ V_G - V_{FB} = -1 \text{ V}$ als Funktion von EOT . Die Abbildung zeigt einen Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Oxynitride mit Werten für SiO_2 , SiO_xN_y und Al_2O_3 aus der Literatur.

Für eine feste Dielektrizitätskonstante nimmt die Tunnelstromdichte mit steigendem EOT exponentiell ab, wie es durch die Theoriekurve für SiO_2 , die für eine MIM-Struktur berechnet wurde, dargestellt ist. Für höhere Dielektrizitätskonstanten verschiebt sie sich zu kleineren EOT s. Die Oxynitride liegen deshalb im $|j| - EOT$ Diagramm zwischen SiO_2 und Al_2O_3 .

Die Abbildung zeigt, dass die optimierten Oxide aus Kapitel 4.2.1 deutlich besser sind als durch die Theorie vorhergesagt. Die Tunnelstromdichten der zitierten Oxynitride, die durch NH_3 -LPCVD-Nitridierung⁴ mit verschiedenen Anneals [Pan01] bzw. durch Bildung eines Oxid-Nitrid-Gatestacks (Oxidation in N_2O gefolgt von RPECVD-Nitridierung⁵, [Wu00]) hergestellt wurden, liegen ca. 4 Größenordnungen unterhalb der von SiO_2 . Die j -Werte der in dieser Arbeit untersuchten Oxynitride sind, verglichen mit den Literaturwerten, zu etwas niedrigeren EOT s verschoben, da der Stickstoffgehalt deutlich höher als bei herkömmlichen Oxynitriden ist und somit kleinere EOT s erreicht werden. Die Verbesserung gegenüber SiO_2 beträgt hier 4-5 Größenordnungen. Diese Tunnelstromdichten liegen nur ca. 1,5 Größenordnungen über denen von Aluminiumoxid.

⁴LPCVD = Low Pressure Chemical Vapor Deposition

⁵RPECVD = Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Ein Vergleich der Grenzflächenzustandsdichten ist schwieriger, da in der Literatur meist keine Angaben zu D_{it} -Werten von Oxynitriden zu finden sind. Die D_{it} -Werte von SiO_2 liegen im Bereich von $10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ⁶, die Literaturangaben von Al_2O_3 bewegen sich im Bereich von einigen $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Diese niedrigen Werte sind vermutlich auf ein sog. Interfacial-Oxide, d.h. eine dünne SiO_2 -Zwischenschicht an der $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche zurückzuführen, die nach der Abscheidung entstanden ist.

Neben einer niedrigen Tunnelstromdichte ist für die Tauglichkeit eines Gate-Dielektrikums entscheidend, dass das Produkt aus Isolatorkapazität C_{is} und effektiver Beweglichkeit μ_{eff} möglichst groß ist, da dieses der materialabhängige Parameter ist, der in den Drainstrom eingeht. Ein Material X ist nur dann als alternatives Gate-Dielektrikum geeignet, wenn es besser als SiO_2 ist, d. h. wenn es die folgenden beiden Bedingungen erfüllt:

$$C_{is,X}\mu_{eff,X} > C_{is,\text{SiO}_2}\mu_{eff,\text{SiO}_2} \quad (6.1)$$

und

$$|j|_X < |j|_{\text{SiO}_2} \quad (6.2)$$

Zum Vergleich unterschiedlicher Materialien kann die Tunnelstromdichte $|j|$ gegen das Produkt aus Kapazität und Beweglichkeit $\frac{C_{is}\mu_{eff}}{A}$ aufgetragen werden (für einen direkten Vergleich wurde hier noch durch die Fläche der Kapazität A geteilt). Dies ist in Abb. 6.18 für das entwickelte stickstoffreiche Oxynitrid, SiO_2 (Theorie [Hor97], [Sim63], optimierter Prozess nach Kapitel 4.2.1), Al_2O_3 und einen Oxynitrid/ HfO_2 Gatestack [Gus01] dargestellt. Die Tunnelstromdichte entspricht jeweils dem Wert bei $V_G - V_{FB} = -1 \text{ V}$, für das Produkt aus Kapazität und Beweglichkeit wurde in Abb. 6.18 a die gemessene maximale Beweglichkeit bei unterschiedlichen effektiven elektrischen Feldern gewählt und in Abb. 6.18 b die Beweglichkeit bei einem konstanten effektiven Feld $E_{eff} = 2 \text{ MV/cm}$. Bei der Darstellung ist allerdings zu beachten, dass die EOT -Werte der verglichenen Materialien nicht exakt übereinstimmen und die Tunnelstromdichten deshalb nicht direkt vergleichbar sind.

Aus der Abbildung wird aber deutlich, dass alle hier dargestellten alternativen Dielektrika (optimiertes SiO_2 , optimiertes Nitrid, Al_2O_3 und Oxynitrid/ HfO_2 Gatestack) die beiden oben genannten Bedingungen erfüllen, da ihre Tunnelstromdichten bei gleichem $\frac{C_{is}\mu_{eff}}{A}$ unterhalb der des thermischen Oxids, das als Referenz gewählt wurde (durchgezogene Linie), liegen. Außerdem sieht man, dass die im Rahmen dieser Arbeit optimierten Dielektrika bei Betrachtung der maximal erreichbaren Beweglichkeiten mit Literaturwerten für high-k-Materialien mit höherer Dielektrizitätskonstante vergleichbare Werte liefern. Bei $E_{eff} = 2 \text{ MV/cm}$ ist das optimierte Oxynitrid sogar deutlich besser.

⁶Durch Formiergastempnern oder ähnliche Anneals sind auch hier Werte von $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ möglich; der hier genannte Wert bezieht sich aber auf die Proben aus Kapitel 4.2.1, bei denen aufgrund von Aluminium-Spiking kein Formiergastempnern durchgeführt werden konnte.

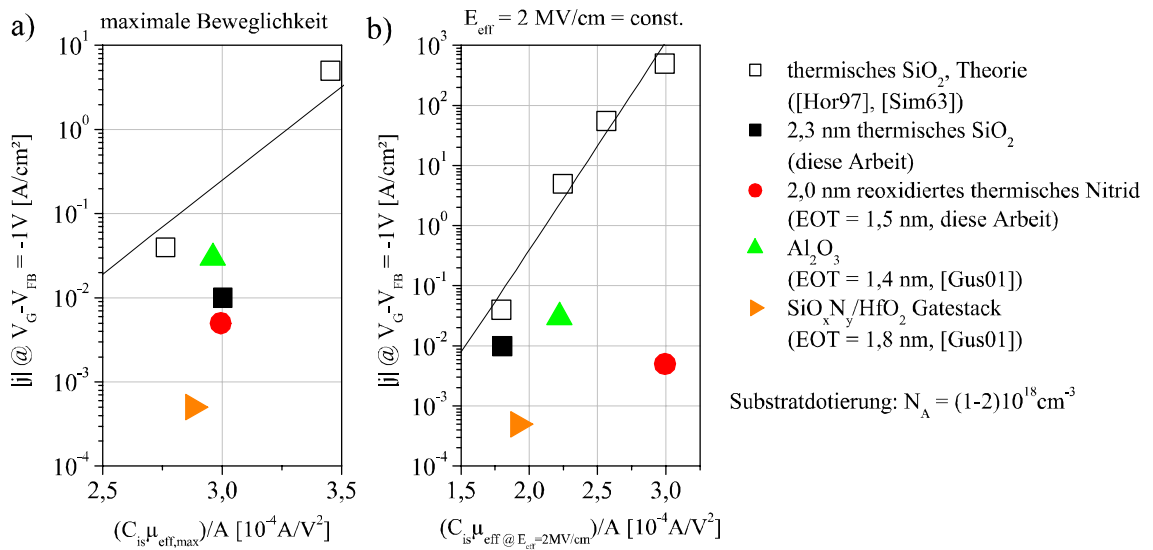


Abbildung 6.18: Tunnelstromdichte $|j|$ @ $V_G - V_{FB} = -1 \text{ V}$ aufgetragen gegen das flächennormierte Produkt aus Kapazität und effektiver Beweglichkeit.

6.3 Barrieren-Wirkung

Stickstoff und Stickstoffverbindungen gelten im Allgemeinen als sehr gute Diffusionsbarrieren. In Kapitel 6.2.2 wurde bereits auf die Verhinderung des Spikings von Aluminium durch die untersuchten Oxynitride hingewiesen. In der Technologie ist aber auch eine Barriere gegen Dotierstoffe erforderlich. Besondere Probleme bereitet dabei Bor, da dieses von den üblichen Dotierstoffen am stärksten diffundiert [Bea84, Kap. 6], aber trotzdem üblicherweise für p^+ -Poly-Silizium Elektroden im PMOSFET verwendet wird. Damit wird in der sog. Dual-Gate-CMOS-Technologie durch Verwendung unterschiedlicher Dotierungen für NMOSFET (n^+ -Poly-Si) und PMOSFET (p^+ -Poly-Si) erreicht, dass die Differenz der Austrittsarbeiten von n^+ -Poly-Si/ p -Wanne im NMOSFET und p^+ -Poly-Si/ n -Wanne im PMOSFET symmetrisch zum Nullpunkt sind und somit die Einsatzspannung besser durch eine Kanalimplantation eingestellt werden kann [Pom00]. Diffundiert das Bor durch das Gate-Dielektrikum ins Kanalgebiet, kommt es zu deutlichen Verschiebungen der Einsatzspannung im PMOSFET zu kleineren Beträgen.

