

Diss. ETH Nr. 13616

**Herstellung von
sub- μm CoSi₂-Strukturen
mit dem
fokussierten Ionenstrahl**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HENNING ANDREAS FUHRMANN
Dipl. Phys. Ruhr-Univ. Bochum
geboren am 14. September 1970
in Bochum (Deutschland)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H.R. Ott, Referent
PD Dr. H. von Känel, Koreferent
Dr. M. Döbeli, Koreferent

Zürich, 2000

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung/Abstract	3
Einleitung	7
1 Ionenstrahlsynthese	10
1.1 Motivation und Prinzip	10
1.2 Tiefenprofile	12
1.2.1 Simulation der Tiefenprofile	12
1.2.2 Experimente zum Tiefenprofil	16
1.3 Substrattemperatur und Pixelzeit	24
1.3.1 Erzeugen geschlossener Kobaltdisilizid-Schichten	24
1.3.2 Analyse von Kobaltdisilizid-Schichten	28
1.4 Elektrische Messungen und Anwendung	31
1.4.1 Spezifischer Widerstand	31
1.4.2 Schottkykontakt	33
1.4.3 Anwendung	35
2 Wasserstoff-Desorption	37
2.1 Motivation und Prinzip	37
2.2 Durchführung der Experimente	42
2.2.1 Messung der Stufenhöhen	43
2.2.2 Normalproben und Nullproben	45
2.3 Kritische Parameter	46
2.3.1 Ätzdauer	46
2.3.2 Bestrahlungsdosis	48
2.4 Dotierung	52
2.5 Amorphisierung	54
2.6 Kontamination	58
2.7 Defekte	61
2.7.1 Thermowellenanalyse	62
2.7.2 Substrattemperatur	64
2.7.3 Pixelzeit	73

2.7.4	Oberflächenrauigkeit	76
2.7.5	Minimierung des Schadens	77
2.8	Oxid	80
2.8.1	Vergleich Oxid/Schaden	80
2.8.2	Oberflächenanalyse mittels XPS	82
2.9	Modelle für die Desorption	87
2.9.1	Lokale thermische Desorption	87
2.9.2	Kollision mit Sekundäratomen	90
2.9.3	Vergleich der Modellrechnungen mit dem Experiment	94
2.9.4	Intrinsische Auflösung	98
2.10	Anwendung auf Heterostrukturen	100
2.11	TMAH als Alternative zu KOH	104
	Fazit und Ausblick	108
	A Das 'Focused Ion Beam (FIB)' System	112
	B Zur Berechnung der Reflektivität	115
	Lebenslauf	125
	Danksagung	127

Kurzfassung

Aufgrund der immer weiter steigenden Anforderungen an die räumliche Auflösung von Lithographiemethoden werden Verfahren, die im Gegensatz zur Fotolithographie Elektronen oder Ionen zur Bestrahlung benutzen, in Zukunft immer wichtiger werden. Besonders flexibel sind maskenlose Techniken, die mit fein fokussierten Strahlen arbeiten; sie können deshalb sowohl für den Einsatz in der Forschung als auch in der Entwicklung von entsprechenden Projektionsmethoden von großer Bedeutung sein. Im Rahmen dieser Arbeit werden in diesem Zusammenhang zwei maskenlose Ionenstrahlmethoden untersucht, die sich zur Herstellung von Kobaltdisilizid (CoSi_2) Schichten in Silizium eignen. Als sehr guter, metallischer Leiter mit einer Gitterkonstanten, die von derjenigen des Siliziums nur wenig abweicht, ist CoSi_2 sowohl für Experimente der niederdimensionalen Physik als auch als Material für Leiterbahnen sehr interessant.

Bei der Methode der Ionenstrahlsynthese wird Silizium mit Co-Ionen bestrahlt und das CoSi_2 anschließend durch einen Temperschritt erzeugt. Diese Technik wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig für fokussierte Ionenstrahlen mit Energien unterhalb 30 keV untersucht. Es konnten Modelle für die Tiefenverteilung des Kobalts nach der Implantation sowie für die Lage der CoSi_2 -Schichten in der Tiefe erstellt werden. Diese Modelle wurden experimentell bestätigt. Bei der Ionenstrahlsynthese hat die Temperatur des Siliziums während der Bestrahlung einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität des CoSi_2 : homogene Schichten gelingen erst oberhalb von etwa 400°C. Für den Energiebereich unterhalb von 30 keV konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß auch nach einer Bestrahlung bei Raumtemperatur Schichten entstehen, deren Qualität für praktische Anwendungen ausreicht. Die gemessenen spezifischen Widerstände bei 4.2 K liegen mit minimal 4 $\mu\Omega\text{cm}$ in der Nähe der Literaturwerte für epitaktische Schichten (1.7 $\mu\Omega\text{cm}$). Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf empfindliche, mikromechanische Bauelemente, die durch naßchemische Schritte beschädigt würden, konnte demonstriert werden.

Die zweite untersuchte Methode ist eine neuartige Lithographietechnik für Silizium, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Sie kann insbesondere auch zur Strukturierung von CoSi_2/Si Heterostrukturen und damit auch zur Herstellung von sub- μm CoSi_2 -Strukturen benutzt werden. Die Methode nutzt adsorbierten Wasserstoff als strahlungsempfindliche Schicht, also anstelle eines Fotolacks. Die Modellvorstellung geht davon aus, daß der Wasserstoff durch die Bestrahlung mit Ionen lokal desorbiert wird. Die bestrahlten Stellen können dann oxidiert werden, während die restliche Oberfläche durch den Wasserstoff weitgehend vor der Oxidation geschützt ist. Diese Modellvor-

stellung wird in der vorliegenden Arbeit eingehend experimentell überprüft und bestätigt. Andere Effekte, die durch die Bestrahlung mit Ionen auftreten, sind die Ansammlung von Defekten im Silizium bis hin zur Amorphisierung und Wechselwirkung der Oberfläche mit Bestandteilen des Restgases im Vakuumsystem. Es wurde gezeigt, daß diese Effekte schon bei einer Substrattemperatur von 200°C vernachlässigt werden können oder deutlich reduziert sind. Die direkte Analyse des Oxids mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie ergibt eine Dicke von nur 0.2-0.4 nm. Dieses Oxid kann als Maske für eine Tiefenätzung von bis zu 430 nm benutzt werden, wenn man KOH als Ätzlösung verwendet. Mit einer TMAH-Lösung (Tetramethylammoniumhydroxid) sind sogar 2 μm erreicht worden. Die Anwendbarkeit der neuen Lithographiemethode auf CoSi_2/Si Heterostrukturen wurde demonstriert; dabei gelang die Herstellung eines 160 nm breiten CoSi_2 Drahtes. Die Auflösung der Methode ist bisher nur durch den Durchmesser des fokussierten Ionenstrahles begrenzt. Kommerzielle Anlagen erreichen bereits Durchmesser von 5 nm. Eine analytische Modellierung der Desorption von Wasserstoff durch den Ionenstrahl zeigt, daß auch bei solchen Strahldurchmessern die Auflösung des Verfahrens noch nicht durch den Desorptionsprozeß selbst begrenzt sein sollte, da die intrinsische Auflösung der Desorption bei etwa 2 nm liegt.

Abstract

Due to an increasing demand for high-resolution lithography processes, electron- or ion-beam based methods become more and more attractive. Among them, techniques using finely focused beams are the most flexible ones, because they do not require masks and therefore are very well suited for applications in research and for the development of corresponding mask-based methods. In this context, this thesis presents two maskless and ion-beam based lithography techniques that can be used for the generation of Cobalt-disilicide (CoSi_2) structures. Being a metal with low resistivity and a small lattice mismatch to silicon, CoSi_2 is a very interesting material both for experiments in low-dimensional physics and for wiring applications.

In the first method, called ion beam synthesis, silicon is irradiated with Co ions. CoSi_2 can then be formed in a thermal annealing step. This thesis reports of the first experiments of this kind with focused ion beams at energies lower than 30 keV. Analytical models for the depth distribution of Co after implantation and for the position of the resulting CoSi_2 layers have been established and experimentally verified. In ion beam synthesis, the substrate temperature during irradiation has a crucial influence on the quality of the CoSi_2 : for homogeneous layers, a minimal temperature of 400°C is required. Nevertheless, it has been shown in this work that even for irradiations at room temperature, the quality of CoSi_2 layers is sufficient for many practical purposes. The smallest specific resistivity measured was 4 $\mu\Omega\text{cm}$, which is close to values for epitaxial CoSi_2 known from literature (1.7 $\mu\Omega\text{cm}$). It has also been demonstrated that this method is applicable to fragile, micromechanical devices that could not be processed wet-chemically.

The second method is a novel lithography technique for silicon that has been newly developed during the course of this thesis. One of its possible applications is the structuring of CoSi_2/Si heterostructures and thus the generation of CoSi_2 structures with sub- μm resolution. The technique uses hydrogen that is adsorbed on the silicon surface as a resist layer. The corresponding model assumes that the hydrogen atoms are locally desorbed by irradiation with ions. Subsequently, the irradiated areas can be oxidised, whereas the rest of the surface is passivated against oxidation by the hydrogen layer. This model is investigated in great detail and confirmed with experiments. Other effects induced by the irradiation with ions are accumulation of defects up to amorphisation and interaction of components of the residual gas in the vacuum system with the surface. It is shown that at a substrate temperature of 200°C, these effects are negligible or significantly reduced. A direct analysis of the oxide layer with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) yields a thick-

ness of only 0.2-0.4 nm. This oxide can be used as a mask in a wet-chemical KOH etch; the maximum depth of the etch is 430 nm. Replacing KOH by TMAH (Tetramethylammoniumhydroxide) resulted in depths of up to 2 μm . The applicability of this lithography process to CoSi_2/Si heterostructures has been demonstrated; a CoSi_2 wire with a width of 160 nm has been fabricated using this technique. The lateral resolution of the method is only restricted by the diameter of the ion beam used. Commercial focused ion beam systems offer beam diameters as small as 5 nm. An analytical model for the desorption process shows that a single ion only desorbs hydrogen from an area with a diameter of approximately 2 nm. Therefore, it should be expected that the lateral resolution of the lithography method is not limited by the desorption process itself, even for a focused ion beam with a very high resolution.

Einleitung

Der Bedarf an Techniken zur Strukturierung von Silizium mit einer räumlichen Auflösung deutlich unterhalb eines Mikrometers ist in den letzten Jahren stetig gewachsen. Für industrielle Anwendungen ist es bisher immer noch gelungen, die etablierte Methode der optischen Lithographie an die gestiegenen Anforderungen anzupassen. Bei dieser Methode beschichtet man das Silizium mit einem lichtempfindlichen Lack und belichtet diesen anschließend selektiv durch eine Maske. Je nach Art des Lacks läßt dieser sich dann entweder an den belichteten oder an den unbelichteten Stellen chemisch beseitigen. Dadurch liegen einige Bereiche der Probe frei, während andere noch durch Lack bedeckt sind. In diesem Zustand können die freiliegenden Teile der Probe verändert werden, etwa durch Implantation von Ionen, Aufdampfen von Metall oder Ätzen des Siliziums. Anschließend wird auch der restliche Lack entfernt.

Die optische Lithographie ist aufgrund von Beugungseffekten in ihrer Auflösung durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzt. Aus diesem Grund verwendet man in den letzten Jahren immer kürzere Wellenlängen, wobei die Probleme vor allem in der Entwicklung geeigneter Lacke und Linsen liegen. Mit optischer Lithographie werden derzeit minimale Strukturgrößen von etwa 200 nm routinemäßig hergestellt.

Bei der Diskussion über Lithografiertechniken der nächsten Generation rücken deshalb immer mehr solche Verfahren in den Mittelpunkt des Interesses, die Elektronen- oder Ionenstrahlen zur Belichtung des Lacks benutzen. Die bisher erreichte Auflösung liegt in beiden Fällen unterhalb von 5 nm. Für industrielle Anwendungen sind vor allem Projektionsmethoden wichtig, bei denen eine Maske mit Elektronen oder Ionen bestrahlt und ihr verkleinertes Bild auf die Probe projiziert wird. Mit diesen Methoden könnten ähnliche Durchsätze (ausgedrückt in bestrahlter Fläche pro Zeit) erzielt werden wie mit der optischen Lithographie. Sie befinden sich in der Entwicklungsphase.

Elektronen- und Ionenstrahlen erlauben aber auch maskenlose Strukturierung. Als geladene Teilchen können die Elektronen und die Ionen elek-

trostatisch oder magnetisch abgelenkt werden, so daß es möglich ist, den fokussierten Strahl in beliebigen Mustern über die Oberfläche der Probe zu lenken. Über die Zeit, die der Strahl an einem bestimmten Ort verweilt, kann außerdem die Flächendosis (Anzahl der Teilchen pro Fläche) für jeden Punkt separat bestimmt werden. Wegen seines seriellen Charakters ist dieses Verfahren zwar wesentlich langsamer als Projektionsmethoden, dafür aber in hohem Maß flexibel. Es eignet sich daher besonders für Anwendungen in der Forschung und kann ebenfalls für Tests der entsprechenden Projektionsmethode eingesetzt werden, ohne eine Maske anfertigen zu müssen. Im Fall von Ionenstrahlen kann man in vielen Fällen sogar auf den Lack verzichten, weil die gewünschte Änderung der Probeneigenschaften direkt durch die implantierten Ionen bewirkt wird.

Die vorliegende Arbeit untersucht in diesem Kontext die maskenlose Strukturierung von Silizium mit dem fokussierten Ionenstrahl (focused ion beam, FIB). Besondere Berücksichtigung findet dabei die Herstellung von Kobaltdisilizid (CoSi_2) Strukturen. CoSi_2 ist ein Metall mit kleinem spezifischem Widerstand und einer Gitterkonstante, die derjenigen von Silizium bis auf 1.2% gleicht. Es ist deshalb für die Herstellung metallischer Strukturen auf und in Silizium sehr attraktiv. Solche Strukturen können beispielsweise als Leiterbahnen in mikroelektronischen Schaltungen Verwendung finden. In dieser Arbeit werden zwei grundsätzlich verschiedene Methoden vorgestellt, mit denen CoSi_2 -Strukturen maskenlos hergestellt werden können. Beide Methoden benutzen einen fokussierten Ionenstrahl.

Bei der Methode der Ionenstrahlsynthese ist das Ausgangsmaterial Silizium. Mit einem Co^+ -Ionenstrahl wird zuerst lokal Kobalt in den Siliziumkristall implantiert. Durch thermische Behandlung kann anschließend CoSi_2 erzeugt werden. Diese Technik ist für den Fall unfokussierter und flächiger Bestrahlung bewährt und gut erforscht. Über die Anwendung von fokussierten Ionenstrahlen existieren erste Arbeiten für den Energiebereich zwischen 35 keV und 70 keV. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in Kapitel 1 mit den physikalischen Grundlagen dieser Technik für fokussierte Ionenstrahlen bei Energien unterhalb 30 keV.

Eine andere Möglichkeit ist es, bestehende CoSi_2 -Filme zu strukturieren. Solche Filme kann man auf Silizium in epitaktischer Qualität herstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige maskenlose Lithographiemethode auf der Basis von fokussierten Ionenstrahlen entwickelt, mit der unter anderem solche Filme strukturiert werden können.

Die Methode ist aber nicht nur zum Strukturieren von CoSi_2 -Filmen, sondern auch von Silizium geeignet. Ihre Funktionsweise beruht auf der lokalen Desorption von Wasserstoff, der an der Oberfläche der Probe adsorbiert ist,

durch den fokussierten Ionenstrahl. Wasserstoff wird also anstelle eines Fotolacks benutzt. Kapitel 2 untersucht deshalb ausführlich die physikalischen Grundlagen dieses neuartigen Prozesses. Schließlich wird seine Anwendbarkeit auf die Herstellung von CoSi_2 -Strukturen demonstriert.

Kapitel 1

Ionenstrahlsynthese

1.1 Motivation und Prinzip

In diesem Abschnitt soll zunächst ein kurzer Überblick über Verfahren zur Herstellung von CoSi_2 gegeben werden, zu denen auch die Ionenstrahlsynthese gehört. Er stützt sich weitgehend auf die Review-Artikel von Mantl [1], von Känel [2] und Bulle-Lieuwma [3].

Klassische Verfahren zur Herstellung von epitaktischen CoSi_2 -Schichten auf Silizium beruhen auf der Deposition von Co auf atomar sauberen Oberflächen mit anschließenden Temperschritten (solid phase epitaxy, SPE) oder auf der Kodeposition von Co und Si im stöchiometrischen Verhältnis auf geheizte Oberflächen (molecular beam epitaxy, MBE). Oft wird auch in einer Kombination der beiden Methoden zunächst mit SPE eine dünne CoSi_2 -Schicht erzeugt, die dann als Basis für den MBE Prozeß dient. Die Qualität der CoSi_2 -Filme ist bei diesen Verfahren stark von der Kristallrichtung des Si-Substrates abhängig: auf Si (111) gelingen Schichten mit deutlich besserer Leitfähigkeit und Kristallqualität als auf Si (100).

Ein anderes Verfahren, das sich zum Erzeugen von epitaktischen CoSi_2 -Strukturen in Silizium anbietet, ist die Ionenstrahlsynthese. Dabei wird eine große Dosis Kobaltionen (Co^+ oder Co^{++}) in eine geheizte Siliziumprobe implantiert, so daß im Si eine tiefenabhängige Co-Konzentration entsteht. Man benutzt dazu Geräte, die einen breiten, unfokussierten Ionenstrahl erzeugen, sogenannte Implanter. Erhitzt man die Probe nach der Implantation über etwa 650°C , so bildet sich CoSi_2 in den Tiefen des Substrates, in denen die Konzentration des implantierten Kobalts 18 Atomprozent überschreitet (Silizidierung)[1]. Das Verfahren wurde zuerst 1987 von White et al. [4] beschrieben und 'Mesotaxie' genannt, da bei typischen Ionenenergien zwischen

40 keV und 200 keV vergrabene, epitaktische Schichten entstehen. Im Vergleich zu SPE und MBE hat die Mesotaxie den Vorteil, daß die Qualität der Schichten weniger stark von der Kristallrichtung des Si abhängt. Die niedrigsten spezifischen Restwiderstände bei 4.2 K wurden hier sogar für Si (100) gefunden. Sie liegen im Bereich von $1 \mu\Omega\text{cm}$ für Si (100) und $2 \mu\Omega\text{cm}$ für Si (111). Für beide Substrattypen kann man atomar glatte Grenzschichten zwischen dem CoSi_2 -Film und den umgebenden Si-Schichten erzeugen.

Eine interessante Variante dieser Methode ist die Ionenstrahlsynthese mit dem fokussierten Ionenstrahl (focused ion beam, FIB). In diesem Fall benutzt man anstelle des breiten Strahls des Implanters einen bis auf einen Durchmesser von etwa 100 nm gebündelten Co^+ Ionenstrahl, der durch ein System von Ablenkplatten über die Probe gelenkt wird. CoSi_2 kann so maskenlos, in beliebigen Mustern und direkt in einer Siliziumprobe erzeugt werden. Bei CoSi_2 -Schichten, die mit dem oben beschriebenen flächigen Verfahren erzeugt wurden, muß man dagegen laterale Strukturen nachträglich durch naßchemische fotolithografische Prozesse aus der Schicht herauspräparieren. Die Verwendung eines fokussierten Ionenstrahles bietet also entscheidende Vorteile, wenn man an empfindliche mikromechanische Bauteile denkt, oder wenn etwa im Rahmen eines Entwicklungsprozesses nachträglich Leiterbahnen angebracht werden sollen, ohne gleich eine neue Maske erstellen zu müssen. Erste Arbeiten über die Ionenstrahlsynthese von CoSi_2 mit dem fokussierten Ionenstrahl und Co-Ionen mit Energien zwischen 35 keV und 70 keV sind 1994/95 von Teichert, Bischoff et al. veröffentlicht worden [5, 6, 7, 8]. Dabei wurde auch deutlich, daß es mit kleineren Energien schwieriger wird, homogene CoSi_2 -Schichten zu erzeugen: Unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen benötigt man bei 30 keV eine deutlich höhere Substrattemperatur als bei 70 keV [9, 10]. Andererseits sollte man erwarten, daß man sich im Grenzfall für sehr kleine Energien den beschriebenen Methoden SPE und MBE annähert. Bei diesen Methoden treffen die Ionen mit thermischen Energien der Größenordnung eV auf die Substratoberfläche. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich deshalb mit Untersuchungen zur Ionenstrahlsynthese von CoSi_2 mit dem fokussierten Ionenstrahl bei Energien unterhalb von 30 keV. Es soll untersucht werden, ob und wie sich bei diesen Energien homogene CoSi_2 -Schichten erzeugen lassen.

1.2 Tiefenprofile

Wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, setzt die Silizidierung in der mit Co bestrahlten Probe nur dann ein, wenn die Maximalkonzentration des Kobalts im Silizium größer als 18 Atomprozent ist. Wenn man das Co-Tiefenprofil durch eine Bestrahlung mit Ionen herbeiführt, wird diese Bedingung eintreten, wenn die Bestrahlungsdosis¹ einen bestimmten Wert überschreitet. Im Energiebereich zwischen 0 und 30 keV, der hier untersucht werden soll, sind diese minimalen Dosiswerte noch nicht bekannt und müssen zunächst ermittelt werden. Dabei ist es interessant, die minimale Dosis zu finden, die zur Silizidierung ausreicht, weil diese gleichzeitig den Strahlenschaden und die Bestrahlungszeit minimiert. Weiterhin ist die Information über die Form der Verteilung des implantierten Kobalts als Funktion der Tiefe wichtig, weil diese die Tiefe und die Dicke der CoSi₂-Schicht im Silizium bestimmt. Dieses Kapitel beschreibt Simulationen des Co-Tiefenprofiles und Experimente zur Ermittlung der minimalen Dosis. Die Ergebnisse der Simulation werden experimentell überprüft.

1.2.1 Simulation der Tiefenprofile

Monte-Carlo Simulation

Für die Simulation der Wechselwirkung von Ionen mit Materie existiert bewährte Software auf der Grundlage von Monte-Carlo Algorithmen. Das bekannteste Programm, TRIM [11], berücksichtigt jedoch weder die Änderung der Zusammensetzung des Targets durch die gestoppten Projektile, noch die Tatsache, daß das Targetmaterial durch die Bestrahlung teilweise abgetragen wird (Sputtering). Besonders das Sputtering hat aber bei hohen Dosen entscheidende Auswirkungen auf die Tiefenverteilung der Projektile im Substrat, denn durch das Zurückweichen der Targetoberfläche dringen die letzten Projektile tiefer in das Target ein als die ersten. Aus diesem Grund wurde zunächst eine dynamische Version des TRIM Programmes, TRIDYN [12], benutzt. Dieses Programm berücksichtigt das Sputtering und die dynamische Änderung der Zusammensetzung des Targets während der Bestrahlung, sowie die Veränderung des Eindringverhaltens, die sich daraus ergibt. Zugleich erfordert es aber wesentlich längere Rechenzeiten als TRIM. Deshalb soll hier untersucht werden, ob sich nicht auch durch ein analytisches Modell Resul-

¹In diesem wie auch in allen anderen Abschnitten ist mit dem Ausdruck 'Dosis' stets die Anzahl der Ionen pro Fläche (nicht pro Volumen), also die Flächendosis oder auch Fluenz, gemeint, wie es in Arbeiten auf diesem Gebiet allgemein üblich ist.

tate erzielen lassen, die mit denen der TRIDYN-Rechnung übereinstimmen. Ein solches Modell ließe sich dann leichter für beliebige Energien im Bereich zwischen 0 keV und 30 keV verallgemeinern.

Mit Hilfe des Programmes wurde die Co-Tiefenverteilung nach der Implantation für die vier Energien 6 keV, 15 keV, 23 keV und 30 keV berechnet. Diese Energiewerte wurden im Hinblick auf die direkte Vergleichbarkeit mit dem Experiment gewählt, weil die ionenoptische Justierung unseres FIB Systems bei ihnen besonders einfach ist. Die Simulation umfaßte jeweils das Eindringverhalten von etwa 10000 Co⁺-Ionen. Das Ergebnis ist in Abbildung 1.1(a) grafisch dargestellt. Die fettgedruckte Konturlinie markiert den Bereich, in dem die kritische Konzentration von 18 at% überschritten wird. Es ist deutlich zu sehen, daß die minimale Dosis, die zu dieser Co-Konzentration führt, für größere Energien zunimmt. Für 6 keV entsteht schon bei einer Dosis von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ eine solche Schicht, für 30 keV beträgt die entsprechende Dosis etwa $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Dieser Effekt ist auch aus der einfachen Überlegung heraus verständlich, daß sowohl die mittlere Eindringtiefe der Ionen als auch die Breite der Tiefenverteilung, das longitudinale Stragglung, mit kleineren Energien abnehmen. Für eine vorgegebene Dosis verteilt sich deshalb die gleiche Anzahl Ionen auf ein kleineres Tiefenintervall und führt so zu einer größeren Konzentration.

Ein anderes wichtiges Ergebnis der Simulation ist, daß die minimalen Dosiswerte dicht an dem Dosisbereich liegen, ab dem das Abtragen der Oberfläche durch die Bestrahlung (Sputtering) eine wesentliche Rolle spielt. Dies ist der Grund für die Asymmetrie der Profile im Bereich hoher Dosen. Das Maximum des Tiefenprofils wandert immer weiter zur Oberfläche, weil diese immer mehr abgetragen wird.

Analytische Modellierung

Für die weitere Arbeit wäre es praktisch, wenn die Ergebnisse der Monte-Carlo Simulation sich mit hinreichender Genauigkeit durch ein analytisches Modell darstellen ließen. In unserem Fall muß das Sputtering berücksichtigt werden. Dadurch entsteht eine Überlagerung von gaußförmigen Tiefenprofilen, die durch die folgende analytische Näherung [13] für die Anzahldichte N der Projektile als Funktion der Tiefe z und der Dosis D beschrieben wird:

$$N(z, D) = \frac{n}{2Y} \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z - R_p + Y \frac{D}{n}}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z - R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) \right] \quad (1.1)$$

Dabei ist n die atomare Dichte des Siliziums und $\operatorname{erf}(x)$ bezeichnet die 'error-function' $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$. Die freien Parameter des Modelles sind die

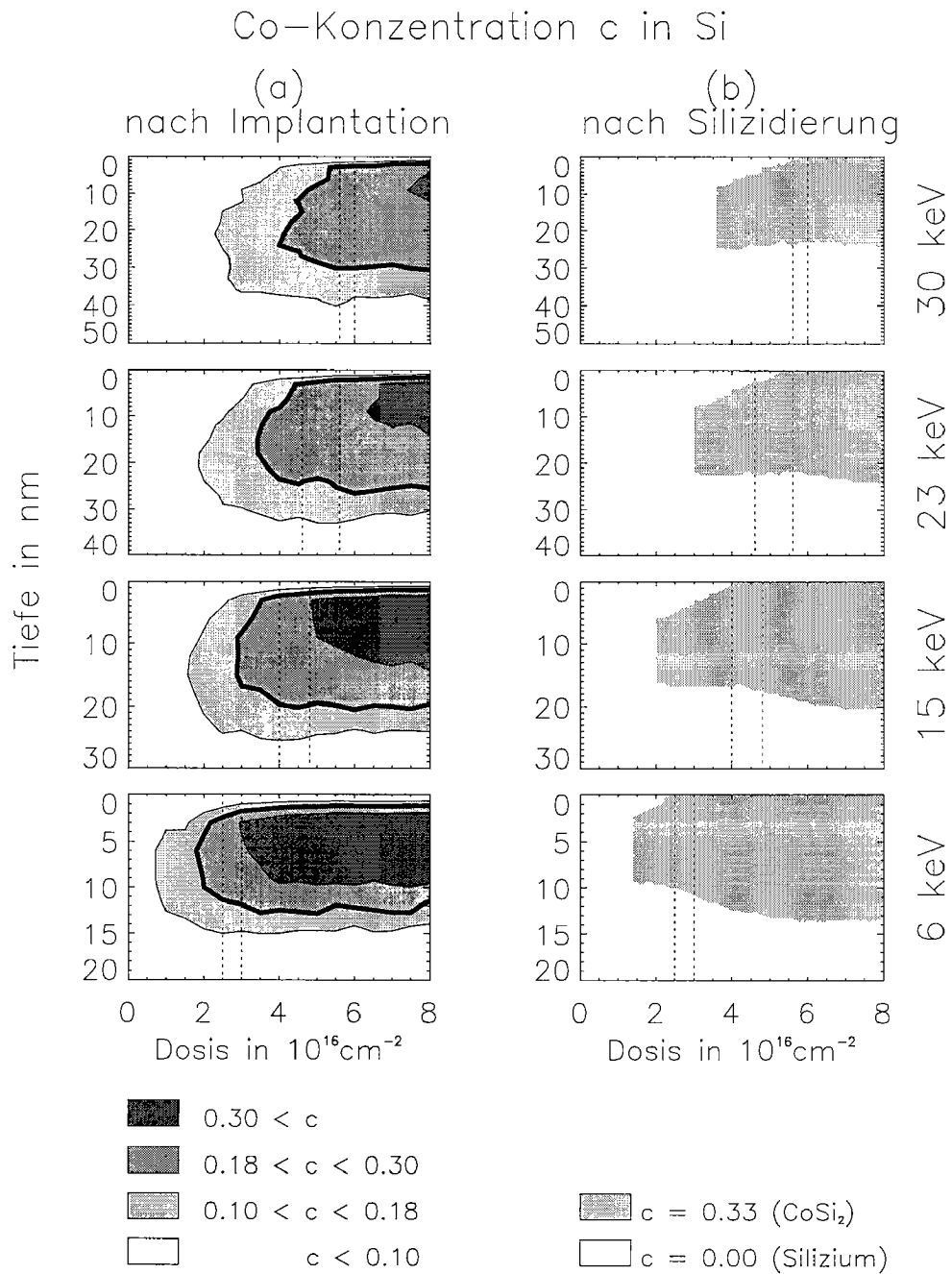


ABBILDUNG 1.1: Co-Konzentration c als Funktion der Tiefe und der Dosis nach Implantation von Co in Si (simuliert). (a) direkt nach der Implantation (Ergebnis einer TRIDYN Simulation), (b) Idealzustand nach dem Silizidieren, entsprechend dem Modell von Seite 15. Senkrechte unterbrochene Linien markieren die gemessenen kritischen Dosiswerte für die Bildung von CoSi_2 nach Abb.1.3, Kap.1.2.2.

TABELLE 1.1: Parameter der analytischen Näherung für die Kobalt-Tiefenverteilung, aus der Anpassung an TRIDYN Resultate.

Energie in keV	R_p in nm	ΔR_p in nm	Y
6	7.6 ± 0.1	4.4 ± 0.05	1.04 ± 0.02
15	14.4 ± 0.12	6.6 ± 0.11	1.36 ± 0.02
23	20.5 ± 0.15	9.98 ± 0.09	1.67 ± 0.02
30	28.1 ± 0.37	12.6 ± 0.17	2.25 ± 0.11

mittlere, projizierte Eindringtiefe R_p , das longitudinale, projizierte Stragglung ΔR_p , und die Anzahl der abgetragenen Targetatome pro Projektil, der sogenannte Sputteryield Y .

Die Parameter wurden für jede betrachtete Energie durch Anpassen des Modelles an die TRIDYN Resultate gewonnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.1 zusammengestellt. Die Werte für den Sputteryield stimmen gut mit Literaturangaben überein [14]. Für R_p und ΔR_p liefert die Anpassung Werte, die in der Nähe der mit TRIM abgeschätzten liegen.

Auf der Grundlage von Formel (1.1) konnte ein einfaches Modell für die Simulation der CoSi_2 -Schichten erstellt werden, wie sie nach dem Tempersschritt in der Probe erwartet werden können. Das Modell simuliert den idealen Silizidierungsprozeß, indem es alle Co-Atome im Silizium neu so verteilt, daß die Probe nur noch aus CoSi_2 und reinem Si besteht. Dabei liegt die Mitte der CoSi_2 -Schicht dort, wo das Maximum der ursprünglichen Co-Verteilung lag. Ist das nicht mehr möglich, weil die CoSi_2 -Schicht zu dick wird, so reicht sie entsprechend tiefer in die Probe hinein. Überschreitet in der ursprünglichen Verteilung die Konzentration nirgendwo 18 at%, so setzt der Silizidierungsprozeß nicht ein [1] und das Profil verändert sich nur durch Diffusion von Co. Diese Profile wurden in der Simulation bewußt ausgespart.

Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 1.1(b) dargestellt. Man erkennt deutlich, daß nur ein enger Dosisbereich zum Entstehen vergrabener CoSi_2 -Schichten führt. Für 30 keV ist das CoSi_2 z.B. nur im Dosisbereich zwischen $3.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $5.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ von Silizium bedeckt. Für kleinere Energien wird dieser Bereich noch enger; bei 6 keV erwartet man nur noch zwischen $1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $2.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ vergrabene Schichten. Die Si-Deckschichten sind dünn. Ihre Dicken liegen zwischen etwa 8 nm für 30 keV und etwa 2 nm für 6 keV.

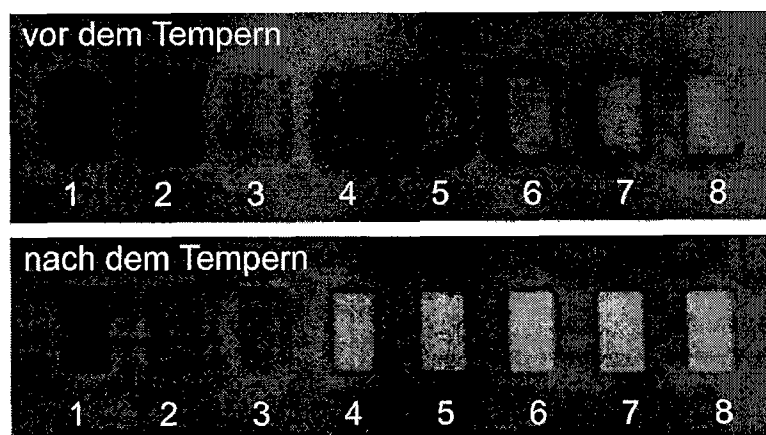


ABBILDUNG 1.2: Si (111) bestrahlt mit 15 keV Co^+ -Ionen, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen. Die Zahlen bezeichnen die Dosis relativ zum äußerst linken Rechteck.

1.2.2 Experimente zum Tiefenprofil

Bestimmung der minimalen Dosis mit dem Elektronenmikroskop

Um die minimale Dosis experimentell zu ermitteln, wurden Si (111) Proben bei Raumtemperatur mit Co^+ -Ionen bei verschiedenen Energien (6 keV, 15 keV, 23 keV und 30 keV) und Dosen zwischen 10^{16} cm^{-2} und 10^{17} cm^{-2} bestrahlt. Das Bestrahlungsmuster bestand aus Rechtecken der Größe $10 \mu\text{m}$ mal $20 \mu\text{m}$. Die Silizidierung erfolgte anschließend durch 20-minütiges Tempern bei 650°C unter Formiergasatmosphäre (95% N_2 , 5% H_2). Vor und nach dem Tempersschritt wurden jeweils rasterelektronenmikroskopische Bilder der bestrahlten Rechtecke aufgenommen. Abbildung 1.2 zeigt ein typisches Resultat. Die Dosis steigt linear von links nach rechts, die Zahlen entsprechen den Dosisfaktoren relativ zum äußerst linken Rechteck. Deutlich ist zu erkennen, daß sich der Kontrast zwischen den bestrahlten Rechtecken und dem Hintergrund für die Strukturen 4 bis 8 nach dem Tempersschritt verstärkt hat. Vorversuche mit epitaktisch gewachsenem CoSi_2 und Si hatten gezeigt, daß das Sekundärelektronensignal für CoSi_2 wesentlich höher ist als für Si. Die Kontrasterhöhung nach dem Tempern läßt also auf das Vorliegen CoSi_2 schließen. Die gesuchte minimale Dosis liegt demnach zwischen denen der Rechtecke 3 und 4. Für jede Ionenenergie wurde so eine untere und eine obere Grenze für den Wert der minimalen Dosis bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 1.3 dargestellt.

Die minimale Dosis zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Ionenenergie.

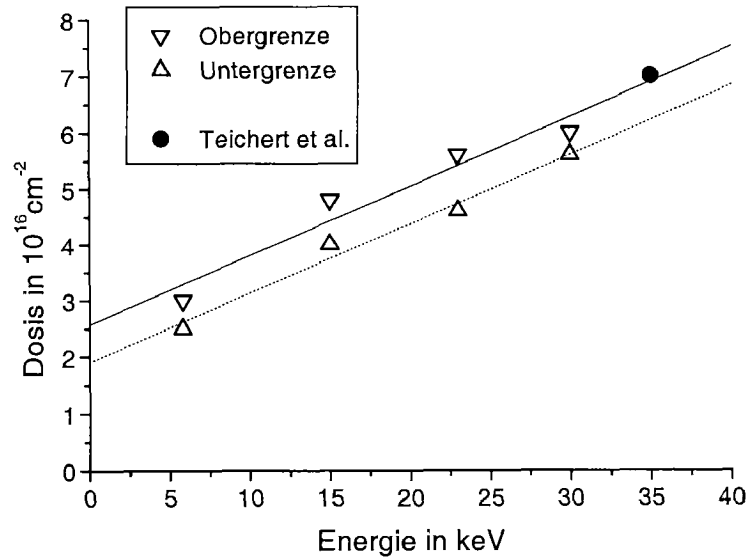


ABBILDUNG 1.3: Minimale Dosis, die zur Silizidierung nach Implantation von Co in Si (111) nötig ist, als Funktion der Ionenenergie. Dargestellt sind jeweils eine untere und eine obere Schranke für den Wert der minimalen Dosis, bestimmt aufgrund von SEM Aufnahmen vor und nach dem Temperschnitt.

Die lineare Regression wurde für die oberen und die unteren Grenzwerte separat durchgeführt, liefert aber in beiden Fällen fast die gleiche Steigung (siehe Tabelle 1.2). Der Wert von etwa $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, den Teichert et al. [6, 8] für eine Implantationsenergie von 35 keV gefunden haben, ist mit diesen Ergebnissen gut verträglich.

Die unteren und oberen Schranken für die minimale Dosis aus Abbildung 1.3 wurden zusätzlich in Abbildung 1.1 eingetragen, um die Simulation mit der Messung zu vergleichen. Die gemessenen Werte entsprechen nach diesem Vergleich *nicht* der Dosis, bei der zuerst eine Konzentration von 18 at% Co überschritten wird (siehe Abb.1.1(a)), sondern eher derjenigen, bei der die CoSi_2 -Schicht an die Oberfläche gelangt (siehe Abb.1.1(b)). Dieser Effekt beruht darauf, daß der Kontrast zwischen CoSi_2 und Si bei der SEM Aufnahme durch die Si-Deckschichten sehr stark vermindert wird. Da die typische Energie der Sekundärelektronen nur zwischen 1 und 5 eV liegt [15], ist es leicht einzusehen, daß die atomare Konfiguration der Probenoberfläche die Austrittsenergie und damit den Kontrast stark beeinflusst.

Die gemessenen minimalen Dosiswerte gelten also für das Entstehen von CoSi_2 -Schichten, die bis an die Oberfläche reichen. Die Werte für vergrabene

TABELLE 1.2: Ergebnisse der Regressionsanalyse der Meßdaten aus Abb. 1.3

Regressionsparameter	Steigung in $10^{16} \text{ cm}^{-2}/\text{keV}$	Achsabschnitt in 10^{16} cm^{-2}	Korrelationskoeffizient R^2
Obergrenzen	0.124	2.57	0.936
Untergrenzen	0.123	1.90	0.981

Schichten können davon je nach Energie um etwa $(1 - 2) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ nach unten abweichen.

Durch die Ergebnisse der Meßreihe und der Simulation der Co-Tiefenverteilung ist es gelungen, die Co-Dosis zu bestimmen, die bei einer bestimmten Energie unterhalb 30 keV nötig ist, um das Entstehen einer CoSi_2 -Schicht in Si zu ermöglichen. Die Vorhersage der minimalen Dosis, die sich nach dem analytischen Modell machen läßt, ist mit den Ergebnissen der Messung gut vereinbar. Die Form des Tiefenprofils läßt sich mit dieser Methode jedoch nicht überprüfen. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Meßreihen durchgeführt, die im folgenden beschrieben werden.

Analyse der Tiefenprofile durch Augerelektronenspektroskopie

Eine etwas detailliertere Untersuchung des Co-Tiefenprofils vor und nach dem Silizidieren kann man mittels der Augerelektronenspektroskopie (AES) durchführen. Bei dieser Methode bestrahlt man die zu untersuchende Oberfläche mit Elektronen bei Energien von einigen keV. Durch Analyse der Energie der auftretenden Augerelektronen läßt sich dann die chemische Zusammensetzung der Oberfläche bestimmen, da diese Energien elementspezifisch sind. Für die Untersuchung der Co-Profile wurde ein VG ESCALAB 220i XL Spektrometer mit AES-Option am Institut für Allgemeine Energieforschung des Paul Scherrer Institutes in Villigen mit einer Elektronenenergie von 10 keV und einem Strom von 3 nA benutzt.

Wir analysierten zwei Si-Proben, die jeweils mit vier verschiedenen Co-Dosen zwischen $1.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt worden waren. Eine Probe wurde direkt nach der Implantation untersucht, während die andere vor der AES-Messung durch Tempern silizidiert wurde. Anschließend konnten die Atomkonzentrationen c_{Si} und c_{Co} der Elemente Si und Co berechnet werden. Die Verhältnisse dieser Atomkonzentrationen sind in Tabelle 1.3 angegeben.

Die Ergebnisse der AES-Messungen sind konsistent mit den Vorhersa-

TABELLE 1.3: Verhältnisse der Atomkonzentrationen von Si und Co für silizidierte und nicht silizidierte Proben nach Ergebnissen von AES-Messungen. Si (111) wurde bestrahlt mit 23 keV Co^+ -Ionen.

Dosis in 10^{16} cm^{-2}	nicht silizidiert $c_{\text{Co}}/c_{\text{Si}}$	silizidiert $c_{\text{Co}}/c_{\text{Si}}$
1.6	< 0.005	0.119
5	0.090	0.219
16	0.392	0.234
50	0.471	0.238

gen für die Co-Tiefenverteilung nach Abbildung 1.1, wie ein Vergleich zeigt. Berücksichtigt man, daß die Meßwerte eine Mittelung über die Analysetiefe der Methode von etwa 10 nm darstellen, so ist bei der nicht silizidierten Probe der stetige Zuwachs der Co-Konzentration für größere Dosen nach Abb. 1.1 zu erwarten. Für die silizidierte Probe ergibt sich bei den drei größten Dosen ebenfalls das erwartete Resultat: die Konzentration ist hier in allen drei Fällen etwa gleich und entspricht grob dem stöchiometrisch erwarteten Wert. Bei der kleinsten Dosis findet man für die silizidierte Probe einen verhältnismäßig hohen Wert. Es ist zu vermuten, daß die Diffusion des Co während des Temperschrittes und Akkumulation an Kristalldefekten hier eine entscheidende Rolle spielen. Diese Effekte waren in dem Modell zur Silizidbildung bewußt nicht berücksichtigt worden und werden deshalb auch durch Abbildung 1.1 nicht wiedergegeben.

