

# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Technische Elektronik

Fachgebiet Halbleiterproduktionstechnik

## Entwurf und Charakterisierung einer Anlage zur Abscheidung atomar selbstregelnder Schichten

**Ventzeslav E. Rangelov**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für  
Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Doris Schmitt-Landsiedel

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Walter Hansch,  
Universität der Bundeswehr München  
2. Univ.-Prof. Paolo Lugli, Ph.D.

Die Dissertation wurde am 17.12.2009 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik  
und Informationstechnik am 03.12.2010 angenommen.



# Kurzfassung

Eine Schlüsselrolle in der zukünftigen CMOS-Herstellung sowie in vielen Bereichen der Nanotechnologie wird der Atomlagenabscheidung (*Atomic Layer Deposition, ALD*) zugeordnet. Der selbst limitierende Charakter der ALD-Reaktionen bringt eine Reihe von Vorteilen mit sich, wie ausgezeichnete Schichtdickenkontrolle und -homogenität, exzellente Seitenabdeckung auch bei sehr komplexen 3D-Strukturen, sowie niedrige Prozesstemperatur. Die rasante Entwicklung dieser Technologie ruft den Bedarf an neuen, flexiblen Reaktoren hervor, die der besonderen Anforderungen der ALD-Prozesse entsprechen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Entwurf eines neuartigen Reaktorkonzeptes und der Realisierung einer kompletten ALD-Anlage. Dieses Konzept basiert auf einer mit IR-Lampenfeld beheizten Kaltwandkammer, in der ein Heißwand-Quarzglasreaktor implementiert ist. Zwei ALD-Prozesse zur Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiN}$  werden implementiert und optimiert. Die Zusammensetzung der Schichten wird physikalisch analysiert. Die elektrischen Eigenschaften werden durch die Charakterisierung von MIS-Kapazitäten und Feldeffekttransistoren, in denen die mittels ALD abgeschiedenen Schichten integriert sind, untersucht.

Quartz Crystal Microbalance wird als leistungsfähige Methode zur Visualisierung der Vorgänge auf der Oberfläche während ALD eingesetzt. Das Potential dieser Technik zur Optimierung *in situ* und zum Monitoring des ALD-Prozesses wird gezeigt.





# Abstract

Atomic layer deposition will play a key role in future CMOS manufacturing as well as in many other fields of the nanotechnology. The self limiting nature of the ALD reactions provides a very good control of film thickness and uniformity, an excellent side wall coverage of high aspect ratio 3D-structures, as well as low deposition temperature. The rapid development of this technology has created a demand for new, flexible reactors, which meet the specific requirements for ALD processing.

The scope of this thesis is the development of a novel reactor concept and its implementation in a complete deposition system. This concept consists of a cold wall chamber, heated by IR lamp array with integrated hot wall quartz inner reactor. ALD processes for deposition of silicon nitride and alumina were established and optimized. Physical analysis of the deposited films was performed in order to investigate the film composition. The electrical properties were characterized using MIS capacitors and field effect transistors.

Quartz crystal microbalance was used to observe the adsorption behavior on the surface during ALD. It has shown, to be a powerful and very helpful tool for *in situ* monitoring und optimizing of the ALD process.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einführung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen der atomar selbstregelnden Abscheidung</b>	<b>3</b>
2.1 Prozessmechanismen und Besonderheiten . . . . .	3
2.1.1 Physikalische und chemische Vorgänge . . . . .	5
2.1.2 Reaktionskinetik . . . . .	8
2.1.3 Prozessfenster für ALD . . . . .	9
2.1.4 Precursoren . . . . .	12
2.2 Anwendungen und Prozesse . . . . .	14
2.3 Reaktoren . . . . .	21
<b>3 Reaktorentwurf</b>	<b>25</b>
3.1 Physikalische und technische Aspekte . . . . .	25
3.1.1 Vakuumkammer . . . . .	25
3.1.2 Innenreaktor . . . . .	30
3.1.3 Heizung . . . . .	32
3.2 Gasführung . . . . .	35
3.2.1 Precursorversorgung . . . . .	35
3.2.2 Vakuumperipherie . . . . .	38
3.3 Steuerung . . . . .	39
<b>4 <i>In situ</i> Monitoring mittels QCM</b>	<b>41</b>
4.1 Physikalische Grundlagen . . . . .	42
4.2 Beschreibung der Messapparatur . . . . .	46

---

<b>5</b>	<b>Prozessentwicklung</b>	<b>50</b>
5.1	Atomic Layer Deposition von $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	50
5.1.1	Wachstumsmechanismus von $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	50
5.1.2	Messung der Schichtdicke . . . . .	52
5.1.3	Evaluierung der Prozessparameter . . . . .	53
5.1.4	Schichtanalyse mittels SIMS . . . . .	60
5.1.5	Schichtanalyse mittels XPS . . . . .	63
5.1.6	In situ Charakterisierung des Prozesses mittels QCM . . . . .	68
5.1.7	Elektrische Charakterisierung mittels MIS-Dioden und MISFETs	75
5.2	Atomic Layer Deposition von Siliziumnitrid . . . . .	86
5.2.1	Wachstumsmechanismus von $\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	86
5.2.2	Optimierung des Prozesses . . . . .	87
5.2.3	Physikalische Analyse mittels XPS . . . . .	93
5.3	Atomic Layer Deposition von Mehrschichtsystemen . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>98</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>102</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>115</b>

# Kapitel 1

## Einführung und Zielsetzung

Die Halbleitertechnologie hat eine beispiellose, rasante Entwicklung in den letzten Jahrzehnten erfahren. Der ständig steigende Bedarf an leistungsfähigeren Schaltkreisen und das Anstreben die Kosten für ihre Herstellung zu reduzieren, haben große Herausforderungen an Wissenschaft und Industrie gestellt. Die Miniaturisierung der Strukturen wurde zu treibender Kraft für die Entwicklung neuer Technologien. Während die optische Lithographie immer kleinere Dimensionen auf immer größeren Substraten ermöglicht hatte, mussten neue Materialien und neue Techniken für ihre Abscheidung erforscht werden. Die Suche nach *high-k*<sup>1</sup> Dielektrika als Ersatz für SiO<sub>2</sub>, die Einführung von Kupfer für die Leiterbahnen und die Implementierung von Sperrschichten für Kupfer haben die Chipherstellung revolutioniert. Eine Schlüsselrolle spielt dabei die Kontrolle der Schichtdicke über große Substrate mit komplexen Topologien. Eine alte Technik, die Atomic Layer Deposition (ALD), die bis Anfang der 90er kaum von der Halbleiterindustrie beachtet wurde, die aber die Schichtdickenkontrolle auf atomarem Niveau beherrscht, hat eine rasante Entwicklung erfahren. Problematische Aspekte bewährter Techniken wie PVD<sup>2</sup> und CVD<sup>3</sup> konnten erfolgreich mit ALD bewältigt werden. Heute ist diese Technik eine feste Größe in der *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) [1].