Nach dem PLD-Modell (PLD = Peroxy Linkage Defects, [Fai97]) diffundiert das Bor durch das Oxid, indem es O-O-Brücken in Peroxidbindungsdefekten aufbricht und über dabei gebildete O-B-O Bindungen durch das Oxid wandert. Das Modell erklärt auch, dass die Bordiffusion mit sinkender Oxiddicke zunimmt, da die Defektdichte in den ersten 5 Å Oxid über dem Substrat höher ist. Diese SiO_x -Zwischenschicht zwischen Silizium und Oxid fällt immer stärker ins Gewicht, je dünner das Oxid wird.

Wird das Gateoxid nitridiert, so kommt es zu einer Konkurrenz zwischen Bor und Stickstoff, da auch dieser die Peroxidbindungsdefekte besetzt, d.h. der Stickstoff baut

sich in O-N-O Bindungen ein. Dadurch wird die Bordiffusion durch die Nitridierung reduziert.

Im Folgenden wird gezeigt, dass die in dieser Arbeit untersuchten thermischen Oxynitride eine sehr gute Barriere gegen die Bordiffusion darstellen. Dazu wurden MIS-Kapazitäten mit Aluminium- und mit hoch dotiertem p(B)⁺ dotiertem Poly-Si-Gate auf 2,0 nm reoxidiertem Oxynitrid miteinander verglichen. Das selbe wurde auch mit einem 2,3 nm dicken optimierten Oxid durchgeführt. Die Dotierung des Poly-Siliziums wurde durch SIMS-Messungen⁷ auf 10^{21} cm^{-3} bestimmt.

Abb. 6.19 zeigt die Tunnelstromdichte der untersuchten Proben bei $V_G - V_{FB} = -1 \text{ V}$. Man sieht, dass $|j|$ für das Oxynitrid mit beiden Gates gleich ist, bei der Oxidprobe dagegen misst man einen um 4 Größenordnungen erhöhten Tunnelstrom bei der Verwendung eines p⁺ Poly-Si-Gates. Durch die Bordiffusion ist das Oxid so geschädigt, dass der Strom stark erhöht ist.

Auf die Grenzflächenzustandsdichte der Oxynitridprobe hat die Verwendung unterschiedlicher Gatematerialien keinen messbaren Einfluss, bei der Oxidprobe mit Poly-Silizium-Gate ist aufgrund der erhöhten Tunnelstromdichte keine Auswertung von D_{it} möglich.

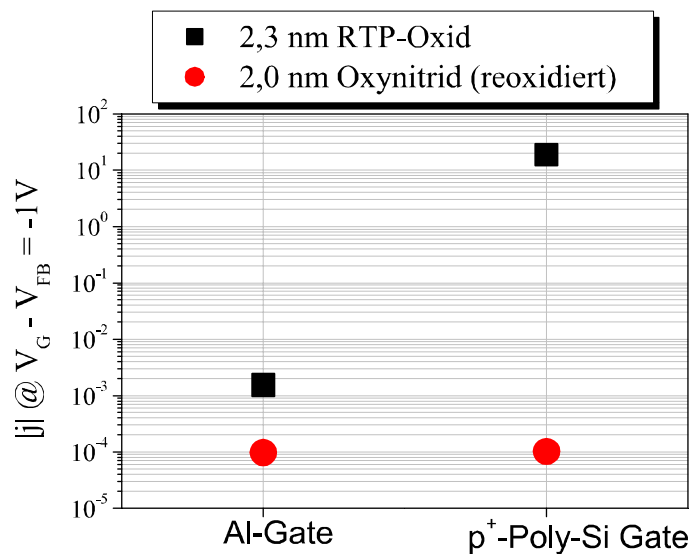


Abbildung 6.19: Tunnelstromdichten durch 2,3 nm Oxid und 2,0 nm Oxynitrid bei Verwendung von Aluminium bzw. p⁺-Poly-Silizium Gate.

⁷SIMS = Secondary Ion Mass Spectroscopy

Kapitel 7

Interface zu high-k-Dielektrika

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Grenzfläche zwischen high-k-Materialien und Silizium. Dazu wird zuerst auf das bei high-k-Metalloxiden auftretende Problem der Bildung eines Interface-Oxids eingegangen. Anschließend wird diskutiert, wie dieses Problem durch ein definiertes Nitrid-Interface gelöst werden kann.

7.1 Grenzfläche high-k/Silizium

Bei den meisten high-k-Dielektrika, wie z. B. den Metalloxiden Aluminiumoxid oder Lanthanoxid, hat man neben den in Kapitel 5 diskutierten Interface-Schwierigkeiten (Kohlenstoffverunreinigung, natürliche oder chemische SiO_2 -Schichten, Oberflächenrauigkeit) das Problem, dass sie in Kontakt mit Silizium nicht thermisch stabil sind. Bei Temperaturschritten nach der Abscheidung bildet sich deshalb an der Grenzfläche zu Silizium ein Interface-Oxid, wie es in Abb. 7.1 schematisch dargestellt ist.

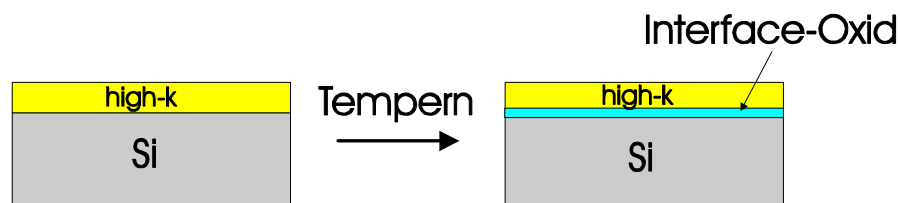


Abbildung 7.1: Ausbildung eines Interface-Oxids an der Grenzfläche Silizium/high-k-Dielektrikum bei Temperaturschritten

Durch das Interfaceoxid lassen sich zwar sehr gute Grenzflächenzustandsdichten erzielen, man erreicht aber keine kleinen $EOTs$, da nun ein Zweischichtsystem SiO_2 /high-k-Dielektrikum vorliegt. Das kann als Reihenschaltung von zwei Kapazitäten C_{SiO_2} und $C_{\text{high-k}}$ betrachtet werden. Für die Gesamtkapazität C_{ges} gilt dann:

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{1}{C_{high-k}} = \frac{d_{SiO_2}}{\varepsilon_{SiO_2}\varepsilon_0 A} + \frac{d_{high-k}}{\varepsilon_{high-k}\varepsilon_0 A} \equiv \frac{EOT}{\varepsilon_{SiO_2}\varepsilon_0 A} \quad (7.1)$$

Daraus folgt für EOT:

$$EOT = d_{SiO_2} + \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{high-k}} d_{high-k} \quad (7.2)$$

Vergleicht man dies mit der Definition der äquivalenten Oxiddicke (Gleichung 3.2), so sieht man, dass man durch die Ausbildung des Interface-Oxids einen Offset in EOT erhält, der der Dicke der SiO_2 -Schicht entspricht. Diese kann nach Gleichung 7.2 dadurch abgeschätzt werden, dass man die aus den CV -Messungen gewonnenen EOT -Werte gegen die physikalische Dicke der abgeschiedenen high-k-Schicht aufträgt und auf $d_{high-k} = 0$ extrapoliert¹. Dies ist in den Abbildungen 7.2 und 7.3 für Lanthanoxid La_2O_3 , das in einem MBE-System gewachsen wurde, und Aluminiumoxid Al_2O_3 , das mittels CVD abgeschieden wurde, dargestellt. Nach der Abscheidung des high-k-Materials wurden die Proben erst bei $900^\circ C$ für 30 s in 5% O_2 in N_2 und anschließend für 5 min bei $630^\circ C$ in Formiergas (hier 10% H_2 in N_2) getempert. Bei direkter Abscheidung des high-k-Materials auf Silizium führen diese Tempers Schritte zu einem optimalen Interface und geringen Tunnelstromdichten. Die Dicke des dabei entstehenden Interface-Oxids beträgt im Falle von La_2O_3 ca. 1,6 nm und ca. 1,7 nm bei Al_2O_3 . Dass diese Abschätzung einen guten Anhaltspunkt liefert, zeigt die TEM Aufnahme einer 8 nm dicken Al_2O_3 Schicht, die wie oben beschrieben getempert wurde (Abb. 7.4). Das Interface-Oxid ist in diesem Fall 1,4 nm dick, in Extremfällen kann es allerdings bis zu 2,5 nm dick sein.