Analyse der Tiefenprofile durch Messung der Reflektivität

In dieser Meßreihe sollten die berechneten Tiefenprofile durch optische Messungen überprüft werden. Der komplexe Brechungsindex \tilde{n} von Si wird sowohl durch den Einbau von Fremdatomen, in diesem Fall Co, als auch durch Schäden im Kristallgitter verändert². Der Tiefenverteilung des Kobalts entsprechend erwartet man nach der Bestrahlung also eine kontinuierliche Veränderung von \tilde{n} mit der Tiefe. Die Reflektivität R einer solchen Probe ist dann eine Funktion des gesamten Verlaufs von \tilde{n} . Aus einer einzelnen Messung der Reflektivität kann deshalb das Profil nicht bestimmt werden. Mißt man aber R für eine ganze Reihe Proben, die mit unterschiedlichen Dosen Co bestrahlt wurden, so läßt sich anhand dieser Messungen beurteilen, ob

²Im Folgenden wird mit $\tilde{n} = n + ik$ immer der komplexe Brechungsindex bezeichnet, der sich aus Realteil n und Imaginärteil k zusammensetzt

ein Modell für die Tiefenverteilung zutrifft oder nicht. Als Modell für die Tiefenverteilung $N(z, D)$ wurde die analytische Näherung aus Formel (1.1) verwendet.

Für die Messungen wurden Si (111) Proben mit Co^+ -Ionen mit den Energien 6 keV, 15 keV, 23 keV und 30 keV bestrahlt. Das Bestrahlungsmuster bestand aus Rechtecken von $20 \mu\text{m}$ mal $40 \mu\text{m}$ mit Dosen zwischen 10^{12} cm^{-2} und 10^{17} cm^{-2} . Die Messung der Reflektivität R für alle Dosiswerte erfolgte dann mittels eines kommerziellen Gerätes zur Thermowellenanalyse (TWA)³. Für jede Implantationsenergie ist R in Abbildung 1.4 als Funktion der Ionendosis aufgetragen. Der folgende Abschnitt beschreibt, wie diese Daten auf Verträglichkeit mit dem Modell der Tiefenverteilung getestet wurden.

Das Modell unterteilt die Si-Probe in 60 Schichten. Die Schichtdicke wurde zwischen einem und zwei nm jeweils so gewählt, daß das berechnete Tiefenprofil vollständig innerhalb der 60 Schichten lag. Die Co-Konzentration der einzelnen Schichten erhält man nach Formel 1.1; es wird angenommen, daß sie innerhalb einer Schicht konstant ist. Die Änderung des Brechungsindex jeder Si-Schicht durch den Einbau von Co-Fremdatomen berechnet sich dann nach [17] aus den Dielektrizitätskonstanten des reinen Siliziums und des reinen Kobalts über die Beziehung

$$\varepsilon(c) = \varepsilon_S \left(1 + \frac{3c}{2+c} \cdot \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_S}{\varepsilon_S + \frac{1-\varepsilon}{2+c} \cdot \varepsilon_M} \right) \quad (1.2)$$

Dabei bedeuten c die Konzentration des Kobalts, ε_S die Dielektrizitätskonstante des Siliziums, ε_M diejenige des Kobalts und ε die resultierende Dielektrizitätskonstante, die mit dem Brechungsindex der Schicht über $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$ zusammenhängt.

Zusätzlich muß man den Effekt der Amorphisierung berücksichtigen. Dazu wurde angenommen, daß das Maximum der Tiefenverteilung der Störstellen in etwa der gleichen Tiefe wie das Maximum der Co Verteilung liegt; diese Vereinfachung gilt in erster Näherung [18]. Da der Übergang von der kristallinen in die amorphe Phase bei einer bestimmten, kritischen Konzentration von Störstellen erfolgt, kann man in unserem Fall also auch davon ausgehen, daß der Übergang bei einer bestimmten Co-Konzentration c_{amo} erfolgt. Das Modell nimmt zusätzlich an, daß die kritische Konzentration nicht scharf definiert ist, so daß die Übergangswahrscheinlichkeit normalverteilt um c_{amo} mit einer Breite von d_{amo} ist. Sind \tilde{n}_{kri} und \tilde{n}_{amo} die komplexen Brechungsindizes des kristallinen bzw. des amorphen Si, führt diese Annahme zu folgender

³Benutzt wurde das System TWIN (Thermal Wave Inspection) der Firma JenOptik GmbH Jena [16]

TABELLE 1.4: Parameter der Reflektivitätssimulation, aus der Anpassung an Meßwerte. Literaturwerte nach [19, 20, 21]. Für die Brechungsindizes sind Real- und Imaginärteil getrennt aufgeführt: $\tilde{n} = n + ik$

Energie in keV	n_{amo}	k_{amo}	c_{amo} $\times 10^{-4}$	d_{amo} $\times 10^{-4}$	n_{Co}	k_{Co}
6	4.48	0.0	8.3	6.1	1.5	5.9
15	4.46	0.2	4.3	2.8	1.2	5.9
23	4.35	0.7	2.6	2.1	0.3	5.9
30	4.38	0.4	2.0	1.4	0.8	5.7
typischer Fehler	$\pm 2\%$	$\pm 5\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$	$\pm 20\%$	$\pm 10\%$
Literatur	3.90	0.2			2.68	4.8

Abhängigkeit des Brechungsindex \tilde{n} von der Co-Konzentration:

$$\tilde{n}(c) = \tilde{n}_{kri} + \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{c - c_{amo}}{d_{amo}} \right) \right] \cdot (\tilde{n}_{amo} - \tilde{n}_{kri}) \quad (1.3)$$

Für die Anordnung der 60 Schichten kann man dann aus den Brechungsindizes der einzelnen Schichten mit einer iterativen Methode die Gesamtreflektivität berechnen (siehe Anhang B). Sie ist eine Funktion der Parameter \tilde{n}_{amo} , c_{amo} , d_{amo} , \tilde{n}_{Co} und der Ionendosis D . Diese Reflektivität wurde durch Variation der oben genannten Parameter an die Meßwerte angepaßt. Abbildung 1.4 zeigt den Vergleich der Meßwerte mit dem Modell; die zugehörigen Werte der Parameter sind in Tabelle 1.4 angegeben.

Der Parameter \tilde{n}_{amo} weicht in Real- und Imaginärteil signifikant vom Literaturwert für reines amorphes Silizium ab, ist aber gut vergleichbar mit Werten aus ähnlichen Untersuchungen von Silizium, das durch Ionenstrahlen amorphisiert wurde (vergl. Kap. 2.7.2, Tab. 2.3 sowie [22]). \tilde{n}_{amo} ist zudem für alle vier Meßreihen nahezu identisch.

k_{Co} ist ebenfalls konstant für alle Datensätze, weicht jedoch deutlich stärker vom Literaturwert ab als die Parameter des Si. n_{Co} ist mit einem großen Fehler behaftet und weicht sehr stark vom Literaturwert ab. Der Grund für diese Abweichungen der Parameter des Kobalts ist erstens darin zu suchen, daß sie nur bei den höchsten Dosiswerten einen großen Einfluß auf die Reflektivität haben können, weil nur dort der Co-Anteil in der Probe hoch ist. Für diesen Dosisbereich liegen aber nicht viele Meßwerte vor, weil die Messung dort durch Unebenheiten der Probenoberfläche unzuverlässig wird. Der Fehler für diese Parameter ist deshalb groß. Zweitens können die

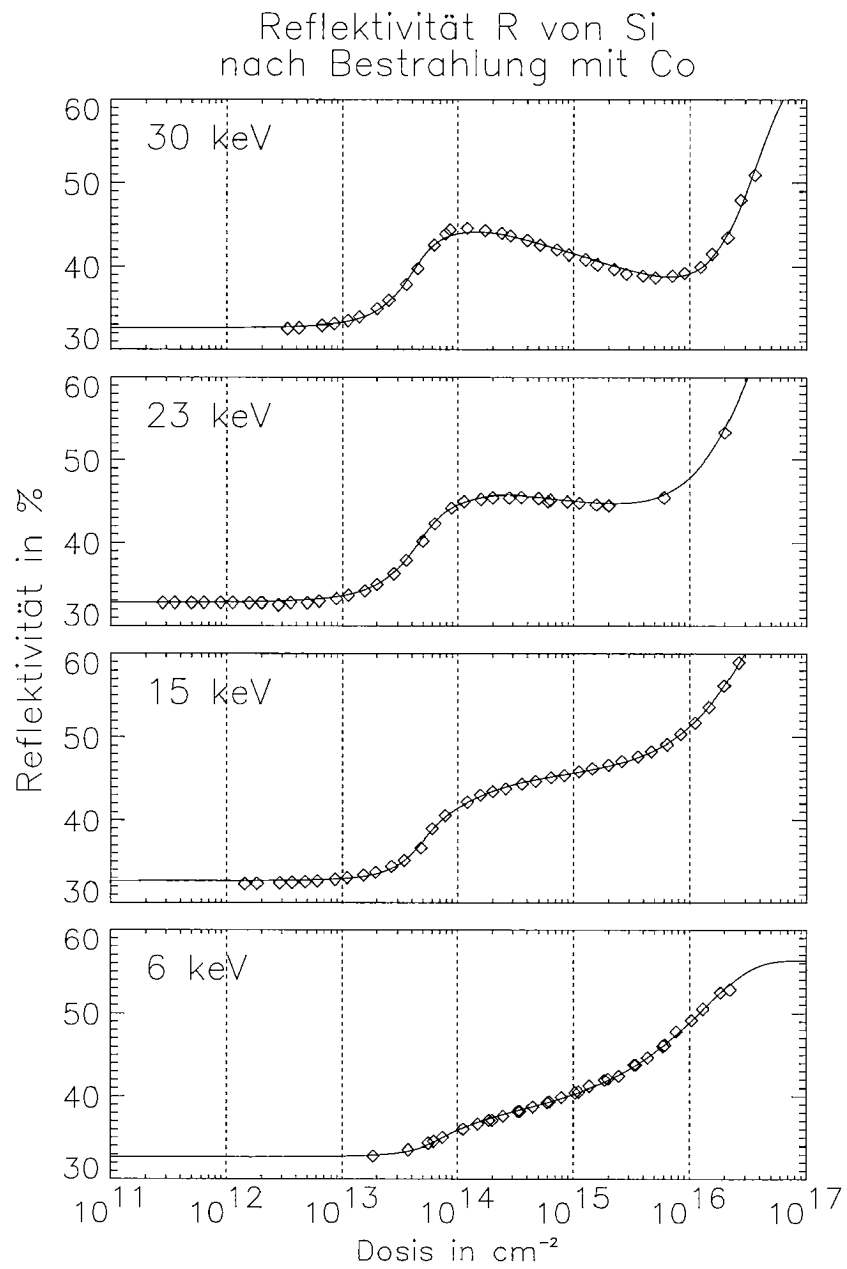


ABBILDUNG 1.4: Reflektivität von Si nach Bestrahlung mit Co als Funktion der Dosis bei verschiedenen Energien. Symbole bezeichnen Meßwerte. Durchgezogene Linien zeigen berechnete Werte auf der Grundlage des analytischen Modells für das Co-Tiefenprofil, nach Anpassung der optischen Parameter.

Co-Ionen in der Probe zahlreiche Defektarten wie Fehlstellen oder Frenkel-Paare erzeugen, die alle einen Einfluß auf die optischen Eigenschaften haben. Der Einfluß dieser Defekte wird dann im Anpassungsprozeß der Simulation durch die Veränderung von \tilde{n}_{Co} erfaßt. Die Parameter c_{amo} und d_{amo} , die die Amorphisierungsschwelle beschreiben, sind erwartungsgemäß von der Ionenenergie abhängig. Für kleine Energien werden für den Übergang von der kristallinen zur amorphen Phase mehr Ionen benötigt. Die Breite d_{amo} der Übergangsverteilung skaliert mit dem Übergangswert c_{amo} selber.

Die Reflektivitätsmessung zusammen mit der Simulation der Reflektivität ist im untersuchten Energiebereich konsistent mit dem angenommenen Tiefenprofil aus Gleichung (1.1). Das Modell der Tiefenprofile ist konsistent mit den experimentellen Resultaten. Gleichung 1.1 eignet sich also für unsere Zwecke zur Berechnung der Co-Tiefenprofile, wenn man für ΔR und ΔR_p die Werte benutzt, die in Tabelle 1.1 aufgeführt sind.

1.3 Substrattemperatur und Pixelzeit

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Tiefenverteilung des Kobalts nach der Implantation untersucht worden ist, ist ein wichtiger Parameter für die Herstellung von CoSi_2 -Schichten bekannt. Man könnte nun erwarten, in Analogie zu den Verfahren vorgehen zu können, die flächige Implantation verwenden. Diese Verfahren sind jedoch nicht ohne weiteres übertragbar, weil die Stromdichten des fokussierten Ionenstrahles mit etwa $(1-10) \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ um etwa fünf Größenordnungen höher liegen als diejenigen von Flächenimplantern. Es liegt auf der Hand, daß dies Prozesse wie etwa die Akkumulation von Schäden oder die lokale Aufheizung der Probe stark beeinflussen kann.

In ersten Untersuchungen zu dieser Frage hatte man deshalb gehofft, im Falle des fokussierten Ionenstrahles ohne die übliche Substratheizung auszukommen, da man meinte, die lokale Erhitzung des Substrates durch den Ionenstrahl sei an der bestrahlten Stelle ausreichend groß. Diese Vermutung stellte sich jedoch als unzutreffend heraus [6]. Auf die Substratheizung kann also nicht verzichtet werden. Die große Stromdichte hat dennoch einen Effekt auf die Bedingungen, die zum Entstehen von epitaktischen CoSi_2 -Schichten führen. Diesem Effekt widmet sich der folgende Abschnitt.

1.3.1 Erzeugen geschlossener Kobaltdisilizid-Schichten

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Bestrahlung durch Flächenimplanter und dem fokussierten Ionenstrahl (FIB) ist, daß im Implanter die gesamte Struktur auf einmal bestrahlt wird, indem man den breiten Strahl durch eine geeignete Maske fallen läßt. Im Gegensatz dazu unterteilt die Steuerung des FIB die Probe in kleine Quadrate, die sogenannten Pixel, kann dann den Strahl jeweils zu einem Pixel führen und ihn dort eine gewisse Zeit verweilen lassen. Diese Verweilzeit nennt man die Pixelzeit t_d . Will man nun bei konstantem Strahlstrom für eine Gruppe von Pixeln eine bestimmte Gesamtdosis erreichen, so hat man dafür mehrere Möglichkeiten. Einerseits kann man jedes Pixel einmal mit einer geeigneten, langen Pixelzeit bestrahlen. Andererseits kann man jedes Pixel auch mehrfach bestrahlen, dafür aber mit entsprechend geringerer Pixelzeit. Wegen der oben erwähnten großen Stromdichte des fokussierten Ionenstrahles kann die Pixelzeit einen wesentlichen Einfluß auf den entstehenden Kristallschaden haben, wie z.B. Untersuchungen an GaAs zeigen [23]. Ein solcher Effekt ist dann zu erwarten, wenn das thermische Ausheilen von Kristallschäden langsamer abläuft als ihre Akkumulation.

Dieser Effekt ist für die Implantation von Kobalt in Si von Bischoff, Teichert, Hausmann et al. am Forschungszentrum Rossendorf bei Dresden inten-

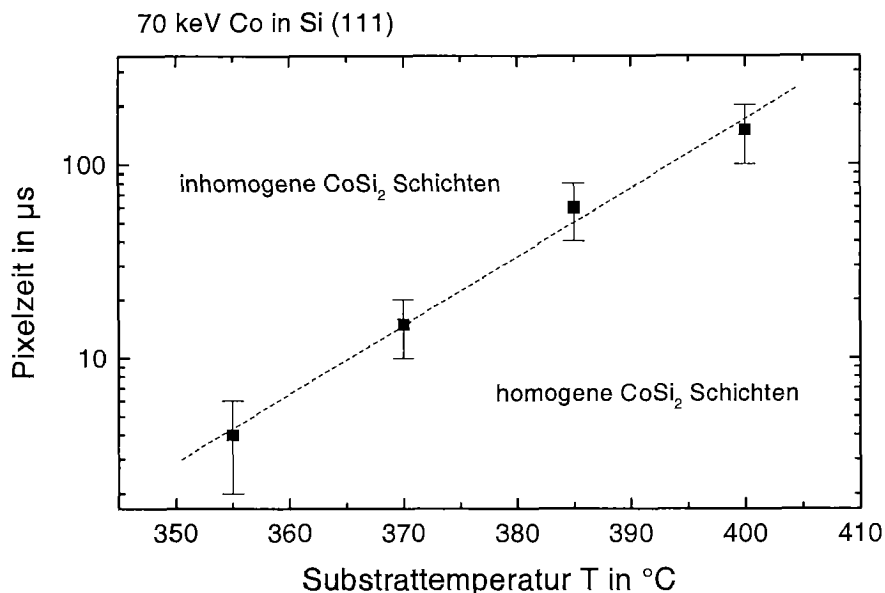


ABBILDUNG 1.5: Maximale Pixelzeit, die zur Erzeugung homogener CoSi_2 -Schichten verwendet werden kann, als Funktion der Substrattemperatur. Nach Bischoff et al. [10]

siv untersucht worden [9, 10]. Sie implantierten Co bei Energien von 35 keV und 70 keV in Substrate unterschiedlicher Temperaturen zwischen 300°C und 400°C . Dabei benutzten sie Pixelzeiten zwischen $1\ \mu\text{s}$ und $100\ \mu\text{s}$, bei jeweils konstanter Gesamtdosis. Nach dem Silizidieren wurden die CoSi_2 -Schichten mit dem SEM analysiert. Dabei fand man, daß die Schichten für hohe Substrattemperaturen und kurze Pixelzeiten geschlossen, also homogen waren, während sie für niedrige Substrattemperaturen und lange Pixelzeiten Löcher aufwiesen, also inhomogen waren. Der Zusammenhang ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

In diesen Untersuchungen war es also gelungen, die pixelzeitabhängige Ansammlung von Schaden durch das Silizid sichtbar zu machen. Um den Silizidierungsprozeß zu bewirken, mußte natürlich eine hohe Gesamtdosis der Größenordnung $10^{17}\ \text{cm}^{-2}$ implantiert werden. Die Ergebnisse des Kapitels 1.2.2 zeigen, daß die kritischen Dosiswerte im Energiebereich unterhalb 30 keV tiefer liegen und für kleinere Energien weiter sinken (siehe auch Abb. 1.3). Es ist deshalb von Interesse, ob die Pixelzeit auch für kleinere Gesamtdosen den Schaden wesentlich beeinflußt. Sollte dies der Fall sein, wäre dieser Effekt auch allgemein für viele FIB Anwendungen von Bedeutung.

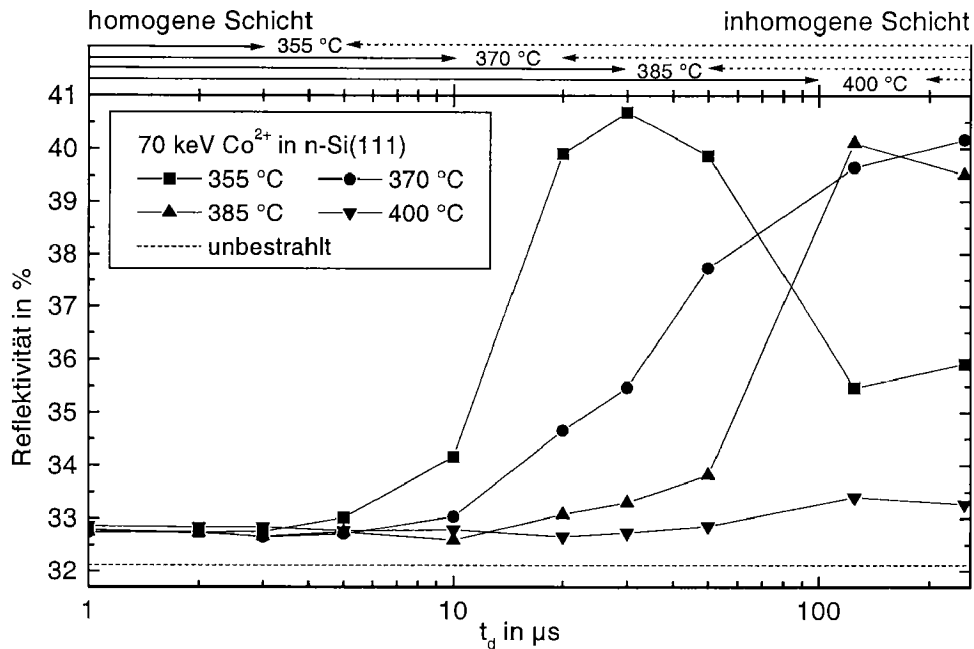


ABBILDUNG 1.6: Reflektivität von Si, bestrahlt mit $6.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Co, als Funktion der Pixelzeit t_d , bei verschiedenen Substrattemperaturen [24]. Am oberen Bildrand sind zum Vergleich die Bereiche angegeben, in denen homogene bzw. inhomogene CoSi_2 -Schichten erzeugt werden; vergl. Abbildung 1.5.

Diese Frage ist im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der Gruppe aus Rossendorf untersucht worden [24]. Wir analysierten die Reflektivität einer Reihe von Si-Proben, die bei Substrattemperaturen von 355°C bis 400°C und Pixelzeiten zwischen $1 \mu\text{s}$ und $250 \mu\text{s}$ in Rossendorf mit 70 keV Co^{++} bestrahlt worden waren. Die Gesamtdosis lag mit $6.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ um mehr als einen Faktor 10 unter der kritischen Dosis für das Erzeugen von CoSi_2 . Analog zum Experiment aus Abschnitt 1.2.2 wurde dann für jede Kombination dieser Parameter mit dem TWA-Gerät die Reflektivität gemessen. Wie bereits oben gesehen, läßt sich ein starker Anstieg in der Reflektivität beobachten, sobald eine amorphe Schicht im Si vorliegt. Abbildung 1.6 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung.

Es ist gut zu erkennen, daß die Pixelzeiten, ab denen die Reflektivität deutlich ansteigt, mit den Pixelzeiten übereinstimmen, für die inhomogene CoSi_2 -Schichten entstehen. Die Pixelzeiten, für die nach der oben erwähnten Untersuchung [9, 10] homogene bzw. inhomogene Schichten entstehen, sind für diesen Vergleich in Abbildung 1.6 nochmals eingezeichnet.

Die kleine Abweichung der Reflektivität vom Wert für unbestrahltes Si, die man auch für die kleinste Pixelzeit noch ausmachen kann, ist vermutlich auf das eingebaute Kobalt zurückzuführen. Auch bei der vergleichsweise geringen Dosis von $6.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ beträgt der Co-Anteil bereits einige Prozent.

Schon weit unterhalb der kritischen Dosis ist also der Einfluß der Pixelzeit auszumachen. Offenbar liegen die Zeitskalen, in denen sich das Ausheilen von Schäden abspielt, in der Größenordnung der kritischen Pixelzeiten, also bei einigen μs . Für längere Pixelzeiten t_d überschreitet dann die Dichte der Schäden einen kritischen Wert, oberhalb dessen das Ausheilen langsamer oder gar nicht mehr stattfindet, weil einzelne Bereiche bereits amorph sind. In einem solchen Fall kann auch bei erhöhter Temperatur die Kristallinität nicht wiederhergestellt werden, weil die Gitterinformation in der Umgebung nicht mehr vorliegt. Für die Anwendung bedeutet das Ergebnis dieses Abschnitts, daß man bei der Ionenstrahlsynthese mit dem FIB auch für niedrige Energien bei hohen Substrattemperaturen von etwa 400°C und möglichst geringen Pixelzeiten arbeiten muß, um homogene CoSi_2 -Schichten zu erzeugen. Das Substrat wird schon weit unterhalb der kritischen Dosis stark geschädigt.

Besonders die hohe Substrattemperatur stellt jedoch aus zweierlei Gründen ein Problem dar. Erstens tritt bei hohen Temperaturen stets eine mechanische Drift der Probe auf dem Probenhalter des FIB auf, die durch die thermische Ausdehnung der Probenhalterung und der integrierten Heizung verursacht wird. Arbeitet man ohnehin mit kurzen Pixelzeiten und einer großen Anzahl von Durchgängen, kann man dies jeweils nach einigen Durchgängen manuell korrigieren. Auf jeden Fall wird aber die erzielbare Auflösung reduziert. Zweitens ist für Co-Ionen mit 35 keV Energie gezeigt worden, daß der Sputteryield Y von Co in Si wesentlich von der Substrattemperatur abhängt [14]. Für erhöhte Substrattemperaturen beobachtet man geringere Sputteryields als bei Raumtemperatur. Dieser Effekt wurde auch für höhere Ionenenergien [1] oder andere Systeme wie z.B. Sputtering von GaAs mit 30 keV Ar^+ [25] beobachtet. Er kann qualitativ durch die höhere Kristallqualität der Oberfläche im Fall hoher Substrattemperaturen verstanden werden. Sie erhöht einerseits das sogenannte Channeling, also das tiefere Eindringen von Ionen entlang von Kanälen im Kristallgitter. Andererseits könnte auch die Austrittsarbeit für Si-Atome aus einer kristallinen Oberfläche größer sein als aus einer stark geschädigten.

Auch in unserem Fall, also für Energien unterhalb 30 keV, sollten demnach der Sputteryield und die Tiefenverteilung des Co von der Substrattemperatur abhängen. So müßte man erwarten, daß die Co-Tiefenprofile aus Abbildung 1.1(a) für hohe Substrattemperaturen nicht zutreffen, denn Schaden und Ausheileffekte werden durch das TRIDYN Programm nicht berücksich-

tigt. Die Simulation der CoSi_2 -Schichten aus Abbildung 1.1(b) trifft dann ebenfalls nicht zu. Sie wurde aufgrund des analytischen Modells aus Gleichung (1.1) berechnet, allerdings unter Benutzung der Raumtemperaturwerte von Y und der Profilparameter R_p und ΔR_p . Um diesen Effekt abzuschätzen, haben wir CoSi_2 -Schichten analysiert, die durch Implantation bei hoher Substrattemperatur erzeugt wurden, und das Ergebnis mit dem analytischen Modell für die Tiefenprofile aus Kapitel 1.2 verglichen. Eine Methode, die sich für diese Art Analyse prinzipiell gut eignet, ist 'Rutherford Backscattering' (RBS) [26]. Diese Methode sowie die Ergebnisse der Messungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

1.3.2 Analyse von Kobaltdisilid-Schichten

Beim Rutherford Backscattering bestrahlt man die zu untersuchende Probe mit leichten Ionen wie etwa He oder Li bei Energien von einigen MeV und weist die Projektile nach, die von der Probe zurückgestreut werden. Aus der Energieverteilung dieser rückgestreuten Ionen kann man die Zusammensetzung der Probe als Funktion der Tiefe errechnen. Die Methode ist weitgehend zerstörungsfrei und bietet eine Tiefenauflösung von einigen nm, so daß sie sich für die Untersuchung der CoSi_2 -Schichten prinzipiell gut eignet. Dennoch stößt man bei der praktischen Durchführung auf ein Problem: Anlagen für RBS Messungen besitzen üblicherweise eine laterale Auflösung von etwa 1 mm, bedingt durch den Durchmesser des Strahls der hochenergetischen Ionen. Der fokussierte Ionenstrahl, der zur Herstellung des CoSi_2 benutzt wird, ist jedoch auf Auflösungen unter einem μm optimiert. Zudem werden die CoSi_2 -Strukturen seriell hergestellt, d.h. die Bestrahlungszeit ist proportional zur Fläche. So benötigt man mit unserer FIB-Anlage zur Bestrahlung einer Fläche von $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ mit einer Dosis von 10^{17} cm^{-2} etwa eine Stunde. Für eine Fläche von $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ergeben sich somit etwa 100 Stunden. Über diese Zeit ist die FIB-Anlage jedoch nicht stabil zu betreiben. Es war also nicht möglich, eine CoSi_2 -Struktur anzufertigen, die größer war als der Analysestrahl der RBS-Apparatur. Statt dessen verwendeten wir für die RBS Messung quadratische Strukturen von $150 \mu\text{m}$ Seitenlänge. Da diese Fläche nur etwa 3% der analysierten Fläche ausmacht, war eine genaue Bestimmung der Stöchiometrie nicht möglich, wohl aber die Analyse der Lage der Schicht in der Tiefe durch Vergleich mit Simulationen.

Es wurden drei Proben dieser Art angefertigt, die sich untereinander durch die Energie (6 keV, 15 keV und 30 keV) der verwendeten Co^+ -Ionen und die Dosis ($5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und 10^{17} cm^{-2}) unterschieden. Diese Dosen entsprechen jeweils etwa dem Doppelten der kritischen Dosis bei der

jeweiligen Energie (vergl. Abb. 1.3). Alle drei Proben hatten während der Implantation von Kobalt eine Temperatur von 400°C; die Pixelzeit betrug 0.5 μ s. Die Silizidierung erfolgte durch 20-minütiges Tempern bei 650°C unter Formiergasatmosphäre. Die RBS-Analyse wurde mit 2 MeV He Ionen unter 60° Einfall durchgeführt; die Ergebnisse sind in Abbildung 1.7 zusammen mit verschiedenen Simulationen dargestellt.

Für die kleinste Energie von 6 keV sind die Meßresultate mit der Annahme verträglich, daß keine Si-Deckschicht vorliegt. Bei 15 keV ist diese Frage nicht klar zu entscheiden: die Simulation, die von einer Deckschicht der Dicke 1 nm ausgeht, ist zwar konsistent mit den Meßwerten, der Fehler der so abgeschätzten Si-Schichtdicke dürfte aber etwa gleich groß sein. Eine eventuell vorhandene Deckschicht ist aber auf jeden Fall sehr dünn. Für die beiden niedrigen Energien sind die Ergebnisse der RBS-Analyse also konsistent mit den Vorhersagen bezüglich der Lage der CoSi₂-Schichten, wie sie in Abb. 1.1(b) für bei Raumtemperatur bestrahlte Proben dargestellt sind.

Bei der Schicht, die mit 30 keV Ionen erzeugt worden war, ergibt sich ein völlig anderes Bild. In diesem Fall liegt eindeutig eine Deckschicht aus Silizium vor. Ihre Dicke beträgt 9 nm mit einem Fehler von einigen nm. Für diesen Fall muß man aber nach Abb. 1.1(b) für eine bei Raumtemperatur bestrahlte Probe eine CoSi₂-Schicht erwarten, die bis an die Oberfläche reicht, es sollte also keine Deckschicht vorhanden sein.

Ein weiteres Ergebnis der Analyse der RBS-Daten ist, daß die Schärfe des Übergangs zwischen der CoSi₂-Schicht und dem Si-Substrat offenbar ebenfalls von der Implantationsenergie abhängt. Während sich die Meßdaten der 6 keV Bestrahlung gut durch eine Simulation wiedergeben lassen, die von einem abrupten Übergang ausgeht, muß man für die beiden höheren Energien einen Übergang mit einer gewissen endlichen Breite annehmen, um eine gute Simulation zu erhalten. Der Grund für dieses Verhalten ist vermutlich darin zu suchen, daß Channeling zur Ausbildung eines Schwanzes in der Co-Tiefenverteilung führt. Reste dieses Schwanzes sind offenbar auch nach dem Silizidierungsprozeß noch vorhanden.

Der oben erwähnte Einfluß, den die Substrattemperatur auf den Sputteryield und auf das Channeling haben kann, ist also im Rahmen dieser Analyse nur bei höheren Energien feststellbar. Bei kleiner Energie ist er offenbar gering, so daß die Vorhersage über die Lage der CoSi₂-Schichten aus Abbildung 1.1(b) weitgehend zutreffen sollte, obwohl sie von einer Bestrahlung bei Raumtemperatur ausgeht.

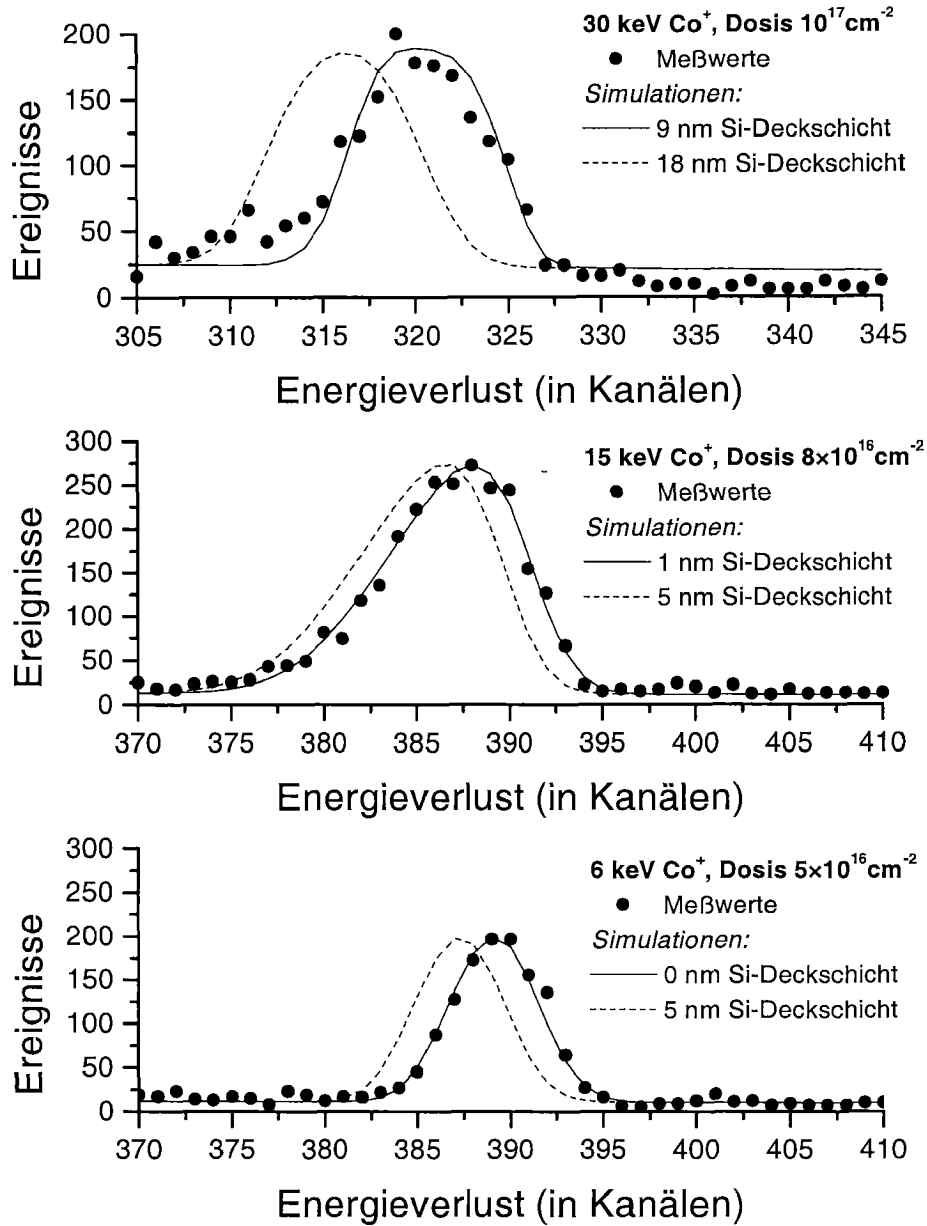


ABBILDUNG 1.7: RBS Spektren silizierter Proben. Es sind die Meßwerte zusammen mit Simulationen dargestellt, die sich durch die angenommene Dicke der Si-Deckschicht unterscheiden. Si (111) wurde mit Co^+ -Ionen bei verschiedenen Energien und Dosen bestrahlt.

1.4 Elektrische Messungen und Anwendung

In diesem Abschnitt sollen elektrische Messungen zur Charakterisierung von CoSi_2 -Strukturen beschrieben werden, die mit dem fokussierten Ionenstrahl erzeugt wurden. Zusätzlich wird an einem Beispiel verdeutlicht, für welche Art von Anwendung sich die Ionenstrahlsynthese mit dem FIB besonders anbietet.

1.4.1 Spezifischer Widerstand

Für die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes wurden zahlreiche CoSi_2 -Leiterbahnen bei Raumtemperatur und Implantationsenergien von 6 keV, 15 keV, 23 keV sowie 30 keV präpariert. Die Co-Dosis variierte zwischen 10^{16} cm^{-2} und 10^{17} cm^{-2} ; die geometrische Breite der Bahnen lag zwischen $4 \mu\text{m}$ und der Strahlbreite des FIB, also etwa 150 nm. Fotolithografisch erzeugte metallische Kontaktstrukturen auf dem Si-Substrat stellten die elektrische Verbindung der Bahnen mit der Meßelektronik her. Abbildung 1.8 zeigt die Anordnung für die Vierpunktmessungen schematisch. Bei die-

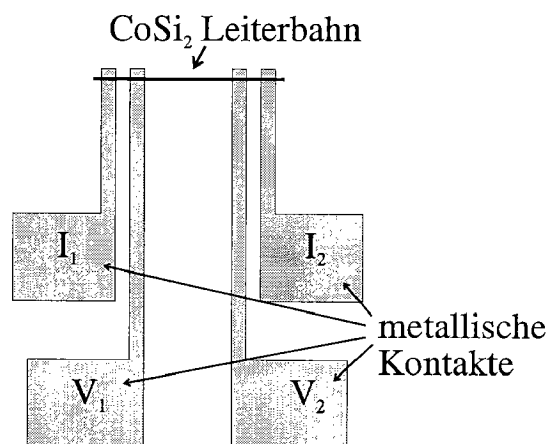


ABBILDUNG 1.8: Anordnung für die Vierpunktmessung der IV-Kennlinien von CoSi_2 -Leiterbahnen. Zwischen I_1 und I_2 fließt ein konstanter Strom, die Spannung wird zwischen V_1 und V_2 gemessen.

ser Meßmethode wird über die zwei äußeren Kontakte ein konstanter Strom durch die Leiterbahn gegeben, während man die Spannung an den beiden inneren Kontakten abgreift. Dadurch gelingt es, unabhängig vom Widerstand der Stromzuführung und der Kontakte zu messen. Um zu vermeiden, daß Parallellleitung des Si-Substrates die Messung verfälscht, wurde die Messung

TABELLE 1.5: Spezifische Leitfähigkeiten ρ von CoSi_2 -Leiterbahnen in Si, Angaben in $\mu\Omega\text{cm}$. Die Implantation erfolgte bei Raumtemperatur mit 15 keV Co^+ -Ionen.

Dosis in 10^{16} cm^{-2}	Breite	
	1 μm	2 μm
5.1	59.8	11.6
7.1	34.8	6.2
9.9	16.4	7.0

in einem Kryostaten bei 4.2 K durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Ladungsträgerdichte des Si sehr gering, weil sowohl die intrinsischen als auch die extrinsischen Ladungsträger ausfrieren. Der Widerstand des Substrates ist also im Vergleich zum CoSi_2 so groß, daß Parallelleitung vernachlässigt werden kann.

Die gemessenen IV-Kennlinien sind durchweg perfekt linear, es liegt wie erwartet ohmsches Verhalten vor. Für jede Struktur wurde aus dem Widerstand der spezifische Widerstand berechnet. Dafür benötigt man die geometrischen Abmessungen der Leiterbahnen; während Breite und Länge bekannt sind, kann man die Tiefe aus dem Modell zu Abbildung 1.1(b) abschätzen. Der kleinste so ermittelte spezifischen Widerstand ist $4 \mu\Omega\text{cm}$ (für 23 keV, geometrische Breite $4 \mu\text{m}$, Dosis $8.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Dieser Wert liegt nah bei dem Minimalwert, der für CoSi_2 -Schichten aus der Ionenstrahlsynthese mit Flächenimplantern bekannt ist ($1.7 \mu\Omega\text{cm}$, [1]).

Insbesondere für kleine geometrische Breiten ist der spezifische Widerstand der Leiterbahnen jedoch nicht konstant. Tabelle 1.5 zeigt dies am Beispiel von Daten für die Implantation mit 15 keV Co^+ . Für die schmalere Struktur ergeben sich deutlich höhere spezifische Widerstände ρ als für die breitere. Der Unterschied ist bei kleinen Dosiswerten deutlicher als bei großen. Während ρ für die $2 \mu\text{m}$ -Strukturen der höchsten Dosen etwa gleich ist, halbiert sich der Wert beim Übergang von der mittleren zur höchsten Dosis für die $1 \mu\text{m}$ -Struktur. Der Grund dafür ist, daß die Implantation des Kobalts bei diesen Proben ohne Substratheizung, also bei Raumtemperatur vorgenommen wurde. Dies war erforderlich, um thermische Drift der Probe zu vermeiden und die gewünschte laterale Auflösung zu erzielen. Die Schichten sind inhomogen und weisen Löcher der Größenordnung 100 nm auf. Sie weichen also von der idealen Form, die für die Berechnung von ρ angenommen wurde, ab. Speziell bei schmalen Strukturen tragen dann die dünnsten Stellen entscheidend zum Gesamtwiderstand bei.

Strukturen mit Breiten unterhalb eines μm können also ohne Substratheizung nicht kontrolliert hergestellt werden. Für Strukturen mit Breiten oberhalb von etwa $2 \mu\text{m}$ kann das Verfahren jedoch auch ohne Substratheizung eingesetzt werden, wie das Experiment zeigt.

1.4.2 Schottkykontakt

Zusätzlich zur Messung des spezifischen Widerstandes, die im letzten Abschnitt beschrieben worden ist, wurden Experimente zur elektrischen Charakterisierung des Kontakts zwischen der CoSi_2 -Schicht und dem Si-Substrat durchgeführt. Die Grenzschicht zwischen einem Halbleiter und einem Metall bildet einen sogenannten Schottkykontakt, der für elektrischen Strom gleichrichtende Eigenschaften besitzt; seine IV-Kennlinie entspricht also der einer Diode [27]. Diese Tatsache ist aus zweierlei Gründen interessant:

Einerseits gilt das Modell des Schottkykontakts streng nur für ideale, also atomar abrupte Metall-Halbleiterübergänge. Weicht eine Grenzfläche von dieser Modellvorstellung ab, so werden ihre gleichrichtenden Eigenschaften abnehmen, die IV-Kennlinie also symmetrischer werden. Aus Messungen der Kennlinien können wir so Information über die Qualität der Grenzflächen gewinnen.