Während die Halbleiterindustrie die Entwicklung großer ALD-Anlagen für die Massenfertigung vorangetrieben hat, haben viele Wissenschaftler die ALD neu entdeckt und begonnen sie in vielen anderen Gebieten wie Optik, Mikromechanik und Bionik einzusetzen. Chemiker haben sich auf die Suche nach neuen Materialsystemen begeben.

---

<sup>1</sup>Im englischen Sprachraum wird „k“ für die Bezeichnung der Permittivität verwendet. Daher werden mit „*high-k*“ Materialien mit höherer Permittivität als SiO<sub>2</sub> bezeichnet.

<sup>2</sup>PVD = **P**hysical **V**apour **D**eposition

<sup>3</sup>CVD = **C**hemical **V**apour **D**eposition

In dieser Arbeit wurde als Ziel gesetzt, einen neuartigen, flexiblen Reaktor zu entwerfen, der eine Vielzahl an Anwendungen und ein Zugang zu neuen Materialien ermöglicht. Darüber hinaus sollte aber das Konzept dieses Reaktors auch den Anforderungen für Kleinfertigung von integrierten Schaltkreisen genügen. Zur Charakterisierung und Verifizierung des Reaktordesigns werden zwei Prozesse eingefahren - ALD von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , der best untersuchte und etablierte Prozess, der als Benchmark dienen kann, und ALD von Siliziumnitrid - ein sehr anspruchsvoller Prozess, der die Fähigkeiten und die Flexibilität des Reaktors unter Beweis stellen kann.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der atomar selbstregelnden Abscheidung dargelegt. Die chemischen und physikalischen Vorgänge beim ALD-Prozess werden beschrieben. Die Anforderungen an Prozessparameter und Precursoren sowie unterschiedliche Reaktortypen werden diskutiert. In diesem Kapitel wird auch einen Überblick über die wichtigsten Anwendungsgebiete der ALD gegeben, indem man versucht die große Bandbreite der Anforderungen zu zeigen, die diese Prozesse stellen.

Eine detaillierte Beschreibung des Reaktorentwurfs wird in Kapitel 3 gegeben. Insbesondere wird auf das Konzept mit einem Innenreaktor in einer Vakuumkammer eingegangen. Die Precursorversorgung und das IR-Heizungskonzept werden vorgestellt.

Kapitel 4 befasst sich mit der *Quartz crystal microbalance* Technik und ihrem Einsatz als *in situ* Methode zur Untersuchung der Vorgänge auf der Oberfläche während der ALD-Zyklen. Eine spezielle Sensorsonde wurde entwickelt, um die temperaturempfindliche Technik in einer mit Infrarotlampen geheizten Kammer einsetzen zu können.

Die Ergebnisse der Prozessentwicklung werden in Kapitel 5 präsentiert. Zunächst wird der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prozess im neuen Reaktor untersucht. Das Potential der QCM-Technik wird gezeigt und eingesetzt, um das Prozessfenster zu ermitteln. Die hergestellten Schichten werden mittels zwei Oberflächenanalysemethoden untersucht. Sie werden in elektrischen Bauelementen implementiert und ihre Eigenschaften charakterisiert. Anschließend wird ein ALD-Prozess zur Abscheidung von Siliziumnitrid eingeführt und optimiert. Schichten werden mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Die Herstellung von Multischichtsystemen aus Aluminiumoxid und Siliziumnitrid wird demonstriert.

Kapitel 6 fasst diese Arbeit zusammen. Möglichkeiten für neue Einsatzgebiete, sowie Ausblick auf weiterführende Themen werden gegeben.

# Kapitel 2

## Grundlagen der atomar selbstregelnden Abscheidung

### 2.1 Prozessmechanismen und Besonderheiten

Atomic Layer Deposition (ALD) oder wörtlich übersetzt atomare Schichtabscheidung ist eine besondere Art der chemischen Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapor Deposition (CVD)), die hauptsächlich durch die physikalischen und chemischen Vorgänge auf der Substratoberfläche bestimmt wird. Dabei werden atomar dünne Lagen des gewünschten Materials sequentiell auf dem Substrat gebildet, was eine ausgezeichnete und unübertroffene Homogenität und Schichtdickenkontrolle ermöglicht. Die komplexen Vorgänge und die neuen Zusammenhänge während dieses Prozesses haben dazu geführt, dass heute ALD als eigenständige Technik, unabhängig von CVD betrachtet und untersucht wird.

Erste Berichte über ALD stammen aus den 60ern Jahren. Wissenschaftler aus dem ehemaligen Sowjetunion berichteten über selbstlimitierende Reaktionen zur Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$  [2]. In den 70ern Jahren entstanden eine Reihe von Patenten und Veröffentlichungen von finnischen Wissenschaftlern um T. Suntola über  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GaP}$  [3], sowie  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4]. Diese Arbeiten führten zur späteren Kommerzialisierung der ALD-Technik.

Die wesentliche Besonderheit der ALD ist, dass die Ausgangsreaktanten (Precursoren), die in der Gasphase vorliegen, einzeln nach einander in den Reaktor eingeführt werden, so dass keine chemische Reaktionen in der Gasphase stattfinden können. Beispielsweise wird für Zweikomponentenschichten im Reaktor der erste Precursor auf der Substratoberfläche adsorbiert, bis diese gesättigt ist und kein Schichtwachstum mehr

möglich ist. Anschließend werden die Reaktionsprodukte zusammen mit der restlichen Precursormenge aus dem Reaktor abgepumpt und gespült. Dann wird der zweite Precursor eingeführt, der mit der auf der Substratoberfläche bereits vorhandenen Monolage des ersten Precursors chemisch reagiert, bis erneut eine Sättigung erreicht ist. Auf dieser Weise wird eine monoatomare Lage des gewünschten Materials erzeugt. Anschließend wird der Reaktor erneut gespült und der Zyklus kann wiederholt werden. Dadurch, dass die Reaktionen idealerweise bis zur Sättigung stattfinden, kann man von einer selbstregelnden oder selbstlimitierenden Schichtabscheidung sprechen. Da bei konstanten Bedingungen während eines Halbzyklus immer eine definierte Monolage erzeugt wird, wird die gewünschte Schichtdicke nur durch die Anzahl der Zyklen bestimmt. Somit kann das Schichtwachstum im Angströmbereich genau kontrolliert werden. Das ermöglicht die Herstellung besonders scharfer Grenzflächen, eine Besonderheit mit sehr großer Bedeutung in der heutigen und zukünftigen Chipfertigungstechnologie.