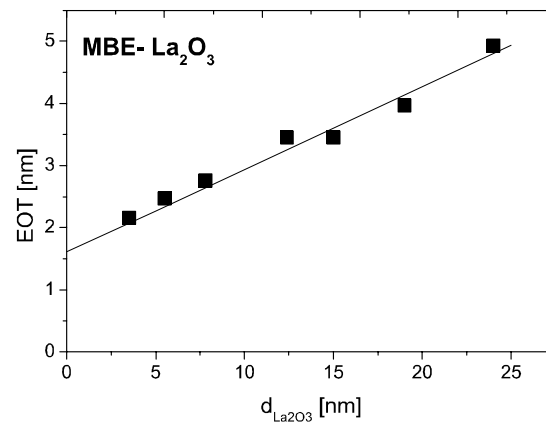


Abbildung 7.2: EOT als Funktion der physikalischen Schichtdicke von La_2O_3 . Das Interface-Oxid ist ca. 1,6 nm dick.

¹Hierbei wird angenommen, dass sich unabhängig von der Schichtdicke des high-k Materials immer ein gleich dickes Interfaceoxid bildet.

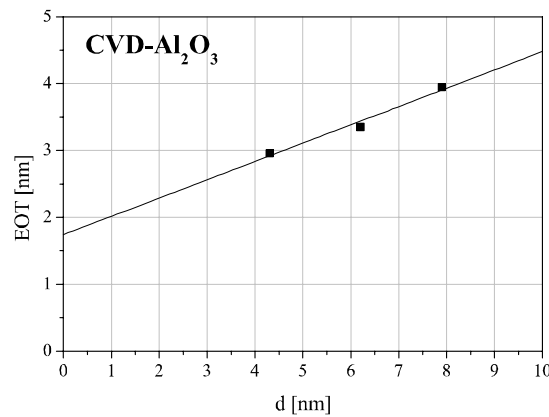


Abbildung 7.3: EOT als Funktion der physikalischen Schichtdicke von Al_2O_3 . Das Interface-Oxid ist ca. 1,7 nm dick.

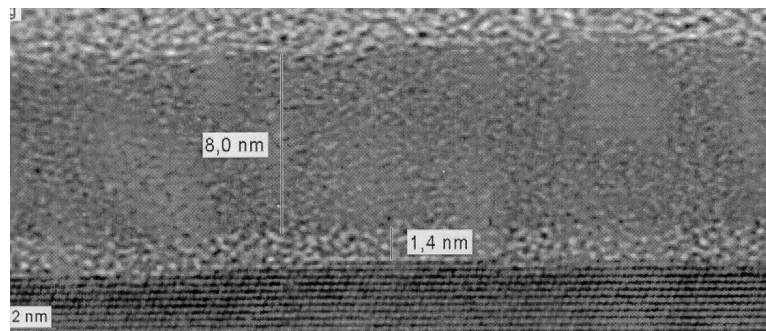


Abbildung 7.4: TEM-Aufnahme einer 8 nm dicken Al_2O_3 Schicht auf Silizium. Durch einen Tempersschritt hat sich ein 1,4 nm dickes Interface-Oxid gebildet.

7.2 Nitrid-Interface zur Reduzierung der äquivalenten Oxiddicke

Da sich Tempersritte nach der Gateabscheidung in der Regel nicht vermeiden lassen (z. B. der Implantationsanneal bei $1050^\circ C$), müssen Wege gefunden werden, die Ausbildung eines Interface-Oxids zwischen Metalloxiden und Silizium zu verhindern oder zumindest zu kontrollieren. Dies kann beispielsweise durch das Wachsen eines Interface-Nitrids vor der Abscheidung des Metalloxids geschehen. Durch die Grenzflächenpassivierung ergeben sich gegenüber der Ausbildung eines Interface-Oxids während des Temperns die folgenden Vorteile:

- Das Nitrid bzw. Oxynitrid hat eine definierte Schichtdicke.
- Die Dielektrizitätskonstante des Oxynitrids ist höher als die von SiO_2 .

- Der Stickstoff am Interface blockiert die Sauerstoffdiffusion und damit die Ausbildung eines zusätzlichen Interface-Oxids. Während der Temperschritte wird das Nitrid-Interface reoxidiert und hat somit gute Grenzflächeneigenschaften zu Silizium.

Statt nach Gleichung 7.2 ergibt sich EOT dann folgendermaßen:

$$EOT = \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{SiO_xN_y}} d_{SiO_xN_y} + \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{high-k}} d_{high-k} \quad (7.3)$$

Wächst man vor der Abscheidung des high-k-Materials beispielsweise ein 1 nm dickes Interface-Nitrid, dessen Dielektrizitätskonstante nach den Temperschritten einen Wert von $\varepsilon_{SiO_xN_y} \approx 5$ hat, so beträgt der EOT -Offset rechnerisch nur noch 0,8 nm. Unter der Annahme, dass sich ohne Nitrid-Interface ein 1,4 nm dickes Oxid an der Grenzfläche bildet, kann EOT um 0,6 nm reduziert werden.

7.3 Schichtsystem Nitrid-Aluminiumoxid

In Abb. 7.5 ist der Einfluss eines Nitrid-Interface-Layers auf EOT für Al_2O_3 dargestellt. Dazu ist wiederum die äquivalente Schichtdicke gegen die physikalische Dicke aufgetragen. Die quadratischen Messpunkte entsprechen Abb. 7.3, d. h. den EOT -Werten für die Abscheidung von Al_2O_3 direkt auf Silizium. Da hier nur die Wirkung des Interface-Nitrids dargestellt werden soll, wird auf die Abscheideparameter des Aluminiumoxids nicht explizit eingegangen. Die dreieckigen Messpunkte stammen von Proben, bei denen vor der Al_2O_3 -Abscheidung bei $900^\circ C$ und einem NH_3 -Partialdruck von 0,1 bar ein ca. 1 nm dickes thermisches Nitrid gewachsen wurde². Obwohl die Al_2O_3 -Schichten in beiden Fällen gleich dick abgeschieden wurden und somit die physikalische Schichtdicke der Nitrid/ Al_2O_3 -Gatestacks größer ist, sieht man, dass EOT nach dem durchgeführten Temperschnitt ($900^\circ C$ für 30 s in 5% O_2 in N_2 + 5 min bei $630^\circ C$ in 10% H_2 in N_2) bei dem Nitrid/ Al_2O_3 -Gatestack wie erwartet kleiner ist. Der Unterschied beträgt ca. 0,5 nm, was gut mit den im letzten Abschnitt berechneten 0,6 nm übereinstimmt.

Durch den Temperschnitt wird das Nitrid am Interface reoxidiert. Dies kann anhand der ERD Profile in Abb. 7.6 gesehen werden. In Abb. 7.6 a ist das Sauerstoff-Profil einer 6 nm dicken, direkt auf Silizium abgeschiedenen Al_2O_3 Schicht vor (Quadrate) und nach (Kreise) dem oben erwähnten Temperschnitt dargestellt. Man sieht, dass sich das Profil durch den Anneal um ca. 1 nm ins Innere der Probe ausdehnt, da sich an der Grenzfläche zum Silizium ein Interface-Oxid bildet. Abb. 7.6 b zeigt die entsprechenden Profile einer Probe, bei der das 6 nm dicke Al_2O_3 auf ein 1 nm dickes Nitrid abgeschieden wurde. Zusätzlich sind hier noch die Stickstoffprofile (gefüllte Symbole) mit aufgenommen. Die quadratischen Messpunkte stehen für die Profile vor dem Tempern, die runden für die Profile danach. Man sieht, dass sich auch in diesem Fall das Sauerstoffprofil durch den Anneal leicht verbreitert, die Ausdehnung durch

²Hier wurde der Partialdruck von NH_3 durch Abpumpen der Prozesskammer und nicht durch Verdünnung mit einem Inertgas eingestellt, wodurch die Sauerstoff-Verunreinigungen reduziert werden. Dadurch reicht eine Temperatur von $900^\circ C$ für eine reine Nitridierung aus.

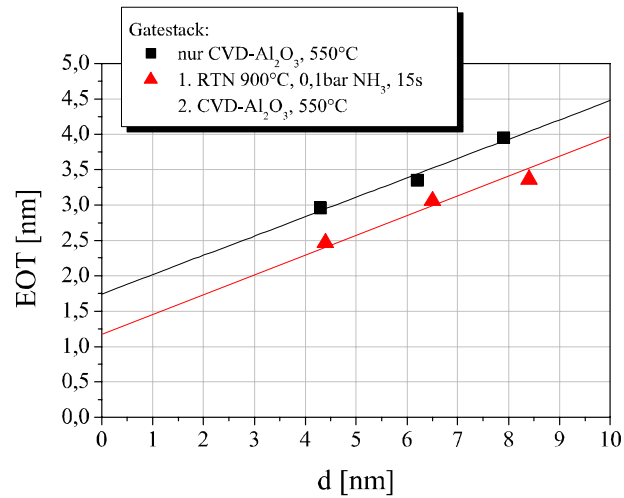


Abbildung 7.5: EOT als Funktion der physikalischen Schichtdicke von Al_2O_3 und eines Gatestacks aus 1 nm dickem Nitrid und Al_2O_3 . Das Interface Oxid kann durch die Nitridschicht reduziert werden.