Andererseits sind die elektrischen Eigenschaften des Schottkykontakts für Anwendungen wichtig. So bietet sich CoSi_2 grundsätzlich als Gatematerial für den sogenannten Permeable Base Transistor (PBT) auf Siliziumbasis an. Der PBT [28] beinhaltet Metallstrukturen im sub- μm Bereich, die nur durch ihre Schottkybarriere elektrisch vom umgebenden Si-Substrat getrennt werden können. Die Qualität des Schottkykontakts ist also in einem solchen Fall von entscheidender praktischer Bedeutung.

Für die Messung wurde Co in quadratische Bereiche von $900 \mu\text{m}^2$ und $2500 \mu\text{m}^2$ implantiert. Die benutzten Ionenenergien waren 6, 15, 23, und 30 keV. Die Dosis betrug in Abhängigkeit von der Energie jeweils zweimal die minimale Dosis nach Abbildung 1.3. Nach der Silizidierung (20 min bei 650°C) wurden die Proben auf der Rückseite mit einem ohmschen Kontakt versehen. Die Messung der IV-Kennlinien erfolgte dann an einem Spitzenmeßplatz durch direktes Aufsetzen der Spitze auf die CoSi_2 -Quadrate. Abbildung 1.9 zeigt die Kennlinien der größeren Quadrate. Die IV-Kennlinien idealer Dioden werden durch die Gleichung

$$J = A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right] \quad (1.4)$$

beschrieben. Dabei ist J die Stromdichte, V die Spannung, Φ_B die Schottky-

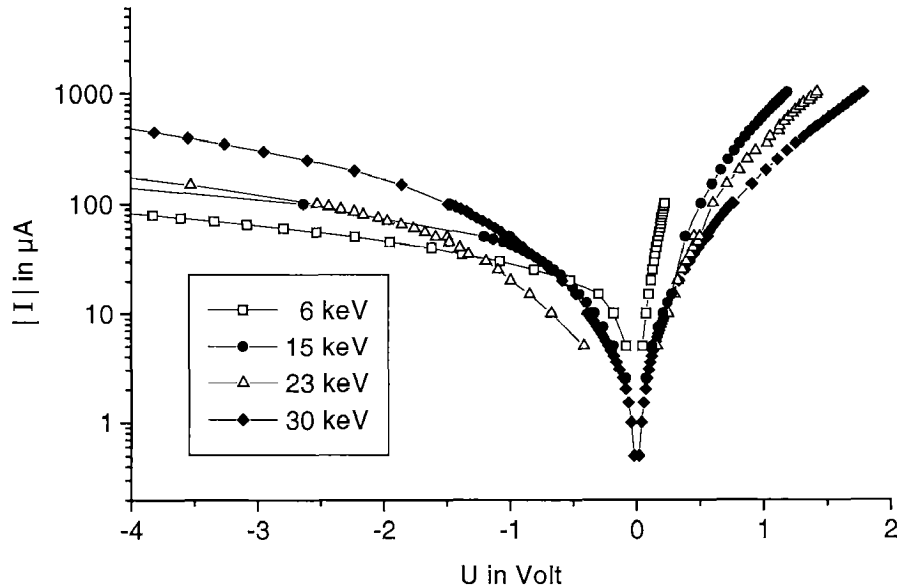


ABBILDUNG 1.9: IV-Kennlinien des Schottkykontakts zwischen CoSi_2 -Strukturen und dem Si-Substrat, für verschiedene Implantationsenergien. Meßpunkte sind durch Symbole bezeichnet.

Barrierrhöhe, n der Idealitätsfaktor, T die Temperatur und A^{**} die Richardson-Konstante. Nach dieser Beziehung muß man für ideale Dioden einen exponentiellen Anstieg des Stroms mit der Spannung im Durchlaßbereich erwarten. Im realen Fall ist dieses Verhalten wegen des ohmschen Serienwiderstands der Dioden nicht zu beobachten. Trotzdem ist es nach der Methode von Cheung und Cheung [29] möglich, die charakteristischen Parameter des Schottkykontakts aus einer einzigen IV-Kennlinie zu bestimmen.

Das Ergebnis einer solchen Analyse für die gemessenen IV-Kennlinien zeigt, daß die Schottkykontakte ganz eindeutig nicht ideal sind. Selbst der kleinste bestimmte Idealitätsfaktor liegt mit einem Wert von $n = 2.02$ für die Implantation bei 6 keV noch so hoch, daß man die Anwendbarkeit des Modelles, das Gleichung 1.4 zugrundeliegt, anzweifeln muß (siehe z.B. [27]). Die Werte für Φ_B liegen mit maximal 0.41 eV deutlich unter dem Literaturwert von 0.68 eV [1]. Bei größeren Implantationsenergien ergeben sich noch höhere Werte für n bzw. kleinere Werte für Φ_B . Dieses Verhalten ist nach den Resultaten der RBS-Messungen aus Kapitel 1.3.2 zu erwarten; schon dort konnte gezeigt werden, daß für höhere Energien die Übergänge zwischen der CoSi_2 -Schicht und dem Si nicht abrupt sind.

1.4.3 Anwendung

In diesem Abschnitt soll anhand eines Beispiels gezeigt werden, für welche Art von Anwendung sich die Ionenstrahlsynthese von CoSi_2 mit dem fokussierten Ionenstrahl besonders eignet. Abgesehen von der Anfertigung von Prototypen, für die man sonst erst relativ aufwendig Maskensätze erstellen müßte, ist dies der Bereich der mikromechanischen Strukturen.

Für die Raster-Kraft-Mikroskopie (Scanning Force Microscopy) [30, 31] werden freistehende, nur einige μm dünne Balken (Cantilever) aus Si herauspräpariert, deren Auslenkung als Funktion von äußeren Kräften gemessen werden kann. In einigen Fällen kann es interessant sein, eine solche Struktur nachträglich mit elektrischen Leiterbahnen zu versehen, etwa zum Heizen. Mit klassischen Methoden, die auf optischer Lithographie beruhen, ist dies nur schwer möglich, denn diese erfordern das Aufbringen eines Fotolacks und naßchemische Entwicklungsschritte. Dadurch kann eine dünne Struktur aber schon zerstört werden, weil die Spannungen, die beim Trocknen des Lacks auftreten, oder die Oberflächenspannung eines Entwicklers zu groß sind.

In diesem Fall ist die Herstellung von CoSi_2 mit dem fokussierten Ionenstrahl eine sehr attraktive Lösung, weil sie ohne naßchemische Schritte auskommt und als maskenloser Prozeß sehr flexibel ist. Abbildung 1.10 zeigt das Beispiel einer CoSi_2 -Struktur, die in einen dünnen Balken aus Si (110) implantiert worden ist. Die Implantationsenergie betrug 30 keV, die Probe war auf 400°C geheizt. Der gezeigte U-förmige Cantilever ist $500 \mu\text{m}$ lang und nur einige μm dick. In den unteren Querbalken wurde eine Leiterbahn aus CoSi_2 implantiert. An jedem Ende der Bahn wurde eine Kontaktbahn angelegt, die in einem Quadrat von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ endet. Deckt man den Cantilever durch geeignete Schattenmasken ab, so kann man später seine beiden Schenkel bis zu diesen Kontaktquadraten mit einem Metall bedampfen und so vom Si-Chip her kontaktieren.

Dazu ist es natürlich notwendig, daß die CoSi_2 -Schicht der Kontaktstrukturen bis an die Oberfläche des Si reicht. Aus diesem Grund wurden diese mit langen Pixelzeiten bestrahlt, während für die eigentliche Leiterbahn die Pixelzeit minimal war. Nach den Ergebnissen von Kapitel 1.3 läßt sich ja die Tiefe der CoSi_2 -Schichten durch den Schaden und somit durch die Pixelzeit steuern. Das SEM-Bild in Abbildung 1.10 zeigt den Unterschied zwischen den beiden Pixelzeiten deutlich: Die Kontaktbahnen sind inhomogen und zeigen einen starken Kontrast zum Si, reichen also bis an die Oberfläche. Die Leiterbahn ist homogen und zeigt einen geringeren Kontrast, liegt demnach dicht unter der Oberfläche.

Bei der Ionenstrahlsynthese mit dem FIB kann man also auch gezielt lokal

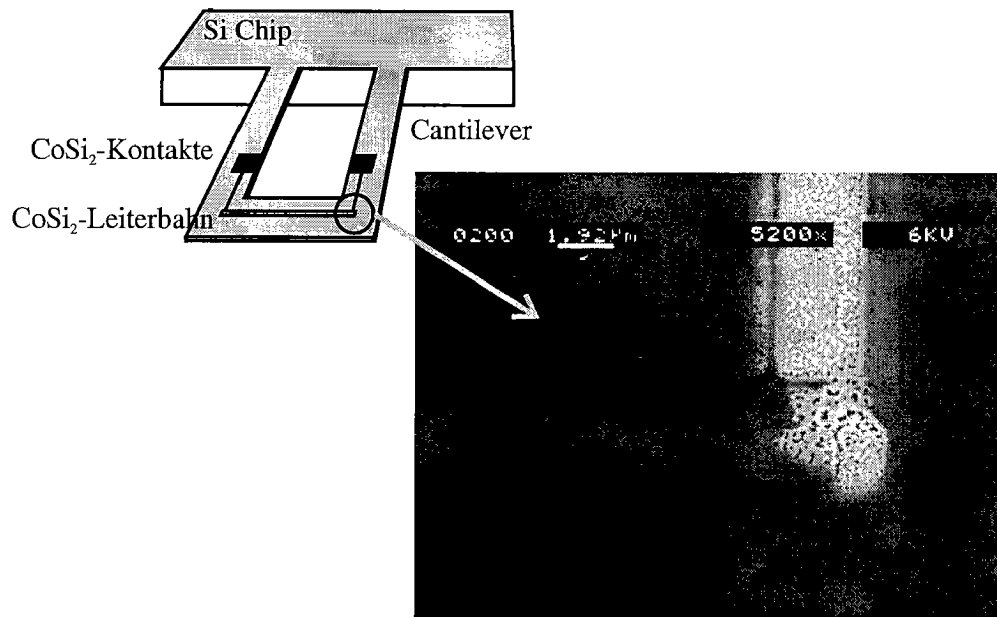


ABBILDUNG 1.10: Herstellung einer Leiterbahn auf einem Cantilever durch Ionenstrahlsynthese von CoSi_2 mit dem fokussierten Ionenstrahl. Oben: schematischer Überblick. Unten: SEM-Aufnahme eines Teiles der fertigen Struktur.

die Qualität der CoSi_2 -Schicht verändern. So wäre es ohne weiteres möglich, in die Leiterbahn aus dem obigen Beispiel einen kleinen inhomogenen Bereich einzubauen. Dieser hätte dann einen viel größeren spezifischen Widerstand, so daß man bei der Benutzung der Bahn als Heizung räumlich sehr begrenzt heizen könnte.

Kapitel 2

Wasserstoff-Desorption

Das Verfahren, dessen physikalische Grundlagen in diesem Kapitel untersucht werden sollen, ist ein Verfahren zur Strukturierung von Silizium mit dem fokussierten Ionenstrahl. Es benutzt Wasserstoff, der an der Oberfläche des Si adsorbiert ist, anstelle eines Fotolacks, wie er bei anderen Verfahren notwendig ist. Das Verfahren ist im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt worden und läßt sich, wie später gezeigt wird, auch für die Erzeugung von CoSi_2 -Strukturen benutzen. Es ist jedoch keinesfalls auf diese Anwendung beschränkt. Der folgende Abschnitt wird die zugrundeliegende Idee erläutern.

2.1 Motivation und Prinzip

Taucht man eine Siliziumprobe in Flußsäure (HF), so wird das natürliche Oxid, das sich auf der Si-Oberfläche an Luft bildet, beseitigt; dasselbe gilt für metallische Verunreinigungen. Silizium selber wird von HF kaum angegriffen, die Ätzrate liegt hier bei $0.3\text{\AA}/\text{min}$ [32]. Aus diesem Grund wird der sogenannte 'HF-Dip' oft als letzter Schritt von Reinigungsverfahren verwendet.

Nach dem HF-Dip ist die Oberfläche des Si mit Wasserstoff abgesättigt und dadurch unempfindlich gegen Oxidation an Luft. Die Passivierung kann über Stunden bis Tage wirksam sein, je nachdem, in welcher Atmosphäre die Probe gelagert wird [33, 34]. Diese Eigenschaft kann man zur Strukturierung von Si ausnutzen; zuerst ist dies bei lithographischen Techniken getan worden, die ein Raster-Tunnel-Mikroskop (scanning tunneling microscope, STM) [35] oder ein Raster-Kraft-Mikroskop (atomic force microscope, AFM) [36] benutzen. Man kann beispielsweise zwischen der mit Titan bedampften

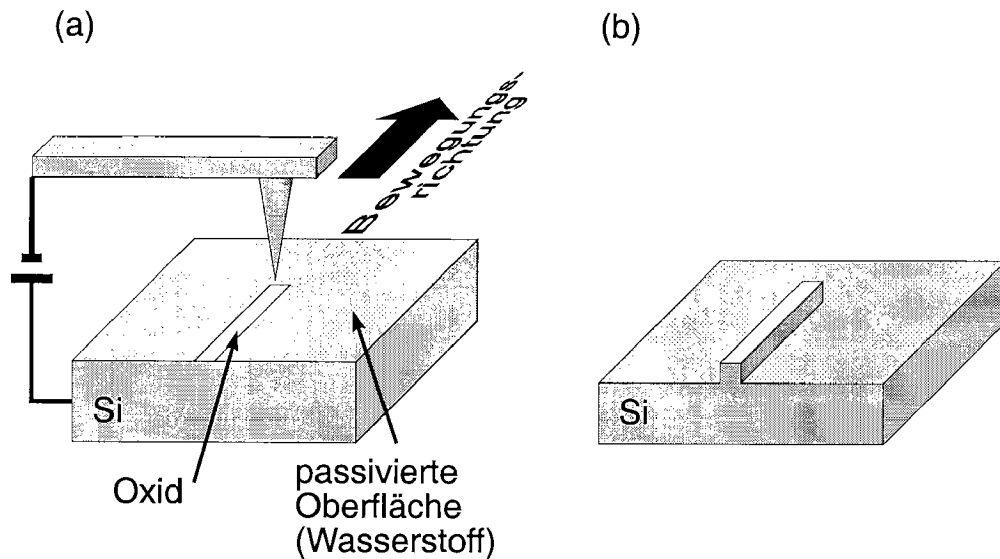


ABBILDUNG 2.1: Schematische Darstellung der AFM-Lithographie an Si-Oberflächen, die durch Wasserstoff passiviert sind. (a) Lokale Oxidation unterhalb der AFM-Spitze, (b) Probe nach dem selektiven Ätzen.

Spitze eines AFM und der einige Å dicht darunter liegenden Si-Probe eine Spannung anlegen. Geschieht dies an Luft, so führen die großen elektrischen Felder, die an der Spitze auftreten, zu einer elektrochemischen Reaktion, die das Silizium anodisch oxidiert. Unterhalb der Spitze auf der Si-Oberfläche wächst so eine Oxidschicht. Währenddessen ist die Umgebung dieser Stelle durch die Passivierung vor der Oxidation an Luft geschützt.

Bewegt man zusätzlich die Spitze über die Probenoberfläche, so kann man Oxidstriche erzeugen, deren Dicke durch die Geschwindigkeit der Bewegung und die Spannung kontrolliert wird. Bringt man nun die Probe in eine Lösung, die für das Oxid eine wesentlich kleinere Ätzrate aufweist als für Si, so kann man das Si außerhalb der oxidierten Bereiche ätzen, während der Teil unterhalb des Oxids geschützt ist. Für diesen Schritt werden meistens wässrige Lösungen von NaOH, KOH oder EDP (Ethylendiamin-Pyrocatechol) benutzt. Bei diesen Ätzlösungen liegt der Unterschied in den Ätzraten für Si (100) und SiO₂ etwa bei einem Faktor 1000 [37]. Abbildung 2.1 verdeutlicht den Prozeß.

Zusätzlich sind die erwähnten Ätzen anisotrop, d.h. die Ätzrate ist je nach Kristallrichtung unterschiedlich. Bei KOH ist z.B. die Ätzrate entlang der [100]-Richtung je nach Temperatur und KOH-Anteil bis zu zwei Größenordnungen höher als entlang der [111]-Richtung. Benutzt man also Si (100), so wird durch diesen Effekt unerwünschtes seitliches Ätzen, das die Bereiche

unterhalb des Oxids angreifen würde, deutlich vermindert.

Der Vorteil der AFM-Lithographie liegt in der hohen erreichbaren lateralen Auflösung. Obwohl die Durchmesser der metallbedampften AFM-Spitzen etwa 80 nm betragen, sind Oxidstrukturen von nur 10-30 nm hergestellt worden. Der Grund dafür ist, daß die Wachstumsrate des Oxids exponentiell von der lokalen Feldstärke abhängt, so daß der Bereich großen Wachstums kleiner wird als der Spitzendurchmesser [36].

Die Lithographiemethode weist aber auch gravierende Nachteile auf. So liegt die typische Geschwindigkeit der Spitze über der Probe nur im Bereich von einigen $\mu\text{m/s}$. Darüberhinaus ist die Reproduzierbarkeit durch die Abnutzung der Spitzen begrenzt. Eine Spitze, mit der man größere Flächen oxidiert hat, kann deshalb nicht mehr für Strukturen mit hoher Auflösung benutzt werden. Für einige Anwendungen wie z.B. den Permeable Base Transistor (PBT) sind aber sowohl dünne Linien als auch relativ große Flächen notwendig. Der PBT beinhaltet eine kammartige Metallstruktur, deren Zinken nur wenige nm breit sein dürfen, während der Rücken als elektrische Zuleitung zu ihnen dient und mit üblichen lithografischen Methoden zugänglich sein muß.

Vor diesem Hintergrund ist es sinnvoll, eine ergänzende Methode zu suchen, mit der größere Flächen bei einer ähnlichen Auflösung oxidiert werden können. Eine solche Methode müßte die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Die Auflösung sollte mindestens im Bereich von 100 nm liegen, damit eine Justierung zu bestehenden, hochaufgelösten Strukturen möglich ist.
- Die Geschwindigkeit der Verfahrens sollte wesentlich höher sein als die der AFM-Lithographie, so daß Strukturen im mm-Bereich hergestellt werden können.
- Die ergänzende Technik sollte die gleiche Ätzlösung benutzen wie die AFM-Lithographie, so daß beide Strukturen nacheinander oxidiert und dann gleichzeitig geätzt werden können.

Das Ziel dieser Arbeit ist es nun, zu untersuchen, ob der fokussierte Ionenstrahl für ein solches ergänzendes Verfahren benutzt werden kann. Das Modell eines entsprechenden Prozesses wird im folgenden erläutert.

Ausgehend von einer Silizium-Oberfläche, die durch Wasserstoff gesättigt ist, sollte es möglich sein, den Wasserstoff lokal durch Bestrahlung mit Ionen zu desorbieren. Als Mechanismus, der die Desorption von Wasserstoff

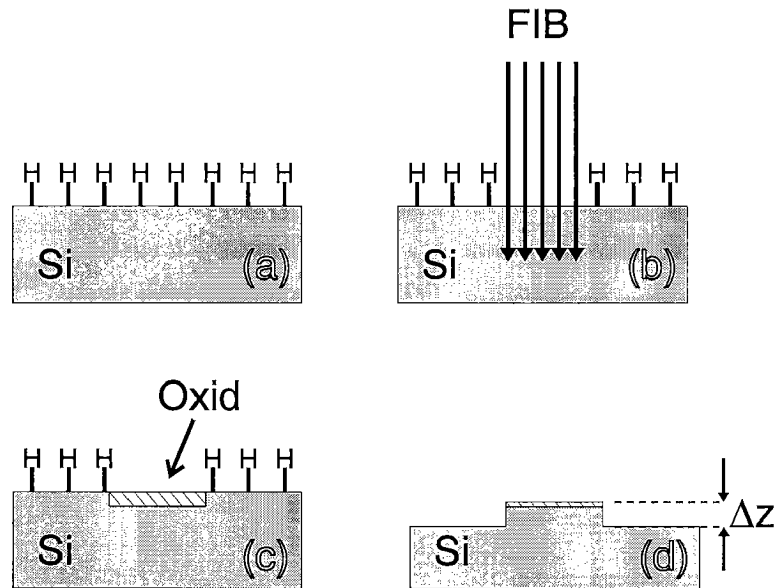


ABBILDUNG 2.2: Desorption von passivierendem Wasserstoff mit dem FIB als Lithographieprozeß. (a) Die Oberfläche der Si-Probe ist nach einem HF-Dip durch Wasserstoff gesättigt. (b) Lokale Bestrahlung mit dem FIB desorbiert den Wasserstoff. (c) An Luft oxidieren nur die bestrahlten Stellen. (d) Nach dem selektiven Ätzen z.B. in KOH ergibt sich eine Stufe der Höhe Δz .

auslösen könnte, käme die kurzzeitige, lokale Erwärmung der Probe während der Einschlags eines Ions in Frage. Es wäre aber auch denkbar, daß gebundene Wasserstoffatome von eindringenden Ionen oder von Si-Atomen aus der Schadenskaskade getroffen und von der Oberfläche entfernt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Wechselwirkung des gebundenen Wasserstoffs mit Sekundärelektronen.

Nach der Desorption wären die bestrahlten Flächen dann nicht mehr gegen Oxidation passiv und würden an Luft sofort oxidieren, während die unbestrahlten Flächen weiterhin passiv blieben. Man könnte dann die Oxidstruktur als Maske in einem Ätzschritt benutzen, wie es in der AFM-Lithographie getan wird. Das Verfahren ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

In ersten Experimenten wurde das Verfahren mit Ga^+ und Si^+ -Ionen bei 30 keV getestet. In beiden Fällen war die erwartete Ausbildung einer Stufe nach dem Ätzschritt in KOH zu beobachten. Für Ga-Ionen ist das zunächst nicht erstaunlich, denn hier existiert ein anderer, bekannter Mechanismus, der die Ätzrate der bestrahlten Stellen um Größenordnungen vermindert. Er beruht auf der Dotierung von Si durch Ga und ist wiederholt für mikromechanische Zwecke eingesetzt worden [38, 39, 40]. Die Tatsache, daß in den ersten

Untersuchungen auch für Si-Ionen eine Stufe auftritt, zeigt, daß mindestens ein weiterer Mechanismus vorliegen muß.

Es soll nun ermittelt werden, um welche Mechanismen es sich dabei handelt, und ob das Modell der Wasserstoffdesorption mit anschließender Oxidation aus Abbildung 2.2 einen davon beschreibt. Insbesondere wird untersucht, welchen Einfluß andere Modifikationen der Probe durch die Bestrahlung mit Ionen haben. Zu den Prozessen, die einen Ätzkontrast, also die lokale Veränderung der Ätzrate, verursachen können, zählen neben der oben erwähnten Dotierung auch Amorphisierung, ioneninduzierte Wechselwirkung der Oberfläche mit Restgasmolekülen und Kristalldefekte. Die Rolle dieser Effekte wird in den folgenden Abschnitten experimentell untersucht.

2.2 Durchführung der Experimente

Dieser Abschnitt erläutert einige Methoden und Begriffe, die in den folgenden Untersuchungen benutzt werden. Dabei stehen Experimente im Vordergrund, die das Modell der Wasserstoff-Desorption testen und von anderen Effekten zu unterscheiden versuchen.

Bei der Bestrahlung von Si-Oberflächen mit Ionenstrahlen wird der Anteil des Wasserstoffs, der desorbiert wird, von der Ionendosis¹ abhängen. Je weniger Wasserstoff auf der Oberfläche verbleibt, desto größer wird der Anteil der Si-Oberfläche sein, der anschließend oxidieren kann. Da nach der Modellvorstellung das Oxid als Maske für das Ätzen in KOH dient, wird die resultierende Stufenhöhe nach dem Ätzschritt also von der Ionendosis abhängen. Ähnliches gilt für die anderen Effekte, die untersucht werden sollen: Schaden, Amorphisierung und Wechselwirkung mit Restgasmolekülen sind ebenfalls Funktionen der Dosis.

Die Messung der Stufenhöhe als Funktion der Ionendosis wird deshalb in vielen folgenden Teilen dieser Arbeit zur indirekten Überprüfung der Modellvorstellung benutzt. Im folgenden Abschnitt soll kurz das experimentelle Vorgehen bei der Messung solcher Stufenhöhen und der Herstellung der entsprechenden Proben beschrieben werden. Alle beschriebenen Schritte wurden in einem Reinraumlabor durchgeführt.

Die Si-Proben wurden in Stücke von etwa $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ gebrochen und anschließend in Aceton, Isopropylalkohol (IPA) und deionisiertem Wasser (DI-Wasser) gereinigt. Nach dem abschließenden HF-Dip in 5-prozentiger HF fand der Transfer in das Vakuumsystem des FIB Gerätes innerhalb von ein bis zwei Minuten statt. Als Bestrahlungsmuster wurde eine Reihe aus Rechtecken der Größe $20 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ benutzt, wobei die Dosis jedes Rechtecks über einen individuellen Faktor relativ zur Grunddosis der Reihe festgelegt war. Eine solche Serie von Rechtecken überstreicht dadurch einen Dosisbereich von vier Größenordnungen, dessen absolute Lage durch die Wahl der Grunddosis bestimmt ist.

Nach der Bestrahlung waren die Proben zunächst der Luft des Reinraumlabors ausgesetzt (Luftfeuchte: $50 \pm 10\%$, Temperatur: $21 \pm 1.5^\circ\text{C}$). Der Ätzschritt erfolgte nach einigen Minuten in einer 10-prozentigen KOH Lösung in Wasser und IPA (10% KOH, 30% IPA, 60% Wasser, Angaben in Gewichtsprozent) bei 40°C . Nach [37] können wir für diese Lösung eine Si (100) Ätzrate in der Größenordnung von 100 nm/min erwarten, während die Ätzrate für

¹Mit 'Dosis' wird hier und im folgenden (wie schon in Kapitel 1) die Flächendosis, also die Anzahl der Ionen pro Fläche, bezeichnet.

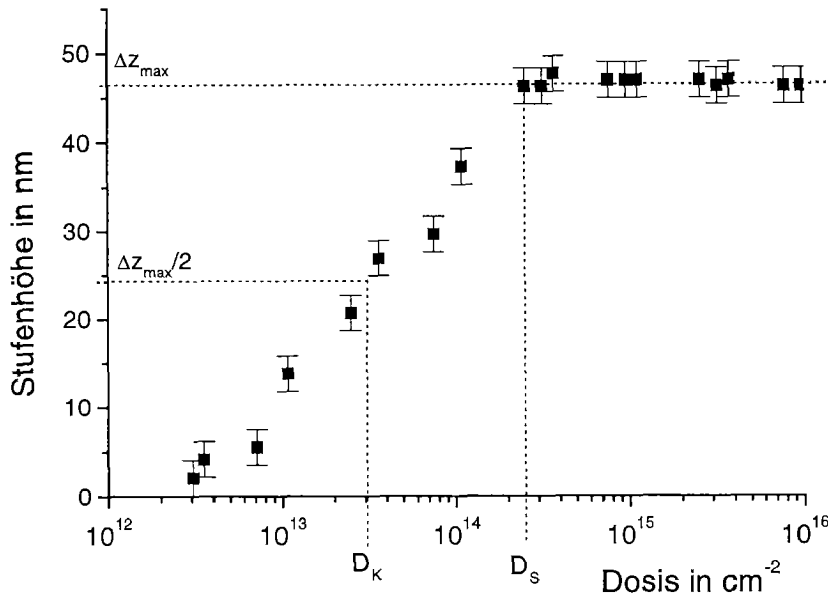


ABBILDUNG 2.3: Stufenhöhe Δz nach dem Ätzen, in Abhängigkeit von der Ionendosis. Si(100) wurde mit 30 keV Si^+ bei Raumtemperatur bestrahlt und 1 min in 10% KOH bei 40°C geätzt. Eingezeichnet sind die maximale Stufenhöhe Δz_{max} , die Sättigungsdosis D_S und die kritische Dosis D_K .

SiO_2 um drei Größenordnungen geringer sein sollte. Nach dem Ätzen wurden die Proben in DI-Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

2.2.1 Messung der Stufenhöhen

Die meisten Messungen der resultierenden Stufenhöhen wurde mit einem Profilmeßgerät durchgeführt. Diese Geräte lassen eine Spitze mit konstanter Auflagekraft über die zu vermessende Oberfläche gleiten und registrieren die Höhenauslenkung der Spitze². Trägt man schließlich die gemessenen Stufenhöhen als Funktion der Ionendosis auf, so erhält man ein Verhalten, wie es in Abbildung 2.3 gezeigt ist.

Die Stufenhöhe nimmt mit der Ionendosis monoton zu und erreicht bei einer Dosis D_S von $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ den Sättigungswert Δz_{max} , der in diesem Beispiel etwa 47 nm beträgt. Außer der Sättigungsdosis D_S definieren wir

²Benutzt wurde ein 'alpha-step' Gerät der Firma tencor

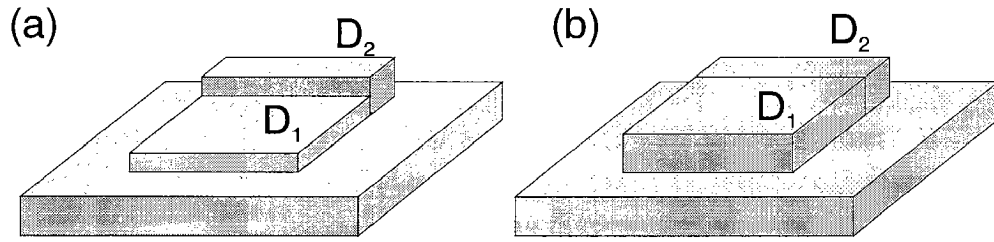


ABBILDUNG 2.4: Schematische Darstellung der Geometrie zur Messung von D_S mit dem SEM. Gezeigt ist eine Si-Oberfläche nach dem Ätzen, für verschiedene Situationen: (a) $D_1 < D_S < D_2$, (b) $D_S < D_1 < D_2$

noch die kritische Dosis D_K als diejenige Dosis, bei der die Hälfte der maximalen Stufenhöhe Δz_{max} erreicht wird.³ In Kapitel 2.3.1 wird sich zeigen, daß D_S von der Dauer des Ätzschrittes abhängt, während D_K weitgehend unabhängig von ihr ist. Die maximale Stufenhöhe einer Reihe wird von der Ionenart, der Ionenenergie und der Ätzdauer abhängen.

Aus dem Verlauf der Stufenhöhe mit der Ionendosis ergibt sich die Möglichkeit eines weiteren Analyseverfahrens. Wenn man nur die Dosis D_S bestimmen will, kann man dies auch durch Messungen mit dem SEM erreichen, wenn man das verwendete Bestrahlungsmuster leicht abändert. Dazu ergänzt man jedes Rechteck durch ein weiteres, schmales Rechteck, das mit einer Dosis bestrahlt wird, die deutlich oberhalb der Sättigungsdosis liegt. Das schmale Rechteck wird also nach dem Ätzzvorgang immer die maximale Stufenhöhe aufweisen. Abbildung 2.4 zeigt die Situation schematisch.

Durch eine SEM-Aufnahme unter schrägem Beobachtungswinkel kann man nun feststellen, ob sich zwischen den beiden Rechtecken eine Kante befindet. Ist das der Fall, so gilt $D_1 < D_S$, andernfalls ist $D_1 \geq D_S$. Findet man die Struktur mit der höchsten Dosis, für die eine Kante zu beobachten ist, und die Struktur mit der niedrigsten Dosis, für die keine Kante mehr auftritt, kann man daraus Unter- und Obergrenze von D_S bestimmen. Diese Methode ist also eine schnelle und praktische Alternative zur oben erwähnten Profilmessung, wenn man nur D_S messen will, oder wenn man erwarten kann, daß D_S und D_K nicht wesentlich verschieden sind. Wir werden später sehen, daß dies insbesondere für lange Ätzzeiten der Fall ist.

³Diese Definitionen sind analog zu denen, die bei der Untersuchung der Charakteristika von Lacken für die Ionenstrahlolithografie üblich sind [41].

2.2.2 Normalproben und Nullproben

Die Idee einiger Experimente der folgenden Abschnitte ist es, von einer bestrahlten Probe das Oxid zu entfernen, das sich nach dem Modell an den bestrahlten Stellen bildet, und sie erst anschließend in KOH zu ätzen. Das Entfernen des Oxides kann einfach durch einen HF-Dip erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde 5% HF in Wasser und eine Zeit von etwa 20 s verwendet. Bei einer solchen Probe, die im folgenden 'Nullprobe' genannt wird, kann das Oxid keinen Einfluß mehr auf die Ätzrate in KOH haben. Normale Proben, bei denen das Oxid nicht vor dem Ätzen in KOH entfernt wurde, werden in Unterschied dazu 'Normalproben' genannt. Der Vergleich von Normalproben mit Nullproben zeigt dann, welche Rolle das Oxid spielt.

Vergleicht man die Stufenhöhen nach dem Ätzen in KOH, so sind Schlußfolgerungen über die Wirkung des Oxides nur dann möglich, wenn der HF-Dip nur das Oxid, nicht aber das Silizium ätzt. Aufgrund der nominell sehr niedrigen Ätzrate von $0.3\text{\AA}/\text{min}$ für Silizium kann man mit dieser Idealisierung arbeiten. Um sicherzugehen, daß auch für Silizium mit Strahlenschäden die Ätzrate nicht wesentlich größer ist, wurde ein Test mit Si (100) durchgeführt, das mit 30 keV Si^+ und Dosen zwischen 10^{13} cm^{-2} und 10^{17} cm^{-2} bestrahlt worden war. Direkt nach dem HF-Dip waren jedoch keine Stufenhöhen zu beobachten, die über den Meßfehler von ca. 2 nm hinausgingen.

2.3 Kritische Parameter

Die wesentlichen, im Experiment steuerbaren Parameter der neuen lithographischen Methode sind die Bestrahlungsdosis, ausgedrückt in Teilchen pro cm^2 , die Teilchensorte und -energie sowie die Dauer des Ätzschrittes. Die folgenden Abschnitte stellen Experimente zur Bestimmung des Wertebereichs dieser Parameter vor, der für die praktische Anwendung wichtig ist.

2.3.1 Ätzdauer

Bestimmt man für verschiedene Bestrahlungsdosen die maximale Stufenhöhe Δz_{max} nach dem Ätzen (siehe Abb.2.3), so wird diese von der Dauer des Ätzschrittes abhängen. Idealerweise werden ja die bestrahlten Flächen nicht beeinflusst, während der unbestrahlte Rest mit einer konstanten Rate geätzt wird. Δz_{max} sollte also proportional zur Ätzdauer sein.

Im realen Fall ist es jedoch so, daß die maskierende Schicht, in unserem Modell also das Oxid, ebenfalls geätzt wird, nur mit einer sehr kleinen Rate. Es ist also zu erwarten, daß sich ab einer bestimmten Dauer des Ätzschrittes keine weitere Erhöhung von Δz_{max} mehr feststellen läßt, weil nämlich die schützende Oxidschicht vollständig beseitigt ist und von diesem Augenblick an die bestrahlten Stellen wieder mit der gleichen Rate wie die unbestrahlten Stellen geätzt werden.

Zur Untersuchung dieser beiden Effekte wurden verschiedene Si (100) Proben mit Si^+ -Ionen bei 30 keV jeweils mit einer Dosisserie (siehe Kap.2.2) bestrahlt. Die Dauer des anschließenden Ätzschrittes in KOH variierte zwischen einer und dreißig Minuten; die Stufenhöhen wurden für jede Probe als Funktion der Dosis vermessen. Die maximalen Stufenhöhen Δz_{max} , also die mittleren Werte von Δz für $D > D_S$, sind in Abbildung 2.5 als Funktion der Ätzdauer dargestellt.

Man beobachtet das erwartete Verhalten. Für Ätzdauern unterhalb 9 min ist ein proportionaler Anstieg von Δz_{max} mit der Zeit zu beobachten, aus dem sich eine Ätzrate von 51 nm/min errechnet. Dies entspricht in etwa unserer Erwartung aus Kapitel 2.2. Oberhalb von 9 min ist keine weitere Erhöhung von Δz_{max} mehr festzustellen, der größte gemessene Wert für Δz_{max} ist 430 nm. Nach 9 min ist die maskierende Schicht an der Oberfläche also offenbar beseitigt, so daß die bestrahlten Flächen wieder gleich schnell wie die unbestrahlten Flächen geätzt werden.

Wir können dieses Ergebnis dazu benutzen, das Desorptionsmodell nach

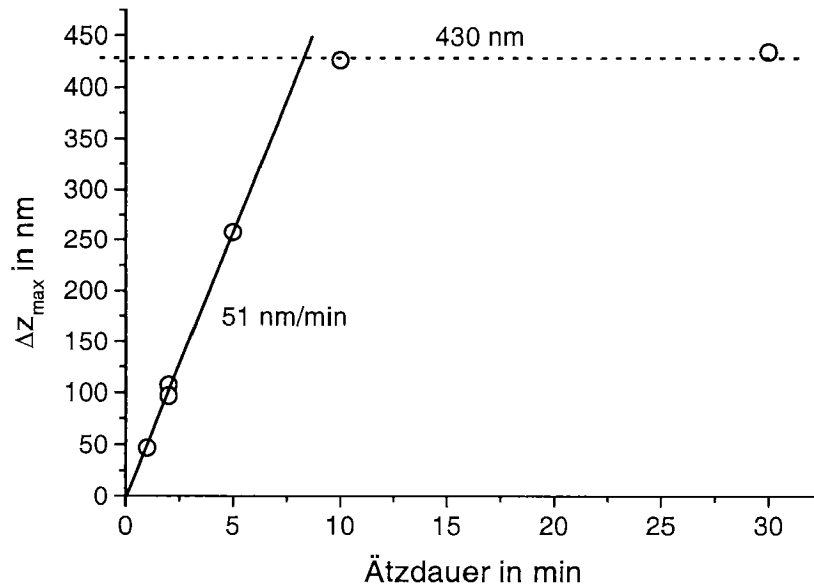


ABBILDUNG 2.5: Δz_{max} als Funktion der Ätzdauer. Si (100) wurde bestrahlt mit 30 keV Si^+ bei Raumtemperatur, und dann in 10% KOH geätzt.

Abbildung 2.2 einer ersten Überprüfung zu unterziehen, indem wir die Dicke des Oxides abschätzen. Nach [37] ist die Ätzrate für Oxide um einen Faktor 1400-2000 niedriger als die Rate für Si. Da das Oxid in der Zeit beseitigt wird, in der 430 nm des Substrates abgetragen werden, ergibt sich für die Oxiddicke ein Wert von 0.2-0.3 nm. Dies ist ein vernünftiger Wert für ein dünnes, natürliches Oxid auf Silizium, so daß das Desorptionsmodell mit dem Ergebnis der Messung vereinbar ist.

Nicht nur Δz_{max} ist eine Funktion der Ätzdauer, auch die in Kapitel 2.2 definierten charakteristischen Dosiswerte D_K und D_S hängen von ihr ab. Abbildung 2.6 zeigt dies an einem Beispiel. Die kritische Dosis D_K ist für alle drei Kurven etwa gleich, wohingegen die Sättigungsdosis D_S für größere Ätzdauern abnimmt und sich immer mehr D_K annähert. D_K läßt sich also auch über D_S gut nähern, wenn man Proben verwendet, die lange geätzt wurden. Die Methode zur Messung von D_S , die in Kapitel 2.2 vorgestellt wurde, läßt sich so auch zur Abschätzung von D_K einsetzen.

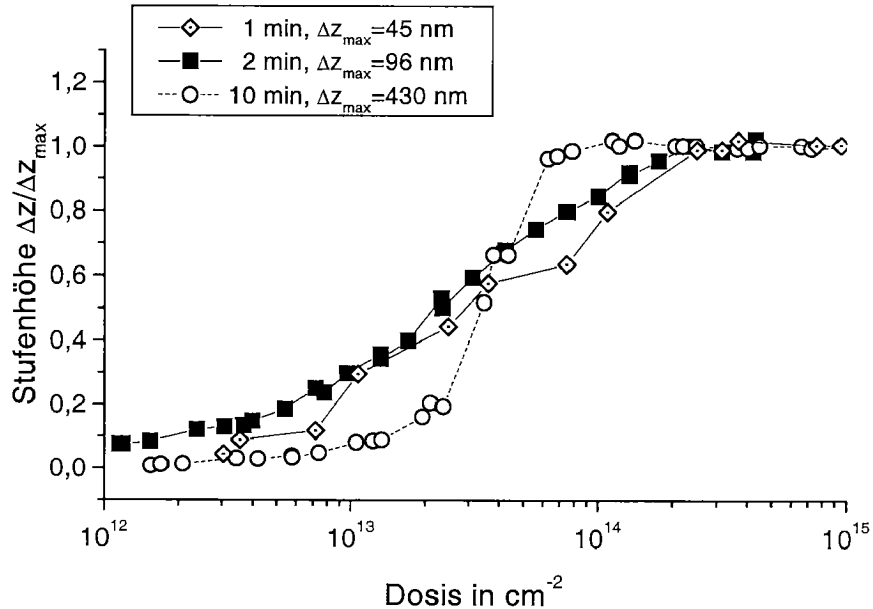


ABBILDUNG 2.6: Relative Stufenhöhen nach dem Ätzen als Funktion der Dosis, für verschiedene Ätzdauern. Die Stufenhöhen sind normiert auf das jeweilige Δz_{max} . Si (100) wurde bestrahlt mit 30 keV Si^+ -Ionen.

2.3.2 Bestrahlungsdosis

In einer Serie von Messungen wurden die Sättigungsdosen D_S für verschiedene Bestrahlungsarten bestimmt. Dazu wurde das Verfahren der Kantenanalyse mit dem SEM benutzt, wie es in Kapitel 2.2 beschrieben ist. Die verwendeten Ionensorten waren Ga^+ , Si^+ und Si^{++} bei Energien zwischen 5.7 keV und 60 keV. Zusätzlich wurde ein Vergleichsexperiment mit 2.5 keV Elektronen mit einer Elektronenstrahl-Lithographieanlage durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Die gemessenen Dosiswerte für Ionen liegen zwischen 10^{13} cm^{-2} und $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, der Wert für Elektronen ist etwa drei Größenordnungen höher. Aufgrund dieser Meßergebnisse kann man erste Schlussfolgerungen bezüglich des Mechanismus unseres Lithographieprozesses ziehen.

TABELLE 2.1: Experimentell bestimmte Sättigungsdosis D_S für verschiedene Bestrahlungsarten. Die Ätzdauer betrug jeweils 10 min.