Der selbstlimitierende Charakter des ALD-Prozesses bringt weitere Vorteile mit sich, wie zum Beispiel, die Möglichkeit sehr große Substrate, notwendig für die Herstellung von Dünnschichtdisplays, sehr homogen zu beschichten [5]. Die geringeren Anforderungen an die Flusshomogenität der Reaktionsgase erlauben den effektiven Einsatz von ALD bei Batch-Anlagen [6], wo mehrere Substrate gleichzeitig prozessiert werden. Das hilft einen der größten Nachteile dieser Technik zu überwinden, nämlich die geringe Produktivität und die nicht optimale Ausnutzung der Prozessgase.

Die Tatsache, dass die Reaktionsgase sequentiell, getrennt von einander in den Reaktor eingeführt werden, ermöglicht den Einsatz von hochreaktiven, gegenseitig unkompatiblen Precursoren. Solche würden beispielweise bei einem CVD-Prozess zu vollständiger Reaktion in der Gasphase führen, was zu Partikelbildung und nicht zu Schichtabscheidung beitragen würde. Außerdem können die Prozessparameter besser auf dem jeweiligen Precursor abgestimmt werden und wenn erforderlich während des Prozesses gewechselt werden. Das alles ermöglicht die Erschließung von neuen Materialsystemen, die mit anderen Techniken nicht realisierbar sind.



### 2.1.1 Physikalische und chemische Vorgänge

Bei der atomar selbstregelnden Abscheidung handelt sich um einen heterogenen chemischen Prozess, das heißt, die Reaktion findet zwischen Stoffen in einem unterschiedlichen Phasenzustand statt - festen (Substrat) und gasförmigen (Reaktionsgase). Dieser Prozess kann in folgenden Vorgängen unterteilt werden (Abbildung 2.1):

- Diffusion der Reaktionsgase (Reaktanten) zur Substratoberfläche
- Adsorption der Reaktanten
- Desorption der Produkte
- Diffusion der Produkte von der Substratoberfläche

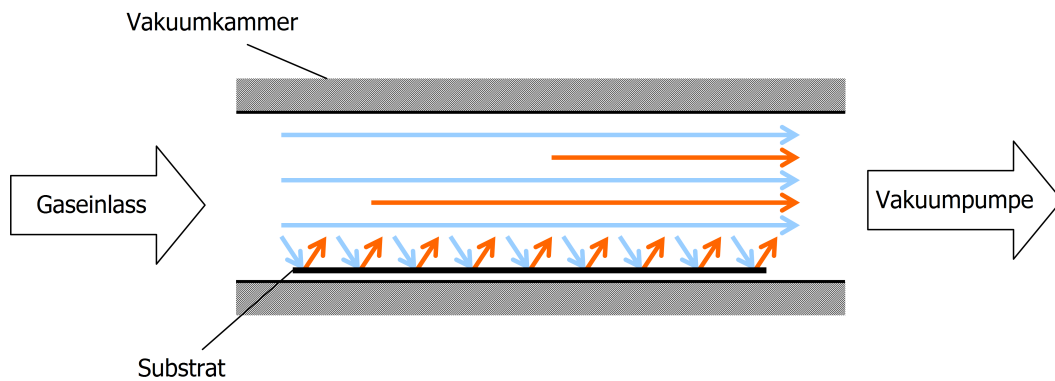


Abbildung 2.1: Transportvorgänge während ALD

Im Gegensatz zu anderen Prozessen ist bei der ALD die Diffusion weniger kritisch, da in der Regel genügend Zeit und Prozessgas im großen Überfluss vorhanden sind. Die Adsorption, der Vorgang, der die Wechselwirkungen an der Substratoberfläche beschreibt, spielt dagegen eine entscheidende Rolle. Das einfachste Modell, das die Adsorption beschreibt ist die Langmuir-Isotherme [7]. Dieses Modell hat seine Gültigkeit für glatte Oberflächen unter den Voraussetzungen, dass sich höchstens eine Monolage Adsorbat bildet, dass alle Bindungsstellen gleichwertig sind und dass es keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Spezies gibt. Der mathematische Zusammenhang ist durch die Formel

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}, b = b(T) \quad (2.1)$$

mit  $\theta$  - Adsorptionsrate,

$p$  - Partialdruck,

$b$  - Adsorptionskoeffizient

gegeben. Der temperaturabhängige Adsorptionskoeffizient  $b$  hängt vom Verhältnis zwischen der Adsorption und der Desorption ab. Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf der Adsorptionsrate mit variierendem Partialdruck. Mit steigender Temperatur erhöht sich der zum Erreichen einer Sättigung notwendige Partialdruck. Das Gleiche gilt auch für sinkenden Adsorptionskoeffizienten  $b$ .

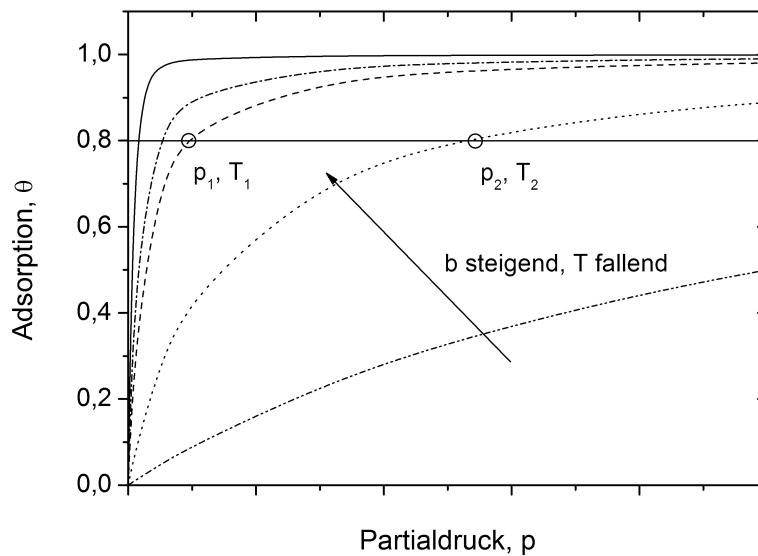


Abbildung 2.2: Langmuir-Isotherme: Adsorptionsrate als Funktion des Partialdruckes für unterschiedliche Adsorptionskoeffizienten

Die Adsorption kann grundsätzlich in physikalischer Adsorption (Physisorption) und chemischer Adsorption (Chemisorption) unterteilt werden. Die Physisorption basiert auf den sehr schwachen Van-der-Waals'schen Kräften. Es findet kein Austausch von Elektronen zwischen der adsorbierten Schicht und dem Substrat statt. Aufgrund der schwachen Kräfte kann es sehr leicht auch zu Desorption kommen. Die Physisorption ist also immer umkehrbar. Da die Van-der-Waals'schen Kräfte auch zwischen den adsorbierten Gasmolekülen selbst wirken können, ist es möglich, dass mehrere Lagen des Reaktanten auf dem Substrat adsorbieren. Das ist vor allem von der Temperatur abhängig, aber auch vom Partialdruck und vom Verhältnis der Stärke der Kräfte zwischen den Gasmolekülen und dem Substrat und zwischen den adsorbierten Gasmolekülen selbst.