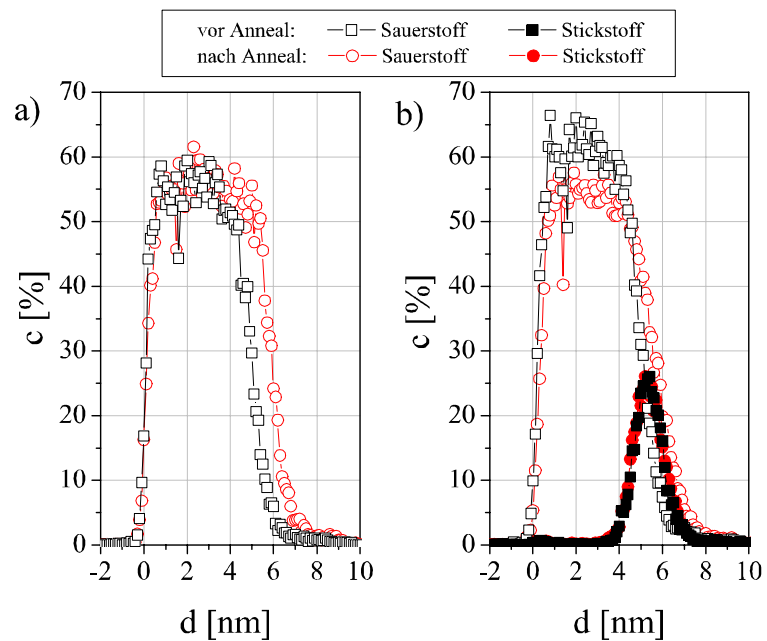


Abbildung 7.6: ERD Sauerstoff- und Stickstoffprofile vor und nach dem Tempern einer Al_2O_3 -Schicht, die a) direkt auf Silizium bzw. b) auf eine RTN-Schicht abgeschieden wurde.

die Stickstoffbarriere aber reduziert wird, so dass sich die physikalische Schichtdicke des Gatestacks kaum ändert. Das Stickstoff-Profil dagegen ändert sich nicht. Die resultierende Schichtdicke der beiden Proben ist nach dem Tempern gleich, EOT ist aufgrund des Oxynitrids am Interface bei der Nitrid/ Al_2O_3 -Probe aber kleiner.

Die Grenzflächenzustandsdichte der bereits in Abb. 7.5 betrachteten Proben ist in Abb. 7.7 aufgetragen. Die quadratischen Messpunkte entsprechen wieder den Al_2O_3 -Proben ohne Nitrid-Interface, die dreieckigen denen mit Nitrid-Interface. Erwartungsgemäß liegen die D_{it} -Werte der Nitrid/ Al_2O_3 -Gatestacks höher als die der reinen Al_2O_3 -Proben. Die Grenzfläche der Nitrid/ Al_2O_3 Gatestacks kann vermutlich durch einen Temperschnitt in Wasserdampf vor oder nach der Abscheidung des high-k-Materials verbessert werden, da Reoxidationen in Wasserdampf deutlich mehr Erfolg zeigen, wie im letzten Kapitel anhand dickerer Nitridschichten gezeigt wurde. Dabei ist jedoch mit einem stärkeren Ansteigen von EOT zu rechnen, d. h. auch hier muss wieder ein Kompromiss zwischen guten Grenzflächeneigenschaften und niedriger äquivalenter Oxiddicke gefunden werden.

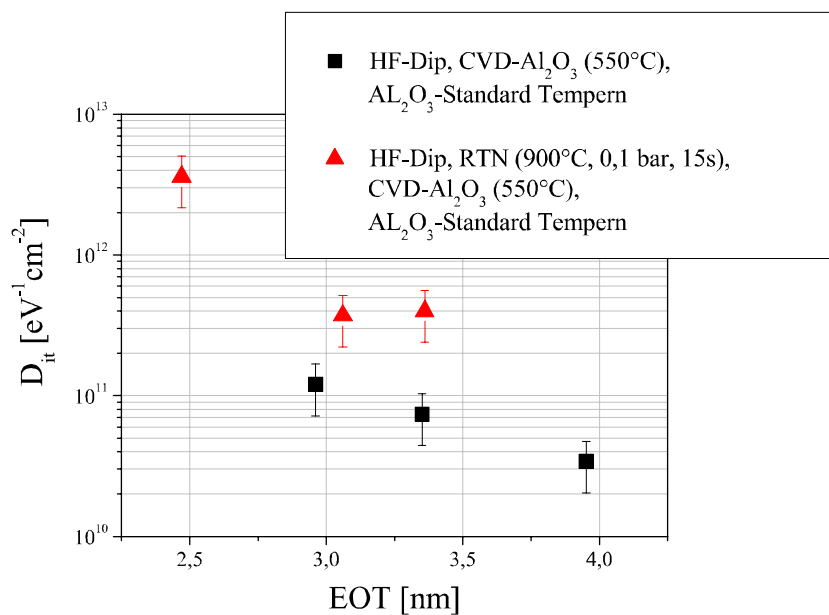


Abbildung 7.7: Grenzflächenzustandsdichte mit und ohne Interface-Nitridierung.

Kapitel 8

Schlussfolgerung und Ausblick

Mit dem Ziel der Verbesserung der herkömmlichen Gate-Dielektrika SiO_2 und SiO_xN_y wurde in dieser Arbeit das Wachstum von thermischen Silizium-Trockenoxiden und stickstoffreichen Silizium-Oxynitriden systematisch untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Prozessparameter einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Dielektrika hat. Mit optimierten Prozess-Abfolgen, bestehend aus Substrat- und damit Grenzflächenpräparation, Oxidation bzw. Nitridierung und teilweise nötigen Temperschritten konnten Oxide und Oxynitride gewachsen werden, die deutlich besser sind als die zur Zeit in der Technologie etablierten. Im Falle der Oxide äußert sich dies durch eine deutlich reduzierte Tunnelstromdichte, bei den Oxynitriden durch hohe Stickstoffkonzentrationen von über 20% und damit hohen Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon_{\text{SiO}_x\text{N}_y} > 5$), die nicht zu Lasten der elektrischen Eigenschaften gehen, da das Stickstoffprofil durch kurze Temperschritte in Wasserdampf gezielt verändert werden kann.

Durch die umfassende Untersuchung des Wachstumsprozesses von thermischem SiO_2 konnte ein Modell erarbeitet werden, das es anhand eines Phasendiagramms erlaubt, die Parameter des Oxidwachstums Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und mittlere Wachstumsgeschwindigkeit gezielt so zu wählen, dass entweder ein bestehendes dünnes Oxid geätzt oder ein Oxid gewachsen wird. Im zweiten Fall erlaubt es ferner, die Parameter so zu wählen, dass das resultierende Oxid optimale elektrische Eigenschaften besitzt. Die Tunnelstromdichte der optimierten Oxide liegt eine Größenordnung unterhalb des theoretisch erwarteten Wertes. Die Grenzflächenzustandsdichte entspricht dem üblichen Wert thermischer Trockenoxide ($10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$)¹. Dadurch wurde gezeigt, dass es durch einfache Prozessoptimierung möglich ist, ein seit langem etabliertes Gate-Dielektrikum deutlich zu verbessern.

Da SiO_2 in der Siliziumtechnologie trotz aller Verbesserungen der elektrischen Eigenschaften aufgrund der geringen Barriere gegen Bordiffusion langfristig nicht mehr als Gate-Dielektrikum geeignet ist, wurde im nächsten Schritt das Wachstum thermischer Oxynitride auf ähnliche Weise untersucht. Hierbei war die Zielsetzung, Oxynitride mit möglichst hoher Stickstoffkonzentration und somit hoher Dielektrizitätskonstante, die

¹Dieser Wert bezieht sich auf Oxide, die nicht in Formiergas getempert wurden.

trotzdem gute elektrische Eigenschaften besitzen, herzustellen. Das optimale Ergebnis wurde durch eine Nitridierung in 10% NH_3 und anschließendes Tempern in Wasserdampf und Formiergas erreicht. Obwohl die Stickstoffkonzentration dieser Proben über 20% liegt, konnten Grenzflächenzustandsdichten von $10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Die Tunnelstromdichte ist gegenüber dem theoretischen Wert von SiO_2 der gleichen äquivalenten Schichtdicke um mindestens 4 Größenordnungen reduziert. Die Integration in einfache n-MOSFET Strukturen hat ergeben, dass trotz des hohen Stickstoffanteils gute Elektronenbeweglichkeiten erreicht werden können. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Oxynitride hervorragende Barriereneigenschaften gegen die Diffusion von Bor sowie gegen das Spiking von Aluminium besitzen.

Durch die Ergebnisse konnte die Aussage der Literatur, dass in NH_3 gewachsene Oxynitride aufgrund der schlechten Grenzflächeneigenschaften wegen zu hohem Stickstoffgehalt und der zu hohen eingebauten Wasserstoffkonzentration generell nicht als Gate-Dielektrikum geeignet sind (z. B. [Hor88]), widerlegt werden. Um die entwickelten stickstoffreichen Oxynitride jedoch vollständig als Gate-Dielektrikum für die CMOS-Technologie zu qualifizieren, muss der entwickelte Prozess auch in p-MOSFETs zur Bestimmung der Löcherbeweglichkeit integriert werden. Dies sollte eine der Aufgaben in nächster Zukunft sein.