Projektil	Energie in keV	D_S in cm^{-2}
Ga^+	6	$(3.3 \pm 1.8) \cdot 10^{13}$
Ga^+	15	$(2.5 \pm 1.3) \cdot 10^{13}$
Ga^+	30	$(1.4 \pm 0.6) \cdot 10^{13}$
Si^+	15	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{14}$
Si^+	30	$(7.4 \pm 2.2) \cdot 10^{13}$
Si^{++}	60	$(7.0 \pm 2.0) \cdot 10^{13}$
e^-	2.5	$(9.4 \pm 3.4) \cdot 10^{16}$

Elektronischer Energieverlust

Obwohl auch für das Vergleichsexperiment mit dem Elektronenstrahl ein Effekt beobachtet werden kann, läßt sich durch eine einfache Abschätzung ausschließen, daß im Fall der Bestrahlung mit Ionen die Desorption von Wasserstoff durch Sekundärelektronen eine entscheidende Rolle spielt:

Die Desorption von Wasserstoff durch Elektronen besitzt erst ab einer Elektronenenergie von mehr als etwa 5 eV eine nennenswerte Wahrscheinlichkeit. Man kann dann etwa 10^{-5} desorbierte H-Atome pro Elektron erwarten [42]. Die Struktur der durch Wasserstoff gesättigten Oberfläche ist nach dem HF-Dip nicht einheitlich; es gibt Si-Atome mit ein, zwei oder drei gebundenen H-Atomen [43]. Man spricht von Mono-,Di- und Trihydriden. Die Flächendichte der H-Atome ist daher nicht genau bekannt, kann aber nach unten sicher durch den Wert für die reine Monohydrid-Phase ($6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [44]) abgeschätzt werden. Um einen nennenswerten Teil des Wasserstoffs zu desorbieren, wäre also eine Elektronenzahl der Größenordnung $10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot 10^5 = 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ nötig.

Eine Modellrechnung mit TRIM[11] zeigt jedoch, daß ein Ga^+ bzw. Si^+ -Ion mit 30 keV Energie beim Eindringen in Silizium etwa 500 eV bzw. 600 eV Energie an Elektronen abgibt. Selbst im günstigsten Fall, in dem sich diese Energie so auf Sekundärelektronen aufteilt, daß alle Energien größer als die benötigten 5 eV aufweisen, ergäben sich nur 100-120 Elektronen, die eine Desorption bewirken können. Die gemessenen Werte für die Sättigungsdosis von höchstens 10^{14} cm^{-2} würden demnach nur etwa 10^{16} Sekundärelektronen pro cm^2 hervorbringen, also drei Größenordnungen weniger als erforderlich.

Die Dosis, die für den Elektronenstrahl gemessen wurde, entspricht Werten, die aus Experimenten zur sogenannten 'Kontaminations-Lithographie' bekannt sind [45]. Bei dieser Technik nutzt man die Tatsache, daß durch die Bestrahlung mit Elektronen Restgasmoleküle, insbesondere Bestandteile von Pumpenölen, in der Nähe der Si-Oberfläche aufgespalten werden. Sie reagieren mit der Oberfläche und bilden einen schwer zu beseitigenden Film, der z.B. auch gegen KOH resistent ist. Ob dieser Effekt auch bei der Bestrahlung mit Ionen und viel kleineren kritischen Dosen eine Rolle spielt, wird im Kapitel 2.6 untersucht.

Nuklear deponierte Energiedichte

In unserem Energiebereich wird der weitaus größte Teil der Ionenenergie beim Eindringen in den Festkörper durch nukleare Stöße abgegeben. Unter nuklearen Stößen versteht man Vorgänge, bei denen das eindringende Ion nicht nur an die Elektronen der Atome des Festkörpers Energie abgibt, sondern mit gesamten Atomen im Kristall wechselwirkt. Solche Stöße führen einerseits dazu, daß Atome von ihrem Gitterplatz im Kristall entfernt werden und Schaden entsteht, andererseits werden auch Gitterschwingungen angeregt, so daß es zu einer lokalen Temperaturerhöhung kommt. Hängt die Ausbildung der Stufen nach dem Ätzzvorgang mit einem dieser Effekte zusammen, so sollte die Energie, die durch den Ionenstrahl pro Volumen deponiert wird, die eigentliche kritische Größe sein. Diese nuklear deponierte Energiedichte $\mathcal{E}_{nuklear}$ soll im folgenden berechnet werden.

Bestrahlt man eine Fläche A mit N Ionen, so läßt sich $\mathcal{E}_{nuklear}$ schreiben als $N \cdot \left(\frac{dE}{dV}\right)_{nuklear}$, wobei V das getroffene Volumen ist. Es folgt deshalb sofort

$$\mathcal{E}_{nuklear} = N \left(\frac{dE}{dV}\right)_{nuklear} = N \left(\frac{dE}{Adz}\right)_{nuklear} = D \left(\frac{dE}{dz}\right)_{nuklear}$$

Dabei bezeichnen $\left(\frac{dE}{dV}\right)_{nuklear}$ bzw. $\left(\frac{dE}{dz}\right)_{nuklear}$ den Energieübertrag pro Volumen bzw. pro Tiefe, der durch nukleare Stöße erfolgt. $\mathcal{E}_{nuklear}$ wurde nun für alle Bestrahlungsarten bei den jeweiligen Sättigungsdosen aus Tabelle 2.1 berechnet. Die benötigten Werte für $(dE/dz)_{nuklear}$ stammen aus einer TRIM Rechnung und sind zusammen mit den daraus berechneten Werten für $\mathcal{E}_{nuklear}$ bei der Sättigungsdosis D_S in Tabelle 2.2 angegeben. Es ergeben sich für alle untersuchten Bestrahlungsarten ähnliche Werte um $0.3 \text{ eV}/\text{Å}^3$. Die Streuung von $\mathcal{E}_{nuklear}$ zwischen den verschiedenen Bestrahlungsarten ist weitaus geringer als die Streuung der Werte für D_S selbst (vergleiche Tabelle 2.1).

TABELLE 2.2: Nuklearer Energieverlust in Si für verschiedene Ionensorten, Ergebnisse einer Monte-Carlo Simulation mit TRIM.

Projektil	Energie in keV	$(dE/dz)_{nuklear}$ in eV/Å	$\mathcal{E}_{nuklear}$ bei D_S in eV/Å ³
Ga ⁺	6	77	0.25 ± 0.14
Ga ⁺	15	98	0.24 ± 0.13
Ga ⁺	30	109	0.15 ± 0.06
Si ⁺	15	40	0.43 ± 0.10
Si ⁺	30	38	0.28 ± 0.09
Si ⁺⁺	60	33	0.23 ± 0.07

Diese Untersuchung gibt uns einen ersten Hinweis darauf, daß die Ursache für das Funktionieren der Lithographiemethode in einer Größe zu suchen ist, die mit $\mathcal{E}_{nuklear}$ korreliert. Wie eingangs erwähnt, sind sowohl der Strahlenschaden als auch die Desorption von Wasserstoff, sollte sie thermisch induziert sein, solche Größen. Sie kommen deshalb als Mechanismen in Frage, die den Ätzstopp an den bestrahlten Stellen erklären könnten.

2.4 Dotierung

Die Beeinflussung der Ätzrate von Si in KOH durch Bestrahlung mit einem fokussierten Ga^+ -Ionenstrahl ist bereits mehrfach untersucht und angewendet worden [38, 39, 40], wie in Kapitel 2.1 erwähnt. Die Vorgehensweise bei diesen Untersuchungen war weitgehend die gleiche, wie sie in dieser Arbeit zur Desorption von Wasserstoff verwendet werden soll: Die Si-Proben wurden gereinigt, mit fokussierten Ionenstrahlen bestrahlt und anschließend in KOH geätzt.

In den oben zitierten Arbeiten wurde die Resistenz der bestrahlten Stellen gegenüber KOH jedoch durch Dotierung erklärt: Für stark p-typ dotiertes Silizium stellt man eine Verlangsamung der Ätzrate um über zwei Größenordnungen fest, was die Anwendung von Bor-dotierten Schichten als Ätzstopp in der Mikromechanik ermöglicht [37]. Da auch Ga in Si einen Akzeptor darstellt, ist der Ätzstopp auch durch Implantation von Ga möglich. Obwohl Ga üblicherweise erst thermisch aktiviert wird, bevor es als Dotierung in Si wirksam wird, ist vorstellbar, daß bei sehr großen Ga-Konzentrationen ein ausreichender Teil des Ga auch ohne thermische Behandlung aktiviert ist. Die typischen Flächendosen von 10^{15} cm^{-2} , die man in der Literatur für diese Technik findet, entsprechen schon Ga-Konzentrationen in der Größenordnung von 10^{20} cm^{-3} .

Unabhängig von der Dotierung sollte aber ebenfalls die Desorption des Wasserstoffs von der Oberfläche stattfinden, wie das Modell sie vorsieht. Ein guter Test der Modellvorstellung wäre es also, für den Fall der Ga-Ionen zu untersuchen, ob zwei Prozesse gleichzeitig induziert werden, die zu einer Resistenz der Oberfläche gegenüber KOH führen. Ein solches Experiment wird in diesem Kapitel beschrieben.

Die Idee des Experimentes war es, von einer bestrahlten Probe das Oxid zu entfernen, das sich nach unserem Modell an den bestrahlten Stellen bildet, und sie erst anschließend in KOH zu ätzen. Der Vergleich einer solchen Nullprobe mit einer Normalprobe (siehe Kapitel 2.2.2) zeigt dann, welchen Einfluß die Dotierung bzw. das Oxid haben.

Es wurden zwei Si (100) Proben bei Raumtemperatur mit 15 keV Ga^+ -Ionen und Dosen zwischen 10^{12} cm^{-2} und 10^{16} cm^{-2} bestrahlt. Beide Proben waren nach der Bestrahlung einige Minuten lang der Luft ausgesetzt, so daß sich an den bestrahlten Stellen ein Oxid bilden konnte. Nachdem die Nullprobe in HF getaucht worden war, wurde sie gemeinsam mit der Normalprobe für fünf Minuten in KOH geätzt. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Sättigungsdosis D_S mit dem SEM (s. Kap. 2.2). Die folgende Tabelle zeigt

die Ergebnisse.

Probe	D_S in cm^{-2}
Normalprobe	$(2.5 \pm 1.3) \cdot 10^{13}$
Nullprobe	$(7.3 \pm 1.5) \cdot 10^{14}$

Während sich für die Nullprobe eine hohe Dosis von beinahe 10^{15} cm^{-2} ergibt, liegt D_S bei der Normalprobe fast zwei Größenordnungen tiefer. Die größere der beiden Dosen stimmt überein mit den kritischen Dosiswerten aus den oben zitierten Arbeiten. Wir dürfen also annehmen, daß bei der Nullprobe die Dotierung durch Gallium verantwortlich für die Beeinflussung der Ätzrate ist.

Das Ergebnis dieses Experimentes ist demnach, daß im Fall von Galliumionen wie vermutet zwei Prozesse gleichzeitig stattfinden, die einen Ätzkontrast in KOH verursachen. Die Desorption von passivierendem Wasserstoff nach dem Modell ist dabei der Prozeß mit der weitaus geringeren kritischen Dosis. Diese Beobachtung führt zu einem weiteren interessanten Ergebnis:

Die Tatsache, daß in einigen wenigen Arbeiten über den Ga-induzierten Ätzstopp in Si [46, 47] viel kleinere kritische Dosiswerte genannt werden als in anderen, könnte auf den Desorptionsprozeß zurückzuführen sein. Wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt wurde, liegen ja die maximalen Stufenhöhen, die durch das Oxid bewirkt werden können, unterhalb eines halben Mikrometers. Dieser zusätzliche Effekt dürfte also bei den meisten Arbeiten über mikromechanische Anwendungen kaum meßbar sein, ist man doch dort an Strukturen mit typischen Abmessungen von $(10 - 100) \mu\text{m}$ interessiert.

Andererseits sind auch die Reinigungsschritte vor dem Ätzen in KOH nicht in allen Veröffentlichungen vollständig dokumentiert, so daß man nicht ausschließen kann, daß in einigen Fällen die Probe vor dem Ätzen mit HF gereinigt wurde. In diesem Fall würde gar keine Maskierung durch das Oxid auftreten können.

2.5 Amorphisierung

Dieser Abschnitt stellt ein erstes Experiment vor, mit dem der Einfluß der Amorphisierung des Siliziums auf die Ätzrate in KOH untersucht wird. Der Gedanke, der dem Experiment zugrundeliegt, ist der folgende:

Die Ätzrate von Si in KOH Lösungen ist stark von der Kristallrichtung abhängig, in die geätzt wird, man spricht daher von anisotropem Ätzen. Ein typisches Beispiel dieser Abhängigkeit zeigt Abbildung 2.7. Für andere

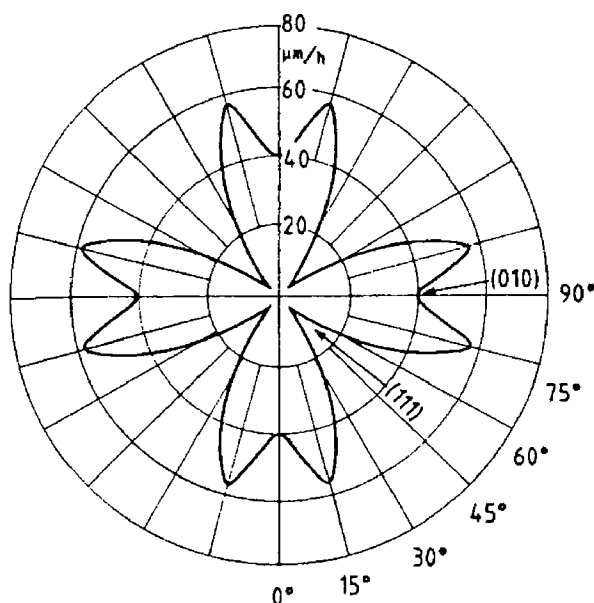


ABBILDUNG 2.7: Laterale Ätzrate auf Si (100) als Funktion der Kristallrichtung für 50% KOH Lösung bei 78°C, nach [37]

KOH Konzentrationen und Temperaturen ergeben sich teilweise leicht unterschiedliche Verhältnisse der Ätzraten, das ausgeprägte Minimum für die (111)-Ebene bleibt aber für alle KOH Lösungen erhalten.

Die Ebene maximaler Ätzrate ist in wäßrigen KOH Lösungen die (110)-Ebene. Für Lösungen mit einem geringen KOH Anteil von etwa 20% ändert sich dies, wenn man, wie in den Experimenten dieser Arbeit, KOH in einer Mischung aus Wasser und Isopropylalkohol (IPA) löst. In diesem Fall verringert sich die Ätzrate in [110]-Richtung deutlich stärker als die in [100]-Richtung, so daß die Ätzrate in [100]-Richtung maximal ist [48].

Aufgrund dieser starken Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallrichtung kann man nun erwarten, daß die Amorphisierung durch Ionenstrahlen

ebenfalls einen großen Einfluß auf die Ätzrate hat. Da die (100)-Ebene die maximale Ätzrate aufweist, kann die Rate einer (100)-Probe durch Amorphisierung nur geringer werden. Umgekehrt muß für (111)-Proben gelten, daß ihre Ätzraten durch Amorphisierung gesteigert werden.

Dieser Effekt kann benutzt werden, um die Rolle zu untersuchen, die Amorphisierung bei unserem Lithographieprozeß spielt. Ein bestrahltes Flächenstück einer Si (100) Probe müßte langsamer geätzt werden als seine unbestrahlte Umgebung, wir erwarten also die Ausbildung eines erhabenen Bereiches. Für eine Si (111) Probe erwarten wir das Gegenteil; hier sollte das bestrahlte Stück schneller ätzen als die Umgebung und daher nach dem Ätzen tiefer liegen. Mißt man also die Stufenhöhen als Funktion der Iondosis für Si (100) und Si (111), kann man ermitteln, in welchem Dosisbereich Amorphisierung für den Prozeß wichtig wird.

Für das Experiment wurden je zwei Si (100) und Si (111) Proben durch einen HF-Dip passiviert und dann mit 30 keV Si⁺ Ionen bei Raumtemperatur im FIB System bestrahlt. Die Dosen lagen zwischen 10¹³ cm⁻² und 10¹⁵ cm⁻². Wie bei der Untersuchung aus Kapitel 2.4 sollte der Effekt der Desorption von Wasserstoff getrennt betrachtet werden. Deshalb wurde eine Probe jedes Typs nach der Bestrahlung in KOH geätzt ('Normalprobe'), während bei der anderen zum Vergleich vorher durch Eintauchen in HF das Oxid entfernt worden war ('Nullprobe', siehe Kapitel 2.2.2). Die Ätzzeit betrug 1 min für die Si (100) Proben und 10 min für die Si (111) Proben. Die Messung der Stufenhöhen erfolgte anschließend mit einem Rasterkraftmikroskop. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

Betrachten wir zunächst nur die Nullproben, so wird klar, daß die Vermutung bezüglich der Ätzrate von amorphem Silizium durch das Experiment bestätigt wird. Für Si (100) mißt man eine positive Stufenhöhe, die für Dosen zwischen 10¹³ cm⁻² und 10¹⁵ cm⁻² ansteigt und oberhalb dieses Dosisbereiches bei etwa 25 nm sättigt. Die bestrahlten Stellen ätzen also langsamer als die Umgebung und sind erhaben. Für Si (111) sind die Stufenhöhen wie erwartet negativ, die bestrahlten Stellen ätzen also schneller als ihre Umgebung. Der tiefste Wert liegt etwa bei -50 nm. Das entspricht der Eindringtiefe der 30 keV Si⁺-Ionen und damit dem Bereich, der durch die Bestrahlung überhaupt amorphisiert werden kann.

Vergleicht man nun für Si (100) die Normalprobe mit der Nullprobe, erkennt man den Effekt des Oxids auf der Normalprobe. Es führt zu deutlich größeren Stufenhöhen für die Normalprobe ab einer Dosis von etwa 10¹⁴ cm⁻². Der Unterschied der Stufenhöhen liegt maximal bei etwa 20 nm, der Unterschied zwischen der Normalprobe und der Nullprobe macht also etwa einen Faktor 2 aus. Im Gegensatz dazu ist auf Si (111) der schützende Einfluß des

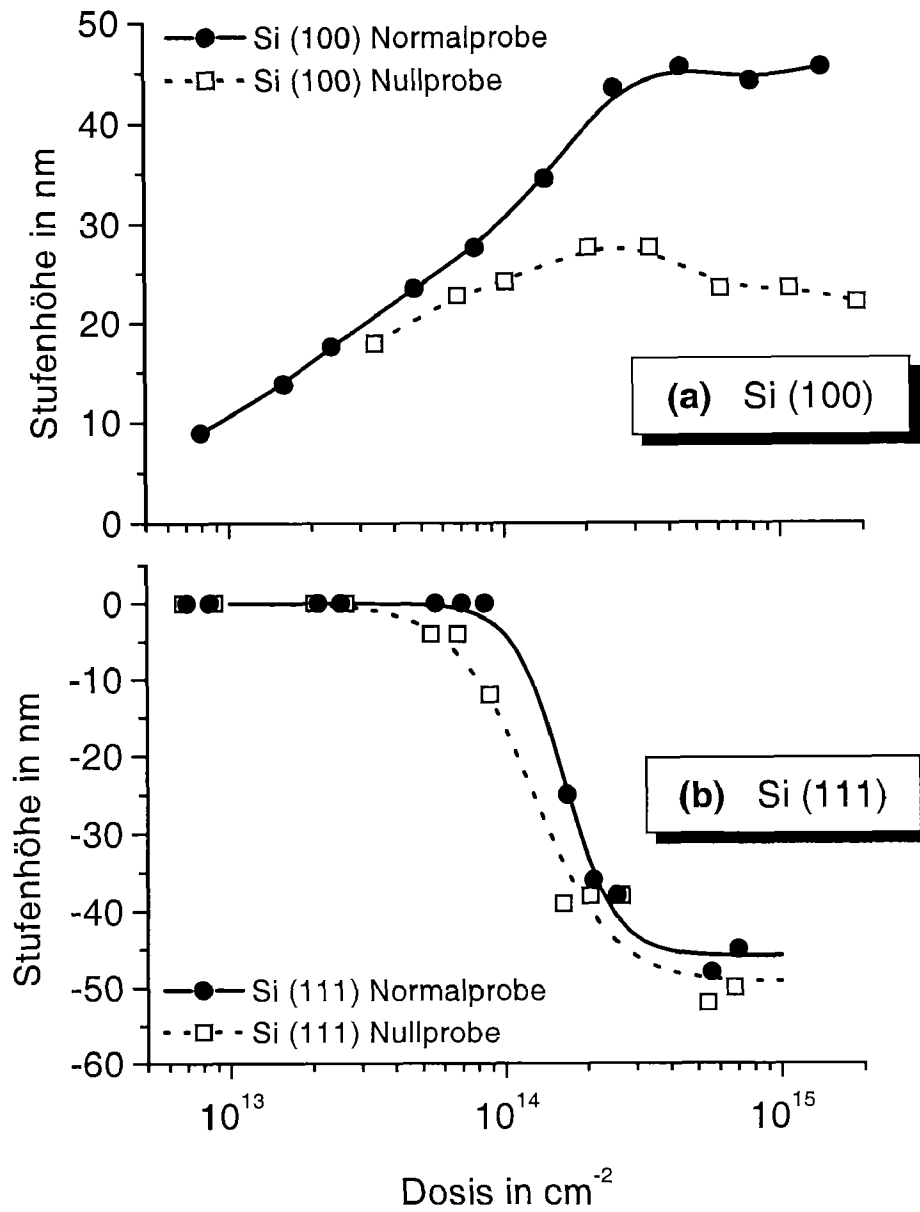


ABBILDUNG 2.8: Stufenhöhen in Si nach Bestrahlung mit 30 keV Si^+ bei Raumtemperatur und Ätzen in KOH. (a) Si (100), 1 min geätzt. (b) Si (111), 10 min geätzt. Zusätzlich zu den Meßwerten ist jeweils eine empirisch angepaßte Stufenfunktion eingezeichnet. Die Nullproben wurden direkt vor dem Ätzen in KOH durch HF vom Oxid befreit.

Oxids nicht anhand der maximalen Stufenhöhen nachzuweisen. Erst bei einsetzender Amorphisierung für Dosen zwischen $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und 10^{14} cm^{-2} ist hier ein Unterschied zwischen der Normalprobe und der Nullprobe sichtbar. Die Normalprobe ist bei 10^{14} cm^{-2} noch durch das Oxid geschützt, während die Nullprobe bereits geätzt wurde. Oberhalb von 10^{14} cm^{-2} wird dann auch das amorphe Silizium der Normalprobe geätzt, weil es bis an die Oberfläche reicht und das dünne Oxid während der relativ langen Ätzdauer beseitigt wird. Das vorher geschützte, darunterliegende amorphe Silizium wird dann vollständig entfernt.

Die Untersuchung dieses Abschnittes zeigt also, daß Amorphisierung im Dosisbereich der Wasserstoffdesorption stattfindet und die Ätzrate in KOH wesentlich beeinflußt. Das dünne Oxid, das nach dem Modell an den bestrahlten Stellen entsteht, reicht für die Maskierung von mindestens 20 nm Si (100) in KOH.

2.6 Kontamination

Auch die Wechselwirkung der Siliziumoberfläche mit Bestandteilen des Restgases kann durch Bestrahlung verursacht werden. Man spricht in diesem Fall von Kontaminationslithografie. Bereits durch das Vergleichsexperiment mit dem Elektronenstrahl aus Kapitel 2.3.2 wurde deutlich, daß dieser Effekt auch auf unseren Prozeß Einfluß haben könnte. Um diese Frage zu untersuchen, muß der Einfluß des Restgases experimentell verändert werden. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten:

Die Menge des Restgases könnte durch deutliche Verbesserung des Vakuums im FIB-System herabgesetzt werden. Da der übliche Druck im System bei 10^{-7} mbar liegt, erfordert dies aufwendige und teure Maßnahmen wie Ausheizen der gesamten Anlage und Verwendung leistungsfähigerer Pumpsysteme, die im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet werden konnten.

Alternativ kann man an der bestrahlten Stelle für einen künstlich erhöhten Partialdruck von Sauerstoff sorgen. Ist der Unterschied zwischen der Dichte des Sauerstoffs und der des Restgases groß genug, so darf man erwarten, daß die bestrahlten Stellen gleich nach der Desorption des Wasserstoffs im FIB-System oxidieren. Die Spaltprodukte der Restgasmoleküle finden dann keine freien Bindungen an der Oberfläche mehr. Um die erforderliche Dichte von molekularem Sauerstoff an der Oberfläche zu erzeugen, ohne den Druck in der gesamten Vakuumkammer zu stark zu verschlechtern, wurde ein Gaseinlaßsystem mit einer Hohnadel verwendet. Sie besitzt eine etwa $200 \mu\text{m}$ große Öffnung und kann bis auf etwa einen mm an die Oberfläche der Probe herangebracht werden. Für diesen Fall läßt sich die Flußdichte der Sauerstoffmoleküle auf die Probenoberfläche aus dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und der Leistung des Pumpsystems abschätzen. Für $p_{O_2} = 10^{-6}$ mbar ergibt sich eine Flußdichte von $10^{18} - 10^{19}$ Molekülen pro cm^2 und Sekunde. Dieser Wert liegt um sechs bis sieben Größenordnungen über den Auftreffraten der Restgasmoleküle, die sich aus den jeweiligen Partialdrücken berechnen. Insbesondere aus dem CO_2 Partialdruck, der als Indikator für organische Bestandteile des Restgases dienen kann, ergibt sich eine Auftreffrate kleiner $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Eine weitere Möglichkeit, die Wechselwirkung des Restgases mit der Oberfläche zu beeinflussen, ist die Veränderung der Temperatur der Probe. Sie kann einen entscheidenden Beitrag zur Aktivierungsenergie einer Reaktion von Restgasmolekülen mit der Oberfläche beitragen und beeinflusst so das Reaktionsgleichgewicht. Zur Kontrolle der Temperatur wurde ein Probenhalter konstruiert, auf dem ein Heizelement integriert ist. Die Temperatur des Heizelementes läßt sich unmittelbar unterhalb der Probe über einen Platin-

Normwiderstand (Pt100) messen; sie war mittels eines Thermoelements gegen die Proben­temperatur kalibriert. Der zugängliche Temperaturbereich lag zwischen Raumtemperatur und 500°C.

Im Experiment wurden nun Si (100) Proben mit 30 keV Si⁺ Ionen bei verschiedenen Dosen bestrahlt und anschließend 1 min in KOH geätzt. Die Bestrahlung erfolgte sowohl mit als auch ohne Einlaß von Sauerstoff sowie bei zwei unterschiedlichen Substrat­temperaturen von 23°C und 200°C. Die Temperatur wurde mit 200°C weit unterhalb der Desorptionstemperatur von 400°C der Monohydridphase von Wasserstoff auf Silizium [49] gewählt. Damit sollte sichergestellt werden, daß die kritischen Dosen für die Desorption für alle vier Bestrahlungsarten identisch sind. Abbildung 2.9 zeigt die Resultate dieses Experimentes.

Die Stufenhöhen für die bei Raumtemperatur bestrahlten Proben sind offenbar in beiden Fällen, also mit und ohne Sauerstoffeinlaß, identisch (Abb. 2.9(a)). Die Sättigungsdosis D_S liegt mit und ohne Sauerstoffeinlaß bei etwa $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Bei der erhöhten Substrat­temperatur von 200°C ergibt sich ein anderes Bild: Mit Sauerstoffeinlaß mißt man wieder die gleiche Sättigungsdosis D_S wie für die beiden Bestrahlungen bei T=23°C. Ohne Sauerstoffeinlaß ergibt sich jedoch $D_S = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, also eine Erhöhung um einen Faktor 5. Die maximalen Stufenhöhen Δz_{max} (nicht gezeigt), sind für beide Temperaturen mit 45 nm und 52 nm im wesentlichen gleich.

Die Messungen lassen sich wie folgt erklären: Der passivierende Wasserstoff ist offenbar in allen Fällen ab einer Dosis von $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ desorbiert. Mit Sauerstoffeinlaß führt dies bei beiden Temperaturen zur sofortigen Oxidation der bestrahlten Stellen. Ohne Sauerstoffeinlaß unterscheiden sich die Vorgänge je nach Temperatur: bei Raumtemperatur findet ebenfalls eine Oxidation der bestrahlten Stellen nach dem Ausschleusen statt, also an Luft. Bei T=200°C ist offenbar die Reaktivität der Oberfläche mit dem Restgas erhöht, so daß die Oxidation vermindert wird. Es entsteht also kein Oxid, sondern ein dünner Film aus Bestandteilen des Restgases. Die Tatsache, daß trotzdem ab einer Dosis von 10^{15} cm^{-2} die übliche Stufenhöhe zu beobachten ist, kann zwei Ursachen haben: Einerseits ist es denkbar, daß der Kontaminationsfilm seinerseits dick genug wird, um vor dem Ätzen in KOH zu schützen; andererseits könnte hier auch Schaden oder Amorphisierung den Ätzkontrast verursachen. Dieses Thema wird Abschnitt 2.7 ausführlich behandeln.

Die Wechselwirkung mit dem Restgas ist also für Bestrahlungen bei Raumtemperatur gering. Für Anwendungen kann sie vernachlässigt werden, obwohl die Reproduzierbarkeit in unterschiedlichen Vakuumanlagen mit Sauerstoffeinlaß größer sein dürfte. Bei erhöhter Substrat­temperatur wird die Wechselwirkung mit dem Restgas durch molekularen Sauerstoff unterdrückt.

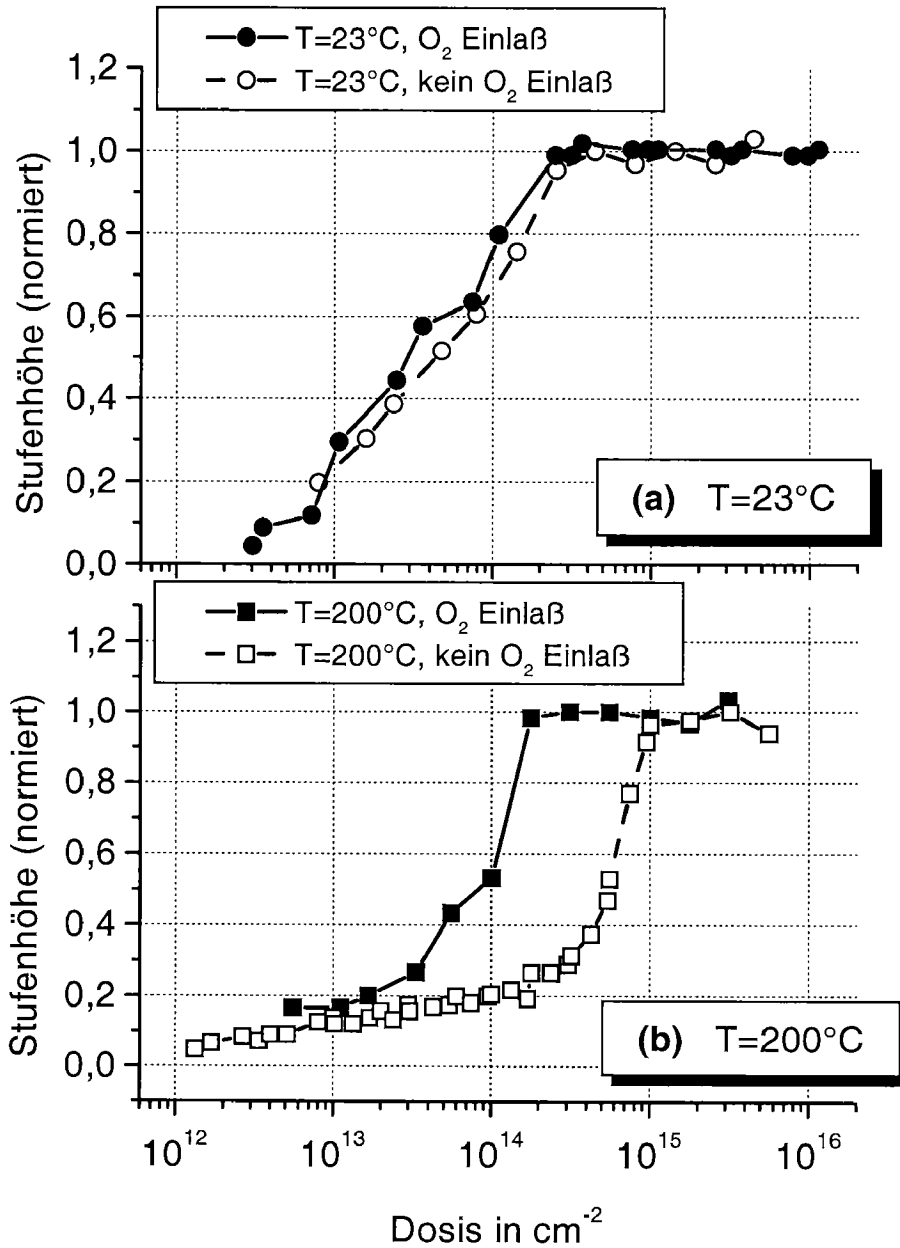


ABBILDUNG 2.9: Stufenhöhen nach dem Ätzen in 10% KOH, als Funktion der Ionendosis. Si (100) wurde mit 30 keV Si^+ Ionen jeweils einmal mit und einmal ohne Sauerstoffeinlaß bestrahlt. Die Stufenhöhen sind auf das jeweilige Δz_{max} normiert. (a) Bestrahlung bei Raumtemperatur, (b) Bestrahlung bei $T=200^\circ\text{C}$

2.7 Defekte

Durch die Bestrahlung des Siliziumkristalls mit Ionen entstehen im Kristall Defekte unterschiedlicher Art. So werden zum Beispiel Atome von ihrem Gitterplatz entfernt und hinterlassen Leerstellen; die entfernten Atome werden teilweise auf Zwischengitterplätzen eingebaut. An den entstandenen Leerstellen können wiederum Ionen aufgenommen werden. Übersteigt die Dichte dieser Defekte einen bestimmten Wert, so verliert das Kristallgitter die Nahordnung und das Material wird amorph. Die Bedeutung der Amorphisierung für unseren Lithographieprozeß haben wir bereits anhand des Experimentes aus Kapitel 2.5 diskutiert.

Defekte können aber auch mit Akzeptor- oder Donatorzuständen in der Bandlücke verknüpft sein und wie eine Dotierung mit Fremdatomen wirken; man spricht dann von Defektdotierung. Im Energiebereich von 0-60 keV, der mit unserer FIB-Anlage zugänglich ist, kann man nach TRIM-Rechnungen für implantierte Si-Ionen zwischen 100 und 1000 solcher Defekte pro Ion erwarten. Die Flächendichte der Defekte ist deshalb wesentlich höher als die Dosis der Bestrahlung.

Wie bei der Dotierung durch Fremdatome (siehe Kapitel 2.4) muß man deshalb auch von der Defektdotierung erwarten, daß sie einen Einfluß auf die Ätzrate in KOH hat. Für das Verständnis unseres Lithographieprozesses ist es wichtig, diesen Einfluß vom Effekt des Oxids zu trennen. Es wäre also wünschenswert, die Defektbildung während der Bestrahlung zu vermindern, um die Wirkung des Oxids ungestört messen zu können. Für die Anwendung des Prozesses ist es ebenfalls in vielen Fällen erforderlich, die Zahl der Defekte gering zu halten. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn dicht unter der Si-Oberfläche eine elektrisch aktive Schicht liegt, in der die Kristallqualität über die Beweglichkeit der Ladungsträger entscheidet.

Die folgenden Abschnitte werden deshalb Möglichkeiten zur Reduktion der Defekte untersuchen. Schon bei den Untersuchungen über die Strahlenschäden durch Implantation von Kobalt im Kapitel 1.3 wurde deutlich, daß die Substrattemperatur und die Pixelzeit, also die Verweilzeit des fokussierten Ionenstrahles auf einem Punkt der Probe, die Defektdichte beeinflussen. Dieser Zusammenhang soll nun auch für die Schäden untersucht werden, die im Silizium während der Desorption von Wasserstoff durch Bestrahlung mit Si^+ -Ionen entstehen. Zur Analyse benötigen wir eine Meßmethode für die Defektdichte in Silizium. Sie wird im nächsten Abschnitt kurz behandelt.

2.7.1 Thermowellenanalyse

Für die Analyse der Defektdichte in Silizium wurde in dieser Arbeit die Methode der Thermowellenanalyse verwendet, weil sie sehr empfindlich für Strahlenschäden ist und eine laterale Auflösung von etwa $5 \mu\text{m}$ besitzt.

Die Methode beruht auf der optischen Anregung von Elektron-Loch Paaren in Silizium. Dazu wird senkrecht einfallendes Laserlicht der Wellenlänge 785 nm benutzt, dessen Amplitude zeitlich moduliert ist. Durch die Diffusion der Ladungsträger entsteht in der Nähe des Anregungspunktes eine zeitlich und örtlich veränderliche Ladungsträgerdichte. Als indirekter Halbleiter besitzt Si keine Möglichkeit zur strahlenden Rekombination der Elektron-Loch Paare. Bei der strahlungslosen Rekombination wird jedoch Wärme frei, so daß auch eine zeitlich und örtlich veränderliche Temperaturverteilung auftritt.

Die Dielektrizitätskonstante ε des Siliziums ist eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration n und der Temperatur T , so daß über ε auch die optische Reflektivität R von n und T abhängt. Im allgemeinen wird man also für R eine Kombination aus einem statischen Anteil \bar{R} und dem modulierten Anteil \tilde{R} messen, wie sie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt ist.

Ist ω die Kreisfrequenz der Modulation des Lasers, so läßt sich R als

$$R = \bar{R} + \tilde{R}(t) = \bar{R} + \Delta R \cdot \sin(\omega t + \varphi)$$

schreiben. Sowohl \bar{R} als auch $\tilde{R}(t)$ lassen Rückschlüsse auf Defekte im Material zu. Eine Veränderung von \bar{R} läßt darauf schließen, daß sich der Brechungsindex der Probe oder einer Schicht der Probe geändert hat. Da sich die Brechungsindizes von amorphem Silizium und kristallinem Silizium deutlich unterscheiden, kann eine solche Veränderung von \bar{R} durch Amorphisierung hervorgerufen werden.

Aus Amplitude und Phase der modulierten Reflektivität \tilde{R} läßt sich die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit s berechnen [16]. Rekombination von Elektron-Loch Paaren erfolgt vorzugsweise an den Defekten, so daß s ein direktes Maß für die Defektdichte ist. Die Berechnung von s aus ΔR und φ erfordert die Kalibrierung des Meßsystems unter Berücksichtigung von spezifischen Größen der Apparatur, wie z.B. der Leistung des Lasers und der Modulationsfrequenz. Auch die Eigenschaften des Probenmaterials wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit spielen eine Rolle. Für die Kombination von Probenmaterial und apparativen Einstellungen, die in den folgenden Untersuchungen verwendet wird, ist diese Kalibrierung von P. Nebiker im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt worden [22], so daß dieses Ergebnis übernommen werden konnte.

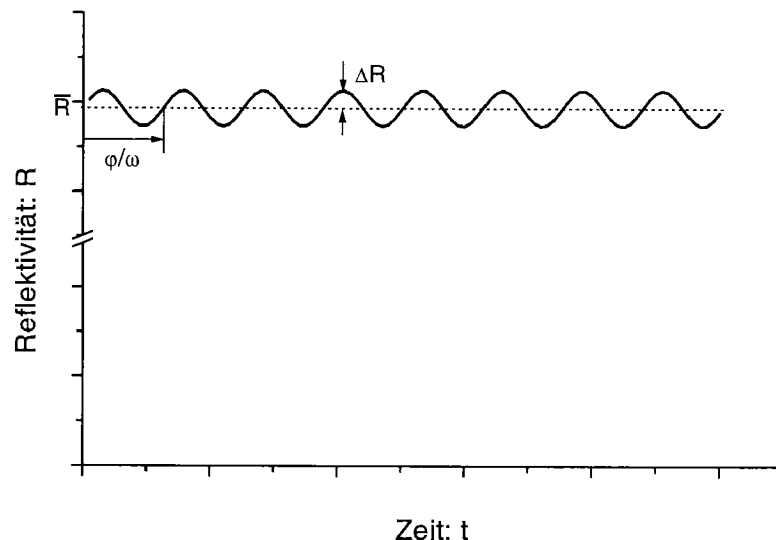


ABBILDUNG 2.10: Schematische Darstellung der Modulation der Reflektivität R durch den modulierten Laserstrahl. \bar{R} : statischer Anteil der Reflektivität, ΔR : Amplitude des modulierten Anteils \tilde{R} der Reflektivität, φ, ω : Phase bzw. Kreisfrequenz von \tilde{R}

Zur Analyse der Defekte werden wir also in den folgenden Abschnitten die statische Reflektivität \bar{R} sowie mit ΔR und φ Betrag und Phase der modulierten Reflektivität analysieren. Die Messung dieser optischen Parameter erfolgte dabei Tage nach der Bestrahlung mit dem FIB. In der Zwischenzeit waren die Proben an Luft gelagert, so daß man davon ausgehen kann, daß nicht nur die bestrahlten Stellen, sondern die gesamte Oberfläche zum Zeitpunkt der TWA-Messung ein voll ausgebildetes natürliches Oxid aufwies. Die Meßergebnisse wurden also nicht durch verschiedene Zustände dieser Stellen bezüglich ihrer Oxidation verfälscht.

2.7.2 Substrattemperatur

Es ist bekannt, daß Defekte in Kristallen durch Erwärmung ausgeheilt werden können. Die erhöhte thermische Energie führt zu größerer Beweglichkeit von Defekten im Kristallgitter, so daß z.B. Atome auf Zwischengitterplätzen mit Fehlstellen rekombinieren können. Man muß daher vermuten, daß die gewünschte Verminderung der Defektdichte durch eine Temperaturerhöhung des Siliziumsubstrates während der Bestrahlung im FIB-System erreicht werden kann.

Es ist allerdings die Frage, welche Temperaturen nötig sind, um einen meßbaren Effekt zu erzielen, und wie groß die Reduktion der Defektdichte ist. Um die Methode zur Schadensreduktion während der Wasserstoffdesorption verwenden zu können, darf die erforderliche Temperatur 400°C nicht wesentlich übersteigen. Bei dieser Temperatur findet bereits thermische Desorption des Wasserstoffs statt [49], so daß der Kontrast zwischen den bestrahlten Stellen und den unbestrahlten Stellen aufgehoben würde. In der Praxis ist es ohnehin wichtig, einen Kompromiß zwischen der Reduktion der Defekte und der Minimierung der Temperatur zu finden, weil sich bei höheren Temperaturen technische Schwierigkeiten wie z.B. thermische Drift der Probe und Ausgasen des Probenhalters erhöhen.