Werden bei der Adsorption chemische Bindungen zwischen dem Adsorbat und dem Substrat gebildet, so spricht man von chemischer Adsorption oder Chemisorption.

Die Bindungen können kovalent oder ionisch sein und besitzen eine wesentlich höhere Energie als bei der Physisorption. Meistens wird eine zusätzliche Aktivierungsenergie benötigt, damit die chemische Reaktion zustande kommen kann. Man spricht von aktivierter Chemisorption. Diese wird mit steigender Temperatur beschleunigt. Anders als bei der Physisorption kann oft bei der Chemisorption die Aktivierungsenergie der Desorption höher liegen als die Aktivierungsenergie der Adsorption. Dann verläuft die Chemisorption bei der gegebenen Temperatur irreversibel. Das ist ein gewünschter Zustand bei dem ALD-Prozess. Da bei der Chemisorption nur direkte Bindungen zwischen Oberfläche und Adsorbat gebildet werden, kann sich nur eine molekulare Monolage absetzen.

Drei unterschiedliche zeitliche Verläufe sind in Abbildung 2.3 gezeigt. Ist die Reaktion reversibel (z.B. bei Physisorption), wird die gesättigte Schicht nach Ende des Precursorschrittes (der Partialdruck des Precursors sinkt) wieder desorbiert (2.3a). In 2.3b tritt irreversible Chemisorption auf. Die gebildete Monolage bleibt auch nach Ablauf der Expositionszeit auf der Oberfläche bestehen. In diesem Fall wird der ALD-Prozess eine Schichtabscheidung ergeben. In manchen Fällen, besonders wenn der Partialdruck des Precursors sehr hoch ist, bildet sich zusätzlich Physisorbat auf der bereits chemisorbierten Schicht. Dieser desorbiert dann und hinterlässt die irreversibel adsorbierte Monolage 2.3c.

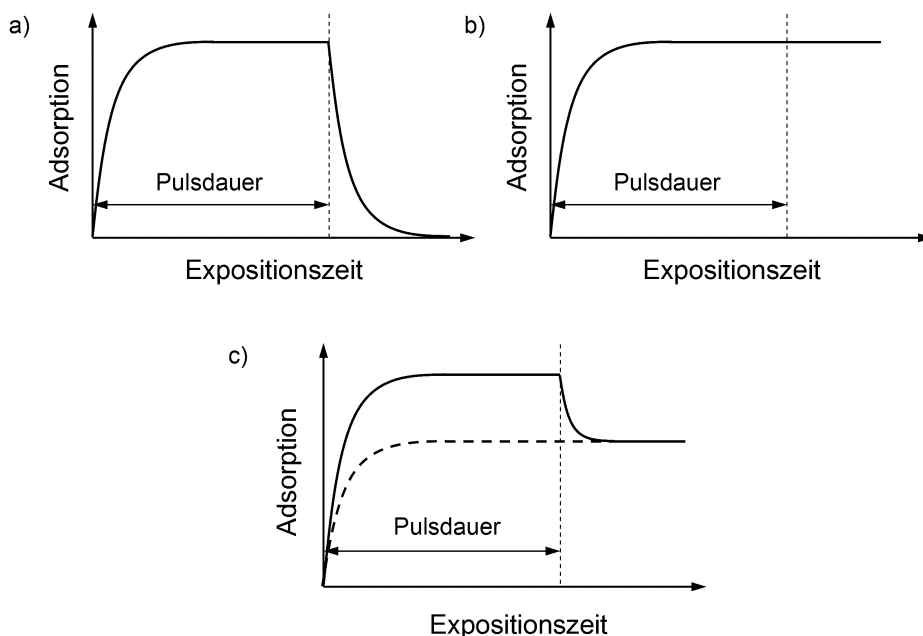


Abbildung 2.3: Adsorption als Funktion der Zeit

### 2.1.2 Reaktionskinetik

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, spielen bei dem ALD-Prozess sowohl Partialdruck als auch Temperatur eine Rolle. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf aus chemischer Sicht, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit für heterogene Reaktionen als Änderung der Stoffmenge der Reaktanten pro Fläche in bestimmter Zeit definiert werden:

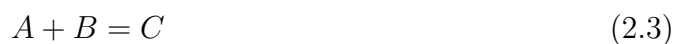
$$v = \frac{\Delta n}{S \Delta t} \quad (2.2)$$

mit  $n$  - Stoffmenge,

$S$  - Fläche des festen Stoffes,

$t$  - Zeit.

Die Faktoren, die auf die Reaktionskinetik einen Einfluss haben, sind die Stoffeigenschaften, ihre Konzentrationen, die Temperatur und eventuelle Katalysatoren. Speziell bei heterogenen Reaktionen ist auch der Transport der Reaktanten zur Oberfläche, der über Konvektion und Diffusion stattfindet, von Bedeutung. Dieser ist ein limitierender Faktor nur dann, wenn die Aktivierungsenergie der Reaktion so gering ist, dass sie extrem schnell an der Oberfläche verläuft. Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Stoßhäufigkeit der Moleküle aus der Gasphase mit der Oberfläche ist, ist sie auch proportional zur Konzentration der Reaktanten. Für eine Reaktion zweiter Ordnung



gilt

$$v = k[A][B] = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} \quad (2.4)$$

mit  $k$  - Geschwindigkeitskoeffizient,

$[A]$  und  $[B]$  - Konzentration der Stoffen.

Bei heterogenen Reaktionen, wo zum Beispiel  $B$  die aktive Oberfläche ist, und der gasförmige Stoff in sehr hohem Überschuss vorliegt, ist die zeitliche Änderung der Konzentration sehr gering. Dann folgt die Geschwindigkeit  $v$  folgendem Zusammenhang:

$$v = k[A] = \frac{-d[A]}{dt} \quad (2.5)$$

Integriert man Gleichung 2.5, ergibt sich:

$$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.6)$$

mit  $[A]_0$  - Anfangskonzentration.

Bei Zusammenstößen der Moleküle mit der Oberfläche kommt es zu einer chemischen Reaktion nur dann, wenn die Moleküle ausreichende kinetische Energie besitzen. Diese Energie ist umso höher, je höher die Temperatur ist. Also durch Erhöhung der Temperatur wird die chemische Reaktion beschleunigt. Die mathematische Abhängigkeit wird durch die Arrhenius-Gleichung gegeben. Für den oben eingeführten Geschwindigkeitskoeffizienten gilt:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.7)$$

mit  $A$  - Stoßhäufigkeit,

$E_A$  - Aktivierungsenergie,

$R$  - universelle Gaskonstante,

$T$  - Temperatur.