Die entwickelte Nitridierung wurde auch als definiertes Interface zu high-k-Materialien getestet. Dabei konnte gezeigt werden dass die äquivalente Schichtdicke durch ein 1 nm dickes Interface-Nitrid um ca. 0,5 nm reduziert werden kann, da die Bildung eines Interface-Oxids stark reduziert wird. Es bleibt jedoch trotzdem ein relativ großer *EOT*-Offset von bis zu 1,2 nm. Zukünftige Arbeiten sollten deshalb zum Ziel haben, die Dicke des Interface-Nitrids bei gleich guter Barrierenwirkung gegen die Bildung eines Interface-Oxids zu verringern. Dabei muss geklärt werden, bis zu welcher minimalen Dicke die Barrierenwirkung gegeben ist. Ideal wäre eine Absättigung der Siliziumoberfläche mit Stickstoff, die nur eine Monolage dick ist. Außerdem sollte untersucht werden, ob der Sauerstoffgehalt in der Interface-Schicht weiter reduziert werden kann ohne die Grenzflächeneigenschaften zu verschlechtern, um die Dielektrizitätskonstante zu steigern und somit den *EOT*-Offset zu reduzieren.

Ein weiterer Schwerpunkt sollte allgemein auf dem Gebiet des Interface-Engineering liegen. In dieser Arbeit wurde die Entfernung von Kohlenstoff-Verunreinigungen sowie die thermische Desorption dünner SiO_2 -Schichten untersucht. Bei kommenden Technologien wie z. B. Bauelementen auf SiGe-Basis wird es jedoch zunehmend wichtig, die Wafer mit einem möglichst geringen thermischen Budget zu belasten. Die hier entwickelten Prozesse sind dann nur noch bedingt anwendbar. Es sollten deshalb weitere Arbeiten durchgeführt werden, um in-situ-Reinigungsverfahren bei niedrigen Temperaturen - zum Beispiel mit Hilfe von German - zu entwickeln.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Oxidationsprozess nach dem Deal-Grove-Modell	4
2.2	Thermodynamisches Phasendiagramm des Si-O-N Systems [Gus99]. . .	8
2.3	Vergleich der Temperaturprofile einer 10 nm Feuchtoxidation als Ofen- prozess bei 800°C und als RTP-Prozess bei 1000°C	12
2.4	Prinzipiskizze von RTP-Systemen	12
3.1	Bandlücke und Bandkanten-Offset in Abhängigkeit der Dielektrizitäts- konstante	16
3.2	Reflexion von Licht	18
3.3	TEM-Aufnahme einer 2,7 nm dicken SiO ₂ -Schicht	19
3.4	Schematische Darstellung einer MIS-Kapazität mit Aluminium-Gate. .	20
3.5	Schematische Darstellung einer MIS-Kapazität mit Poly-Silizium-Gate.	21
3.6	Energie-Banddiagramm der idealen MIS-Kapazität ohne angelegte Span- nung	22
3.7	Energie-Banddiagramm und Ladungsverteilung einer idealen MIS-Kapa- zität mit angelegter Spannung: a) Akkumulation ($V_G < 0$), b) Verar- mung ($V_G > 0$), c) Inversion ($V_G \gg 0$)	23
3.8	Abweichungen einer realen MIS-Kapazität von der idealen.	25
3.9	Schematischer Aufbau eines n-Kanal-MISFETs: a) herkömmliche Struk- tur, b) Struktur zur Herstellung selbstjustierender high-k/Metal-Gates.	25
3.10	Hochfrequenz-CV-Kurve einer idealen MIS-Kapazität	26
3.11	Einfluss von Oxidladungen auf den Verlauf der CV-Kurve	28
3.12	Ersatzschaltbilder der MIS-Kapazität mit Grenzflächenzuständen und seriellem Widerstand	30
3.13	Kapazitäts- und Leitwertmessung einer MIS-Kapazität mit einem 6 nm SiO ₂ -Gate-Dielektrikum vor und nach der Korrektur des seriellen Wider- standes.	32
3.14	Auftragung zur graphischen Bestimmung a) der Standardabweichung der Bandverbiegung σ_s aus Δv_s und b) des Parameters f_D aus σ_s . . .	33
3.15	Kapazitäts- und Leitwertmessung einer MIS-Kapazität mit 2,3 nm dickem SiO ₂	34
3.16	Direktes- und Fowler-Nordheim-Tunneln in einer MIS-Kapazität	36
3.17	Tunnelstromdichte eines 6 nm dicken Oxids	36
3.18	Vergleich des Einflusses von Oxidqualität und Schichtdicke auf die Tun- nelstromcharakteristik von 2,3 nm dickem SiO ₂	39

3.19	Oberflächenpotential ψ_s als Funktion von $V_G - V_{FB}$	40
3.20	Transfer- und Ausgangskennlinienfeld eines MISFETs mit 2,3 nm dickem SiO_2	43
3.21	Bestimmung der Einsatzspannung V_T und der Subthreshold-Steigung S	44
3.22	Effektive Elektronenbeweglichkeit als Funktion des effektiven elektrischen Feldes für SiO_2 [Hor97].	45
3.23	Prinzipskizze eines ERD-Experiments	47
4.1	Zusammenhang zwischen O_2 -Partialdruck und Wachstumsgeschwindigkeit.	52
4.2	$P_{\text{O}/\text{Ar}} - T$ Diagramm für konstante Wachstumsgeschwindigkeit	53
4.3	Wachstumsmodell für dünne RTP-Oxide	55
4.4	Dampfdruckkurven von Si, SiO_2 und SiO	55
4.5	Regionen unterschiedlichen Oxidwachstums für dünne RTP-Oxide	56
4.6	Einfluss von Post Oxidation Anneals auf die Grenzflächen-Zustandsdichte.	57
4.7	Tunnelstromdichte durch 2,3 nm dicke Oxide.	59
4.8	Durchbruchfeldstärke von 2,3 nm dicken Oxiden	60
4.9	Grenzflächen-Zustandsdichte von 2,3 nm dicken Oxiden	61
4.10	Grenze zwischen SiO_2 -Wachstum und SiO_2 -Ätzen.	62
4.11	Ellipsometrische Schichtdickenmessung einer angeätzten Oxidschicht.	62
4.12	ERD-Sauerstoff-Profile nach in-situ-Reinigungsversuchen in Argon.	64
5.1	AES Spektren nach RCA-Clean sowie nach zusätzlichem O_2 -Tempern bei 500°C , 550°C und 600°C	68
5.2	Aufgeraute Si-(100)-Oberfläche nach thermischer Desorption.	70
5.3	Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die CV -Kurve eines dünnen Oxids	71
5.4	Perfekt geglättete Si-(100)-Oberfläche.	72
6.1	ERD O- und N-Profile nach Reinigung und Nitridierung bei 1100°C	76
6.2	ERD O- und N-Profile für Nitridierung ohne vorherige Reinigung	77
6.3	Einfluss einer Reoxidation auf den Verlauf der Stickstoff- und Sauerstoffprofile.	78
6.4	Vergleich der Nitridierung bei 1100°C und 900°C	80
6.5	Parameterfeld der themischen Nitridierung	81
6.6	Tunnelstromdichte durch 2 nm dicke Nitride.	82
6.7	Grenzflächen-Zustandsdichte von 2 nm dicken RTP-Nitriden.	83
6.8	Grenzflächenzustandsdichte und Tunnelstromdichte nach PNA in N_2	84
6.9	Vergleich von Reoxidationen in O_2 und H_2O	85
6.10	Einfluss von Trocken- und Feuchtreoxidation auf die Sauerstoff- und Stickstoffprofile.	86
6.11	Einfluss der Reoxidation in H_2O auf D_{it} , EOT und $j @ V_G = -1 \text{ V}$	87
6.12	Grenzflächen-Zustandsdichte von reoxidierten RTP-Nitriden.	88
6.13	Tunnelstromdichte durch 2 nm dicke reoxidierte RTP-Nitride in Abhängigkeit von $P_{\text{NH}_3/\text{Ar}}$ und EOT	89
6.14	Grenzflächen-Zustandsdichte von reoxidierten und in Formiergas getemperten RTP-Nitriden ($EOT = 1,5 \text{ nm}$).	90

6.15	Transfer- und Ausgangskennlinienfeld eines MISFETs mit 2 nm dickem, reoxidiertem Nitrid	91
6.16	Effektive Elektronenbeweglichkeit als Funktion des effektiven elektrischen Feldes für ein 2 nm dickes, reoxidiertes Nitrid.	92
6.17	Tunnelstromdichte als Funktion von EOT	93
6.18	Tunnelstromdichte $ j $ @ $V_G - V_{FB} = -1$ V aufgetragen gegen das flächennormierte Produkt aus Kapazität und effektiver Beweglichkeit.	95
6.19	Tunnelstromdichten durch 2,3 nm Oxid und 2,0 nm Oxynitrid bei Verwendung von Aluminium bzw. p^+ -Poly-Silizium Gate.	96
7.1	Ausbildung eines Interface-Oxids an der Grenzfläche Silizium/high-k-Dielektrikum bei Temperaturschritten	97
7.2	EOT als Funktion der physikalischen Schichtdicke von La_2O_3	98
7.3	EOT als Funktion der physikalischen Schichtdicke von Al_2O_3	99
7.4	TEM-Aufnahme einer Al_2O_3 -Schicht mit Interface-Oxid.	99
7.5	EOT als Funktion der physikalischen Schichtdicke von Al_2O_3 und eines Gatesatcks aus 1 nm dickem Nitrid und Al_2O_3	101
7.6	ERD Sauerstoff- und Stickstoffprofile vor und nach dem Tempern einer Al_2O_3 -Schicht, die direkt auf Silizium bzw. auf eine RTN-Schicht abgeschieden wurde.	101
7.7	Grenzflächenzustandsdichte mit und ohne Inteface-Nitridierung.	102