Reflektivität

Vor diesem Hintergrund wurde zuerst eine Reihe von Bestrahlungen bei einer Substrattemperatur T von 200°C durchgeführt und mit Ergebnissen von Bestrahlungen bei Raumtemperatur verglichen. Si (100) Proben wurden mit 30 keV Si⁺-Ionen bei Raumtemperatur und bei 200°C mit Dosen zwischen 10^{12} cm^{-2} und 10^{16} cm^{-2} bestrahlt. Anschließend erfolgte das Ätzen in KOH und die Messung der Stufenhöhen. Zusätzlich wurde für jede Probe mit dem TWA-Gerät die statische Reflektivität \bar{R} bestimmt.

Es soll nun zunächst der Verlauf von \bar{R} im Vergleich zur Stufenhöhe Δz diskutiert werden. Δz und \bar{R} sind als Funktion der Dosis D für beide Temperaturen in Abbildung 2.11 dargestellt. Im Vergleich der beiden Graphen fällt zunächst auf, daß die Sättigungsdosen D_S der Stufenhöhen für beide Temperaturen mit $D_S = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ für $T=200^\circ\text{C}$ und $D_S = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ für $T=23^\circ\text{C}$ in etwa gleich sind. Der Unterschied in den maximalen Stufenhöhen Δz_{max} ist auf unterschiedlich lange Ätzzeiten zurückzuführen (30 s bzw. 1 min). \bar{R} unterscheidet sich jedoch für die beiden Temperaturen: für $T=200^\circ\text{C}$ ist bis zu einer Dosis von $D = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ keine Abweichung vom Wert für unbestrahlte Proben (32.2%) festzustellen. Im Gegensatz dazu steigt

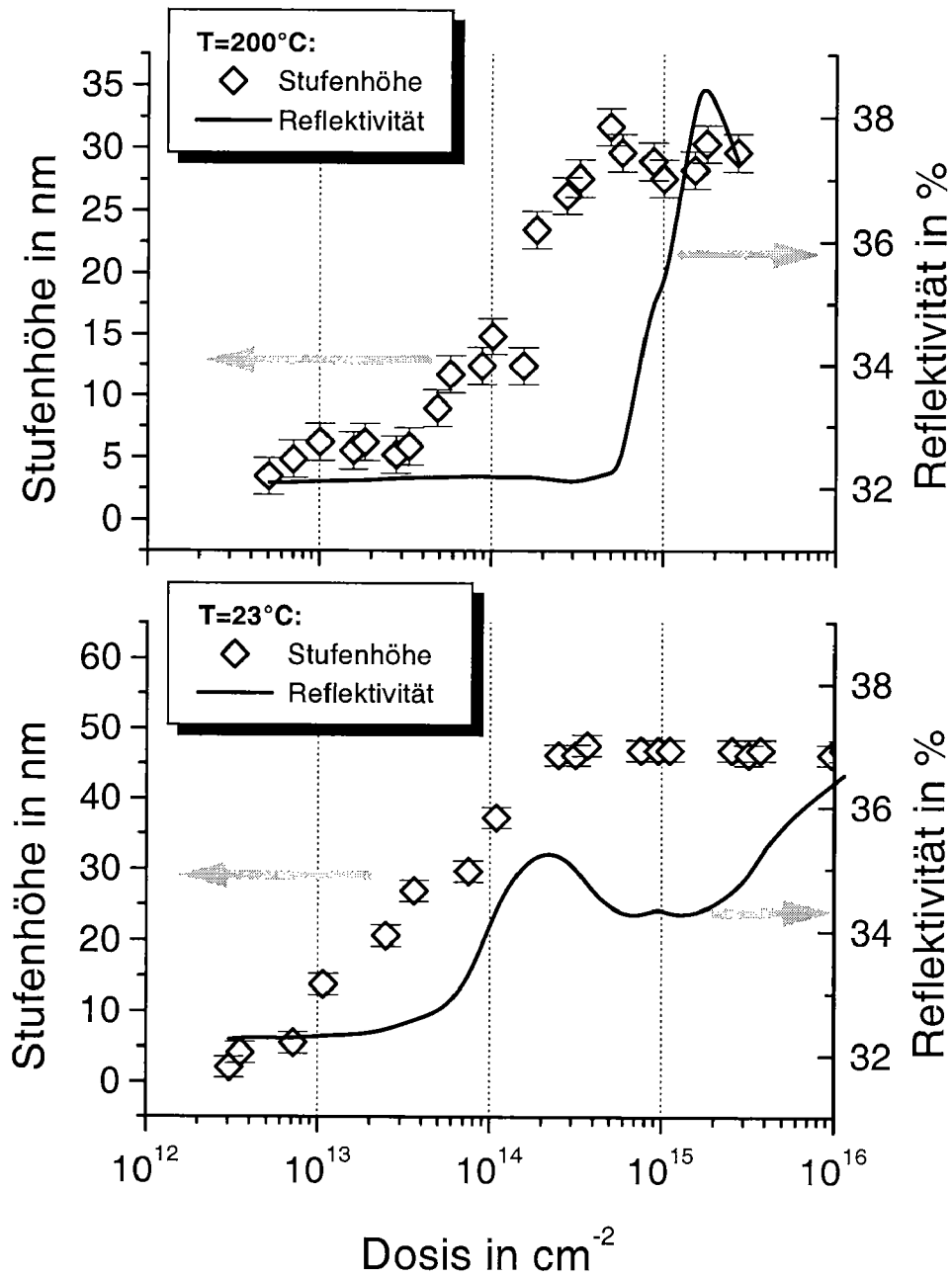


ABBILDUNG 2.11: Stufenhöhe und statische Reflektivität \bar{R} als Funktion der Dosis, für verschiedene Substrattemperaturen. Si (100) wurde mit 30 keV Si⁺-Ionen bestrahlt.

\bar{R} für $T=23^\circ\text{C}$ schon ab $D = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ deutlich an. Für $T=200^\circ\text{C}$ beobachtet man bei $D = D_S$ keine Änderung von \bar{R} , während dort für $T=23^\circ\text{C}$ sogar ein lokales Maximum existiert.

Da in beiden Fällen Si-Ionen verwendet wurden, kann man die Erhöhung der Reflektivität nicht durch den Einbau von Fremdatomen erklären. Der Grund für den Effekt ist in der teilweisen Amorphisierung von vergrabenen Schichten des Siliziums zu suchen. Für den Vergleich zwischen $T=23^\circ\text{C}$ und $T=200^\circ\text{C}$ bedeutet das, daß schon durch eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 200°C der Kristallschaden pro einfallendem Ion um mehr als eine Größenordnung vermindert wird, so daß auch bei der Sättigungsdosis D_S keine amorphen Schichten vorliegen.

Diese Beobachtung gibt uns auch eine erste Erklärungsmöglichkeit für das unterschiedliche Verhalten von Δz im Bereich $10^{13} \text{ cm}^{-2} < D < 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Bei $T=23^\circ\text{C}$ beginnt der Anstieg von Δz bereits für kleine D , die kritische Dosis D_K ist also kleiner als bei $T=200^\circ\text{C}$. Für $T=23^\circ\text{C}$ verlangsamt hier offenbar die teilweise Amorphisierung bereits die Ätzrate, wie es in Kapitel 2.5 gezeigt wurde.

Modellierung der Reflektivität

Angesichts der nicht monotonen Abhängigkeit der Reflektivität von der Dosis in beiden Fällen stellt sich die Frage, ob eine Abnahme von \bar{R} mit einer Abnahme der Amorphisierung verbunden ist. Da jedes einzelne Ion beim Eindringen in den Kristall Schaden verursacht, ist der Gedanke, daß die Amorphisierung mit größerer Dosis sinkt, physikalisch nicht sinnvoll und stellt die Analysemethode in Frage.

Andererseits kann man versuchen, ein rein optisches Phänomen zur Erklärung zu benutzen. Das Silizium bildet nach der Bestrahlung ein System aus Schichten unterschiedlichen Amorphisationsgrades; je nach Dicke und Brechungsindex der Schichten sind Minima durch destruktive Interferenz durchaus denkbar. Um diese Frage zu klären, wurde das System rechnerisch modelliert. Dieser Abschnitt erläutert diese Rechnung und ihre Ergebnisse.

Das Modell wurde analog zur Reflektivitätssimulation nach der Implantation von Co in Si aus Kapitel 1.2.2 angelegt. Es simuliert eine Anordnung von 60 Schichten mit einer Dicke von jeweils 2 nm. Für jede Schicht kann analog zu Gleichung 1.1 die Menge der Si-Ionen berechnet werden, die in ihr gestoppt werden. Da für den Sputteryield Y von Si-Ionen in Silizium in unserem Dosisbereich in guter Näherung $Y = 1$ gilt [22], ergibt sich in diesem

Spezialfall

$$N(z, D, R_p, \Delta R_p) = \frac{n}{2} \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z - R_p + \frac{D}{n}}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{z - R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) \right] \quad (2.1)$$

Dabei ist $\operatorname{erf}(x)$ wieder die 'errorfunction' $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$. Eine TRIM Simulation liefert für die Implantation von 30 keV Si^+ in Silizium die Werte $R_p = 44.6$ nm und $\Delta R_p = 19.4$ nm.

Die Tiefenverteilung des Schadens hängt nach Sigmund und Sanders (siehe z.B. [18]) direkt mit der Verteilung der Projektile zusammen. Sie läßt sich ebenfalls durch eine Gleichung der Form (2.1) beschreiben, allerdings mit anderen Werten für R_p und ΔR_p . Die entsprechenden Werte R'_p und $\Delta R'_p$ der Schadensverteilung ergeben sich in guter Näherung aus R_p und ΔR_p der Projektilverteilung, indem man mit einem Faktor multipliziert, der vom Verhältnis der Massen von Projektilen und Substratatomen abhängt. Ist dieses Verhältnis wie in unserem Fall eins, so ergibt sich

$$\begin{aligned} R'_p &= 0.8 \cdot R_p = 35.7 \text{ nm} \\ \Delta R'_p &= 1.38 \cdot \Delta R_p = 22.8 \text{ nm} \end{aligned}$$

Für die Berechnung des Brechungsindex der einzelnen Schichten nehmen wir an, daß ab einer bestimmten Konzentration c_{amo} von Defekten das Material von der kristallinen in die amorphe Phase übergeht. Aufgrund des stochastischen Charakters der Wechselwirkung zwischen Ion und Substrat wird eine Schicht bei dieser Konzentration sicher nicht abrupt und vollständig amorph werden. Der Vorgang muß zusätzlich durch eine Breite d_{amo} der kritischen Konzentration c_{amo} charakterisiert sein. Deshalb wurde der Übergang zwischen den komplexen Brechungsindizes des kristallinen Siliziums (\tilde{n}_{kri}) und des amorphen Materials (\tilde{n}_{amo}) wie in Kapitel 1.2.2 durch die Funktion $n(c)$ aus Gleichung (1.3) simuliert. Die Konzentration c der Defekte ist dabei nach dem oben gezeigten proportional zu $N(z, D, R'_p, \Delta R'_p)$. Die Proportionalitätskonstante spielt für unsere Betrachtung keine Rolle, denn sie verändert nur die Werte von c_{amo} und d_{amo} um einen konstanten Faktor.

Aus den Brechungsindizes aller Schichten läßt sich dann die Reflektivität der Struktur iterativ berechnen (siehe Anhang B). Man erhält so die statische Reflektivität als Funktion der Dosis D . Das Modell kann dann durch Veränderung der Parameter \tilde{n}_{amo} , c_{amo} und d_{amo} an die experimentellen Daten aus Abbildung 2.11 angepaßt werden. Die Abbildungen 2.12 und 2.13 zeigen diese simulierte Reflektivität im Vergleich zu den Meßwerten sowie die Brechzahl n , also den Realteil von \tilde{n} , als Funktion der Tiefe und der Ionendosis für $T=23^\circ\text{C}$ bzw. $T=200^\circ\text{C}$.

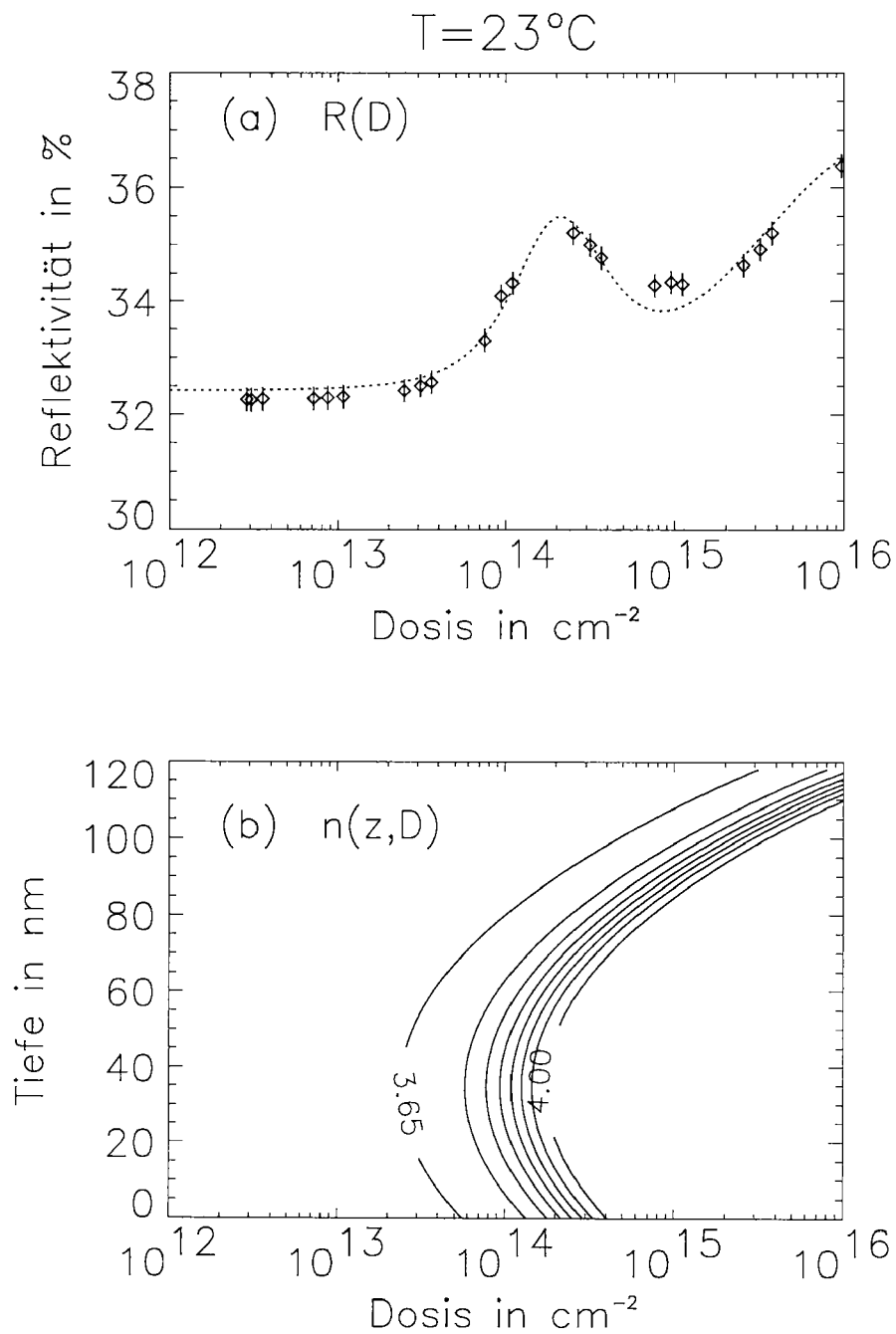


ABBILDUNG 2.12: Bestrahlung von Si (100) mit 30 keV Si^+ Ionen bei 23°C : (a) statische Reflektivität R als Funktion der Dosis D . Die Simulation (Linie) wird verglichen mit experimentellen Daten (Symbole). (b) Konturplot des Realteils von \tilde{n} als Funktion der Tiefe z und der Dosis D . Die Konturen sind äquidistant mit einem Abstand von 0.05.

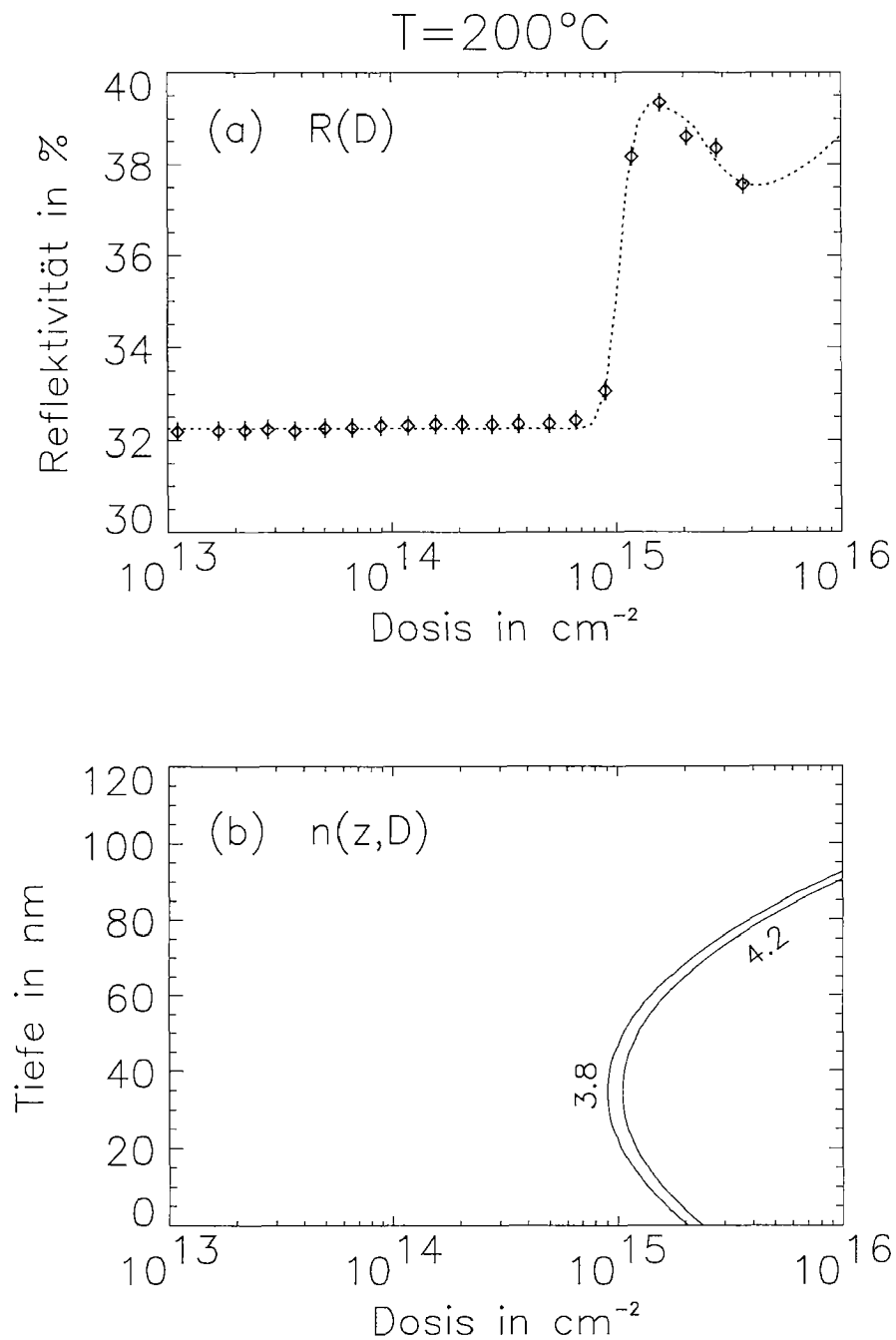


ABBILDUNG 2.13: Bestrahlung von Si (100) mit 30 keV Si^+ Ionen bei 200°C : (a) statische Reflektivität als Funktion der Dosis D . Die Simulation (Linie) wird verglichen mit experimentellen Daten (Symbole). (b) Konturplot des Realteils von \tilde{n} als Funktion der Tiefe z und der Dosis D .

TABELLE 2.3: Parameter der Reflektivitätssimulation für Silizium nach Bestrahlung mit 30 keV Si⁺, aus der Anpassung an Meßwerte. Literaturwerte nach [21]. Für den Brechungsindex sind Real- und Imaginärteil getrennt aufgeführt: $\tilde{n}_{amo} = n_{amo} + ik_{amo}$

Temperatur in °C	n_{amo}	k_{amo}	c_{amo} $\times 10^{-4}$	d_{amo} $\times 10^{-4}$
23	4.03	0.4	3.1	2.4
200	4.50	0.8	29	4.6
typischer Fehler	$\pm 2\%$	$\pm 5\%$	$\pm 2\%$	$\pm 2\%$
Literatur	3.90	0.2		

Das Verhalten der Reflektivität wird durch das optische Modell gut erklärt. Zusätzlich kann man anhand der Abbildungen 2.12(b) und 2.13(b) feststellen, daß die Abnahme der Reflektivität oberhalb der Dosis der lokalen Maxima keineswegs mit einer Abnahme der Amorphisierung verbunden ist. Der Bereich mit erhöhtem Brechungsindex dehnt sich vielmehr mit steigender Dosis immer weiter in der Probe aus.

Die Werte der Parameter, die durch Anpassung des Modelles an die Meßwerte gewonnen wurden, sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. n_{amo} und k_{amo} liegen etwas höher als die entsprechenden Literaturwerte für amorphes Silizium, stimmen aber gut überein mit Ergebnissen anderer Untersuchungen von Silizium, das durch Ionenstrahlen geschädigt wurde (vergl. Kap. 1.2.2, Tab. 1.4 und [22]). c_{amo} ist für T=200°C etwa einen Faktor 10 höher als für T=23°C, der Schaden pro einfallendem Ion wird also durch die Temperaturerhöhung um eine Größenordnung vermindert. Auch die Tatsache, daß d_{amo} nur um etwa einen Faktor zwei zunimmt, paßt in unsere Modellvorstellung. d_{amo} ist proportional zur Schwankung von c_{amo} und rührt vom statistischen Charakter der Bestrahlung her. Im allgemeinen wird die Anzahl der Ionen, die ein bestimmtes Flächenstück treffen, poissonverteilt um die nominelle Dosis sein. Bei einer Erhöhung der nominellen Dosis um einen Faktor 10 ist also für die Schwankung nur eine Zunahme der Größenordnung $\sqrt{10}$ zu erwarten, was im wesentlichen dem gefundenen Ergebnis entspricht.

Das Ergebnis der Simulation zeigt, daß wir den Verlauf der statischen Reflektivität für beide Temperaturen durch ein rein optisches Modell verstehen können. Für große Dosiswerte nimmt der Schaden weiter zu und der Bereich der geschädigten Schichten wird dicker, so daß lokale Minima im Verlauf von $\bar{R}(D)$ durch destruktive Interferenz erklärt werden können.

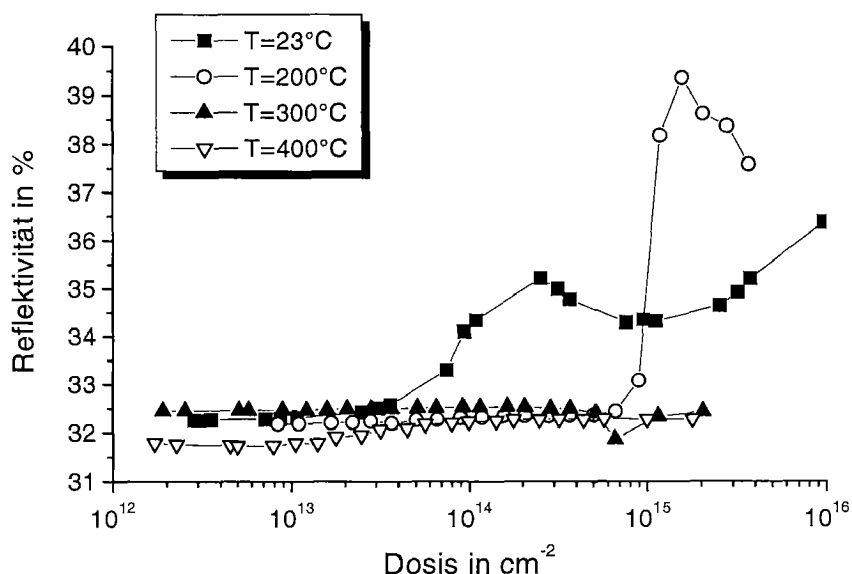


ABBILDUNG 2.14: Statische Reflektivität \bar{R} als Funktion der Dosis D für verschiedene Substrattemperaturen T . Si (100) wurde bestrahlt mit 30 keV Si^+ -Ionen.

Höhere Substrattemperaturen

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sehr eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur die Defektdichte vermindern kann. Dazu wurden die Messungen der Reflektivität zusätzlich für $T=300^\circ\text{C}$ und $T=400^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.14 im Vergleich zu den Werten für Raumtemperatur und 200°C dargestellt. Über den gesamten gemessenen Dosisbereich ist weder für $T=300^\circ\text{C}$ noch für $T=400^\circ\text{C}$ ein wesentlicher Anstieg von \bar{R} zu beobachten. Es liegen also offenbar im Gegensatz zu dem Ergebnis für $T=200^\circ\text{C}$ auch für $D > 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ keine amorphen Schichten vor. Für den Dosisbereich $D < 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ist aber der Unterschied zwischen den drei erhöhten Temperaturen nicht wesentlich. Die Substrattemperatur von 200°C genügt also, um im Bereich der kritischen Dosis D_K und der Sättigungsdosis D_S die Amorphisierung zu vermeiden.

Zusätzlich zur oben diskutierten Messung der statischen Reflektivität wurde die modulierte Reflektivität \tilde{R} gemessen und aus ihr die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit s (siehe auch Kap. 2.7.1) berechnet. Die Abhängigkeit der Defektdichte von der Substrattemperatur kann anhand von s noch detaillierter diskutiert werden. Abbildung 2.15 zeigt das Ergebnis dieser

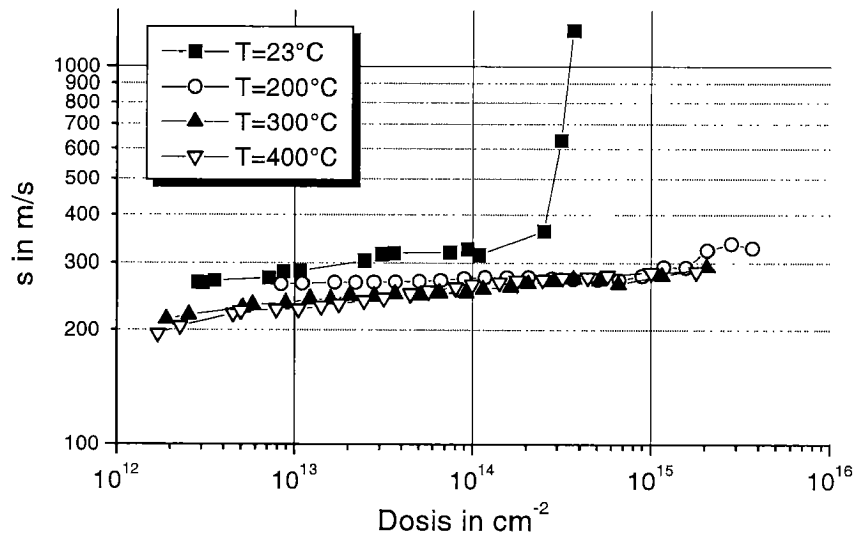


ABBILDUNG 2.15: Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit s als Funktion der Dosis, bei verschiedenen Substrattemperaturen T . Si (100) wurde mit 30 keV Si^+ -Ionen bestrahlt.

Analyse. Zunächst fällt auf, daß s für $T=23^\circ\text{C}$ deutlich höher liegt als für die anderen Temperaturen, besonders im Dosisbereich zwischen 10^{14} cm^{-2} und 10^{15} cm^{-2} , der für den Desorptionsprozeß von Bedeutung ist. Die Defektdichte ist bei höheren T also stark reduziert. Um z.B. den Wert von etwa $300 \frac{m}{s}$ zu erreichen, genügt bei $T=23^\circ\text{C}$ eine Dosis von $2.5 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} , während bei $T=200^\circ\text{C}$ dafür eine Dosis von $1.6 \cdot 10^{15}$ erforderlich ist. Durch die Erhöhung der Substrattemperatur von 200°C auf 300°C ergibt sich eine weitere Reduktion der Defektdichte im Dosisbereich unterhalb 10^{14} cm^{-2} . Für $D > 10^{14}$ cm^{-2} ist kein wesentlicher Einfluß festzustellen. Bei $T=400^\circ\text{C}$ wiederum ist über den gesamten Dosisbereich kein Unterschied zum Ergebnis bei 300°C auszumachen.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen dieses Abschnittes, daß die Entstehung von Defekten durch die Implantation von Si-Ionen in Silizium durch Erhöhung der Substrattemperatur auf 200°C deutlich vermindert werden kann. Bis oberhalb der Sättigungsdosis D_S für die Wasserstoffdesorption wird Amorphisierung verhindert. Die Zahl der bleibenden Defekte pro Ion wird um über eine Größenordnung reduziert. Noch höhere Substrattemperaturen reduzieren die Defektdichte weiter, jedoch kaum im Bereich der Dosis D_S .

2.7.3 Pixelzeit

In diesem Abschnitt soll der Einfluß der Pixelzeit auf die Schädigung des Substrates während der Bestrahlung näher untersucht werden. Die Pixelzeit ist hier wie in Kapitel 1.3.1 die Zeit, während der der fokussierte Ionenstrahl einen bestimmten Punkt der Probe bestrahlt. Bei konstantem Strahlstrom ist die Dosis proportional zum Produkt aus Pixelzeit und der Anzahl der Bestrahlungen pro Punkt. Eine bestimmte Dosis kann also durch eine einzige Bestrahlung mit langer Pixelzeit oder viele Bestrahlungen mit kurzer Pixelzeit erreicht werden. In den bisher diskutierten Bestrahlungen ist stets nur ein Durchgang und die maximale Pixelzeit verwendet worden.

In Kapitel 1.3.1 hatte sich bereits gezeigt, daß bei der Implantation von Co in Silizium kurze Pixelzeiten nicht nur für das Entstehen geschlossener CoSi_2 -Schichten notwendig sind, sondern auch bei kleinen Dosen den Kristallschaden wesentlich beeinflussen. Man muß also vermuten, daß auch für die Bestrahlung von Silizium mit Si-Ionen kurze Pixelzeiten den Schaden reduzieren können.

Untersuchungen bei konstanter Dosis

Zunächst soll der Einfluß der Pixelzeit bei Raumtemperatur und bei $T=200^\circ\text{C}$ für jeweils konstante Dosen untersucht werden. Für diese Meßreihen wurde ein Bestrahlungsmuster aus Rechtecken der Größe $20\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ verwendet, die unterschiedliche Kombinationen von Pixelzeit und Anzahl der Bestrahlungsdurchgänge aufweisen. Die gesamte Bestrahlungszeit für jedes Pixel betrug $100\ \mu\text{s}$. Jede Kombination führt deshalb zu derselben Dosis; die Werte sind der folgenden Tabelle aufgeführt. Die Proben wurden nach der

Pixelzeit in μs	0.5	1	2	4	5	10	20	50	100
Anzahl der Durchgänge	200	100	50	25	20	10	5	2	1

Bestrahlung mit der Methode der Thermowellenanalyse auf Defekte untersucht. Abbildung 2.16 zeigt die Reflektivität einer Si (100) Probe nach der Bestrahlung mit $D = 2 \cdot 10^{14}\ \text{cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur. Der Dosiswert wurde absichtlich in der Nähe des lokalen Maximums der Reflektivität gewählt (vergl. Abb. 2.14), um den Effekt der Pixelzeit gut nachweisen zu können.

Für lange Pixelzeiten ergibt sich $R = 34.5\%$, wie man es nach Abbildung 2.14 erwarten kann. Für kürzere Pixelzeiten nimmt dann die Reflektivität

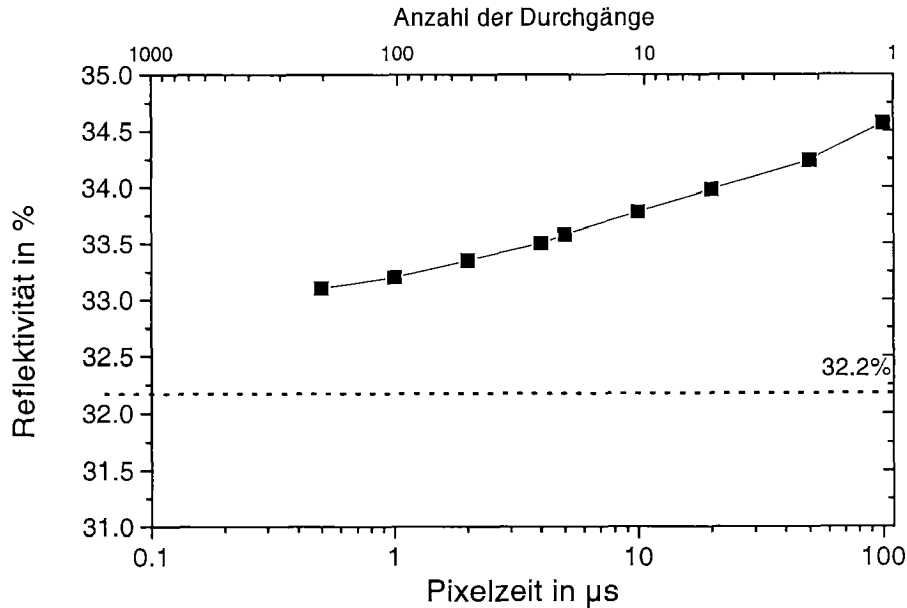


ABBILDUNG 2.16: Statische Reflektivität \bar{R} von Si (100) nach Bestrahlung mit $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 30 keV Si^+ -Ionen bei Raumtemperatur, als Funktion der Pixelzeit bzw. der Anzahl der Durchgänge. Die gestrichelte Linie markiert den Wert der Reflektivität vor der Bestrahlung.

monoton ab, bis für die kürzeste, mit unserem FIB-System erreichbare Pixelzeit von $0.5 \mu\text{s}$ ein Wert von 33.1% erreicht wird. Die Reflektivität ist also immer noch wesentlich höher als der Vergleichswert von 32.2% des unbestrahlten Teils dieser Probe, der zum Vergleich eingezeichnet ist. Die Amorphisierung kann demnach nicht verhindert werden. Dennoch wird aufgrund dieses Ergebnisses klar, daß die Reduktion der Pixelzeit den Schaden deutlich vermindert.

Bei höherer Substrattemperatur ergibt sich ein anderes Bild. Erneut wurde eine Bestrahlung bei konstanter Dosis durchgeführt, diesmal aber bei $T=200^\circ\text{C}$ und $D = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Die Dosis liegt wieder in der Nähe des Maximums der Reflektivität aus Abbildung 2.14. Abbildung 2.17 zeigt die Reflektivität und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit s für diesen Fall. Wieder erreicht man für die längste Pixelzeit ein Niveau von etwa 40%, wie es nach Abbildung 2.14 zu erwarten war. Bei kürzeren Pixelzeiten t_p mißt man aber viel geringere Werte von \bar{R} . Für $t \leq 20 \mu\text{s}$ werden Reflektivitäten gemessen, die nur wenig oberhalb des Wertes von 32.6% für den unbestrahlten Teil dieser Probe liegen.

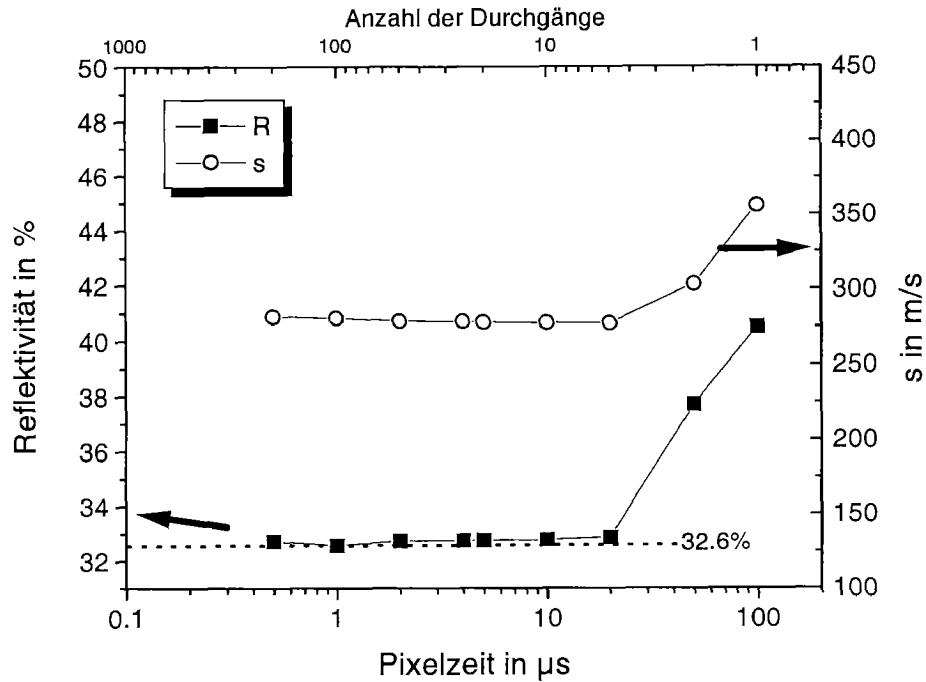


ABBILDUNG 2.17: Statische Reflektivität \bar{R} und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit s von Si (100) nach Bestrahlung mit $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 30 keV Si^+ -Ionen bei $T=200^\circ\text{C}$, als Funktion der Pixelzeit bzw. der Anzahl der Durchgänge. Die gestrichelte Linie markiert den Wert der Reflektivität vor der Bestrahlung.

Die Messung von s ergibt ein ähnliches Bild. Für die längste Pixelzeit wird der Wert erreicht, der aus Abbildung 2.15 zu erwarten ist. Wie die Reflektivität nimmt auch s für kürzere Pixelzeiten schnell ab und ändert sich unterhalb von $t_p = 20 \mu\text{s}$ kaum noch. Im Gegensatz zu R liegt der Minimalwert von $280 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ jedoch weit oberhalb des Wertes einer unbestrahlten Probe ($120 \frac{\text{m}}{\text{s}}$).

Zusammengefaßt zeigen die Messungen dieses Abschnittes, daß sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $T=200^\circ\text{C}$ die Schädigung des Siliziums durch die Bestrahlung mit Ionen von der Pixelzeit deutlich beeinflusst wird. Bei Raumtemperatur kann der Grad der Amorphisierung bei einer Dosis in der Nähe von D_S nur deutlich vermindert werden, die Amorphisierung wird jedoch nicht verhindert. Bei $T=200^\circ\text{C}$ kann im Gegensatz dazu selbst bei einer hohen Dosis von 10^{15} cm^{-2} durch kurze Pixelzeiten unterhalb von $20 \mu\text{s}$ die Amorphisierung vermieden werden. Dabei wird gleichzeitig die Defektdichte wesentlich vermindert.

2.7.4 Oberflächenrauigkeit

Die Defektanalyse mit der TWA-Methode, wie sie oben durchgeführt wurde, mißt stets den gesamten Schaden, der im Material bis zu einer Tiefe von etwa $3\ \mu\text{m}$, also der Eindringtiefe des Lasers, vorliegt. In einigen Fällen ist aber wichtig, besonders die Schädigung der Oberfläche gering zu halten, z.B. wenn diese nach der Strukturierung epitaktisch überwachsen werden soll. Nach den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts ist die Schädigung des Siliziums bei einer Substrattemperatur von 200°C und einer Dosis von $2 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-2}$ sehr stark von der Pixelzeit abhängig, siehe Abb. 2.17. Man kann deshalb den Zusammenhang zwischen der Qualität der Oberfläche und der Amorphisierung vergrabener Schichten exemplarisch an diesen Proben studieren, denn sie wurden unter Bedingungen bestrahlt, die bis auf die Pixelzeit identisch waren, und unterscheiden sich nur im Amorphisationsgrad.

Geht man von einer atomar glatten Probe aus, so läßt die Rauigkeit der Oberfläche nach dem Ätzen Rückschlüsse auf die Kristallqualität zu: Wird die Oberfläche von der Ätzlösung angegriffen, so hat das sicher eine Erhöhung der Rauigkeit zur Folge. Gleiches kann man erwarten, falls die Oberfläche durch die Ionen stark beschädigt wird. Die Rauigkeit kann mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) [30, 31] sehr empfindlich gemessen werden.

Um die Wechselwirkung der Meßspitze des Mikroskops mit der Oberfläche zu minimieren, benutzt man den sogenannten 'non-contact' Modus. In dieser Betriebsart mißt man nicht wie beim 'contact' Modus die Auslenkung der AFM-Spitze bei konstanter Auflagekraft, sondern die Veränderung der Amplitude einer erzwungenen Schwingung der AFM-Spitze in der Nähe der Probe. Das von uns verwendete Rasterkraftmikroskop besitzt in diesem Modus in vertikaler Richtung eine Auflösung von etwas unter $0.1\ \text{nm}$.

Die Messung der Rauigkeit ergab für alle Pixelzeiten einen Wert von $0.3 \pm 0.1\ \text{nm}$ (root-mean-square), lag also nur knapp oberhalb der Nachweisgrenze. Die Rauigkeit der Oberfläche hängt offenbar nicht von der Pixelzeit ab und bleibt auch dann minimal, wenn in tieferen Schichten bereits Amorphisierung vorliegt. Auch an den unbestrahlten Stellen der Probe wurden zum Vergleich Messungen durchgeführt. Die Rauigkeit war hier mit etwa $1\ \text{nm}$ deutlich größer. Abbildung 2.18 zeigt eine grafische Darstellung des Meßergebnisses an und neben der Stelle, die mit der längsten Pixelzeit von $100\ \mu\text{s}$ bestrahlt wurde.

Das Ätzen in KOH vergrößert offenbar die Rauigkeit der unbestrahlten Oberfläche. Diese Beobachtung unterstützt die Vorstellung aus Abbildung 2.2, daß an den bestrahlten Stellen bis auf das dünne Oxid die ursprüngliche Oberfläche erhalten bleibt, wohingegen an den unbestrahlten Stellen

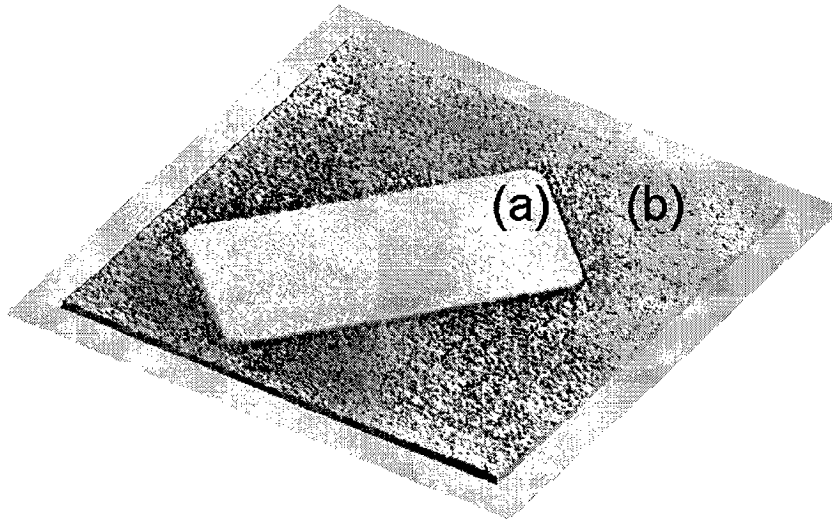


ABBILDUNG 2.18: Topographie von Si (100) nach Bestrahlung mit $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 30 keV Si^+ -Ionen bei $T=200^\circ\text{C}$ und Ätzen in KOH. Die Pixelzeit betrug $100 \mu\text{s}$. (a) bestrahlte Fläche. (b) unbestrahlte Fläche.

das Silizium durch KOH geätzt wird. Zum Zeitpunkt der AFM-Messung war allerdings die gesamte Probe durch Lagerung an Luft oxidiert, so daß die unterschiedlichen Rauigkeiten nicht auf unterschiedliche Oxidation zurückgeführt werden können.