### 2.1.3 Prozessfenster für ALD

Aus den bisher beschriebenen Zusammenhängen lassen sich die wichtigsten Prozessparameter ableiten, die für den ALD-Prozess relevant sind. Neben Temperatur, Druck und Zeit spielen das Reaktordesign und die chemischen Eigenschaften der Precursoren eine entscheidende Rolle. Deshalb bedarf es viele Experimente, um alle optimalen Parameter zu ermitteln. In diesem Abschnitt werden grundsätzliche Auswirkungen der Prozessparameter diskutiert.

In Abbildung 2.4 sind fünf Szenarien gezeigt, wie die Wachstumsrate sich in unterschiedlichen Temperaturbereichen verhält. Im Bereich (*b*) herrschen optimale Bedingungen für selbstlimitierendes Wachstum. Die Rate bleibt in vielen Fällen über ein breites Temperaturfenster konstant oder ändert sich nur geringfügig. Das bringt den Vorteil mit sich, dass bei gewissen Temperaturdrifts oder Inhomogenitäten, die in der Praxis vorkommen können, der Prozess stabil bleibt. Je nach Precursoreigenschaften können sich bei Temperaturen unter dem optimalen Bereich zwei Fälle ergeben. Ist die Temperatur zu niedrig, sinkt die kinetische Energie der Precursormoleküle und die Reaktion verlangsamt sich. Dann reicht die Pulszeit nicht, in der die Oberfläche mit einer vollständigen Monolage bedeckt werden kann. Entsprechend sinkt die Wachstumsrate mit sinkender Temperatur (*a*). Ist die Rate bei niedrigen Temperaturen höher als im optimalen Bereich (*d*), handelt es sich um verstärkte Physisorption, bei der sich auf der Substratoberfläche mehreren Monolagen bilden, die anschließend während des anderen

Halbzyklus begraben werden. Bei höheren Temperaturen kann es zu chemischer Zersetzung des Precursors kommen, was zu höherer, CVD-artiger Abscheidung (*e*) führen wird. Ist der Precursor thermisch stabil und die Wachstumsrate sinkt (*c*), liegt eine erhöhte Desorption vor, die mit steigender Temperatur zunimmt.

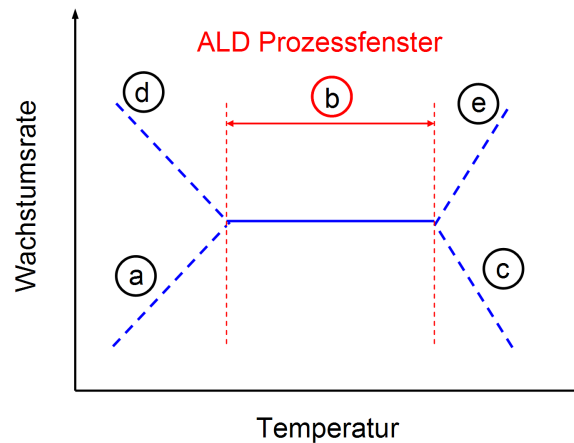


Abbildung 2.4: ALD-Temperaturfenster: a) ungesättigte Reaktionen; b) optimaler Temperaturbereich; c) erhöhte Desorption; d) erhöhte Physisorption; e) Zersetzung der Reaktanten in der Gasphase;

Die Stabilität des Prozessdruckes spielt beim ALD-Prozess eine untergeordnete Rolle. Der Druckbereich muss vor allem auf dem Reaktortyp abgestimmt werden, so dass optimale Bedingungen für den Transport der Reaktanten herrschen. Typischerweise werden Reaktoren mit laminarem Gasfluss im Druckbereich von 1 bis 100 mbar eingesetzt. Es können aber auch UHV<sup>1</sup>-Reaktoren bei weit niedrigeren Druckbereichen verwendet werden.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Precursoren sind auch bei der Auswahl des Prozessdruckes zu beachten. Werden Precursoren mit sehr niedrigem Dampfdruck eingesetzt, so können diese bei einem höheren Prozessdruck schnell an den Kammerwänden kondensieren und wären dann sehr schwer aus dem Reaktor zu spülen. Andererseits bei Precursoren, die weniger reaktiv sind, ist es sinnvoll, den Prozessdruck signifikant zu erhöhen. Durch den erhöhten Dampfdruck ändert sich das Verhältnis zur Konzentration der Ausgangsprodukte und das Gleichgewicht der Reaktion wird nach rechts verschoben.

Die Dauer der Precursorpulse kann einen wesentlichen Einfluss auf dem ALD-Prozess haben. Um eine vollständige Chemisorption zu erreichen, müssen in erster

<sup>1</sup>UHV = Ultra High Vacuum

Linie genügend Moleküle zum Substrat transportiert werden, was mit entsprechendem Fluss und Expositionszeit dimensioniert wird. Dann ist die Reaktionskinetik zu beachten, da unterschiedliche Precursoren unterschiedliche Zeit brauchen, um die Substratoberfläche mit gesättigter Monolage zu bedecken. Idealerweise verändert sich diese Monolage nach der Sättigung mit der Dauer der Exposition nicht. Es kann aber vorkommen, dass ein Anteil des Precursors sich chemisch zersetzt, was mit der Zeit zu einem weiteren, langsamen Wachstum führt. Um das zu vermeiden, sollte der Precursorpuls nach Erreichen der Sättigung beendet werden. In anderen Fällen können mit andauernder Pulslänge Reaktionen zwischen den adsorbierten Liganden auf der Oberfläche stattfinden. Das wird zur Abnahme der aktiven Bindungen und zu reduziertem Wachstum führen. Abbildung 2.5 veranschaulicht die beschriebenen Möglichkeiten.

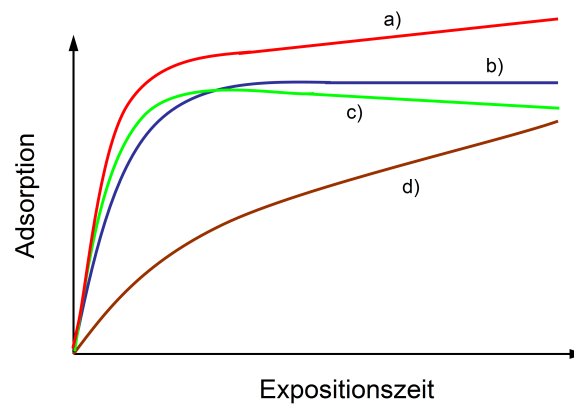


Abbildung 2.5: Verlauf der Sättigung während ALD: a) Zersetzung der Precursors; b) optimaler Verlauf; c) Desorption/Dissoziation; d) langsame Sättigung

Ein ALD-spezifischer Parameter ist die Spülzeit zwischen den Precursorpulsen. Um Reaktionen in der Gasphase zu vermeiden, die zu einer CVD-artigen, inhomogenen Abscheidung führen, müssen die Precursoren ausreichend gespült werden. Dieser Parameter ist sehr stark vom Reaktordesign abhängig. Um die Produktivität des Reaktors zu steigern, müssen die Spülzeiten möglichst gering sein. Das kann erreicht werden, indem das Reaktorvolumen minimiert wird und Toträume vermieden werden. Hier kann sich ein erhöhter Gasfluss des Spülgases sehr positiv auswirken. Bei längeren Spülzeiten können in manchen Fällen, wie bereits beschrieben, Desorption oder z. B. Dehydratation auftreten, die den Wachstum senken. Einen solchen Verlauf ist in Abbildung 2.6 gezeigt.