Literaturverzeichnis

- [Ada82] A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1982)
- [Agn92] P. D. Agnello, T. O. Sedgwick, J. Electrochem. Soc. 139 (10), 2929 (1992)
- [Alm00] R. M. C. de Almeida, S. Gonçalves, I. J. R. Baumvol, F. C. Stedile, Phys. Rev. 61 (19), 12992 (2000)
- [Ang02] H. Angermann, Anal. Bioanal. Chem. 374, 676 (2002)
- [Azz79] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, "Ellipsometry and Polarized Light", North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1979)
- [Bal88] P. Balk, "The Si-SiO₂ System", Materials Science Monographs Vol. 32, Elsevier, Amsterdam (1988)
- [Bau99] I. J. R. Baumvol, C. Krug, F. C. Stedile, F. Gorris, W. H. Schulte, Phys. Rev. B 60, 1492 (1999)
- [Bea84] W. E. Beadle, J. C. C. Tsai, R. D. Plummer, "Quick Reference Manual for Silicon integrated circuit technology", Wiley-Interscience, New York (1984)
- [Ber95] A. Bergmaier, G. Dollinger, C. M. Frey, T. Faestermann, Fresenius J. Anal. Chem. 353, 582 (1995)
- [Ber99] A. Bergmaier, "Quantitative Elementanalytik an Diamantschichten mittels elastischer Vorwärtsstreuung (ERD) hochenergetischer schwerer Ionen"; Dissertation, Fakultät für Physik, Technische Universität München (1999)
- [Bha81] A. S. Bhandia, J. A. Schwarz, Surf. Sci. 108, 587 (1981)
- [Bre83] J. R. Brews, Solid State Electronics 26 (8), 711 (1983)
- [Bri83] D. Briggs, M. P. Seah, Editors, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons Ltd., New York (1983)
- [Bro97] Bronstein, Semendjajew, Musiol, Mühlig, "Taschenbuch der Mathematik", Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, Thun (1997)

- [Car95] E. C. Carr, K. A. Ellis, R. A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. 66 (12), 1492 (1995)
- [Car00] M. S. Carroll, J. C. Sturm, M. Yang, J. Electrochem. Soc. 147 (12), 4652 (2000)
- [Cer03] G. F. Cerofolini, C. Galati, L. Renna, N. Re, Appl. Phys. A 77, 515 (2003)
- [Chi00] A. Chin, Y. H. Wu, S. B. Chen, C. C. Liao, W. J. Chen, Symp. on VLSI Tech. (2000)
- [Chi95] K. D. Childs, B. A. Carlson, L. A. LaVanier, J. F. Moulder, D. F. Paul, W. F. Stickle, D. G. Watson, Edited by C. L. Hedberg, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy". 3rd Edition, Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota (1995)
- [Cho99] W.-J. Cho, Y.-C. Kim, E.-S. Kim, H.-S. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 12 (1999)
- [Chu91] T. Y. Chu, W. T. Ting, J. Ahn, D. L. Kwong, J. Electrochem. Soc. 138, L13 (1991)
- [Cou98] T. Couteau, M. McBride, D. Riley, P. Peavey, Semiconductor International, 95 (Oktober 1998)
- [Dea65] B. E. Deal, A. S. Grove, J. Appl. Phys. 36 (12), 3770 (1965)
- [Dea69] B. E. Deal, E. L. MacKenna, P. L. Castro, J. Electrochem. Soc. 116, 997 (1969)
- [Dep95] M. Depas..., Sol. State El. 38 (8), 1465 (1995)
- [Dep96] M. Depas, T. Nigam, M. M. Heyns, IEEE Trans. Electron Devices 43 (9), 1499 (1996)
- [Dim93] S. Dimitrijevic, D. Sweatman, H. B. Harrison, Appl. Phys. Lett. 62, 1539 (1993)
- [Dol95] G. Dollinger, A. Bergmaier, T. Faestermann, C. M. Frey, Fresenius J. Anal. Chem. 353, 311 (1995)
- [Dol98] G. Dollinger, C. M. Frey, A. Bergmaier, T. Faestermann, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 136-138, 603 (1998)
- [Ein87] N. G. Einspruch, "VLSI Electronics Microstructure Science, Vol 15 - VLSI Metallization", Academic Press, Orlando (1987)
- [Eis02] I. Eisele, A. Ludsteck, J. Schulze, Z. Nényei, Proc. 10th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors - RTP 2002, Vancouver, Canada, 11 (2002)

- [Eis03] I. Eisele, "Grundlagen der Silizium-Halbleitertechnologie", Institut für Physik, Universität der Bundeswehr München (2003)
- [Ell99] K. A. Ellis, R. A. Buhrman, IBM J. Res. Develop. 43 (3), 287 (1999)
- [Fai97] R. B. Fair, J. Electrochem. Soc. 144 (2), 708 (1997)
- [Fin01] C. Fink, "Vertikale Leistungs-MOSFETs mit Delta-Dotierung", Dissertation, Institut für Physik, Universität der Bundeswehr München (2001)
- [Fis01] M. V. Fischetti, D. A. Neumayer, E. A. Cartier, J. Appl. Phys. 90 (9), 4587 (2001)
- [Fow28] R. H. Fowler, L. Nordheim, Proc. of the Royal Society London Ser. A 119, 173 (1928)
- [Fri88] J. A. Friedrich, G. W. Neudeck, S. T. Liu, Appl. Phys. Lett. 53, 2543 (1988)
- [Ghe72] R. Ghez, Y. J. van der Meulen, J. Electrochem. Soc. 119, 1100 (1972)
- [Gil04] D. Gilmore, W. Z. Cai, D. Iyer, R. Burgin, G. Averett, K. Kamekona, S. Shastri, B. Schoonover, J. Appl. Phys. 95 (1), 367 (2004)
- [God78] W. A. Goddard III, J. J. Barton, A. Redondo, T. C. McGill, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1274 (1978)
- [Gre97] M. L. Green, T. Sorsch, L. C. Feldman, W. N. Lennard, E. P. Gusev, E. Garfunkel, H. C. Lu, T. Gustafsson, Appl. Phys. Lett. 71 (20), 2978 (1997)
- [Gru86] F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, Materials Science Reports 1, 65 (1986)
- [Guh01] S. Guha, E. Cartier, N.A. Bojarczuk, J. Bruley, L. Gignac and J. Karasinski, J. Appl. Phys. 90 (1), 512 (2001)
- [Gus97] E. P. Gusev, H.-C. Lu, T. Gustafsson, E. Garfunkel, M. L. Green, D. Brasen, J. Appl. Phys. 82 (2), 896 (1997)
- [Gus99] E. P. Gusev, H.-C. Lu, E. L. Garfunkel, T. Gustafsson, M. L. Green, IBM J. Res. Develop. 43 (3), 265 (1999)
- [Gus01] E. P. Gusev, D. A. Buchanan, E. Cartier, A. Kumar, D. DiMaria, S. Guha, A. Callegari, S. Zafar, P. C. Jamison, D. A. Neumayer, M. Copel, M. A. Gribelyuk, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, P. Kozlowski, K. Chan, N. Bojarczuk, L.-A. Ragnarsson, R. Ronsheim, K. Rim, R. J. Fleming, A. Mocuta, A. Ajmera, IEEE Electron Device Meeting 2001, IEDM Technical Digest International, 451 (2001)
- [Hau00] J. R. Hauser, CVC^{©2000}, NCSU Software, Version 5.0, Department of Electrical and Computer Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC

- [Hor88] T. Hori, H. Iwasaki, K. Tsuji, IEEE Trans. Electron. Dev. ED-35, 904 (1988)
- [Hor97] T. Hori, "Gate Dielectrics and MOS ULSIs", Springer series in electronics and photonics Vol. 34, Springer-Verlag, Berlin (1997)
- [Hsi92] T. Y. Hsieh, K. H. Jung, D. L. Kwong, T. H. Koschmieder, J. C. Thompson, J. Electrochem. Soc. 139 (7), 1971 (1992)
- [Hu84] S. M. Hu, J. Appl. Phys. 55 (11), 4095 (1984)
- [Imm00] G. Immertsberger, Dissertation, Universität Linz (2000)
- [Ish86] A. Ishizaka, Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc. 133 (XX), 666 (1986)
- [ITRS01] International Technology Roadmap for Semiconductors - Front End Processes, 2001 Edition (2001)
- [ITRS03] International Technology Roadmap for Semiconductors - Front End Processes, 2003 Edition (2003)
- [Jin02] O. Jintsugawa, M. Sakuraba, T. Mitsuura, J. Murota, Surf. Interface Anal. 34, 456 (2002)
- [Kar00] A. Karamcheti, V. H. C. Watt, H. N. Al-Shareef, T. Y. Luo, G. A. Brown, M. D. Jackson, H. R. Huff, Semiconductor Fabtech 12, 207 (2000)
- [Ker90] W. Kern, J. Electrochem. Soc. 137 (6), 1987 (1990)
- [Kha00] Khairurrijal, W. Mizubayashi, S. Miyazaki, M. Hirose, J. Appl. Phys. 87 (6), 3000 (2000)
- [Lan62] J. J. Lander, J. Morrison, J. Appl. Phys. 33, 2089 (1962)
- [Linde] Linde Reinstgase Katalog
- [Lin03] M. Linder, "Oberflächenanalytische Untersuchungen an stickstoffhaltigen Schichten auf Silizium", Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität der Bundeswehr München (2003)
- [Lo89] G. Q. Lo, D. K. Shih, W. Ting, D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. 55 (23), 2405 (1989)
- [Luc99] G. Lucovsky, Y. Wu, H. Niimi, V. Misra, J. C. Phillips, Appl. Phys. Lett. 74 (14), 2005 (1999)
- [Lud04] A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, W. Dietl, Z. Nenyeyi, J. Appl. Phys. 95 (5), 2827 (2004)
- [Mas85_1] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, E. A. Irene, J. Electrochem. Soc. 132 (7), 1745 (1985)

- [Mas85_2] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.* 132 (11), 2685 (1985)
- [Mas85_3] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.* 132 (11), 2693 (1985)
- [Met99] J. B. Metson, K. E. Prince, *Surface and Interface Analysis* 28 (1), 159 (1999)
- [Mey59] R. J. Meyer, E. H. Erich Pietsch, "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie - Silicium Teil B", 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim / Bergstrasse (1959)
- [Mis99] V. Misra, H. Lazar, Z. Wang, Y. Wu, H. Niimi, G. Lucovsky, J. J. Wortman, J. R. Hauser, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 1836 (1999)
- [Nic82] E. H. Nicollian, J. R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York (1982)
- [Oda96] K. Oda, Y. Kiyota, *J. Electrochem. Soc.* 143 (7), 2361 (1996)
- [Oko99] H. F. Okorn-Schmidt, *IBM J. Res. Develop.* 43 (3), 351 (1999)
- [Pan00] T. M. Pan, T. F. Lei, T. S. Chao, *IEEE Electron Dev. Lett.* 21 (8), 378 (2000)
- [Pan01] T. M. Pan, T. F. Lei, H. C. Wen, T. S. Chao, *IEEE Trans. Electron Devices* 48 (5), 907 (2001)
- [Par96] Y.-B. Park, S.-W. Rhee, *Appl. Phys. Lett.* 68 (16), 2219 (1996)
- [Par98] D. Park, Y. King, Q. Lu, T.-J. King, C. Hu, A. Kalnitzky, S.-P. Tay, C.-C. Cheng, *IEEE Electron Dev. Lett.* 19 (11), 441 (1998)
- [Pet99] P. Petrik, "Characterization of polysilicon thin films using in situ and ex situ spectroscopic ellipsometry", Dissertation, Department of Experimental Physics, Technical University of Budapest (1999)
- [Pom00] T. Pompl, "Gateisolatoren für MOS-Feldeffekttransistoren", Dissertation, Institut für Physik, Universität der Bundeswehr München (2000)
- [Rai91] S. I. Raider, S. R. Herd, R. E. Walkup, *Appl. Phys. Lett.* 59 (19), 2424 (1991)
- [Red81] A. Redondo, W. A. Goddard III, C. A. Swartz, T. C. McGill, *J. Vac. Sci. Technol.* 19, 498 (1981)
- [Rei96] H. Reisinger, A. Spitzer, *J. Appl. Phys.* 79 (6), 3028 (1996)
- [Roo90] F. Roozeboom, N. Parekh, *J. Vac. Sci. Technol. B* 8 (6), 1249 (1990)

- [Ros96] E. Rosenbaum, J. C. King, C. Hu, IEEE Trans. Electron Dev. 43 (1), 70 (1996)
- [Sch60] H. Schlichting, "Boundary Layer Theory", 4th ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1960)
- [Sch97] G. Schatz, A. Weidinger, "Nukleare Festkörperphysik", 3. Auflage, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1997)
- [Sed03] S. Sedlmaier, "Vertikaler Tunnel-Feldeffekttransistor auf Silizium", Dissertation, Institut für Physik, Universität der Bundeswehr München (2003)
- [Sho48] W. Shockley, G. L. Pearson, Phys. Rev. 74, 232 (1948)
- [Sim63] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. 34 (6), 1793 (1963)
- [Smi82] F. W. Smith, G. Ghidini, J. Electrochem. Soc. 129 (6), 1300 (1982)
- [Sta01] A. Stadler, I. Genchev, A. Bergmaier, G. Dollinger, V. Petrova-Koch, W. Hansch, H. Baumgärtner, I. Eisele, Microelectronics Reliability 41, 977 (2001)
- [Sti03] T. Stimpel, "Selbstorganisiertes Wachstum von C₆₀-Fullerenen auf rekonstruierten Silizium-Oberflächen", Dissertation, Institut für Physik, Universität der Bundeswehr München (2003)
- [Su81] C. Y. Su, P. R. Skeath, I. Lindau, W.E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. 19, 481 (1981)
- [Sul01] B. J. O'Sullivan, P. K. Hurley, C. Leveugle, J. H. Das, J. Appl. Phys. 89 (7), 3811 (2001)
- [Suz00] T. Suzuki, J. Appl. Phys. 88 (11), 6881 (2000)
- [Sze81] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (1981)
- [Sze83] S. M. Sze, "VLSI Technology", McGraw-Hill Book Company, New York (1983)
- [Sze85] S. M. Sze, "Semiconductor Devices - Physics and Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York (1985)
- [Tak94] S. Takagi, A. Toriumi, M. Iwase, H. Tango, IEEE Trans. Electron Dev. 41 (12), 2363 (1994)
- [Tay90] S. P. Tay, A. Kalnitsky, G. Kelly, J. P. Ellul, P. DeLalio, E. A. Irene, J. Electrochem. Soc. 137 (11), 3579 (1990)

- [Tim00] P. J. Timans, R. Sharangpani, R. P. S. Thakur, In: Y. Nishi, R. Doerring, Editors, "Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology", Kapitel 9, Marcel Dekker, Inc., New York (2000)
- [Tri89] I. Trimaille, S. Rigo, Applied Surface Science 39, 65 (1989)
- [Tro85] R. Tromp, G. W. Rubloff, P. Balk, F. K. LeGoues, E. J. van Loenen, Phys. Rev. B 55 (21), 2332 (1985)
- [Tsa03] W. Tsai, R. J. Carter, H. Nohira, M. Caymax, T. Conard, V. Cosner, S. DeGendt, M. Heyns, J. Petry, O. Richard, W. Vandervorst, E. Young, C. Zhao, J. Maes, M. Tuominen, W. H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson, Microelectronic Engineering 65, 259 (2003)
- [Uem00_1] M. Uematsu, H. Kageshima, K. Shiraishi, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L699 (2000)
- [Uem00_2] M. Uematsu, H. Kageshima, K. Shiraishi, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L952 (2000)
- [Uem00_3] M. Uematsu, H. Kageshima, K. Shiraishi, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1135 (2000)
- [Vas84] R. P. Vasquez, M. H. Hecht, F. J. Grunthaler, M. L. Naiman, Appl. Phys. Lett. 44, 969 (1984)
- [Wat01] K. Watanabe, T. Tatsumi, M. Togo, T. Mogami, J. Appl. Phys. 90 (9), 4701 (2001)
- [Whi95] T. K. Whidden, P. Thanikasalam, M. J. Rack, D. K. Ferry, J. Vac. Sci. Tech. B 13, 1618 (1995)
- [Wil01] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, J. Appl. Phys. 89 (10), 5243 (2001)
- [Won02] H.-S. P. Wong, IBM J. Res. Develop. 46 (2/3) (2002)
- [Wu00] Y. Wu, G. Lucovsky, Y.-M. Lee, IEEE Trans. Electron Dev. 47 (7), 1361 (2000)
- [Zen01] T. Zeng, H. Doumanidis, J. Hebb, D. Brown, Proc. 9th Int. Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors - RTP 2001, 287 (2001)

Publikationen

Zeitschriften

- "Optimization of thin nitrogen-rich silicon oxynitrides grown by rapid thermal nitridation"
A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, W. Dietl, H. Chung, Z. Nényei, A. Bergmaier, G. Dollinger
J. Electrochem. Soc., zur Veröffentlichung angenommen (2004)
- "RTP-Grown Oxynitride Layers Meet Gate Challenges"
H.Y.A. Chung, J. Niess, W. Dietl, G. Roters, W. Lerch, Z. Nényei, A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, K. Wiczorek, N. Krumm
Semiconductor International 9/1/2004 (2004)
- "Gate-controlled resonant interband tunneling in silicon"
S. Sedlmaier, K. K. Bhuiwala, A. Ludsteck, M. Schmidt, J. Schulze, W. Hansch, I. Eisele
Appl. Phys. Lett. 85 (10), 1707 (2004)
- "Growth model for thin oxides and oxide optimization"
A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, W. Dietl, Z. Nényei
J. Appl. Phys. 95 (5), 2827 (2004)
- "Vertical Tunnel Field-Effect Transistor"
K. K. Bhuiwala, S. Sedlmaier, A. Ludsteck, C. Tolksdorf, J. Schulze, I. Eisele
IEEE Trans. Electron Dev. 51 (2), 279 (2004)