2.7.5 Minimierung des Schadens

Aus den Untersuchungen der vorangegangenen Abschnitte wird deutlich, daß der Schaden durch die richtige Wahl der Substrattemperatur und der Pixelzeit entscheidend vermindert werden kann. Diese Abhängigkeit soll anhand zweier Vergleiche noch einmal zusammengefaßt werden.

Abbildung 2.19 zeigt die Reflektivität als Funktion der Dosis für drei verschiedene Fälle: Bestrahlung bei Raumtemperatur und mit langen Pixelzeiten, bei $T=200^\circ\text{C}$ mit langen Pixelzeiten und bei $T=200^\circ\text{C}$ mit kurzer Pixelzeit $t_p = 0.5 \mu\text{s}$. Die Dosis, die für $T=200^\circ\text{C}$ und $t_p = 0.5 \mu\text{s}$ zum Ansteigen der Reflektivität über den Wert für das unbestrahlte Material führt, ist etwa zwei Größenordnungen höher als die entsprechende Dosis für $T=23^\circ\text{C}$ und lange Pixelzeiten. Auch im Vergleich zum Verlauf bei $T=200^\circ\text{C}$ und langen Pixelzeiten ergibt sich für diese Dosis ein Unterschied von mindestens einer Größenordnung. Durch die Kombination von erhöhter Substrattemperatur und kleiner Pixelzeit kann der Schaden pro Ion also um einen Faktor

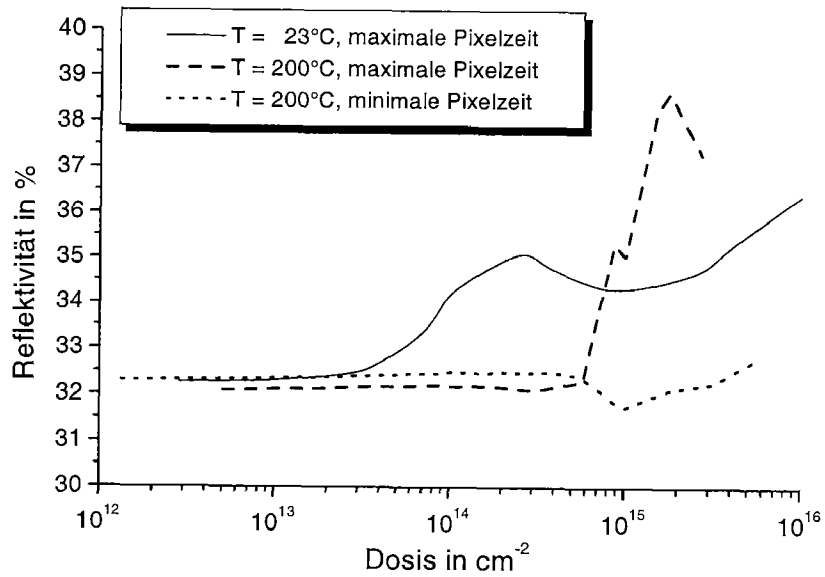


ABBILDUNG 2.19: Statische Reflektivität \bar{R} von Si (100) nach Bestrahlung mit 30 keV Si⁺ Ionen als Funktion der Dosis und für unterschiedliche Kombinationen von Substrattemperatur und Pixelzeit.

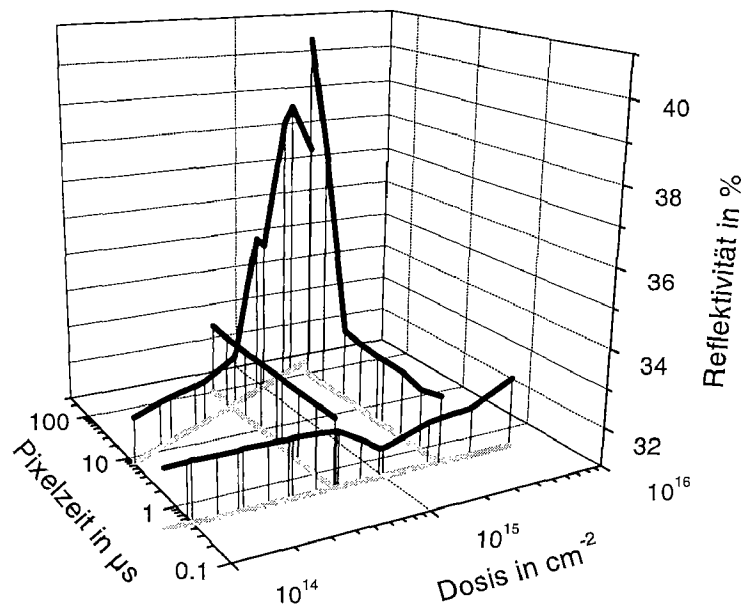


ABBILDUNG 2.20: Statische Reflektivität \bar{R} von Si (100) nach Bestrahlung mit 30 keV Si⁺ bei T=200°C als Funktion von Pixelzeit und Dosis. Die Projektionen der Kurven in die Pixelzeit-Dosis Ebene sind hellgrau eingezeichnet.

100 vermindert werden. Das geringfügige Absinken von R bei $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ für die beiden Meßreihen mit $T=200^\circ\text{C}$ ist ein reproduzierbarer Effekt. Da es von der Simulation aus Kapitel 2.7.2 nicht wiedergegeben wird, deutet es vermutlich nicht auf Amorphisierung hin. Die betreffenden Bestrahlungen wurden ohne Sauerstoffeinlaß durchgeführt, so daß der Effekt eventuell auf Kontamination durch Bestandteile des Restgases zurückzuführen ist (siehe Kapitel 2.6).

In Abbildung 2.20 sind alle Messungen der Reflektivität an Proben, die bei 200°C bestrahlt wurden, gemeinsam als Funktion der Pixelzeit und der Dosis dargestellt. Die Serie, in der die Dosis über die Anzahl der Bestrahlungsdurchgänge gesteuert wurde, verläuft hier mit $t_p = 0.5 \mu\text{s}$ parallel zur Dosisachse, während zwei Serien mit konstanter Dosis, aber unterschiedlicher Pixelzeit parallel zur Pixelzeitachse verlaufen. Für den Fall, daß die Dosis über die Pixelzeit gesteuert wird, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen den beiden Größen.

Der Verlauf von \bar{R} läßt sich durch diese Grafik für den gesamten dargestellten Bereich von Dosis und Pixelzeit einschätzen. Die Vermutung, daß erhöhte Reflektivität nur auftritt, wenn sowohl $D > 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ als auch $t_p > 20 \mu\text{s}$ gilt, wird so gestützt. Außerhalb dieses Bereiches wird Amorphisierung also vermieden.

2.8 Oxid

Nach den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel ist klar, daß alle untersuchten Mechanismen, die neben der Oxidation der Oberfläche zur Ausbildung von Stufen nach dem Ätzen in KOH führen können, sich unterdrücken bzw. wesentlich vermindern lassen. Die chemische Modifikation umgeht man durch die Verwendung von Si-Ionen. Amorphisierung wird durch Implantation bei erhöhter Substrattemperatur und mit kurzen Pixelzeiten vermieden, während die Defektdichte unter diesen Bedingungen deutlich verringert wird. Kontamination durch Bestandteile des Restgases bei hohen Substrattemperaturen läßt sich wiederum durch Einlassen von molekularem Sauerstoff minimieren. Wendet man alle diese Maßnahmen gleichzeitig an, sollte der Effekt der Oxidation unseren Prozeß dominieren.

In diesem Kapitel soll nun zunächst anhand eines Vergleichsexperimentes diese Reduktion der anderen Effekte überprüft werden. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich dann mit der Analyse der erzeugten Oxide selbst.

2.8.1 Vergleich Oxid/Schaden

Für das Vergleichsexperiment wurden zwei unterschiedliche Reihen von Bestrahlungen von Si (100) mit 30 keV Si⁺-Ionen durchgeführt. Ein Satz Proben wurde bei Raumtemperatur, ohne Einlaß von Sauerstoff und in nur einem Durchgang, also mit maximaler Pixelzeit, bestrahlt. Für den anderen Satz Proben lag die Substrattemperatur bei 200°C, als Pixelzeit wurde der Minimalwert von 0.5 μ s verwendet und die Bestrahlung erfolgte mit Sauerstoffeinlaß. Für jeden Typ von Bestrahlung wurde eine Normalprobe und eine Nullprobe angefertigt (siehe Kapitel 2.2.2), für die Nullproben wurde also das Oxid nach der Bestrahlung durch einen HF-Dip entfernt. Anschließend erfolgte das Ätzen in KOH (1 min) und die Messung der Stufenhöhen. Abbildung 2.21 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

Für die Bestrahlung bei Raumtemperatur beobachtet man einen relativ langsamen Anstieg der Stufenhöhe ab einer Dosis von 10^{13} cm⁻². Bei der Sättigungsdosis von $D_S = 2 \cdot 10^{14}$ cm⁻² erreicht die Normalprobe ein Δz_{max} von 45 nm. Für die Nullprobe ergibt sich $\Delta z_{max} \approx 25$ nm. Bei T=200°C und mit Sauerstoffeinlaß sowie minimaler Pixelzeit ergibt sich ein prinzipiell anderes Bild. Der Anstieg der Stufenhöhe für die Normalprobe ist wesentlich steiler als bei Raumtemperatur, Δz_{max} ist jedoch gleich. Für die Nullprobe mißt man im Dosisbereich zwischen 10^{14} cm⁻² und 10^{15} cm⁻² Stufenhöhen von lediglich 12 nm. Erst für größere Dosen ist ein weiterer Anstieg zu verzeichnen.

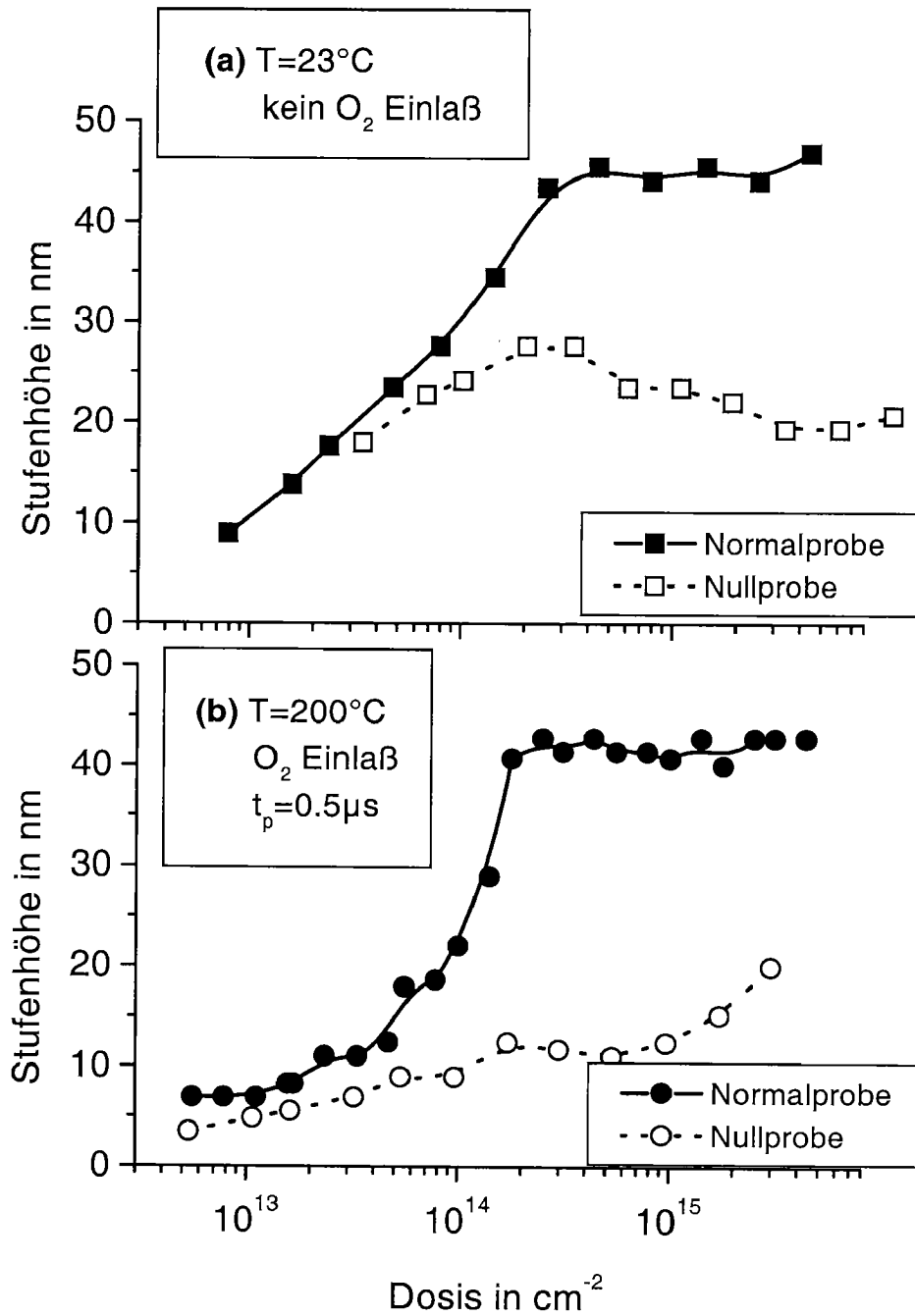


ABBILDUNG 2.21: Stufenhöhen nach 1 min Ätzen in KOH als Funktion der Ionendosis. Si (100) wurde bestrahlt mit 30 keV Si^+ -Ionen. (a) Substrattemperatur $T=23^\circ\text{C}$, kein Sauerstoffeinlaß, ein Bestahlungsdurchgang. (b) Substrattemperatur $T=200^\circ\text{C}$, Sauerstoffeinlaß, Pixelzeit $t_p = 0.5 \mu\text{s}$

Der Vergleich von Abbildung 2.21(a) und 2.21(b) zeigt also das erwartete Ergebnis. Minimiert man den Einfluß der Kontamination und des Schadens, so stellt das Oxid den dominanten Faktor für die Entstehung von Stufen dar. Deshalb erreicht die Nullprobe, deren Oxid ja entfernt wurde, nur noch etwa 25% der maximalen Stufenhöhe, die man für die Normalprobe mißt. Wird der Schaden nicht minimiert, so beträgt dieser Anteil über 50%.

Auch die Unterschiede in der Steilheit des Anstiegs lassen sich verstehen. Aus den Reflektivitätsmessungen in Kapitel 2.7.2 ist bereits bekannt, daß für $T=23^{\circ}\text{C}$ das Silizium bereits teilweise amorphisiert ist, während das für $T=200^{\circ}\text{C}$ nicht der Fall ist. Nehmen wir an, daß die kritische Dosis für die Desorption des Wasserstoffs und die Oxidation für beide Temperaturen dieselbe ist, so läßt sich der Anstieg der Stufenhöhe bei kleinen Dosen und $T=23^{\circ}\text{C}$ eben durch diese teilweise Amorphisierung erklären.

2.8.2 Oberflächenanalyse mittels XPS

In den bisherigen Untersuchungen ist das Oxid immer indirekt, also aufgrund seiner maskierenden Wirkung in KOH, nachgewiesen und analysiert worden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der direkten Analyse der Oberfläche mittels der Methode der Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Bei dieser Methode bestrahlt man die zu untersuchende Oberfläche mit Röntgenstrahlung und detektiert die angeregten Photoelektronen. Diese stammen zum größten Teil aus den obersten 10 nm der Probe; die Methode ist also besonders oberflächensensitiv.

Die Energien der Photoelektronen sind elementspezifisch, so daß man aus ihrer Energieverteilung die chemische Zusammensetzung der Oberfläche berechnen kann. Zusätzlich lassen eventuelle Verschiebungen von solchen Energien gegenüber den Werten für ungebundene Elemente Rückschlüsse auf die Bindungsart zu. Während z.B. die Energie der Photoelektronen aus der 2p-Schale eines Siliziumatoms im Si-Kristall bei 99 eV liegt, verschiebt sie sich für oxidierte Si-Atome je nach Valenz um einige eV in Richtung größerer Energien.

Flächen, die mit dieser Methode analysiert werden sollen, müssen aus praktischen Gründen typische Dimensionen von etwa einem halben Millimeter aufweisen, denn der Strahlfleck der Röntgenquelle hat einen Durchmesser in der Größenordnung $100\ \mu\text{m}$, der voll innerhalb der Fläche liegen sollte. Außerdem muß die Fläche zur Positionierung innerhalb der Meßapparatur optisch auffindbar sein. Für das FIB-System sind solche Flächen bereits relativ groß. Bei 30 keV Ionen entspricht die maximale Ablenkung in unserem

System einer Distanz von 180 μm auf der Probe. Die Proben für die XPS Analyse wurden deshalb durch Kombination von jeweils neun Quadraten mit 150 μm Kantenlänge zu einem Quadrat mit 450 μm Kantenlänge hergestellt. Wir analysierten zwei Proben: die erste Probe wurde bei Raumtemperatur und ohne Sauerstoffeinlaß bestrahlt, die zweite Probe bei $T=200^\circ\text{C}$ und mit Sauerstoffeinlaß. Die Bedingungen entsprechen also denen für die Normalproben aus Abbildung 2.21.

Die XPS Messungen wurden mit einem VG ESCALAB 220i XL Spektrometer am Institut für Allgemeine Energieforschung des Paul Scherrer Institutes in Villigen durchgeführt, das mit einem Halbkugelanalysator ausgerüstet war. Als Röntgenquelle benutzten wir eine 200 W (10 kV, 20 mA) AlK_α Quelle. Die Strahlung war auf eine Energie von 1486.6 eV monochromatisiert, um die Energieauflösung zu optimieren. Für unsere Messungen war die Energieauflösung besser als 0.6 eV (kalibriert am $\text{Ag } 3d_{5/2}$ Peak). Die Photoelektronen wurden unter einem Austrittswinkel von 90° gemessen, also senkrecht zur Oberfläche. Der Druck in der Analysechamber lag immer unterhalb von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Zur Analyse der XPS Daten wurden die Flächen unter den Peaks der C 1s, O 1s, Si 2p und Si 2p_{Oxid} Signale ausgewertet. Um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche quantifizieren zu können, berechneten wir die Wirkungsquerschnitte der Anregung von Photoelektronen nach Scofield [50]. Zum Zweck der Normalisierung wurden die Atomkonzentrationen des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und des oxidierten Siliziums durch die Konzentration des Siliziums geteilt. Tabelle 2.4 zeigt diese Werte für je eine bestrahlte und eine unbestrahlte Stelle beider Proben. Zusätzlich sind die Werte dreier Referenzproben angegeben.

Die erste Referenzprobe wurde 10 min nach einem HF Dip in die Analysechamber des XPS-Systems eingeschleust, wohingegen die zweite zwischen dem HF-Dip und dem Einschleusen für vier Stunden der Luft des Reinraumlabors ausgesetzt war. Die dritte Probe wurde nicht in HF geätzt und sollte daher ein voll ausgebildetes natürliches Oxid aufweisen.

Die Meßwerte für die drei Referenzproben zeigen das erwartete Verhalten: Sowohl das normierte Oxidsignal ($\text{Si } 2p_{\text{Oxid}}/\text{Si } 2p$) als auch das normierte Sauerstoffsignal ($\text{O } 1s/\text{Si } 2p$) sind für die kurz vor der Messung gesäuberte Probe sehr klein und steigen mit der Dauer der Lagerung. Aufgrund des Transportes und der Lagerung in Luft sind Kohlenstoffverbindungen immer vorhanden. Auch hier wird die höchste Konzentration für die Probe gemessen, die am längsten gelagert wurde.

Bei der Probe, die bei Raumtemperatur bestrahlt wurde, mißt man an

TABELLE 2.4: Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) Messungen. Angegeben sind die Atomkonzentrationen für Siliziumoxid, Sauerstoff und Kohlenstoff, normalisiert auf die Siliziumkonzentration.

PROBE		Oxid	Sauerstoff	Kohlenstoff
		$\frac{\text{Si } 2p_{\text{Oxid}}}{\text{Si } 2p}$	$\frac{\text{O } 1s}{\text{Si } 2p}$	$\frac{\text{C } 1s}{\text{Si } 2p}$
Referenzproben	1: 10 min nach HF-Dip	0.002	0.051	0.111
	2: 4h nach HF-Dip	0.049	0.201	0.102
	3: kein HF-Dip	0.251	0.711	0.228
kein Sauerstoffeinlaß, T=23°C	bestrahlt	0.020	0.145	0.192
	nicht bestrahlt	0.015	0.093	0.159
Sauerstoffeinlaß, T=200°C	bestrahlt	0.054	0.277	0.139
	nicht bestrahlt	0.013	0.173	0.158

der bestrahlten Stelle leicht höhere Konzentrationen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Oxid. Da die Erhöhung des Oxidsignals nicht ganz so groß ist wie die des Sauerstoffs, kann man schließen, daß ein Teil des Sauerstoffs nicht am Silizium, sondern an organischen Restgasbestandteilen gebunden ist. Wenigstens teilweise liegt hier also eine Wechselwirkung mit dem Restgas vor. Im Vergleich mit den Referenzproben wird deutlich, daß das Oxid zwar ausgeprägter ist als bei der frisch gereinigten Probe, jedoch noch immer dünner als das der Probe, die 4 h gelagert wurde.

Für die zweite Probe, die mit Sauerstoffeinlaß und bei T=200°C bestrahlt wurde, ergibt sich ein grundsätzlich anderes Bild. Obwohl auch hier die bestrahlte Fläche deutlich erhöhte Konzentrationen von Sauerstoff und Oxid aufweist, ist das Kohlenstoffsignal geringer als an der unbestrahlten Stelle. Gleichzeitig ist das Oxidsignal etwa einen Faktor 3 größer als im Fall der Bestrahlung bei T=23°C. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß die bestrahlten Teile der Oberfläche nach der Desorption des Wasserstoffs direkt oxidieren, so daß die Anzahl der freien Bindungen abnimmt, die für Reaktionen mit Bestandteilen des Restgases zur Verfügung stehen.

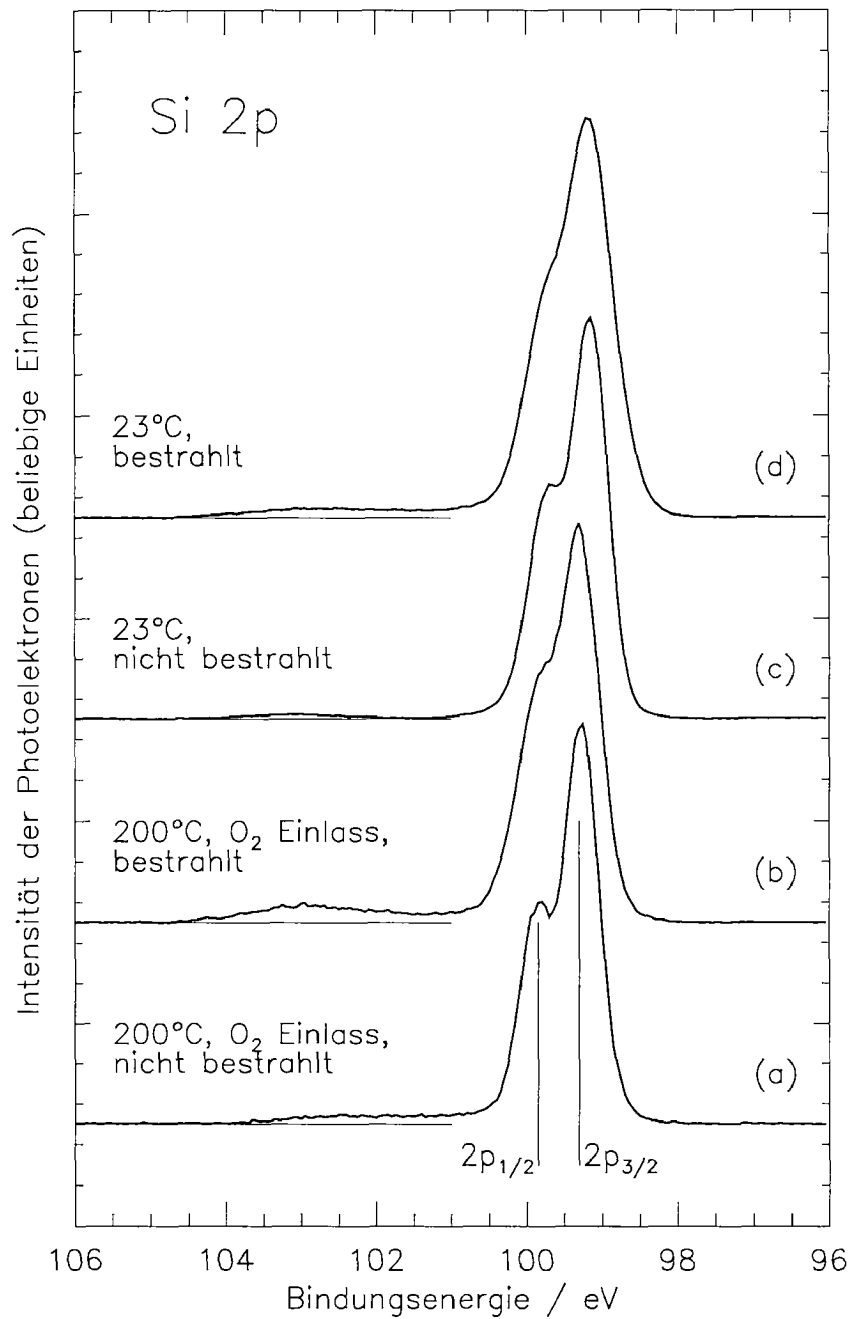


ABBILDUNG 2.22: XPS Spektren (Si2p Signal) für verschieden behandelte Si-Oberflächen. (a) T=200°C, Sauerstoffeinlaß, unbestrahlt. (b) T=200°C, Sauerstoffeinlaß, bestrahlt. (c) T=23°C, unbestrahlt. (d) T=23°C, bestrahlt. Zur Verdeutlichung ist für jedes Spektrum das Nullniveau zwischen 106 eV und 101 eV eingezeichnet.

Für die zweite Probe können wir nun die Dicke des Oxides abschätzen. Die dritte Referenzprobe besitzt ein natürliches Oxid; das normierte Oxid signal beträgt hier 0.251. Für den bestrahlten Teil der zweiten Probe erhält man 0.054 als normiertes Oxid signal. Die Dicke des Oxides beträgt also ein Fünftel der Dicke des natürlichen Oxides, für die man i.a. Werte zwischen 1 und 2 nm annimmt. Das Oxid der zweiten Probe ist demnach etwa 0.2-0.4 nm dick. Dieses Ergebnis ist gut vereinbar mit der ersten Abschätzung aus Kapitel 2.3.1, die sich aus dem Verhältnis der Ätzraten von Oxid und Silizium und der maximalen, erreichbaren Stufenhöhe ergab.

Abbildung 2.22 zeigt die Si 2p Spektren für die beiden bestrahlten Proben. Die Signale von oxidierten Si-Atomen erscheinen als flache Nebenmaxima zwischen 101 eV und 104 eV. Experimente, in denen Siliziumoberflächen erst durch Wasserstoff passiviert, dann erhitzt und nach der Desorption des Wasserstoffs oxidiert wurden, liefern sehr ähnliche Resultate [33]. Dank der guten Energieauflösung des XPS-Systems kann man eine weitere Beobachtung machen: Die Spin-Bahn Aufspaltung des Si 2p Peaks in Si 2p_{1/2} und Si 2p_{3/2} ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei den bestrahlten Flächen (Abb. 2.22(b) und (d)) ist sie schlechter zu sehen als bei den unbestrahlten Flächen ((a) und (c)). Die Verbreiterung der Peaks durch Kristallschaden kann einen solchen Effekt verursachen [51], so daß der Unterschied zwischen den bestrahlten und den unbestrahlten Flächen zu erwarten war. Zusätzlich fällt auf, daß die Aufspaltung in Abb. 2.22(b) besser zu sehen ist als in Abb. 2.22(d). Die Reduktion des Schadens durch erhöhte Substrattemperaturen (siehe Kapitel 2.7.2) wird also auch durch die XPS-Analyse bestätigt.

2.9 Modelle für die Desorption

Die vorangegangenen Untersuchungen haben die Modellvorstellung aus Abbildung 2.2 weitgehend bestätigt. Einzig die Desorption des Wasserstoffs selber können wir nicht direkt beobachten. Für die weitergehende Überprüfung des Modelles und das Verständnis des Desorptionsprozesses ist es deshalb interessant, die Desorption im Rahmen von Modellen zu beschreiben. Es soll untersucht werden, ob die experimentellen Ergebnisse mit solchen Modellen verträglich sind.

Dafür kommen zwei Effekte prinzipiell in Frage: einerseits thermische Desorption des Wasserstoffs durch Erwärmung der Probe während des Eindringens eines Ions, andererseits die Kollision von Sekundäratomen aus dem Substrat mit dem adsorbierten Wasserstoff. Diese beiden Modelle werden in den folgenden Abschnitten auf unseren Fall angewendet und diskutiert.

2.9.1 Lokale thermische Desorption

Dringt ein Ion in einen kristallinen Festkörper ein, so wird ein Großteil seiner Energie in thermische Energie umgewandelt und erwärmt die Probe am Ort des Einschlags. Da die Wärme durch Wärmeleitung seitlich und nach unten abgeführt wird, ist die Temperaturerhöhung örtlich und zeitlich begrenzt. Für den Fall, daß die Energie dicht an der Oberfläche und instantan freigesetzt wird, ergibt sich nach Seitz und Köhler [52] folgende Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit t und der Entfernung r vom Ort der Einschlags:

$$T(r, t) = \frac{Q}{4\pi^{\frac{3}{2}} c_p \rho} \frac{1}{(Dt)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (2.2)$$

Dabei ist Q die freigesetzte Wärmemenge, c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, ρ die Dichte und D die Wärmediffusivität, die mit der Wärmeleitfähigkeit λ über $D = \frac{\lambda}{c_p \rho}$ zusammenhängt. $T(r, t)$ ist für $t \rightarrow 0$ divergent. Da es ohnehin sicher nicht sinnvoll ist, für t Zeiten einzusetzen, für die \sqrt{Dt} kleiner als typische atomare Dimensionen ist, betrachtet man nur den Fall $t \geq t_0 \approx 10^{-15}$ s. Dieser Wert ergibt sich gerade aus der Bedingung $\sqrt{Dt} > a$, wobei a den Abstand zwischen zwei Atomen im Siliziumkristall bezeichnet. Die Funktion $T(r, t)$ ist in Abbildung 2.23 für $Q = 500$ eV und die Literaturwerte der Materialparameter von Silizium dargestellt.

Abbildung 2.23 zeigt, daß der Temperaturpeak für Zeiten oberhalb einiger Pikosekunden abgeklungen ist. Das trifft auch dann zu, wenn wir für Q die gesamte Energie des Ions (30 keV) einsetzen (nicht gezeigt). Die mittlere Zeit

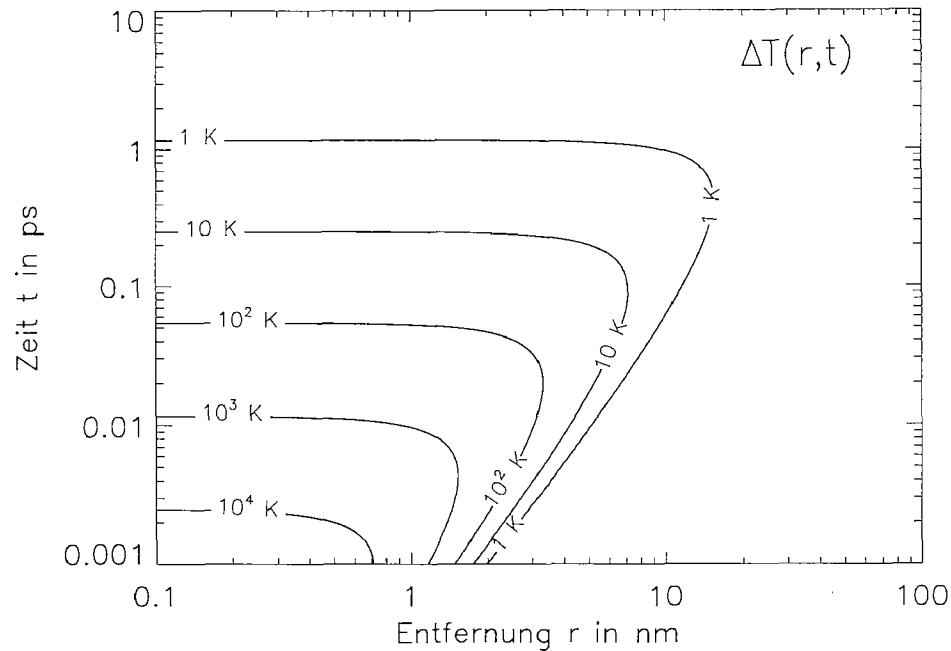


ABBILDUNG 2.23: Verlauf der Temperaturänderung ΔT als Funktion der Entfernung r vom Ort des Einschlages und der Zeit t , nach Gleichung (2.2). $Q = 500\text{eV}$, $c_p = 700\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\rho = 2328\text{kg m}^{-3}$, $D = 9.2 \cdot 10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}$.

zwischen zwei Einschlägen bei einem typischen Strahlstrom von 100 pA beträgt aber etwa 1.6 ns. Nach der Poisson-Statistik ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß mehr als ein Einschlag innerhalb von 10 ps erfolgt, nur $2.3 \cdot 10^{-5}$, so daß eine Überlagerung der Temperaturpeaks zweier verschiedener Ionen so gut wie ausgeschlossen ist. Wir können also die Einschläge einzeln betrachten.

Weiterhin läßt sich durch eine Abschätzung zeigen, daß man in unserem Fall für Q keineswegs die gesamte Energie des Ions einsetzen kann: Nimmt man vereinfachend an, daß für ein 30 keV Si^+ -Ion während des gesamten Eindringens der Energieverlust pro Strecke konstant ist, so ergibt sich mit dem Wert aus Tabelle 2.2 für das Abstoppen eine Dauer von 0.35 ps. Der Vorgang ist also im Vergleich zur Dauer des Temperaturpeaks langsam und nicht instantan. Außerdem zeigt Abbildung 2.23, daß Regionen, die weiter als einige nm vom Einschlag entfernt sind, keine nennenswerte Temperaturerhöhung erfahren. Für die Desorption des Wasserstoffs von der Oberfläche kann also nicht die gesamte Energie wichtig sein, sondern nur der Teil, der in den obersten Nanometern deponiert wird.

Deshalb wurde für die Modellierung der Desorption wie folgt vorgegangen: Anhand von Monte-Carlo Simulationen mit TRIM läßt sich die mittlere Energie δE ermitteln, die auf den ersten primären Stoßpartner in den obersten nm übertragen wird. Unter einem primären Stoßpartner verstehen wir dabei ein Atom aus dem Kristall, das vom eindringenden Ion getroffen wird. Diesen ersten primären Stoßpartner sehen wir als Ausgangspunkt eines Temperaturpeaks mit $Q = \delta E$ an.

Die berechneten Werte für δE sind in Tabelle 2.5 angegeben. Es zeigt sich, daß δE um zwei Größenordnungen oberhalb der Bindungsenergien im Silizium-Kristall liegt. Das getroffene Atom wird sich also von seinem Gitterplatz lösen und seinerseits Energie an andere Atome im Kristall abgeben. Betrachtet man den Vorgang im Mittel für sehr viele Ionen, so werden alle Wege der Umwandlung dieser Energie in thermische Energie auftreten. Dafür sind auf atomarer Ebene aber die gleichen Eigenschaften des Kristalls verantwortlich, die seine makroskopischen Eigenschaften ausmachen. Man kann also diese makroskopischen Eigenschaften des Siliziums für die Beschreibung des typischen, 'mittleren' Vorgangs benutzen, und das auf thermischer Leitung beruhende Modell kann sinnvoll angewendet werden.

Die Desorption des Wasserstoffs ist abhängig von der Temperatur, ihr kann eine Aktivierungsenergie zugeschrieben werden. Bezeichnet man die Flächendichte des adsorbierten Wasserstoffs mit Θ , so gilt im Abstand r vom Ort des Einschlages zur Zeit t

$$\dot{\Theta}(r, t) = -\nu_d \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T(r, t)}\right) \cdot \Theta(r, t)$$

mit $T(r, t)$ aus Gleichung (2.2) sowie der Aktivierungsenergie⁴ E_a und einer Konstanten ν_d . In unserem Fall findet man einen Literaturwert von $\nu_d = 2.1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ [49, 53]. Auch E_a läßt sich aufgrund von Literaturangaben bestimmen. Die zwei wichtigsten Phasen des adsorbierten Wasserstoffs auf der Siliziumoberfläche sind die Dihydridphase und die Monohydridphase. Ihre Desorptionstemperaturen betragen 400°C und 530°C [33]. Die Aktivierungsenergie der Dihydridphase beträgt 2.48 eV [49], so daß wir für die Monohydridphase etwa 3.0 eV erhalten. XPS Messungen haben gezeigt, daß beide Phasen desorbiert sein müssen, um die Oxidation der Oberfläche zu ermöglichen [33]. Wir setzen also die höhere Energie von $E_a = 3.0 \text{ eV}$ ein. Man erhält also für die Flächendichte des Wasserstoffs nach dem Abklingen des Temperaturpeaks

$$\ln\left(\frac{\Theta(r)}{\Theta_0}\right) = -\int_{t_0}^{\infty} \nu_d \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T(r, t)}\right) dt$$

⁴Die Aktivierungsenergie wird hier analog zu [52] vereinfachend als konstant angenommen.

Dabei ist Θ_0 die Flächendichte des adsorbierten Wasserstoffs direkt nach der Behandlung in HF. Sie beträgt $1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [33].

$p(r) = 1 - \frac{\Theta(r)}{\Theta_0}$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Wasserstoffatom im Abstand r vom Einschlagsort durch den Temperaturpeak desorbiert wird. Durch Integration von $p(r)$ über die gesamte Fläche erhält man den Wirkungsquerschnitt Ω der Desorption:

$$\Omega = 2\pi \int_0^\infty p(r)r \, dr$$

Die Anzahl $N_{H,1}$ der desorbierten H-Atome für ein Ion ergibt sich dann über $N_{H,1} = \Omega \cdot \Theta_0$. Die so berechneten Werte für $N_{H,1}$ sind in Tabelle 2.5 zusammengefaßt.

TABELLE 2.5: Parameter und Ergebnisse des Modells der thermischen Desorption für die Bestrahlung von Si. δE : mittlerer Energieübertrag auf den ersten primären Stoßpartner; $N_{H,1}$: mittlere Anzahl der desorbierten H-Atome pro einfallendem Ion.

Ion	Energie des Ions in keV	δE in eV	$N_{H,1}$
Si ⁺	6	590	7.8
Si ⁺	15	850	9.9
Si ⁺	23	977	10.8
Si ⁺	30	1060	11.3
Si ⁺⁺	60	1290	12.5
Ga ⁺	6	740	9.1
Ga ⁺	15	1130	11.7
Ga ⁺	30	1540	13.6

2.9.2 Kollision mit Sekundäratomen

Ein Ion, das in den Siliziumkristall eindringt, kann durch Stöße soviel Energie auf Gitteratome übertragen, daß diese ihren Gitterplatz verlassen und selber mit anderen Gitteratomen stoßen. Das Ion löst also eine ganze Stoßkaskade aus, in der wegen des zufälligen Charakters der Stöße alle Bewegungsrichtungen von Atomen möglich sind. Insbesondere kann es auch vorkommen, daß Atome der Stoßkaskade sich in Richtung der Oberfläche bewegen. Übersteigt die kinetische Energie solcher Atome die Oberflächenbindungsenergie, so verlassen sie den Kristall. Abbildung 2.24 zeigt die Situation schematisch.

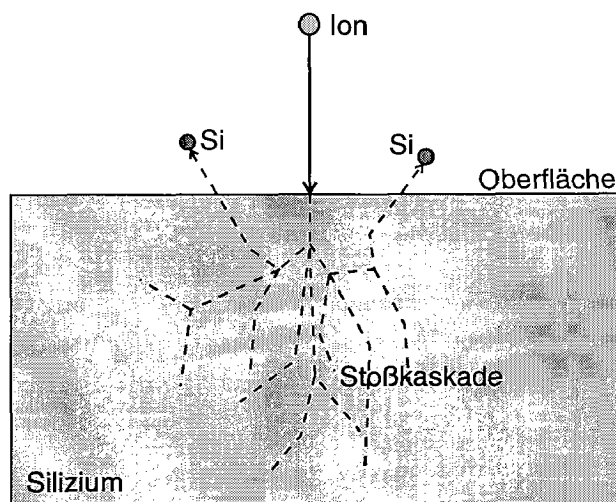


ABBILDUNG 2.24: Stoßkaskade in Silizium, schematisch. Das eindringende Ion stößt Si-Atome von ihren Gitterplätzen und verursacht so eine Kaskade. Einige der Atome der Kaskade bewegen sich in Richtung der Oberfläche und können den Kristall verlassen.

Befindet sich an der Oberfläche des Siliziumkristalls adsorbierter Wasserstoff, so besteht die Möglichkeit, daß der Wasserstoff durch ein austretendes Si-Atom getroffen und desorbiert wird. Dieser Abschnitt untersucht, ob dieser Effekt wesentlich zur Desorption des Wasserstoffs beiträgt.

Abbildung 2.25 zeigt die Oberflächenstruktur der Dihydridphase schematisch. Die Desorption von Wasserstoff kann offenbar dadurch erfolgen, daß ein H-Atom durch einen Stoß genügend Energie erhält, um die Bindungsenergie der Si-H Bindung zu überwinden. Diese Bindungsenergie beträgt etwa 3 eV [54]. Die Wahrscheinlichkeit für die Desorption hängt also von der Energie des stoßenden Atoms ab. Allgemein gilt für die Anzahl $N_{H,1}$ der H-Atome, die durch ein Ion desorbiert werden

$$N_{H,1} = \int_0^{\infty} n(E) f(E) dE \quad (2.3)$$

Dabei ist $n(E)$ die Anzahl der austretenden Stoßatome pro Energieintervall und $f(E)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein H-Atom durch ein solches Stoßatom getroffen und desorbiert wird.