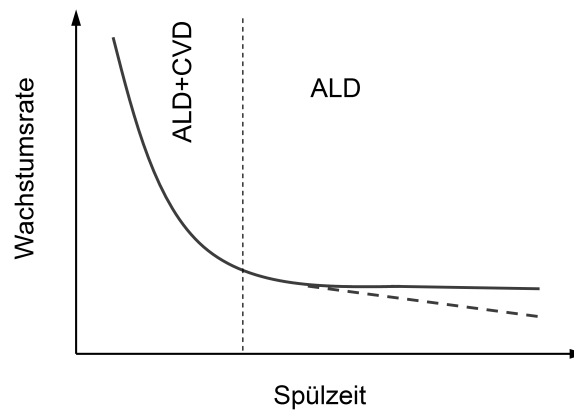


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Wachstumsrate pro Zyklus von der Spüldauer

### 2.1.4 Precursoren

Eine Schlüsselrolle bei der atomar selbstregelnden Abscheidung spielen die Precursoren. Sie müssen einer Reihe Anforderungen entsprechen, um erfolgreich in einem ALD-Prozess eingesetzt werden zu können. Grundsätzlich können Gase, Flüssigkeiten, sowie Feststoffe als Precursoren verwendet werden. Da sie nur gasförmig in den Reaktor eingeführt werden können, müssen sie über einen ausreichenden Dampfdruck verfügen. Bei einem niedrigen Dampfdruck werden die Precursormoleküle mithilfe von einem Trägergas zum Reaktor transportiert. Wichtig dabei ist, dass das Trägergas inert gegenüber dem Precursor ist und ihn nicht, zum Beispiel durch Verunreinigungen, verändert. Um den Dampfdruck zu erhöhen, werden Precursoren oft auf höhere Temperaturen geheizt. Dabei muss der Precursor ausreichende thermische Stabilität besitzen, eine Eigenschaft, die auch während des ALD-Prozesses erforderlich ist, der bei wesentlich höheren Temperaturen stattfinden kann. Eine primäre Rolle spielen die Adsorptionseigenschaften und die chemische Reaktivität der Precursormoleküle. Fundamentales Kriterium ist der sättigende, selbst limitierende Charakter der Oberflächenreaktionen. Im Gegensatz zur chemischen Gasphasenabscheidung ist eine sehr hohe Reaktivität sehr positiv für den ALD-Prozess, da die Reaktionsgeschwindigkeit und dadurch die Depositionsrate und die Wirtschaftlichkeit steigen.

Aus chemischer Sicht können die Precursoren grundsätzlich in anorganisch und organisch unterteilt werden. Die anorganischen Stoffe geben Zugang zu einer sehr hohen Anzahl von chemischen Elementen, die in ALD-Prozessen implementiert werden können.

Eine breite Gruppe bilden die Halogenide. Sowohl viele metallische als auch nichtmetallische Elemente bilden thermisch stabile Chloride (z.B.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,



TaCl<sub>5</sub>, SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, etc.), die über ausreichenden Dampfdruck verfügen und erfolgreich eingesetzt wurden [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Die Moleküle dieser Verbindungen sind im Vergleich zu den organischen Precursoren wesentlich kleiner, was die sterische Hinderung und die damit verbundene niedrigere Abscheiderate verringert. Nachteilig können dagegen die ätzende Wirkung der Reaktionsprodukte (z.B. wenn Wasser als Oxidant eingesetzt wird) oder die Neigung zu Desorption sein. Letzteres kann zum Teil gemindert werden, indem Iodide oder Bromide anstatt Chloride verwendet wurden, die eine schwächere Bindung im Precursormolekül aufweisen [14]. Für manche Anwendungen sind Halogenide aufgrund geringer Rückstände (meistens unter 1%) in der abgeschiedenen Schicht nicht geeignet.

Eine starke Entwicklung in den letzten Jahren haben die organischen Precursoren durchlaufen. Es gibt eine Reihe von Alkylen, Alkoxiden, Amiden bis zu Cyclopentadienen und noch komplexeren organischen Verbindungen, die erfolgreich untersucht wurden [15]. Hieraus zeichnen sich die Alkyle und insbesondere die Methyle aus. Diese Verbindungen haben kleinere Moleküle und sind meistens hoch reaktiv. Der Ausgangsstoff ist Methan, der nicht readsorbieren kann und inert für die abgeschiedene Schicht ist. Das beste Beispiel von dieser Gruppe ist Trimethylaluminium (Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Leider sind nur eine begrenzte Anzahl von Metallen mit diesem Precursortyp zugänglich.

Weit mehrere Möglichkeiten bieten die Cyclopentadiene, die seit den 90ern entwickelt wurden. Auf dieser Basis konnten Precursoren für Elemente hergestellt werden, die bis dahin für jegliche Gasphasenabscheidungsmethoden unzugänglich waren, wie zum Beispiel Platin [16, 17, 18] und Ruthenium [19, 20]. Eine besondere Bedeutung haben sie bei der ALD von SrTiO<sub>3</sub> und BaTiO<sub>3</sub> [21]. Cyclopentadiene haben mittelgroße Moleküle und ihre Beiprodukte readsorbieren nicht. Als nachteilig ist der hohe Anteil an Kohlenstoff in den Schichten zu erwähnen.

Reine chemische Elemente eignen sich kaum als Precursoren. Sie besitzen entweder einen zu niedrigen Dampfdruck, oder die Oberflächenreaktionen haben keinen sättigenden Charakter. Auch Ein-Stoff-Precursoren<sup>2</sup>, die gleichzeitig beide Elemente beinhalten, haben eine untergeordnete Rolle. Diese Stoffe wurden bei der chemischen Gasphasenabscheidung intensiv untersucht (z.B. TEOS<sup>3</sup>). Da die ALD im Prinzip auf Redoxreaktionen basiert, die sich gegenseitig sättigen, können solche Precursoren nur sehr bedingt eingesetzt werden. In diesen Fällen ist die Temperatur der limitierende Faktor. Die bei niedrigerer Temperatur adsorbierte Schicht wird durch rapides Aufheizen zur thermischen Zersetzung gebracht. Dann wird das Substrat wieder abgekühlt

---

<sup>2</sup>engl. *single source precursor*

<sup>3</sup>TEOS = Tetraethylorthosilicat, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si

und der Zyklus entsprechend wiederholt. Ein solcher Prozess wurde für Abscheidung von Germanium und Silizium aus  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  vorgestellt [22, 23].