Konferenzen

- "Nitrogen Profile and Electrical Properties of Reoxidized Thermally Grown Silicon Nitrides"
A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, W. Dietl, H. Chung, Z. Nényei, A. Bergmaier and G. Dollinger
Accepted for presentation at the 207th Meeting of the Electrochemical Society in Québec City, Kanada, 15.-20. Mai 2005
- "Nb and NbN Metal Gates for Gate Stacks with High-k Dielectrics"
M. Schmidt, A. Ludsteck, F. Wiest, J. Schulze and I. Eisele
Accepted for presentation at the 207th Meeting of the Electrochemical Society in Québec City, Kanada, 15.-20. Mai 2005

- "Boron Diffusion and Activation in Polycrystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Films for CMOS Gate Electrodes"
T. Sulima, J. Schulze, U. Abelein, A. Ludsteck, I. Eisele
Electrochemical Society Fall Meeting (ECS-2004), SiGe: Materials, Processing, and Devices Symposium, Honolulu, USA, Oktober 2004
- "NH₃ RTP Grown Ultrathin Oxynitride Layers for MOS Gate Applications"
H.Y. A.Chung, W. Dietl, J. Niess, Z. Nényei, W.Lerch, K. Wiczorek, N. Krumm, A. Ludsteck, I. Eisele
EMRS Spring Meeting 2004, Straßburg, Symposium D, Session 6, D-6.4 (2004)
- "Thermally Grown and Reoxidized Nitrides as Alternative Gate Dielectrics"
A. Ludsteck, W. Dietl, H. Chung, J. Schulze, Z. Nényei, I. Eisele
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 786 (MRS Fall Meeting 2003, Boston, USA), pp. 245 (2004)
- "Rapid thermal growth of silicon nitride films"
A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, Z. Nényei
Proceedings of the 11th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors - RTP 2003, pp. 45, Charleston / South Carolina, USA (2003)
- "Vertical Tunnel FET Grown by Silicon MBE"
S. Sedlmaier, K. K. Bhuvalka, A. Ludsteck, J. Schulze, W. Hansch, I. Eisele
Proceedings of the 3rd International Conference on SiGe(C) Epitaxy and Heterostructures, pp. 226, Santa Fe / New Mexico, USA (2003)
- "MBE Grown Vertical Tunnel FET for Low-Power Circuits"
S. Sedlmaier, K. K. Bhuvalka, A. Ludsteck, C. Tolksdorf, J. Schulze, W. Hansch, I. Eisele
Proceedings of the 12th Euro-MBE, p. 2-29, Bad Hofgastein / Austria (2003)
- "Growth Modes and Characterization of thin RTP Silicon Oxides"
I. Eisele, A. Ludsteck, J. Schulze, Z. Nényei
Proceedings of the 10th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors - RTP 2002, pp. 11, Vancouver, Canada (2002)
- "Deposition and microwave performance of YBCO - films on technical substrates"
K. Irgmaier, R. Semerad, W.Prusseit, A. Ludsteck, G. Sigl, H. Kinder, J. Dzick, S. Sievers, H. Freyhardt, K. Peters
presented at EUCAS 2001, Copenhagen (2001)
- "Ortsaufgelöste Messung des Mikrowellen Oberflächenwiderstandes an HTS Schichten"
A. Ludsteck, K. Irgmaier, K. Numssen, H. Kinder, R. Semerad
Supraleitung und Tieftemperaturtechnik 2000, VDI-TZ, 137 (2000)

- "Spatially Resolved Measurements of the Microwave Surface Resistance of HTS Thin Films with a Dielectric Resonator Design at 10.5 GHz and 77 K"
K. Irgmaier, A. Ludsteck, K. Numssen, H. Kinder, R. Semerad
Asian Pacific Microwave Conference 2000, Sydney, Australien, publiziert in IEEE Microwave Theory and Techniques Society 1, pp. 600 (2000)

Vorträge

- "Thermische Nitridierung - Stickstoff-Einbau und Anwendungen"
A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, Z. Nényei, W. Dietl, H.-Y. Chung
16. RTP-Nutzertreffen, MICRONAS/IMTEK, Freiburg, 13.05.2004
- "Optimierung thermischer RTP-(Oxy)-Nitride"
A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, Z. Nényei, W. Dietl
14. RTP-Nutzertreffen, Texas Instruments, Freising, 15.05.2003
- "Thermodesorptionsexperimente an Silizium-Oxynitriden"
M. Linder, A. Ludsteck, T. Stimpel, T. Sulima, H. Baumgärtner, I. Eisele
DPG-Frühjahrstagung, Dresden, März 2003
- "Wachstumsmodell für dünne RTP Silizium Oxide"
A. Ludsteck, J. Schulze, I. Eisele, Z. Nényei, W. Dietl
13. RTP-Nutzertreffen, Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie, Erlangen, 07.11.2002

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ignaz Eisele für die Vergabe des interessanten Dissertationsthemas und sein Interesse am Fortgang der Arbeit, das er in vielen ergebnisreichen Diskussionen bekundet hat.

Bei Herrn Prof. Dr. Hermann Baumgärtner bedanke ich mich für die fruchtbaren Diskussionen zur Auswertung von elektrischen Messungen.

Besonders hervorheben möchte ich die gute Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern der Firma Mattson GmbH. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Zsolt Nényei für seine Unterstützung, für die vielen interessanten Telefonate und die stetige Versorgung mit aktueller Literatur. Mein besonderer Dank gilt auch Frau Waltraud Dietl für die Herstellung der vielen Proben, sowie Herrn Dr. Hin Yiu Chung, Herrn Dr. Georg Roters, Herrn Dr. Jürgen Niess und Herrn Dr. Wilfried Lerch für die hervorragende Kooperation. Außerdem möchte ich Herrn Manfred Rottstedt und seinen Service-Mitarbeitern für ihre Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen an unserem RTP-Gerät danken.

Unseren Projektpartnern bei der Firma Infineon - namentlich Herrn Dr. Martin Gutsche, Herrn Dr. Harald Seidl, Herrn Dr. Helmut Tews usw. - danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit und für die Finanzierung des Projektes.

Ohne die von Herrn Dr. Andreas Bergmaier und Herrn Dr. Günther Dollinger an der TU München durchgeführten ERD-Messungen wären viele Ergebnisse dieser Arbeit nicht zustande gekommen. Ich möchte mich deshalb dafür bedanken, dass sie in ihrer Strahlzeit immer noch Platz für meine Proben gefunden haben.

Herrn Michael Meyer danke ich dafür, dass er bei Störfällen in der Linie sowie bei allen elektronischen Problemen zur Stelle war und stets eine Lösung parat hatte.

Herrn Dr. Stefan Sedlmaier, Herrn Dr. Florian Wiest, Herrn Markus Schindler, Herrn Gunter Freitag und Herrn Mathias Born gilt mein Dank für die gute, kooperative Zusammenarbeit im Reinraum.

Herrn Jan Matusche und Herrn Peter Augustin von Applied Materials danke ich für die Unterstützung beim Umgang mit unserer CENTURA.

Frau Dr. Tanja Stimpel-Lindner danke ich für die Bereitstellung von STM-Bildern sowie von Auger-Spektren und die Durchführung von aussagekräftigen XPS-Messungen. Außerdem bedanke ich mich bei ihr und Herrn Dr. Torsten Sulima für die Hilfe bei allen möglichen Computerbelangen.

Herrn Thorsten Knittel danke ich für das gute und niemals langweilig werdende Arbeitsklima im Büro und viele hilfreiche, praktische Ideen.

Herrn Matthias Schmidt danke ich für die Durchführung von Passivierungs-Nitridationen und SIMS-Messungen.

Frau Elena Grüner und Frau Karin Bächle gilt mein Dank für ihre freundliche Unterstützung bei Verwaltungsangelegenheiten.

Herrn Dr. Jörg Schulze und meiner Familie danke ich für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit.

Außerdem danke ich meinen übrigen Kolleginnen und Kollegen Carolin Tolksdorf, Vanessa Capodieci, Toni Bayerstadler, Markus Burgmair, Oliver Senftleben, Ulrich Abelein, Markus Reinl, Andreas Stadler, Krishna Bhuwalka, Kwanchai Anothainart und Wayou Widarnatou und den Mitarbeitern der Werkstatt Hans Messarosch, Andreas Rippler, Peter Sitter, Walter Funke und Hans Bergauer, die alle zu dem guten Betriebsklima am Institut beitragen.

Und schließlich möchte ich mich bei meinem Freund Michael Pechloff und meiner Familie bedanken, die mich während des Studiums und während der Promotion stets unterstützt haben.