$n(E)$ läßt sich durch Monte-Carlo Simulation finden. Zu diesem Zweck wurden mit TRIM für Si^+ und Ga^+ -Ionen mit verschiedenen Energien jeweils 10000 Einschläge simuliert. Die Atome der Stoßkaskade, die sich in Richtung der Oberfläche bewegten, wurden registriert und ihr Energiespek-

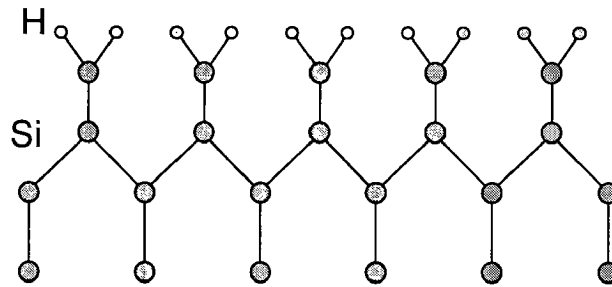


ABBILDUNG 2.25: Schematische Seitenansicht der Struktur einer Silizium (100) Oberfläche mit adsorbiertem Wasserstoff in der Dihydridphase.

trum berechnet. Es kann durch eine Funktion der Form

$$n(E) = \frac{1}{a + b \cdot E^c} \quad (2.4)$$

parametrisiert werden. Die Gleichung ist als zugeschnittene Größengleichung aufzufassen, in die E in eV eingesetzt und $n(E)$ in $1/(\text{Ion} \cdot \text{eV})$ berechnet wird. Abbildung 2.26 zeigt das am Beispiel von Daten für 30 keV Si^+ -Ionen. Die Werte der Parameter a, b , und c sind in Tabelle 2.6 zusammengefaßt. Die gefundenen Werte sind verträglich mit dem Modell von Sigmund [55], das eine $1/E^2$ -Abhängigkeit der Häufigkeit von hochenergetischen Atomen in der Stoßkaskade vorhersagt. $n(E)$ ist nun also bekannt.

Die Funktion $f(E)$ ergibt sich aus geometrischen Überlegungen zu [56]:

$$f(E) = \begin{cases} 0 & : E < E_a/\gamma \\ 1 - \frac{E_a}{\gamma E} & : E \geq E_a/\gamma \end{cases} \quad (2.5)$$

Dabei ist E_a die Aktivierungsenergie der Desorption und es gilt

$$\gamma = \frac{4M_{\text{H}}M_{\text{Si}}}{(M_{\text{H}} + M_{\text{Si}})^2} \approx 0.133$$

wobei M_{H} bzw. M_{Si} die atomaren Massen des Wasserstoffs bzw. des Siliziums bedeuten.

Durch Einsetzen von (2.4) und (2.5) in Gleichung (2.3) erhalten wir die gewünschte mittlere Anzahl der H-Atome, die durch Si-Atome der Stoßkaskade desorbiert werden, die ein Ion auslöst. Sie ist für die Ionen und Energien, die in dieser Arbeit betrachtet wurden, deutlich kleiner als eins. Da der Sputteryield Y von Si in Si für unseren Energie- und Dosisbereich 1 ist[22], kann man davon ausgehen, daß das einfallende Ion selber im Mittel ein Si-Atom zusammen mit einem gebundenen H-Atom entfernt. Die Werte für $N_{H,1}$, die

TABELLE 2.6: Werte der Parameter a, b und c nach Anpassung von Gleichung (2.4) an die Ergebnisse der Monte-Carlo Simulation.

Ion	Energie des Ions in keV	a	b	c
Si ⁺	1	11.2±0.3	0.20±0.02	1.98±0.04
Si ⁺	5	12.2±0.4	0.35±0.04	1.75±0.03
Si ⁺	30	13.5±0.5	0.38±0.05	1.69±0.03
Ga ⁺	6	14.2±0.8	0.33±0.07	1.85±0.06
Ga ⁺	15	14.2±0.7	0.30±0.06	1.84±0.06
Ga ⁺	30	11.9±0.5	0.24±0.04	1.95±0.05

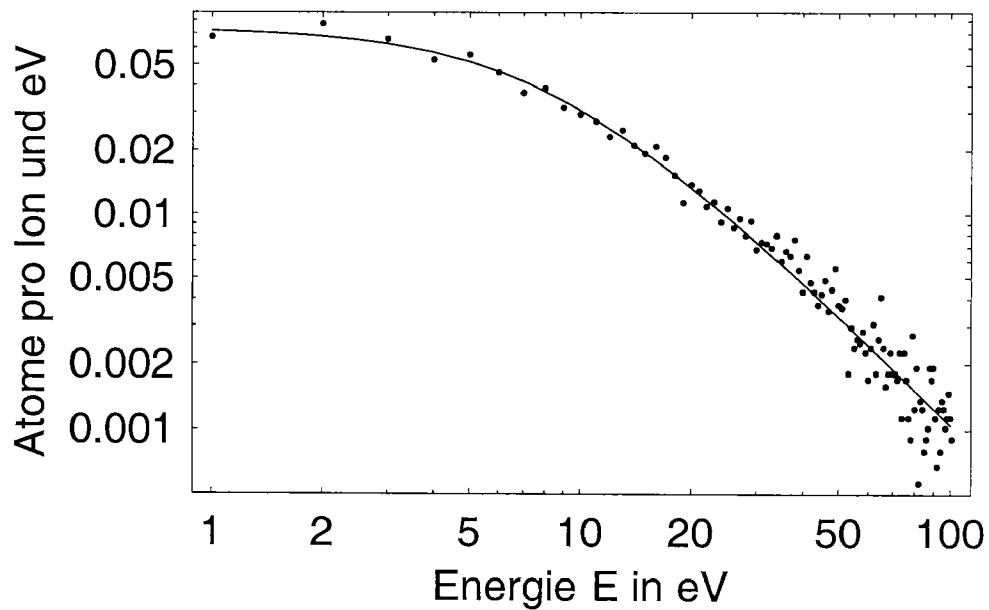


ABBILDUNG 2.26: Energieverteilung von Atomen der Stoßkaskade, die die Oberfläche erreichen. Vergleich der Ergebnisse einer Monte-Carlo Simulation für 30 keV Si⁺ Ionen (Punkte) mit der Funktion $n(E)$ aus Gleichung (2.4) für $a = 13.5$, $b = 0.38$, $c = 1.69$

TABELLE 2.7: Mittlere Zahl $N_{H,1}$ der H-Atome, die durch Atome der Stoßkaskade desorbiert werden, die ein einfallendes Ion auslöst.

Ion	Energie des Ions in keV	$N_{H,1}$
Si ⁺	1	1.11
Si ⁺	5	1.18
Si ⁺	30	1.21
Ga ⁺	6	1.12
Ga ⁺	15	1.13
Ga ⁺	30	1.10

aus diesen beiden Überlegungen resultieren, sind deshalb insgesamt etwas größer als eins; sie sind in Tabelle 2.7 für Si⁺ und Ga⁺-Ionen bei verschiedenen Energien angegeben. Im Vergleich mit den Werten für $N_{H,1}$, die sich aus dem Modell des Temperaturpeaks ergeben (siehe Tab. 2.5), ist die Anzahl der H-Atome, die durch die Stöße desorbiert werden, also gering, wenn auch nicht grundsätzlich vernachlässigbar. Stoßprozesse verursachen offenbar etwa 10% der Desorption.

2.9.3 Vergleich der Modellrechnungen mit dem Experiment

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde jeweils die Anzahl $N_{H,1}$ der H-Atome berechnet, die durch den Einschlag eines einzelnen Ions in eine Si (100) Oberfläche thermisch bzw. durch Stöße desorbiert werden, wenn diese vollständig mit Wasserstoff abgesättigt ist. Um nun die Vorhersagen aufgrund der beiden Mechanismen mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, muß dieses Ergebnis zuerst für beliebige Dosen verallgemeinert werden.

Will man die Menge Wasserstoff berechnen, die durch eine bestimmte Anzahl Ionen N_I desorbiert wird, so gilt nur für kleine N_I die Beziehung $N_H = N_I \cdot N_{H,1}$. Bei größeren N_I muß man berücksichtigen, daß die Einschläge der Ionen sich zufällig über die bestrahlte Fläche verteilen und sich deshalb teilweise überlappen. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 2.27 dargestellt. Dabei kann eine mehrfach getroffene Fläche natürlich nur einmal ihren Wasserstoff desorbieren. Diesen Effekt können wir folgendermaßen berücksichtigen:

Wir nähern die Desorptionswahrscheinlichkeit $p(r)$ durch eine Stufenfunk-

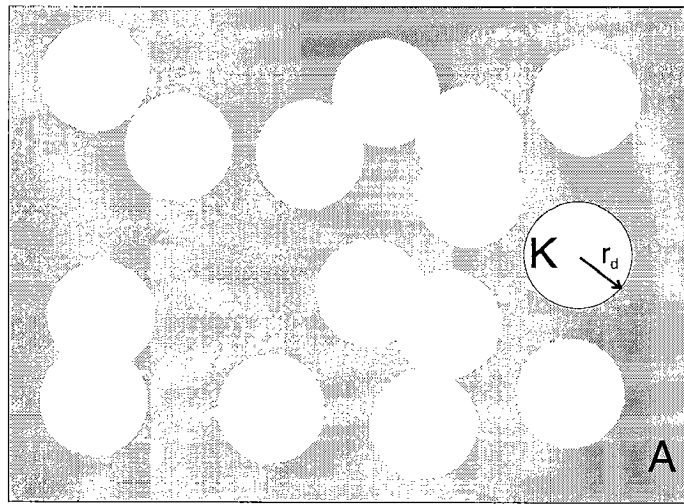


ABBILDUNG 2.27: Schematische Darstellung der Desorption von einer Oberfläche A . Bei jedem Ioneneinschlag wird der Wasserstoff (grau) einer kreisförmigen Fläche K mit Radius r_d desorbiert. Die gesamte Fläche G , deren Wasserstoff bereits desorbiert wurde (weiß), ist jedoch wegen der Überlappungen nicht proportional zur Anzahl der Treffer.

tion der Form

$$p(r) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 \leq r \leq r_d \\ 0 & \text{für } r_d < r \end{cases}$$

Dabei gilt für den Grenzradius $r_d = \sqrt{\frac{N_{H,1}}{\Theta_0 \cdot \pi}}$; wir gehen also davon aus, daß durch ein einzelnes Ion der Wasserstoff einer Fläche von $K = \pi r_d^2 = N_{H,1}/\Theta_0$ vollständig beseitigt wird. Bestrahlt man eine bestimmte Fläche A mit einer Ionendosis $D = N_I/A$ und bezeichnet den getroffenen Anteil der Fläche mit G , so folgt

$$dG = (A - G) \cdot K \, dD \Leftrightarrow \frac{dG}{dD} + KG = KA$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung für $G(D)$ ist

$$G(D) = A \cdot (1 - \exp(-K \cdot D))$$

Der getroffene Anteil der Fläche ist nach unserem Modell frei von Wasserstoff. Für die Flächendichte Θ des Wasserstoffs als Funktion der Dosis folgt deshalb

$$\frac{\Theta_0 - \Theta(D)}{\Theta_0} = \frac{G(D)}{A} = 1 - \exp(-K \cdot D)$$

und schließlich

$$\Theta(D) = \Theta_0 \cdot \exp\left(-\frac{N_{H,1} \cdot D}{\Theta_0}\right) \quad (2.6)$$

Gleichung 2.6 ermöglicht also die Berechnung der mittleren Flächendichte des adsorbierten Wasserstoffs nach der Bestrahlung mit Ionen über den Parameter $N_{H,1}$. Das erlaubt es, die Desorptionsmodelle anhand der experimentellen Ergebnisse zu überprüfen. Nach der Modellvorstellung für den Lithographieprozeß sollte die Bedeckung mit Wasserstoff in direktem Zusammenhang mit den Stufenhöhen nach dem Ätzen stehen. Schließlich führt das Entfernen des Wasserstoffs zur Oxidation der Oberfläche und dadurch zur Maskierung der Fläche während des Ätzschrittes. Es ist deshalb sinnvoll, die Stufenhöhen direkt mit der berechneten Bedeckung mit Wasserstoff als Funktion der Dosis zu vergleichen. Abbildung 2.28 zeigt dies am Beispiel einer Bestrahlung mit 30 keV Si^+ -Ionen. Für diesen Fall ergibt sich aus dem Modell des Temperaturpeaks $N_{H,1} = 11.3$ und aus dem Modell der Desorption durch Stöße $N_{H,1} = 1.2$. Unter Berücksichtigung beider Prozesse erhält man also $N_{H,1} = 12.5$ oder $K = 1.04 \text{ nm}^2$.

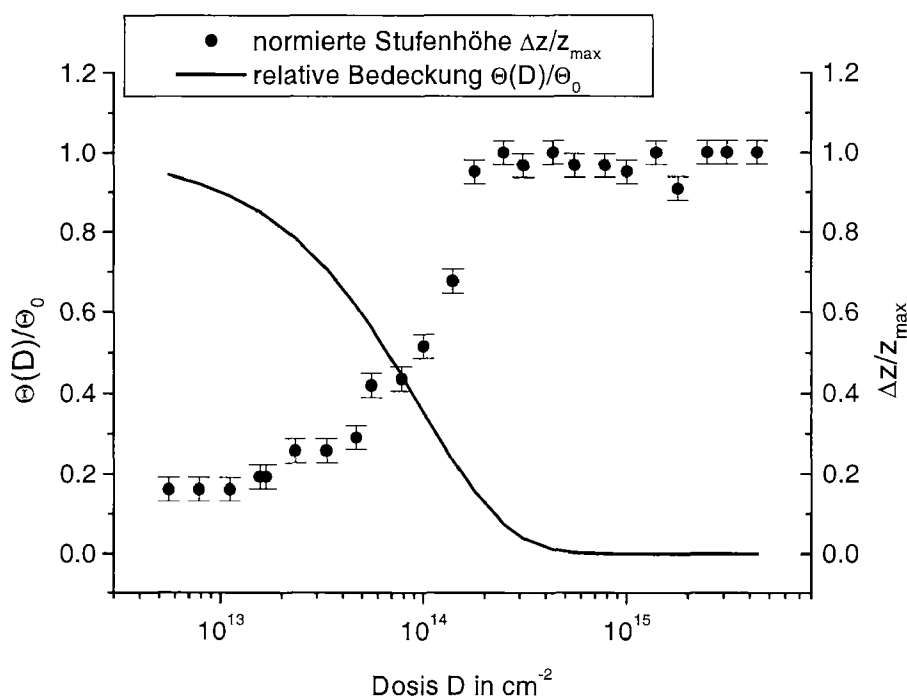


ABBILDUNG 2.28: Vergleich der relativen Bedeckung Θ/Θ_0 mit Wasserstoff nach Gleichung (2.6) und der normierten Stufenhöhe $\Delta z/z_{\max}$ für den Fall von Si (100), das mit 30 keV Si^+ -Ionen bestrahlt wurde. Die Substrattemperatur betrug $T=200^\circ\text{C}$, die Bestrahlung erfolgte mit Sauerstoffeinlaß.

Der Vergleich der beiden Größen zeigt, daß der Dosisbereich, für den die Modelle die Desorption des Wasserstoffs vorhersagen, mit dem Dosisbereich übereinstimmt, in dem der Maskierungseffekt für das Ätzen auftritt. Beide

Kurven nehmen den Wert von 0.5 etwa bei der gleichen Dosis an, die wir nach unserer Definition (siehe Kapitel 2.2) D_K nennen. Aus Gleichung (2.6) folgt für den Zusammenhang zwischen D_K und $N_{H,1}$ sofort

$$D_K = \ln(2) \cdot \frac{\Theta_0}{N_{H,1}}$$

so daß wir die kritische Dosis mit Hilfe des Modelles vorhersagen können. Tabelle 2.8 vergleicht diese berechneten Werte mit gemessenen Werten für Si- und Ga-Ionen verschiedener Energien. Zum Vergleich werden die Ergebnisse für D_S aus Tabelle 2.1 benutzt, was sich wegen der Annäherung von D_S an D_K für lange Ätzzzeiten (siehe Kap. 2.3.2) anbietet. Es zeigt sich, daß

TABELLE 2.8: Vergleich von gemessenen Werten für D_S (Ätzzzeit jeweils 10 min) mit berechneten Werten für D_K . $N_{H,1}$ ist die Summe der H-Atome, die über den Mechanismus des Temperaturpeaks oder durch Stöße pro Ion desorbiert werden.

Ion	Energie des Ions in keV	$N_{H,1}$	Dosis in 10^{14} cm^{-2}	
			D_K : berechnet	D_S : gemessen
Si ⁺	15	11.1	0.75	1.08±0.23
Si ⁺	30	12.5	0.67	0.74±0.22
Si ⁺⁺	60	13.7	0.61	0.70±0.20
Ga ⁺	6	10.2	0.82	0.33±0.18
Ga ⁺	15	12.8	0.65	0.25±0.13
Ga ⁺	30	14.7	0.57	0.14±0.06

die Desorptionsmodelle für Bestrahlungen mit Si-Ionen die experimentellen Daten unter Berücksichtigung der Meßfehler gut wiedergeben. Sowohl die Tatsache, daß die kritische Dosis für größere Energien kleiner wird, als auch die absoluten Größen werden reproduziert. Die berechneten Werte für D_K liegen definitionsgemäß systematisch etwas niedriger als die gemessenen Werte von D_S . Im Fall von Ga-Ionen zeigt das Modell große Abweichungen von den Meßdaten. Hier ist offenbar die Oxidation der Oberfläche nicht der dominante Mechanismus für die Ausbildung von Stufen beim Ätzen. Monte-Carlo Rechnungen mit TRIM zeigen für diesen Fall, daß pro Ion etwa zweimal mehr Punktdefekte im Substrat erzeugt werden als für Si-Ionen, so daß hier vor allem der Kristallschaden für den Ätzkontrast verantwortlich sein dürfte.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen dieses Abschnittes, daß die Modellvorstellung des Lithographieprozesses gut mit den experimentellen Daten für Si-Bestrahlungen verträglich ist.

2.9.4 Intrinsische Auflösung

Mit Hilfe der Modelles für den Desorptionsvorgang kann man nun eine Abschätzung für die Auflösung des Lithographieprozesses gewinnen. Die erzielbare Auflösung ist im Experiment zunächst natürlich von der Strahlbreite des Ionenstrahls abhängig. Diese Breite ist ein apparativer Parameter, der von Anlage zu Anlage schwankt. Das System, das für die Experimente dieser Arbeit verwendet wurde, hat im optimal justierten Zustand einen Strahldurchmesser von etwa 120 nm (FWHM, 30 keV Ga⁺). Kommerzielle, spezialisierte Anlagen erreichen mittlerweile Werte von unter 10 nm. Es stellt sich also die Frage, wo die Grenze für die Auflösung des Prozesses liegt, die durch den Desorptionsvorgang selbst gesetzt ist. Diese Auflösung bezeichnen wir als die intrinsische Auflösung. Im folgenden Abschnitt wird deshalb die intrinsische Auflösung der thermischen Desorption und der Desorption durch Stöße kurz abgeschätzt.

Für den Mechanismus der thermischen Desorption während des kurzen Temperaturpeaks genügt es, die Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff nach dem Einschlag eines einzelnen Ions zu betrachten. Abbildung 2.29 zeigt die relative Bedeckung Θ/Θ_0 als Funktion des Abstands r vom Ort des Einschlags eines 30 keV Si⁺-Ions. Man erkennt, daß ab einem Abstand von $r \approx 1$ nm praktisch kein Einfluß auf die Bedeckung mehr festzustellen ist. Für $r > 0.7$ nm wird weniger als die Hälfte des Wasserstoffs desorbiert. Der Durchmesser des modifizierten Gebietes und damit auch die intrinsische Auflösung der thermischen Desorption liegt also unterhalb von 2 nm.

Um die intrinsische Auflösung der Desorption durch Stoßprozesse abzuschätzen, ist es notwendig, die räumliche Verteilung der Sekundäratome zu berechnen, die die Oberfläche erreichen. Diese Rechnung wurde durch Monte-Carlo Simulation mit dem TRIM Programm ausgeführt. Abbildung 2.30 zeigt die Flächendichte der Sekundäratome nach dem Einschlag eines einzelnen Ions als Funktion der Entfernung r vom Ort des Auftreffens. Die Flächendichte fällt für steigendes r deutlich langsamer ab als die Desorption nach dem thermischen Modell. Die Breite der Verteilung für den halben Maximalwert liegt aber auch hier bei etwa 0.7 nm und ist im wesentlichen unabhängig von der Energie des Ions.

Insgesamt sollte die Auflösung des thermischen Prozesses den Ausschlag geben, da dieser Mechanismus etwa 90% der H-Atome desorbiert, wie oben gezeigt wurde. Die intrinsische Auflösung der Lithographiemethode liegt also den Modellrechnungen zufolge deutlich unterhalb von zwei nm.

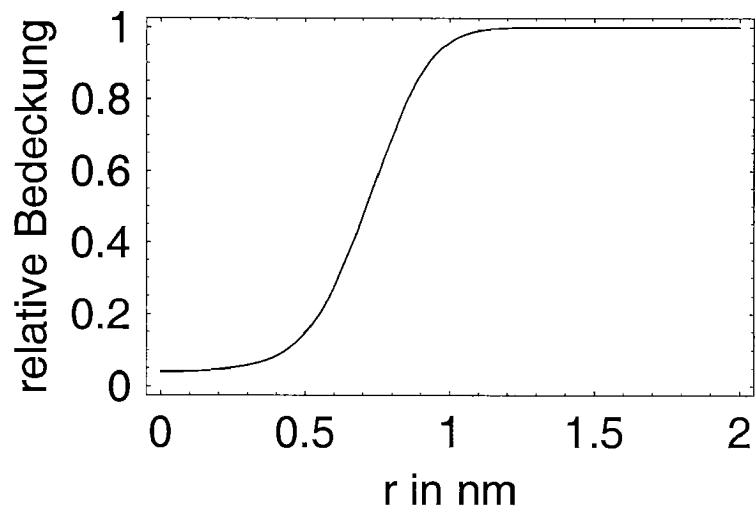


ABBILDUNG 2.29: Relative Bedeckung Θ/Θ_0 mit Wasserstoff nach dem Einschlag eines 30 keV Si^+ -Ions, als Funktion der Entfernung r vom Ort des Einschlags, nach dem Modell des Temperaturpeaks.

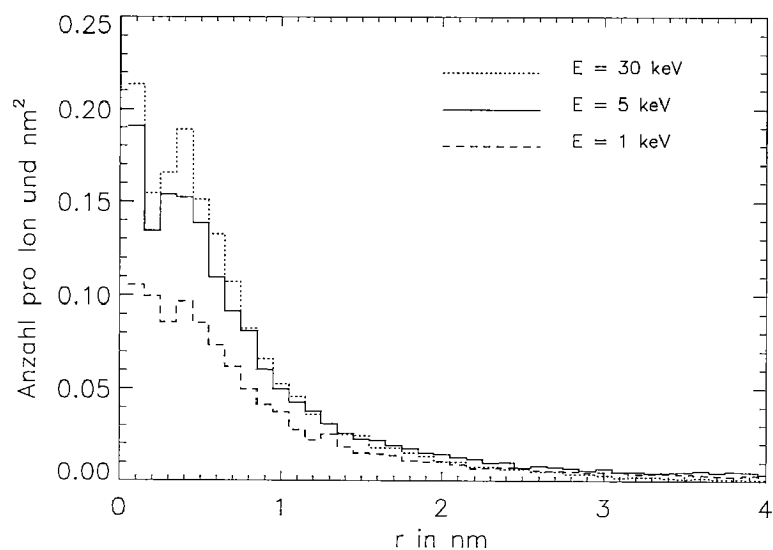


ABBILDUNG 2.30: Flächendichte der Sekundäratome, die die Oberfläche erreichen, als Funktion der Entfernung vom Auftreffort des Ions. Dargestellt sind Ergebnisse einer Monte-Carlo Simulation für Si^+ -Ionen drei verschiedener Energien.

2.10 Anwendung auf Heterostrukturen

Die vorangegangenen Abschnitte des Kapitels haben sich mit der Untersuchung des neuentwickelten Lithographieprozesses, der auf der Desorption von Wasserstoff beruht, in allgemeiner Form befaßt. Dieser Abschnitt wird zeigen, wie der Prozeß zur Erzeugung von CoSi_2 -Strukturen benutzt werden kann.

In diesem Fall benutzt man als Ausgangsmaterial nicht eine Si (100) Probe, sondern eine Heterostruktur. Sie besteht aus einem Si (100) Substrat, auf das mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) eine CoSi_2 -Schicht aufgewachsen wurde. Sie ist in unserem Fall 4 nm dick. Auf die CoSi_2 -Schicht wird eine ebenfalls 4 nm dicke Si-Schicht gewachsen. Die Herstellung epitaktischer Si-Schichten auf dieser CoSi_2 -Oberfläche ist bislang nicht möglich; die oberste Schicht ist amorph.

Das weitere Vorgehen ist zunächst analog zur Strukturierung von Silizium-Proben. Die Schritte sind in Abbildung 2.31 schematisch dargestellt. Nachdem die Probe gereinigt worden ist, wird die Oberfläche durch einen HF-Dip mit Wasserstoff gegen Oxidation passiviert. Die Bestrahlung mit dem fokussierten Ionenstrahl führt zur lokalen Desorption des Wasserstoffs (Abb. 2.31(a)). Die bestrahlten Stellen werden anschließend oxidiert (Abb. 2.31(b)). Dann folgt das Ätzen des Siliziums (Abb. 2.31(c)) mit KOH.

Aufgrund der amorphen Struktur der obersten Schicht ist dieser Ätzschritt nicht anisotrop. Trotzdem ist es sinnvoll, KOH zu benutzen, denn die Ätzrate von CoSi_2 in KOH ist aufgrund des metallischen Charakters von CoSi_2 wesentlich kleiner als die Ätzrate für Silizium. Man kann also einen Ätzstopp an der oberen Grenzfläche zwischen CoSi_2 und Silizium erwarten. Außerdem wurde die 10%-ige KOH Lösung bei 40°C, die in den bisherigen Untersuchungen benutzt wurde, durch eine 60%-ige Lösung bei 20°C ersetzt. Dadurch wird die Ätzrate für Silizium um etwa einen Faktor 10 gesenkt [37] und das Ätzen der dünnen Deckschicht besser kontrollierbar. Die Zeit, die man für das Beseitigen der 4 nm dicken Deckschicht erwartet, liegt dann bei etwa einer Minute.

Schließlich wird das CoSi_2 in einem HF Bad geätzt. Dabei wirkt das verbleibende Silizium als Maske, so daß unterhalb der bestrahlten Stellen das CoSi_2 erhalten bleibt (Abb. 2.31(d)). Aufgrund der sehr geringen Ätzrate von Silizium in HF stoppt der Ätzvorgang von selbst an der unteren Grenzfläche zwischen Silizium und CoSi_2 . Praktisch läßt sich das dadurch überprüfen, daß die Si (100) Oberfläche in HF hydrophob wird, wohingegen CoSi_2 hydrophil ist. So kann man eine Ätzzeit von etwa 2.5 Minuten für die 4 nm dünne

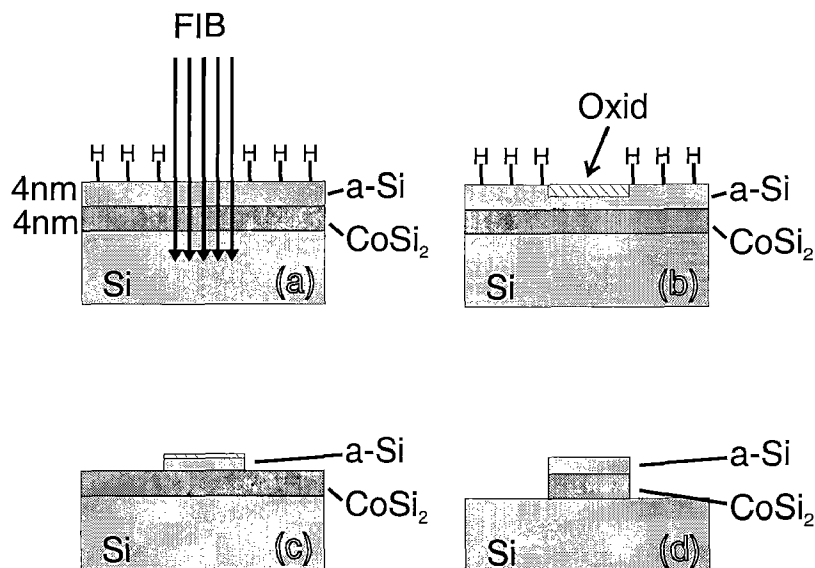


ABBILDUNG 2.31: Desorption von passivierendem Wasserstoff mit dem FIB als Lithographieprozeß für CoSi₂/Si-Heterostrukturen. (a) Die Oberfläche der Heterostruktur ist nach einem HF-Dip durch Wasserstoff gesättigt. Lokale Bestrahlung mit dem FIB desorbiert den Wasserstoff. (b) Nur die bestrahlten Stellen oxidieren. (c) Nach dem selektiven Ätzen z.B. in KOH ist das Silizium außerhalb der bestrahlten Stellen beseitigt worden. (d) Durch Ätzen in HF wird die CoSi₂-Schicht beseitigt. Das in (c) stehengebliebene amorphe Silizium dient dabei als Maske.

CoSi₂-Schicht in 5%-iger HF ermitteln.

Das Experiment wurde bei 30 keV sowohl mit Ga⁺ als auch mit Si⁺-Ionen für Dosen zwischen 10¹³ cm⁻² und 10¹⁶ cm⁻² durchgeführt. Als Bestrahlungsmuster dienten Rechtecke von 10 μm mal 20 μm und Striche von der Breite des Strahldurchmessers. Die fertigen Strukturen wurden mit einem Rasterkraftmikroskop analysiert.

Es zeigte sich, daß oberhalb einer Dosis von etwa 10¹⁴ cm⁻² die bestrahlten Rechteckstrukturen um 9 ± 1 nm höher lagen als die unbestrahlte Umgebung. Diese Höhendifferenz entspricht gerade der Summe der Schichtdicken des amorphen Siliziums und des CoSi₂, wie es nach Abbildung 2.31 erwartet werden muß.

Für die dünnen Striche findet man das gleiche Ergebnis. Hier ist aber nicht nur die Höhe, sondern auch die Breite der entstandenen Striche von Interesse. Sie hängt wegen des gaußschen Strahlprofils wesentlich von der Dosis ab, denn auch für weiter von der Strahlmitte entfernte Regionen wird

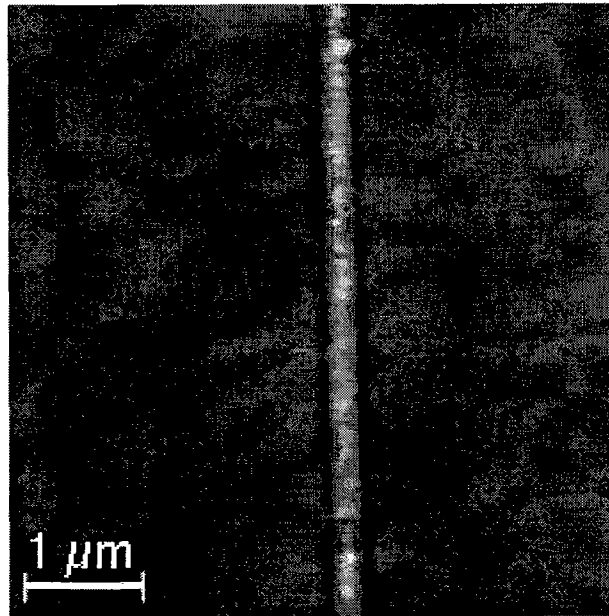


ABBILDUNG 2.32: AFM-Aufnahme einer CoSi_2 -Linie mit bedeckender Siliziumschicht.

mit steigender Dosis schließlich die kritische Dosis überschritten. Abbildung 2.32 zeigt den dünnsten Strich, der gemessen wurde, als AFM Aufnahme. Seine Breite (FWHM) beträgt etwa 160 nm, die Ionendosis ergibt sich bei einem angenommenen Strahldurchmesser von 150 nm zu $2.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Schon die Erhöhung der Dosis auf $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ führt zu einer wesentlich größeren Breite von 230 nm.

Abbildung 2.33 zeigt die Struktur aus Abbildung 2.32 in dreidimensionaler Darstellung. Die Lage der CoSi_2 -Schicht wird durch Einfärbung der Oberfläche verdeutlicht. Es wird klar, daß die Oberfläche in diesem Fall nicht ebenso glatt ist wie bei den Messungen an Si (100) (siehe Kapitel 2.7.4). Die Rauigkeit der bestrahlten Stellen liegt hier deutlich oberhalb von einem nm. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß, wie oben erwähnt, die Siliziumschicht amorph ist. Dadurch ist der Ätzvorgang in KOH nicht mehr anisotrop, und die bestrahlte Oberfläche kann auch seitlich angegriffen werden. Bei den Vertiefungen, die parallel zur bestrahlten Linie laufen, handelt es sich vermutlich um Artefakte der AFM-Messung, die durch den seitlichen Kontakt der Meßspitze mit der erhabenen Linie hervorgerufen werden.

Durch die Untersuchungen wird also deutlich, daß der Lithographieprozeß wie erwartet auch auf CoSi_2/Si -Heterostrukturen angewendet werden kann. Die erzielbare Auflösung ist durch den Strahldurchmesser des verwendeten

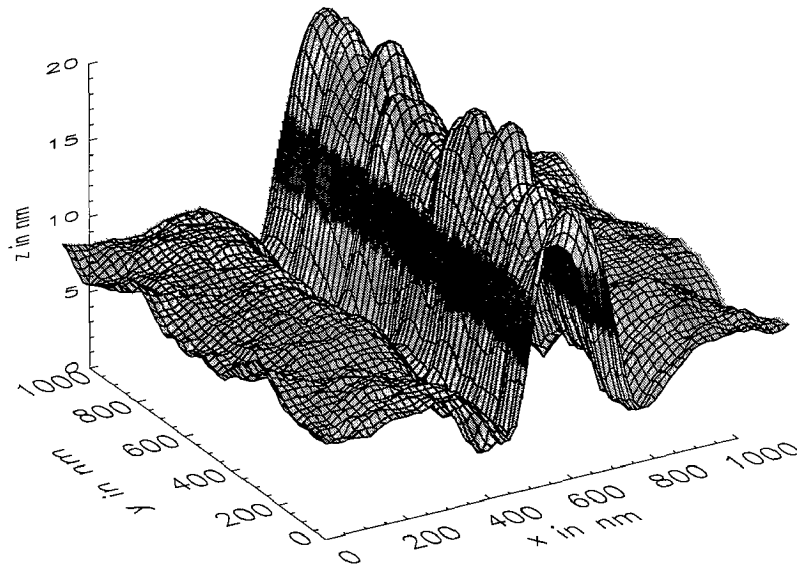


ABBILDUNG 2.33: Dreidimensionale Ansicht der Struktur aus Abbildung 2.32. Die Lage der CoSi_2 -Schicht (dunkel) ist zur Verdeutlichung eingezeichnet.

FIB-Systems bestimmt und lag in unserem Fall bei etwa 160 nm. Nach den Ergebnissen von Kapitel 2.9.4 kann man allerdings erwarten, daß die minimale Auflösung dieses Prozesses sich mit dem Durchmesser des Ionenstrahls wesentlich nach unten skalieren läßt, da die intrinsische Auflösung bei etwa 2 nm liegt.

2.11 TMAH als Alternative zu KOH

In den Experimenten der vorangegangenen Abschnitte wurde als anisotrope Ätzlösung immer eine wäßrige KOH-Lösung benutzt. Diese Lösungen haben den Vorteil, daß ihre Ätzraten für Si und SiO₂ bekannt und gut dokumentiert sind (siehe z.B. [37]). Zusätzlich ist das Verhältnis der Ätzraten für Oxid und Silizium mit bis zu 2000 relativ hoch. Das ist für unseren Lithographieprozeß günstig, da er sehr dünne Oxide als Maske benutzt (vergleiche Kap. 2.8.2). Für viele denkbare Anwendungen besitzt die Verwendung von KOH jedoch auch Nachteile, weil die Verunreinigung der Probe mit Kalium schwer zu beseitigen ist und zur Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des Materials führt.

Als Alternative zu KOH bietet sich TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) an. Diese Substanz wird seit einigen Jahren ebenfalls für anisotropes Ätzen von Silizium verwendet [57, 58] und besitzt gegenüber KOH zwei wesentliche Vorteile: Sie ist kompatibel mit der CMOS-Technologie, einem Standardverfahren zur Fertigung integrierter Schaltkreise, und das Verhältnis der Ätzrate für das Oxid zu der für Si (100) ist noch einmal wesentlich kleiner als im Fall von KOH.

In diesem Abschnitt soll deshalb erarbeitet werden, inwiefern sich TMAH als Ersatz für KOH in unserem Prozeß eignet. Insbesondere wird überprüft, ob die Verringerung der Ätzrate für das Oxid sich im Fall unseres Lithographieprozesses experimentell nachweisen läßt.

TMAH wird vor allem in der Mikromechanik eingesetzt, wo man an relativ hohen Si-Ätzraten in der Größenordnung $\mu\text{m}/\text{min}$ interessiert ist. Für unseren Prozeß sind deshalb die Parameter, die aus der Literatur bekannt sind, nicht ohne weiteres anwendbar, denn Ätzraten dieser Größenordnung erlauben keine Kontrolle des Ätzprozesses im Bereich einiger nm. Das ist für die Anwendung auf dünne Heterostrukturen aber wichtig.

Die Ätzrate von TMAH hängt entscheidend von der Temperatur ab; deshalb wurde zunächst anhand von Literaturdaten [57] eine Extrapolation der Ätzrate für kleinere Temperaturen vorgenommen. Die Literaturdaten können durch das folgende einfache Modell für die Ätzrate R genähert werden:

$$R = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

Dabei ist A ein konstanter Faktor und E_a die Aktivierungsenergie der Ätzreaktion. Abbildung 2.34 zeigt das Ergebnis in einem Arrhenius-Diagramm. Durch Extrapolation der Literaturdaten findet man, daß bei einer Temperatur von 40°C die Ätzraten mit 30-40 nm/min im gewünschten Bereich liegen.

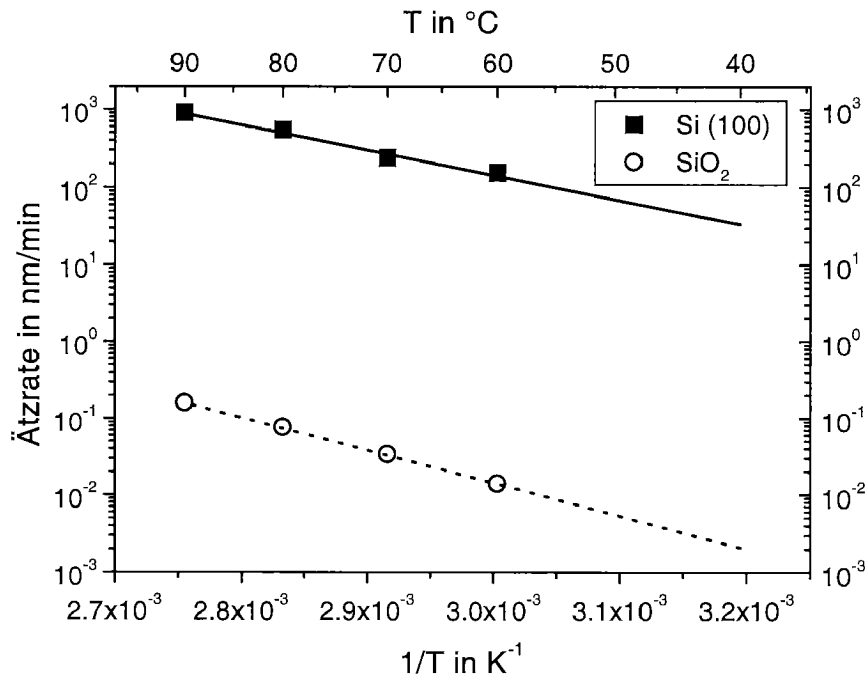


ABBILDUNG 2.34: Extrapolation der Ätzrate von Si und SiO₂ in TMAH (22% in Wasser), in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Punkte stellen Meßergebnisse nach [57] dar, Linien zeigen die Modellierung nach Gleichung (2.7). Für Si (100) ergibt sich $E_a = (0.64 \pm 0.06)$ eV, für SiO₂ findet man $E_a = (0.84 \pm 0.01)$ eV.

Aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien für Si (100) ($E_a = 0.64$ eV) und SiO₂ ($E_a = 0.84$ eV) können wir außerdem erwarten, daß die Ätzrate für das Oxid im Verhältnis zur Si (100)-Ätzrate noch kleiner wird. Bei 40°C ist die Si (100)-Ätzrate etwa um einen Faktor 16000 höher als die Ätzrate des Oxids.

Um die Extrapolation der Ätzraten zu überprüfen, wurden zwei Experimente durchgeführt. Zunächst sollte die Si (100)-Ätzrate gemessen werden. Dazu eignen sich Si (100) Proben, die zur Hälfte mit einem 50 nm dicken thermischen Oxid bedeckt sind. Die andere Hälfte wurde durch einen HF-Dip passiviert, während das Oxid mit einem Schutzlack bedeckt war. Anschließend wurde der Schutzlack entfernt und die Dicke Δz_V des Oxids an der Kante zwischen dem oxidierten und dem passivierten Teil mit einem Profilmeßgerät überprüft. Je zwei Proben wurden dann 2, 5 und 10 Minuten in 22%-iger TMAH Lösung bei 40°C geätzt. Anschließend konnten die neuen Höhen Δz_N der Kanten ermittelt werden. Aus der Differenz der Werte vor und nach dem Ätzen läßt sich die Ätzrate abschätzen. Aufgrund der geringen Ätzrate für das Oxid muß dessen Abtrag dabei nicht berücksichtigt werden.