## 2.2 Anwendungen und Prozesse

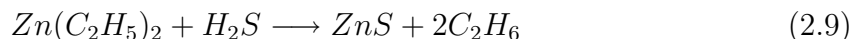
Die Vielzahl an Vorteilen, die der ALD-Prozess mit sich bringt, führt dazu, dass diese Technik in vielen unterschiedlichen Gebieten Anwendungen findet. Besonders wenn sehr große Substrate beschichtet werden müssen, wie z.B. bei der Herstellung von Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Displays (TFEL<sup>4</sup>), hat sie kaum eine Alternative.

### Dünnschicht-Elektroluminiszierende Displays

Die Suche nach geeigneter Technik, lumineszente und dielektrische Schichten für TFEL-Displays abzuscheiden, hat zu der Kommerzialisierung der ALD vor über 25 Jahren geführt. Besonders etablierte Prozesse sind die Abscheidung von mit Mangan dotiertem Zinksulfid ( $\text{ZnS:Mn}$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Für den Zinksulfid-Prozess werden  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  eingesetzt [24]:



Eine Mn-Dotierung wird erreicht, wenn MnS-Schichten implementiert werden, indem  $\text{ZnCl}_2$  durch  $\text{MnCl}_2$  ersetzt wird. Die Prozesstemperatur kann auf bis zu  $250^\circ\text{C}$  gesenkt werden, wenn anstatt  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{MnCl}_2$  Diethylzink (DEZ) und  $\text{Mn}(\text{thd})_3$  (1 thd = 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat) verwendet werden [25]. Der ZnS-Prozess wird durch die Gleichung



beschrieben. Die maximale Wachstumsrate von  $0.7 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$  wird bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  und bei einem Druck unter 10 mbar erreicht. Eine große Herausforderung stellt die ALD von durchsichtigen, leitfähigen Oxiden (TCO<sup>5</sup>) dar. Diese finden eine Anwendung nicht nur in Dünnschicht-Displays, sondern auch in Solarzellen und unterschiedlichen antistatischen Beschichtungen. Eine besondere Bedeutung hat der Zinn-dotierte Indiumoxid  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO<sup>6</sup>). Es gilt, den etablierten Sputter-Prozess durch ALD zu ersetzen. Bis heute sind nur  $\text{InCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  als Indium- bzw. Zinn-Quellen erfolgreich

<sup>4</sup>TFEL = **T**hin-**F**ilm **E**lectroluminescent

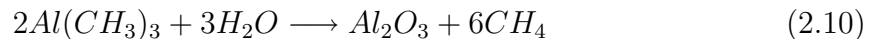
<sup>5</sup>TCO = **T**ransparent **C**onducting **O**xide

<sup>6</sup>ITO = aus dem engl. **I**ndium-**T**in-**O**xide

getestet [26]. Als Sauerstoffquelle kann Wasser oder Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Der Prozess findet bei 500 °C mit einer Wachstumsrate von ca. 0.3 Å/Zyklus statt.

### Massenspeicher

Eine weitere kommerzielle Anwendung von ALD ist der Einsatz bei der Herstellung von magnetischen Lese-/Schreibköpfen [27, 28]. Hierfür wird Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als dielektrisches Füllmaterial verwendet. Es kommen Schichtdicken von 10 bis 100 nm vor, daher ist eine hohe Produktivität von bis zu 6 Wafern pro Stunde gefordert. Einer der schnellsten und bestuntersuchten ALD-Prozesse ist der von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Trimethylaluminium (TMA) und Wasser [15, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35]. Er liefert schon ab 150 °C Prozesstemperatur hochqualitative Schichten mit einer exzellenten Seitenwandabdeckung, selbst bei sehr komplexen Topographien. Die Reaktion wird durch die chemische Formel



beschrieben. Da TMA sehr reaktiv ist, wird eine Sättigung der Substratoberfläche sehr schnell erreicht. Um die Gesamtproduktivität des Prozesses zu erhöhen, müssen einerseits Reaktoren mit sehr kleinem Volumen und gut optimiertem Gasfluss eingesetzt werden. Andererseits kann dieser Prozess auch in großen Batch-Reaktoren implementiert werden. Auf dieser Weise wird eine Produktivität von bis zu 45 Wafern pro Stunde für 10 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erreicht [6]. Das macht die ALD auch für sehr kostenempfindliche Anwendungen wie DRAM<sup>7</sup> und Flash-Speicher äußerst attraktiv.

### DRAM

Mit der fortlaufenden Miniaturisierung der Strukturen muss man auch besonders in der Mikroelektronik nach neuen Materialien und Verfahren suchen, die diese Miniaturisierung überhaupt ermöglichen. Auf diese Weise hält auch die ALD Einzug in den sehr aggressiv umkämpften Bereich der DRAM-Fertigung [36]. Konnten bis zum 90 nm - Technologie-Knoten Dielektrika auf Siliziumoxid/oxinitrid-Basis verwendet werden, musste man für neuere Generationen auf so genannte *high-k* Dielektrika umstellen [37, 38]. Sie ermöglichen, trotz geringerer Kondensatorfläche ausreichende Speicherkapazität zur Verfügung zu stellen und die Leckströme bei einer sinkenden equivalenten Oxiddicke (EOT<sup>8</sup>) zu senken. So wurden *high-k* Materialien wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>

<sup>7</sup>DRAM = **D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emory

<sup>8</sup>EOT = **E**quivalent **O**xide **T**hickness.

$$EOT = \frac{\varepsilon_{SiO_2}}{\varepsilon_{high-k}} d$$

und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ab der 80 nm-Generation in der Massenproduktion eingeführt [39]. Damit wurde auch die wichtige Rolle der ALD in der *International Technology Roadmap for Semiconductors* bestätigt [1].