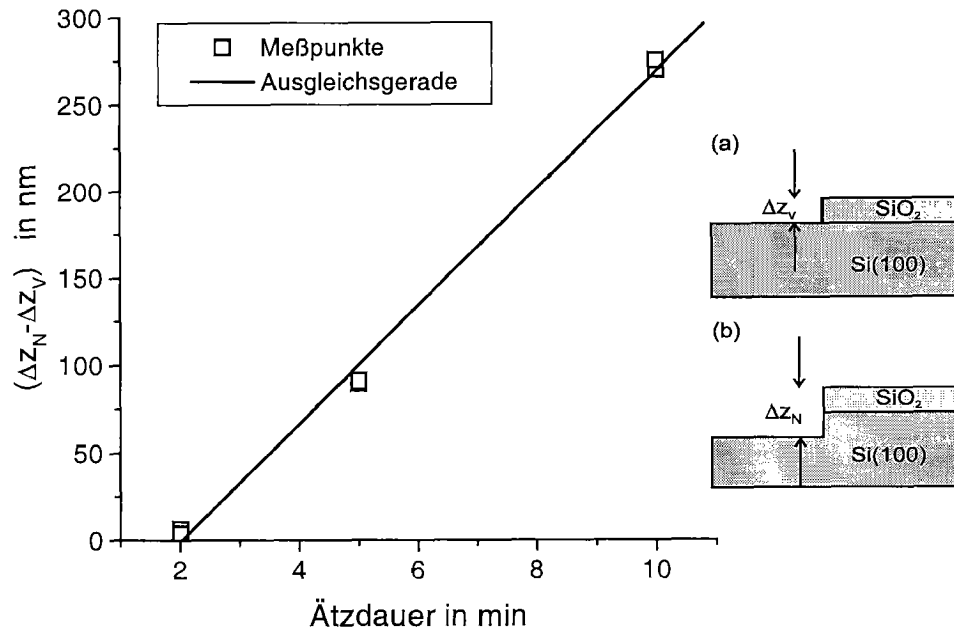


ABBILDUNG 2.35: Differenz der Höhe der Kanten vor und nach dem Ätzen als Funktion der Ätzdauer. Zur Messung: (a) Vor dem Ätzvorgang ist die Höhe der Kante identisch mit der Dicke des Oxids. (b) Nach dem Ätzen hat sich die Höhe der Kante vergrößert.

Abbildung 2.35 zeigt schematisch das Vorgehen sowie die Messergebnisse. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht einer Ätzrate von 33 nm/min und liegt damit im erwarteten Bereich. Es fällt auf, daß die Ausgleichsgerade nicht durch den Nullpunkt des Diagramms läuft. Dies ist vermutlich auf sehr geringe Oxidation oder Verunreinigungen der passivierten Oberfläche zurückzuführen. Wegen der extrem niedrigen Ätzrate für das Oxid können solche Effekte dazu führen, daß der Ätzkontrast erst nach längerer Ätzdauer zu beobachten ist.

Schließlich sollte noch überprüft werden, ob die vorhergesagte, sehr geringe Ätzrate für das Oxid für unseren Lithographieprozeß Konsequenzen hat. Dazu wurde analog zu den Experimenten aus Kapitel 2.3.1 Silizium mit 30 keV Si⁺-Ionen bestrahlt. Die Dosis variierte zwischen 10^{13} cm^{-2} und 10^{16} cm^{-2} . Während mit KOH die maximale Stufenhöhe noch bei 430 nm lag, gelang mit TMAH die Herstellung von Stufenhöhen bis zu 1.8 μm . Das Verhältnis der Ätzrate für das Oxid zu der für Si (100) ist demnach tatsächlich bei TMAH wesentlich kleiner als bei KOH und erlaubt es, mit einem nur einige Å dünnen Oxid Strukturen im μm -Bereich zu erzeugen.

TMAH bietet sich also als Ersatz für KOH in unserem Prozeß an, wenn relativ große Tiefen oder Kompatibilität mit dem CMOS-Prozeß gefordert ist. Ein praktischer Nachteil der Substanz besteht allerdings darin, daß sie mit Luft reagiert und sich dadurch die Ätzraten ändern. Um gute Reproduzierbarkeit zu erreichen, muß man deshalb die Ätzschritte in speziellen Behältern unter Luftabschluß und mit Rückführung der Dämpfe vornehmen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Meßreihen mit TMAH durchgeführt.

Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit sind zwei grundsätzlich verschiedene Methoden untersucht worden, mit denen CoSi_2 -Strukturen in Silizium hergestellt werden können. Beide Methoden benutzen einen fokussierten Ionenstrahl (FIB) und sind direkte, maskenlose Prozesse.

Die Ionenstrahlsynthese mit dem FIB ist in dieser Arbeit erstmalig für Ionenenergien unterhalb 30 keV durchgeführt worden. Im Fall der Implantation bei Raumtemperatur konnte ein Modell für die Lage der CoSi_2 -Schichten nach der Silizidierung erarbeitet und experimentell bestätigt werden. Weiterhin wurde gezeigt, daß es für das Erzeugen von homogenen CoSi_2 -Filmen mit dieser Methode auch für Energien unterhalb 30 keV wichtig ist, den Schaden zu minimieren, der durch die Implantation von Kobalt im Silizium erzeugt wird. Das kann durch Erhöhung der Substrattemperatur auf etwa 400°C und Arbeiten mit minimaler Pixelzeit erreicht werden.

Elektrische Messungen an CoSi_2 -Strukturen mit Breiten im Bereich zwischen 1 μm und 4 μm ergaben spezifische Restwiderstände von minimal 4 $\mu\Omega\text{cm}$, also nur etwa das Doppelte der bekannten Werte für epitaktisches CoSi_2 . Die gleichrichtenden Eigenschaften der Grenzflächen zwischen CoSi_2 und Silizium waren im Gegensatz dazu zwar generell unbefriedigend, werden aber mit kleineren Ionenenergien besser. Die Anwendbarkeit der Ionenstrahlsynthese mit dem FIB auf die Modifikation empfindlicher, mikromechanischer Strukturen, die naßchemische Verfahren nicht überstehen würden, konnte demonstriert werden.

Für die Herstellung von CoSi_2 -Strukturen mit einer Auflösung unterhalb eines Mikrometers scheint das Verfahren nach den Ergebnissen dieser Arbeit aus zwei Gründen nur beschränkt geeignet zu sein. Entscheidet man sich für eine Implantation bei Raumtemperatur, so werden die Schichten im allgemeinen nicht homogen sein. Für extrem dünne Striche bedeutet das Unterbrechungen, so daß eine gewisse minimale Breite notwendig ist, um eine durchgehende Verbindung zu erreichen. Führt man die Bestrahlung bei erhöhter Substrattemperatur und minimaler Pixelzeit durch, erhält man zwar

homogene Schichten; aufgrund der unvermeidlichen thermischen Drift der geheizten Proben wird aber die Auflösung deutlich reduziert. Hierbei spielt es auch eine Rolle, daß die Belichtungszeit wegen der großen erforderlichen Dosen relativ lang ist.

Als interessante Alternative zu diesem Verfahren ist eine Methode zur Strukturierung von Silizium untersucht worden, mit der sich auch CoSi_2/Si -Heterostrukturen bearbeiten lassen. Die Lithographiemethode, die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt wurde, benutzt Wasserstoff anstelle eines Fotolacks. Die Modellvorstellung geht davon aus, daß die Bestrahlung den Wasserstoff entfernt, so daß die bestrahlten Stellen anschließend oxidieren. Das Oxid benutzt man anschließend als Maske in einer Ätzlösung wie z.B. KOH. In ersten Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß das Verfahren bei Ionenenergien zwischen 6 keV und 60 keV mit Si- und Ga-Ionen sowie vermutlich jedem anderen Ion durchführbar ist.

Es wurde bewiesen, daß der Prozeß nicht auf der Dotierung des Siliziums beruht, wie es für einen ähnlichen, bekannten Prozeß der Fall ist. Der Einfluß von Amorphisierung, Kristalldefekten und Wechselwirkung mit dem Restgas wurde untersucht. Alle diese Effekte haben nach den Ergebnissen dieser Arbeit einen Einfluß auf unseren Lithographieprozeß. Dieser Einfluß kann jedoch durch Maßnahmen wie Heizung des Substrats auf 200°C , Minimierung der Pixelzeit und Bestrahlung unter künstlich erhöhtem Partialdruck von O_2 entscheidend reduziert werden.

Es wurden XPS-Analysen der Oberfläche bestrahlter Proben vorgenommen. Über den Vergleich der Ergebnisse mit denen für Referenzproben gelang es, das Oxid auf dem bestrahlten Teil der Oberfläche nachzuweisen und seine Dicke mit 0.2-0.4 nm abzuschätzen. Entsprechend dem Verhältnis der Ätzraten für Si (100) und SiO_2 führt das beim Ätzen in KOH zu einer maximalen Ätztiefe von etwa 500 nm in Si (100), wie sie auch experimentell beobachtet wurde. Mit TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) gelangen sogar Ätztiefen bis zu $1.8 \mu\text{m}$.

Für den Vorgang der Wasserstoff-Desorption wurde ein analytisches Modell erarbeitet, das zwei Mechanismen berücksichtigt: die thermische Desorption durch lokale Erwärmung der Probe während des Einschlags eines Ions in den Kristall, sowie die Desorption durch Kollisionen von Atomen der Stoßkaskade mit gebundenem Wasserstoff. Beide Modelle zusammen ergeben eine gute Näherung für die gemessenen kritischen Dosen des Prozesses. Die Modellvorstellung wird also experimentell bestätigt.

Schließlich wurde die Anwendbarkeit der Lithographiemethode auf die Herstellung von CoSi_2 -Strukturen gezeigt. Man verwendet dabei das Verfah-

ren zur Strukturierung der oberen Si-Schicht einer Si/CoSi₂/Si (100) Heterostruktur. Im Rahmen der Experimente gelang die Herstellung einer 160 nm breiten CoSi₂-Linie. Diese Abmessung entspricht im wesentlichen dem Strahldurchmesser des verwendeten Ionenstrahls. Die oben erwähnten Modelle für die Desorption lassen aber darauf schließen, daß die prinzipiell erzielbare, minimale Breite bei etwa 2 nm liegt. Da kommerzielle FIB-Anlagen mittlerweile Strahldurchmesser von wenigen nm aufweisen, sollte die Strukturierung von Silizium und auch CoSi₂ mit einer solchen Auflösung durch unseren Prozeß realisierbar sein.

Die Methode der Wasserstoff-Desorption ist also der Ionenstrahlsynthese in Hinblick auf die erreichbare Auflösung überlegen. Ihr Anwendungspotential liegt in der Verwendung als hochauflösende Lithographiemethode, die keinen Lack benötigt. Der Bedarf an solchen Techniken wird mit der fortschreitenden Miniaturisierung in der Halbleitertechnik stetig wachsen. Während das hier untersuchte serielle Verfahren mit fokussierten Ionenstrahlen sich eher für die Anfertigung von niederdimensionalen Strukturen in der Forschung eignet, ist eine Anwendung der Methode in der Ionenprojektionslithographie ebenfalls vorstellbar. Projektionsmethoden werden für die Halbleiterfertigung der nächsten Generation bereits entwickelt.

Der Vorteil der Ionenstrahlsynthese liegt wiederum darin, daß keinerlei naßchemische Schritte erforderlich sind, so daß auch mechanisch empfindliche Proben bearbeitet werden können. Die Qualität der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten CoSi₂-Strukturen ist allerdings nicht vergleichbar mit CoSi₂-Schichten, die durch MBE oder flächige Ionenstrahlsynthese hergestellt werden können. Die Ionenstrahlsynthese mit dem FIB wird deshalb eher auf Spezialanwendungen beschränkt bleiben.

Weiterführende Untersuchungen könnten sich jetzt mit der Analyse der elektrischen Eigenschaften von CoSi₂-Strukturen beschäftigen, die mit der Methode der Wasserstoff-Desorption präpariert worden sind. Es ist die Frage, inwiefern z.B. die elektrische Leitfähigkeit dieser Strukturen durch die Bestrahlung verändert wird. Sie ist sicher sowohl von der Substrattemperatur, der Ionenenergie, dem Ionentyp und der Dosis abhängig, da sie eine Funktion des induzierten Schadens sein muß. Eine weitere Frage ist in diesem Kontext, ob und wie entstandener Schaden in der CoSi₂-Schicht z.B. durch Tempern wieder rückgängig gemacht werden kann. Die gleichen Überlegungen gelten für die Qualität des Schottky-Kontaktes in der CoSi₂/Si-Heterostruktur.

Der Lithographieprozeß der Wasserstoff-Desorption mit dem fokussierten Ionenstrahl könnte darüberhinaus weiter in allgemeiner Hinsicht untersucht werden. Die minimale Auflösung, die man nach den Ergebnissen der Modellrechnungen erwartet, sollte experimentell verifiziert werden. Mithilfe einer

kommerziellen, optimierten Anlage sollte zumindest eine Annäherung an den Wert von 2 nm möglich sein.

Darüberhinaus kann man nach den Ergebnissen dieser Arbeit erwarten, daß er sich sogar für mikromechanische Anwendungen eignet, wenn man KOH durch TMAH ersetzt. In Anbetracht des sehr günstigen Verhältnisses der Ätzraten für SiO_2 und Si (100) kann man damit rechnen, Ätztiefen von mehreren Mikrometern zu erreichen. Das Arbeiten mit TMAH erfordert allerdings weitaus kompliziertere experimentelle Vorkehrungen.

Anhang A

Das 'Focused Ion Beam (FIB)' System

In diesem Anhang soll die Anlage, die im Rahmen dieser Arbeit zur Erzeugung fokussierter Ionenstrahlen benutzt wurde [59], kurz vorgestellt werden. Das System ist in Abbildung A.1 schematisch wiedergegeben. Eine allgemeine Übersicht über das Thema gibt das Buch von Prewett und Mair [60].

Die Ionenquelle ist eine sogenannte Flüssigmetall-Ionenquelle (liquid metal ion source, LMIS) oder eine Legierungsquelle (liquid alloy ion source, LAIS). In beiden Fällen liegt das Material, mit dessen Ionen gearbeitet werden soll, in flüssiger Form vor. Für Gallium ist das praktisch schon bei Raumtemperatur der Fall. Will man mit anderen Elementen arbeiten, muß man in den meisten Fällen eine Legierung des gewünschten Materials mit anderen Stoffen finden, die einen ausreichend niedrigen Schmelzpunkt hat. Die Quelle wird dann auf die entsprechende Temperatur geheizt. Für die Experimente dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Quellen benutzt, die in Tabelle A.1 zusammengefaßt sind. Das flüssige Material benetzt eine Wolframnadel; zwischen ihr und der Extraktionsblende liegt eine Spannung von 4-7 kV an. Durch die hohen elektrischen Felder an der Spitze der Nadel kommt es zur Ausbildung eines Flüssigkeitskonus (Taylorkonus) und zur Emission von Ionen durch Feldionisation. Positive Ionen werden durch die Extraktionsblende emittiert und auf ihrem Weg bis zur Kondensorlinse mit einer Spannung von insgesamt bis zu 30 keV beschleunigt.

Die Kondensorlinse kollimiert den Strahl, er durchläuft die Aperturblende und wird mit der Objektivlinse schließlich auf die Probe fokussiert. Beide Linsen arbeiten elektrostatisch. Zwischen Kondensor- und Objektivlinse befindet sich ein $E \times B$ -Filter, mit dem eine Ionensorte ausgewählt werden

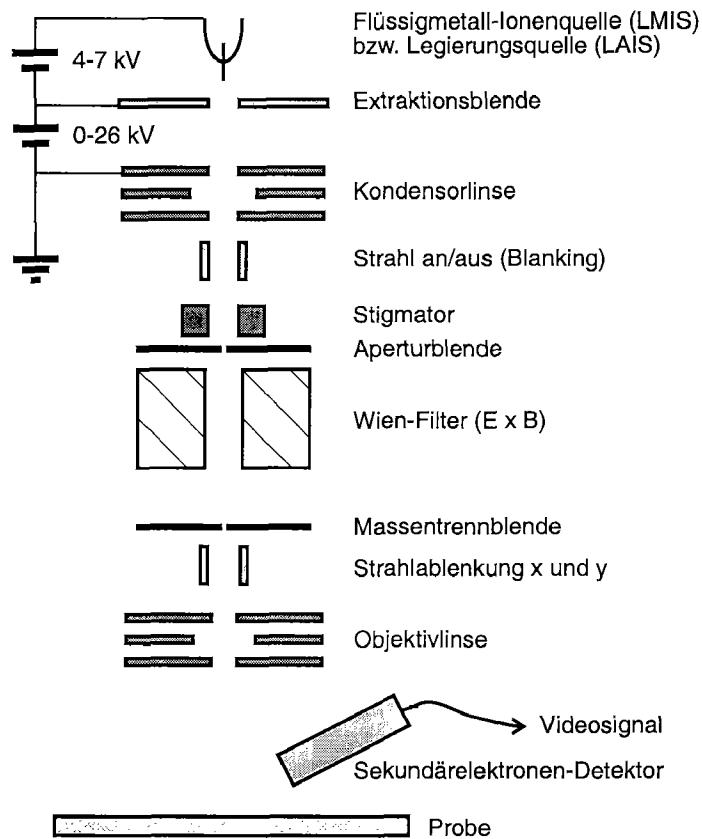


ABBILDUNG A.1: Schematische Darstellung des 'Focused Ion Beam (FIB)' Systems, das in dieser Arbeit verwendet wurde.

TABELLE A.1: Ionenquellen, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Material/ Legierung	Arbeits- temperatur in °C	verwendete Ionen
Ga	Raumt.	Ga ⁺
AuSi	400	Si ⁺ , Si ⁺⁺
CoY	700	Co ⁺

kann. Seine Massenauflösung von $\Delta m/m \approx 60$ genügt zur Trennung der Isotope des Siliziums. Für die Massentrennung fokussiert man den Strahl mit der Kondensorlinse auf die Massentrennblende. Für Ga-Quellen muß der Filter nicht benutzt werden, da sie zu 99.9% nur Ga^+ -Ionen emittieren [61]. In diesem Fall kann man die Massentrennblende aus dem Strahlengang entfernen und den Strahl mit der Kondensorlinse parallelisieren, was eine bessere Auflösung erlaubt.

Durch die Strahlablenkung wird der fokussierte Strahl computergesteuert über die Oberfläche der Probe gelenkt. Die maximale Auslenkung, das sogenannte Schreibfeld, beträgt für 30 keV Ionen etwa $180 \mu\text{m}$. Für kleinere Energien wird es entsprechend größer. Zusätzlich verfügt das System über einen Stigmator; in ihm können mittels eines Oktupol-Feldes leichte Unsymmetrien im Strahlprofil korrigiert werden. Die Blanking-Einrichtung erlaubt es, den Strahl innerhalb einiger 100 ns seitlich stark abzulenken und damit vollständig auszublenden. Sie ist wie die Strahlablenkung computergesteuert, so daß der Belichtungsvorgang mithilfe eines Lithografieprogramms vollständig automatisiert werden kann.

In der Nähe der Probe befindet sich ein Sekundärelektronen-Detektor, der die Sekundärelektronen nachweist, die durch den Einschlag von Ionen in die Probe entstehen. Das Signal dieses Detektors kann wie bei einem Elektronenmikroskop als Funktion der Strahlablenkung dargestellt und so zur Bilderzeugung benutzt werden. Solche Bilder erlauben die genaue Orientierung auf der Probe und die Justierung der Anlage beim Fokussieren.

Anhang B

Zur Berechnung der Reflektivität

Die Berechnung der Gesamtreflektivität einer Anordnung vieler Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes kann durch ein iteratives Verfahren erfolgen, das hier beschrieben werden soll.

Dazu betrachten wir zunächst ein System aus drei Schichten mit den Brechungsindizes n_1, n_2 und n_3 , wie es in Abbildung B.1 dargestellt ist. Die

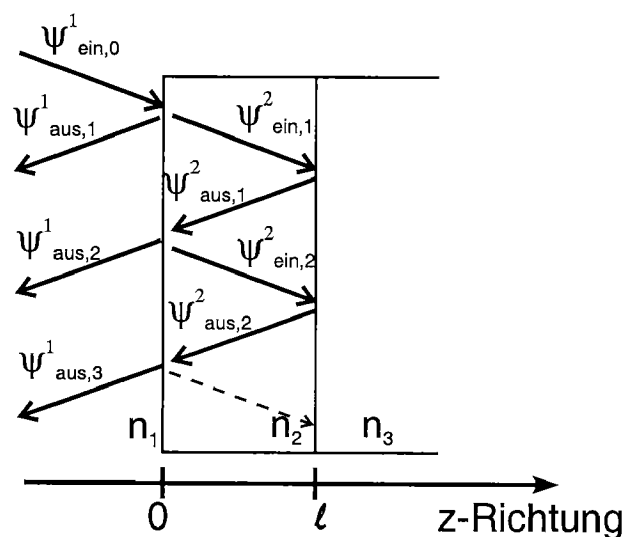


ABBILDUNG B.1: Zur Berechnung der Reflektivität eines Systemes aus mehreren Schichten. Die einfallende Welle $\Psi_{\text{ein},0}^1$ wird im Medium 2 teilweise mehrfach reflektiert. Es resultieren unendlich viele austretende Wellen $\Psi_{\text{aus},i}^1$ im Medium 1.

einfallende Primärwelle $\Psi_{ein,0}^1$ wird bei $z = 0$ teilweise an der Grenzschicht zwischen den Medien 1 und 2 reflektiert ($\Psi_{aus,1}^1$). Ein Teil dringt als $\Psi_{ein,1}^2$ in das Medium 2 ein und wird bei $z = \ell$ teilweise an der Grenzschicht zum Medium 3 reflektiert ($\Psi_{aus,1}^2$). Der Teil von $\Psi_{aus,1}^2$, der an der Grenzfläche vom Medium 2 zum Medium 1 transmittiert wird, sei dann $\Psi_{aus,2}^1$. Der andere Teil von $\Psi_{aus,1}^2$ wird jedoch wieder ins Medium 2 hinein reflektiert. Wie in Abbildung B.1 angedeutet, kommt es so zu unendlich vielen Beiträgen $\Psi_{aus,i}^1$ zur reflektierten Welle im Medium 1. Um die Gesamtreflektivität der Anordnung zu berechnen, muß man alle diese Beiträge berücksichtigen.

Ausgehend von einer Primärwelle der Form

$$\Psi_{ein,0}^1 = A e^{i(\omega t - k_1 z)} \quad (\text{B.1})$$

hat die gesamte reflektierte Welle die Form

$$\Psi_{aus}^1 = r A e^{i(\omega t + k_1 z)} \quad (\text{B.2})$$

Dabei ist der Reflexionskoeffizient r eine komplexe Größe und $k_i = \frac{2\pi n_i}{\lambda_0}$ die Wellenzahl. Wir bezeichnen nun den Reflexionskoeffizienten an der Grenzschicht zwischen den Medien i und j als r_{ij} und den entsprechenden Transmissionskoeffizienten als t_{ij} . Es gilt dabei

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (\text{B.3})$$

sowie $r_{ij} = -r_{ji}$ und $t_{ij} = 1 - r_{ij}$. Vernachlässigen wir zunächst alle reflektierten Wellen im Medium 2 mit Ausnahme von $\Psi_{aus,1}^2$, so folgt:

$$\begin{aligned} \Psi_{ein,1}^2 &= t_{12} A e^{i(\omega t - k_2 z)} \\ \Rightarrow \Psi_{aus,1}^2 &= r_{23} t_{12} A e^{i(\omega t + k_2 z)} \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung zwischen $\Psi_{aus,1}^1$ und $\Psi_{aus,2}^1$, die durch den längeren Weg der einen Teilwelle entsteht, folgt für die reflektierte Welle im Medium 1:

$$\begin{aligned} \Psi_{aus}^1 &= \Psi_{aus,1}^1 + \Psi_{aus,2}^1 \cdot e^{-2ik_2\ell} \\ \Rightarrow \Psi_{aus}^1 &= r_{12} A e^{i(\omega t + k_1 z)} + t_{21} r_{23} t_{12} A e^{i(\omega t + k_1 z)} \cdot e^{-2ik_2\ell} \end{aligned}$$

Durch Vergleich mit Gleichung (B.2) erhält man dann

$$r = r_{12} + t_{12} r_{23} t_{21} e^{-2ik_2\ell} \quad (\text{B.4})$$

Will man nun die mehrfachen Reflexionen im Medium 2 berücksichtigen, so ist klar, daß sich nur der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (B.4) ändern wird, denn dieser Teil entspricht ja der Teilwelle, die ins Medium 2 eingedrungen war. Jede weitere Reflexion der Teilwelle innerhalb dieses Bereiches erfordert die Reflexion an den Grenzschichten n_2/n_1 und n_2/n_3 . Zusätzlich tritt für jede Ordnung der Reflexion erneut eine Phasenverschiebung der Größe $e^{-2ik_2\ell}$ auf. Betrachtet man also alle Reflexionen bis einschließlich der n -ten, so ergibt sich für den gesamten Reflexionskoeffizienten

$$r_n = r_{12} + \left(\sum_{j=1}^{n-1} r_{23}^j r_{21}^j e^{-2ijk_2\ell} \right) t_{21} r_{23} t_{12} e^{-2ik_2\ell} \quad (\text{B.5})$$

Bildet man jetzt den Grenzwert für $n \rightarrow \infty$, berücksichtigt also alle Reflexionen, so findet man

$$r = \lim_{n \rightarrow \infty} r_n = \frac{r_{12} + r_{23} e^{2ik_2\ell}}{1 - r_{23} r_{21} e^{2ik_2\ell}} \quad (\text{B.6})$$

Die Ausweitung dieses Ergebnisses auf Systeme mit beliebig (endlich) vielen Schichten ist nun über ein einfaches iteratives Verfahren möglich: In einem System mit n Schichten sei die unterste beliebig dick. Man erhält den Koeffizienten $r_{n-1,n}$ also unmittelbar über Gleichung (B.3). Über Gleichung (B.6) läßt sich dann der Reflexionskoeffizient für das System aus den drei untersten Schichten, also für die Kombination der beiden untersten Grenzflächen, berechnen. Diesen Reflexionskoeffizienten kann man wiederum über (B.6) mit der nächsthöheren Grenzschicht kombinieren. Das Verfahren läßt sich fortführen, bis die oberste Grenzschicht mit einbezogen wurde. Das Ergebnis ist dann der Reflexionskoeffizient r der gesamten Anordnung. Er ist mit der Reflektivität R über $R = |r^2|$ verknüpft.

Literaturverzeichnis

- [1] MANTL, S.: Ion beam synthesis of epitaxial silicides: fabrication, characterization and applications. In: *Materials Science Reports* 8 (1991), S. 1–95
- [2] VON KÄNEL, H.: Growth and characterization of epitaxial Ni and Co silicides. In: *Materials Science Reports* 8 (1992), S. 193–269
- [3] BULLE-LIEUWMA, C.W.T.: Epitaxial growth of CoSi₂/Si structures. In: *Applied Surface Science* 68 (1993), S. 1–18
- [4] WHITE, A.E. ; SHORT, K.T. ; DYNES, R.C. ; GARNO, J.P. ; GIBSON, J.M.: Mesotaxy: Single-crystal growth of buried CoSi₂ layers. In: *Applied Physics Letters* 50 (1987), Nr. 2, S. 95–97
- [5] TEICHERT, J. ; BISCHOFF, L. ; HESSE, E. ; PANKNIN, D. ; SKORUPA, W.: Formation of CoSi-wires by maskless implantation with the focused ion beam. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 320 (1994), S. 153–158
- [6] BISCHOFF, L. ; HESSE, E. ; PANKNIN, D. ; SKORUPA, W. ; TEICHERT, J.: Writing implantation with a high current density focused ion beam. In: *Microelectronic Engineering* 23 (1994), S. 115–118
- [7] TEICHERT, J. ; BISCHOFF, L. ; HESSE, E. ; SCHNEIDER, P. ; PANKNIN, D. ; GESSNER, T. ; LÖBNER, B. ; ZICHNER, N.: Comparison of CoSi₂ interconnection lines on crystalline and noncrystalline silicon fabricated by writing focused ion beam implantation. In: *Applied Surface Science* 91 (1995), S. 44–49
- [8] TEICHERT, J. ; BISCHOFF, L. ; HESSE, E.: Cobalt disilicide interconnects for micromechanical devices. In: *Journal of Micromechanical Microengineering* 6 (1996), S. 272–278

- [9] TEICHERT, J. ; VOELSKOW, M. ; BISCHOFF, L. ; HAUSMANN, S.: RBS and channeling analysis of cobalt disilicide layers produced by focused ion beam implantation. In: *Vacuum* 51 (1997), Nr. 2, S. 261–266
- [10] BISCHOFF, L. ; HAUSMANN, S. ; VOELSKOW, M. ; TEICHERT, J.: Dwell-time dependence of the defect accumulation in focused ion beam synthesis of CoSi_2 . In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 147 (1999), S. 327–331
- [11] ZIEGLER, J.F. ; BIRSACK, J.P. ; LITTMARK, U. *TRIM*. 1985
- [12] MÖLLER, W. ; ECKSTEIN, W. ; BIRSACK, J.P.: TRIDYN - binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids. In: *computer physics communications* 51 (1998), S. 355–368
- [13] BENNINGHOVEN, A. ; RUDENAUER, F.G. ; WERNER, H.W.: *Secondary-Ion-Mass Spectrometry*. 1. New York : Wiley, 1987
- [14] SCHNEIDER, P. ; BISCHOFF, L. ; TEICHERT, J. ; HESSE, E.: Focused ion beam sputtering yield measurements for cobalt ions on silicon and related materials. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 117 (1996), S. 77–80
- [15] REIMER, L. ; PFEFFERKORN, G.: *Rasterelektronenmikroskopie*. 1. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 1973
- [16] WAGNER, M. ; GEILER, H.D. ; KOWALSKI, P.: Zerstörungsfreies Messen und Prüfen mit optisch angeregten thermischen Wellen. In: *Laser und Optoelektronik* 26 (1994), S. 63–70
- [17] ASPNES, D.E: Optical Properties of Thin Films. In: *Thin Solid Films* 89 (1982), Nr. 3, S. 249–262
- [18] GIBBONS, J.F.: Ion Implantation in Semiconductors-Part 2: Damage Production and Annealing. In: *Proceedings of the IEEE* 60 (1972), Nr. 9, S. 1062–1096
- [19] BARTELS, J. (Hrsg.) ; BORCHERS, H. (Hrsg.) ; HAUSEN, H. (Hrsg.) ; HELLWEGE, K.-H. (Hrsg.) ; SCHAFFER, K. (Hrsg.) ; SCHMIDT, E. (Hrsg.): *Landolt-Boernstein*. Bd. 2(8). 6. Berlin, Göttingen, Heidelberg : Springer Verlag, 1962
- [20] WEAVER, J.H.: *Optical Properties of Metals*. Bd. 1. 1. Eggenstein-Leopoldshafen : Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 1981

- [21] PALIK, E.D. (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids*. 1. Orlando, FL, USA : Academic Press Inc. 1985
- [22] NEBIKER, P.W.: *Strukturierung von Silizium mit niederenergetischen fokussierten Ionenstrahlen*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Dissertation, 1997. – Diss. ETH Nr. 12046
- [23] MUSIL, C.R. ; MELNGAILIS, J. ; ETCHIN, S. ; HAYNES, T.E.: Dose-rate Effects in GaAs Investigated by Discrete Pulsed Implantation Using a Focused Ion Beam. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), Nr. 7, S. 3727–3733
- [24] HAUSMANN, S. ; BISCHOFF, L. ; VOELSKOW, M. ; TEICHERT, J. ; MÖLLER, W. ; FUHRMANN, H.: Dwell-time effects in focused ion beam synthesis of cobalt disilicide: reflectivity measurements. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 148 (1999), S. 610–614
- [25] BHATTACHARYA, S.R. ; GHOSE, D. ; BASU, D.: Temperature dependence of sputtering yield of GaAs under 30 keV Ar⁺ bombardment. In: *Journal of Materials Science Letters* 13 (1994), S. 1192–1194
- [26] CHU, W.K. ; MEYER, J.W. ; NICOLET, M.A.: *Backscattering Spectrometry*. 1. New York : Academic Press, 1978
- [27] SZE, S.M.: *Physics of Semiconductors*. 2. New York : Wiley, 1981
- [28] BOZLER, C.O. ; ALLEY, G.D.: The permeable base transistor and its application to logic circuits. In: *Proceedings of the IEEE* 70 (1982), S. 46–52
- [29] CHEUNG, S.K. ; CHEUNG, N.W.: Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. In: *Applied Physics Letters* 49 (1986), Nr. 2, S. 85–87
- [30] SARID, D. ; ELINGS, V.: Review of Scanning Force Microscopy. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 9 (1991), Nr. 2, S. 431–437
- [31] SARID, D.: *Scanning Force Microscopy*. 1. New York : Oxford University Press, 1991
- [32] HU, S.M. ; KERR, D.R.: Observation of etching of n-type silicon in aqueous HF solutions. In: *Journal of the Electrochemical Society* 114 (1967), S. 414

- [33] HIRASHITA, N. ; KINOSHITA, M. ; AIKAWA, I. ; AJIOKA, T.: Effects of surface hydrogen on the air oxidation at room temperature of HF-treated Si(100) surfaces. In: *Applied Physics Letters* 56 (1989), Nr. 5, S. 451–453
- [34] TOMITA, H. ; KIKUCHI, T. ; FURUYA, K.: Hydrogen Desorption Behaviours of HF-Treated Silicon Wafer. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991), Nr. 5, S. 897–901
- [35] SNOW, E.S. ; CAMPBELL, P.M. ; MCMARR, P.J.: Fabrication of silicon nanostructures with a scanning tunneling microscope. In: *Applied Physics Letters* 63 (1993), Nr. 6, S. 749–751
- [36] SNOW, E.S. ; CAMPBELL, P.M.: Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope. In: *Applied Physics Letters* 64 (1994), Nr. 15, S. 1932–1934
- [37] HEUBERGER, A.: *Mikromechanik*. 1. Berlin : Springer, 1989
- [38] STECKL, A.J. ; MOGUL, H.C. ; MOGREN, S.: Localized fabrication of Si nanostructures by focused ion beam implantation. In: *Applied Physics Letters* 60 (1992), Nr. 15, S. 1833–1835
- [39] BERRY, I.L. ; CAVIGLIA, A.L.: High resolution patterning of silicon by selective gallium doping. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 1 (1983), Nr. 4, S. 1059–1061
- [40] BRUGGER, J. ; BELJAKOVIC, G. ; DESPONT, M. ; DE ROOIJ, N.F. ; VETTIGER, P.: Silicon Micro/Nanomechanical Device Fabrication Based on Focused Ion Beam Surface Modification and KOH Etching. In: *Microelectronic Engineering* 35 (1997), S. 401–404
- [41] HALL, T.M. ; WAGNER, A. ; THOMPSON, L.F.: Ion beam exposure characteristics of resists. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 (1979), Nr. 6, S. 1889–1892
- [42] ADAMS, D.P. ; MAYER, T.M. ; SWARTZENTRUBER, B.S.: Nanometer-scale lithography on Si(001) using adsorbed H as an atomic layer resist. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 14 (1996), Nr. 3, S. 1642–1649
- [43] CHABAL, Y.J. ; HIGASHI, G.S. ; RAGHAVACHARI, K.: Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 7 (1988), Nr. 3, S. 2104–2109

- [44] GRÄF, D. ; GRUNDNER, M. ; SCHULZ, R. ; MÜHLHOFF, L.: Oxidation of HF-treated Si wafer surfaces in air. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 10, S. 5155–5161
- [45] JOHNSON, K.S. ; BERGGREN, K.K. ; BLACK, A. ; BLACK, C.T. ; CHU, A.P. ; DEKKER, N.H. ; RALPH, D.C. ; THYWISSEN, J.H. ; YOUNKIN, R. ; TINKHAM, M. ; PRENTISS, M. ; WHITESIDES, G.M.: Using neutral metastable argon atoms and contamination lithography to form nanostructures in silicon, silicon dioxide, and gold. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), Nr. 18, S. 2773–2775
- [46] LAMARCHE, P.H. ; LEVI-SETTI, R. ; WANG, Y.L.: Focused ion beam microlithography using an etch-stop process in gallium-doped silicon. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 1 (1983), Nr. 4, S. 1056–1058
- [47] EDENFELD, K.M. ; JARAUSCH, K.F. ; STARK, T.J. ; GRIFFIS, D.P. ; RUSSEL, P.E.: Force Probe characterization using silicon three-dimensional structures formed by ion beam lithography. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 12 (1994), Nr. 6, S. 3571–3575
- [48] SEIDEL, H. ; CSEPREGI, L. ; HEUBERGER, A. ; BAUMGÄRTEL, H.: Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. In: *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1991), Nr. 11, S. 3612–3626
- [49] HOFER, U. ; LEPING, L. ; HEINZ, T.F.: Desorption of Hydrogen from Si(100)2*1 at low coverages: the influence of pi-bond dimers on the kinetics. In: *Physical Review B* 45 (1992), Nr. 16, S. 9485–9488
- [50] SCOFIELD, J.H.: Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976), S. 129–137
- [51] BARR, T.L. ; SEAL, S.: Use of AC as a binding energy standard. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 13 (1995), Nr. 3, S. 1239–1246
- [52] SEITZ, F. ; KOEHLER, J.S.: Displacement of atoms during irradiation: Theory of Temperature Spikes. In: *Solid State Physics* Bd. 2. New York : Academic Press, 1956, S. 351–379
- [53] WISE, M.L. ; KOEHLER, B.G. ; GUPTA, P. ; COON, P.A. ; GEORGE, S.M.: Comparison of H₂ desorption kinetics from Si(111) 7*7 and Si(100) 2*1. In: *Chemical Perspectives of Microelectronic Materials II Symposium. Materials Research Society*. Pittsburgh, PA, USA, 1991, S. 319–325

- [54] WALSH, S.P. ; GODDARD, W. ; CAGEN, T.: Computational Studies of the Interaction of H/H₂ with Diamond and Silicon Surfaces. In: *Sixth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology*. Santa Clara, CA, USA, November 1998
- [55] SIGMUND, P.: Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. In: *Physical Review* 184 (1969), S. 383–416
- [56] DUBNER, A.D. ; WAGNER, A. ; MELNGAILIS, J. ; THOMPSON, C.V.: The role of the ion-solid interaction in ion-beam-induced deposition of gold. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), Nr. 2, S. 665–673
- [57] TABATA, O. ; ASAHI, R. ; FUNABASHI, H. ; SHIMAOKA, K. ; SUGIYAMA, S.: Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions. In: *Sensors and Actuators A (Physical)* 34 (1992), S. 51–57
- [58] MERLOS, A. ; ACERO, M. ; BAO, M.H. ; BAUSELLS, J. ; ESTEVE, J.: TMAH/IPA anisotropic etching characteristics. In: *Sensors and Actuators* 37 (1993), S. 737–743
- [59] VETTERLI, D. ; DÖBELI, M. ; MÜHLE, R. ; NEBIKER, P.W. ; MUSIL, C.R.: Characterization of Focused Ion Beam Induced Damage. In: *Microelectronic Engineering* 27 (1995), S. 339–342
- [60] PREWETT, P.D. ; MAIR, G.L.R.: *Focused Ion Beams and Liquid Metal Ion Sources*. 1. Chichester : Wiley, 1991
- [61] MÜHLE, R. ; DÖBELI, M. ; MADEN, C.: A time-of-flight spectrometer for investigations of liquid metal ion sources. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999), S. 161–167

Seite Leer /
Blank leaf

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name Henning Andreas Fuhrmann
 Eltern Manfred und Wilma Fuhrmann
 geboren am 14. September 1970 in Bochum (Deutschland)

Ausbildung

1977-1981 Grundschule in Bochum-Linden
 1981-1990 Gymnasium in Bochum-Dahlhausen
 1990-1996 Studium der Physik an der Ruhr-Universität Bochum und der University of Sussex at Brighton, UK (1992-1993). Diplomarbeit zum Thema „Wechselwirkungslängen lateraler Feldeffekttransistoren“ am Institut für Angewandte Festkörperphysik bei Prof. Dr. A. Wieck.
 1996-2000 Promotion über das Thema „Herstellung von sub- μm CoSi_2 -Strukturen mit dem fokussierten Ionenstrahl“ am Institut für Teilchenphysik der ETH Zürich bei Prof. Dr. H.R. Ott und Prof. Dr. M. Suter

Berufliche Erfahrungen

1993-1996 Anstellung als studentische Hilfskraft für die Erstellung von Meßsoftware im Rahmen eines Projektes der Biomechanik (Lehrstuhl für Allgemeine Mechanik, Fakultät Bauingenieurwesen an der Ruhr-Universität Bochum)
 1996-2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Gruppe für Ionenstrahlphysik des Paul Scherrer Institutes und der ETH Zürich. Tätigkeitsfelder: Halbleiterphysik mit Ionenstrahlen, Assistenz in der Lehre, Radioisotopenmessung mittels Beschleunigermassenspektrometrie (^{14}C -Altersbestimmung, Klimaforschung).

Seite Leer /
Blank leaf

Danksagung

Diese Arbeit hätte ohne die Unterstützung zahlreicher Menschen nicht entstehen können. An dieser Stelle möchte ich mich deshalb bedanken bei:

Prof. Dr. Hans-Rudolf Ott für die Bereitschaft, das Referat der Doktorarbeit zu übernehmen und für die stets konstruktive Kritik; Dr. Hans von Känel für die Übernahme des Koreferates und die gute Zusammenarbeit in unserem MINAST-Projekt; Prof. Dr. Martin Suter für die Anstellung in seiner Gruppe und das sehr gute Arbeitsklima; meinem Betreuer Dr. Max Döbeli dafür, daß er immer ansprechbar war und auch meinen wildesten Gedankensprüngen gefolgt ist; Dr. Reiner Mühle für die Ionenquellen und dafür, daß ich immer mit seiner Unterstützung rechnen konnte; Dr. Peter Nebiker für die gründliche Einführung am Anfang meiner Dissertation; Dr. Christian Musil für die vielen Stunden, die er mir am FIB geholfen hat; Theresa Mezzacasa und Dieter Bächle für zahlreiche Arbeiten, ohne die die Resultate dieser Arbeit nie entstanden wären; Dr. Loris Scandella für Hilfe bei vielen AFM-Messungen; Arno Candel für die Durchführung der Rauigkeitsmessungen im Rahmen seines Praktikums am Paul Scherrer Institut; Michaela Klemenc für die Herstellung der CoSi_2/Si -Heterostrukturen; Dr. Thomas Graf für Hilfe bei Leitfähigkeitsmessungen und erhellende Diskussionen über AFM-Lithographie; sowie Dr. Bernhard Schnyder und Dr. Rüdiger Kötz für die Zusammenarbeit bei den XPS-Messungen.

Auch außerhalb von Labors und Büros bin ich während dieser Arbeit von vielen Seiten unterstützt worden. Ich möchte mich bei meinen Eltern bedanken, weil ich mir immer sicher sein konnte, daß sie meine Entscheidungen unterstützen. Ich bedanke mich bei allen Freunden, Verwandten und Bekannten, die mich in dem Plan bestärkt haben, diese Arbeit durchzuführen. Ich danke meiner Freundin Viviane, die mit mir zusammen die Höhen und die Tiefen dieses Projektes durchlebt hat.