Bei der Wahl der Materialien spielt neben der Permittivität auch die Bandlücke eine

Dielektrikum	Permittivität $\epsilon$	Bandlücke	Leitungsband
		$E_G, eV$	$\Delta E_C, eV$
SiO <sub>2</sub>	3.9	8.9	3.2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7	5.1	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	8.7	2.8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	5.6	2.3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	4.3	2.3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26	4.5	1 - 1.5
TiO <sub>2</sub>	80	3.5	1.2
HfO <sub>2</sub>	25	5.7	1.5
ZrO <sub>2</sub>	25	7.8	1.4

Tabelle 2.1: Vergleich der elektrischen Eigenschaften von verschiedenen Dielektrika nach Wilk [40]

wichtige Rolle. Um die Leckströme zu minimieren, ist eine breite Bandlücke erwünscht. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die meist untersuchten Dielektrika für DRAM-Anwendungen. Einen guten Kompromis bietet hier Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38], das für zukünftige Generationen nicht ausreichend hohe Permittivität aufweist, aber sehr wahrscheinlich eine Rolle in Mehrkomponentenschichten, so genannte Nanolaminates spielen wird [41, 42, 43]. Wichtige technologische Aspekte, die beachtet werden müssen, sind das thermische Budget und die Reaktivität zu den grenzenden Schichten. In dieser Hinsicht muss differenziert werden zwischen DRAM mit Platenkondensatoren (*stacked capacitors*) und DRAM mit Grabenkondensatoren (*trench capacitors*). Beim ersten Typ wird das Dielektrikum aufgebracht, nachdem die Transistoren aufgebaut sind. Dies bedeutet, dass es einerseits nicht nachträglich thermisch belastet werden muss, andererseits bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden werden muss, um die Leistungsfähigkeit des Logikkerns nicht zu beeinträchtigen. Bei Grabenkondensatoren ist das umgekehrt - die Schicht kann auch bei höheren Temperaturen abgeschieden werden, muss aber thermisch stabil für die nachfolgenden Prozessschritte sein. Diese Konstellation bedingt auch die unterschiedliche Entwicklung der verwendeten Materialien für die Elektroden. Während die Silizium-Dielektrikum-Silizium Architektur (SIS) sich bei Grabenkondensatoren lange behaupten konnte und erst mit der Einführung von *high-k* Materialien

auf Silizium-Dielektrikum-Metall übergangen wurde, musste bei den *stacked*-DRAMs<sup>9</sup> viel früher eine Architektur mit zwei Metallelektroden (MIM) eingeführt werden [1]. Bei beiden DRAM-Typen hat die ALD entscheidende Vorteile: niedrigere Prozesstemperaturen und exzellente Sichtdickenhomogenität bei sehr großen Aspektverhältnissen.

Tantalpentoxid wird seit über 10 Jahren als Dielektrikum für DRAM-Anwendungen intensiv untersucht [44]. Eine Reihe von Precursoren wie TaCl<sub>5</sub>, TaI<sub>5</sub> und Ta(OEt)<sub>5</sub> wurden in ALD-Prozessen verwendet. Die Permittivität der Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten variierte zwischen 23 und 28. Der TaCl<sub>5</sub>-Prozess findet bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C statt. Als Oxidationsquelle wird Wasser eingesetzt. Durch Variieren der Prozessparameter, wie Temperatur und Precursordosis, kann die Zusammensetzung der Schichten aus unterschiedlichen Phasen geändert werden, was einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat [11]. Die Prozesstemperatur kann durch den Einsatz von Ta(OEt)<sub>5</sub> auf 250 °C gesenkt werden. Dieser Precursor ist weniger reaktiv im Vergleich zu TaCl<sub>5</sub> und beginnt ab 275 °C sich thermisch zu zersetzen, was zu einem unkontrolliertem Wachstum führt [45]. Der Einfluss einer thermischen Behandlung der Schichten nach der Abscheidung wurde von Y.S. Kim et al. untersucht [46]. Eine Verringerung der Leckströme wurde bei 550 °C erreicht.

Eine wichtige Rolle in den zukünftigen DRAM-Technologieknoten wird ZrO<sub>2</sub> zugeordnet. Dieses Dielektrikum besitzt neben einer hohen Permittivität auch eine höhere Bandlücke (siehe Tabelle 2.1). Es gibt eine große Reihe von Precursoren, die untersucht wurden [47]. Die bedeutendsten davon sind ZrCl<sub>4</sub> und TEMAZ (Tetrakis(EthylMethylAmino)Zirkonium). Der ZrCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O-Prozess verläuft optimal bei 300 °C. Allerdings auf H-terminierten Si-Substraten ist die Nukleation verzögert und es bildet sich eine unerwünschte SiO<sub>2</sub>-Schicht an der Silizium/ZrO<sub>2</sub>-Grenze. Unter Berücksichtigung der Grenzsicht wurden Permittivitäten für die ZrO<sub>2</sub>-Schichten zwischen 25 und 35 berechnet [48].

Eine weit niedrigere Temperatur wird mit TEMAZ (Zr[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>) und H<sub>2</sub>O oder Sauerstoff erreicht. Schon ab 50 °C liefert der Prozess homogene ZrO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Wachstumsrate von 0,96 Å/Zyklus. Ab 400 °C wurde in den Schichten vermehrt Kohlenstoff und Stickstoff implementiert, was ein Zeichen für Zersetzungserscheinungen ist [49]. Eine Verbesserung bringt der Einsatz von Ozon als Oxidant, wobei zu berücksichtigen ist, dass Ozon am Anfang des Prozesses noch stärker die Silizium-Oberfläche zu SiO<sub>2</sub> oxidiert.

Ein *high-k* Dielektrikum, das sehr große Popularität in den letzten Jahren gewonnen

---

<sup>9</sup>Bei diesem DRAM-Typ befinden sich die Speicherkondensatoren oberhalb der Transistoren

hat, ist  $\text{HfO}_2$ . Dieses wird nicht nur für DRAM eingesetzt, sondern auch für Gate-Stacks.

### Gate-Dielektrika

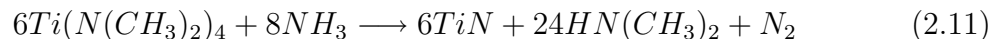
Neben neuen *high-k* Dielektrika für Speicherkondensatoren werden neue Materialien auch für die Gate-Dielektrika benötigt. Der meist untersuchte Kandidat hierfür ist  $\text{HfO}_2$ . Dieser wurde erfolgreich in die derzeitige CMOS-Technologie integriert und wird von den führenden Halbleiter-Hersteller als der Nachfolger von  $\text{SiO}_2/\text{SiON}$  propagiert.  $\text{HfO}_2$  mittels ALD wurde schon in den 90ern Jahren realisiert. Dabei hat sich besonders der  $\text{HfCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Prozess ausgezeichnet. Obwohl  $\text{HfCl}_4$  bei normalen Bedingungen ein Feststoff ist und besondere Anforderungen an die Anlagen stellt, liefert dieser Precursor hochqualitative Schichten in einem breiten Temperaturfenster von  $180^\circ\text{C}$  bis  $500^\circ\text{C}$  [10]. Eine besondere Herausforderung ist der niedrige Dampfdruck von 0,4 mbar bei  $150^\circ\text{C}$ . Vor allem in Fertigungsanlagen kommt es auf eine ausreichende und konstante Precursordosierung an, um Fluktuationen in der Schichtdicke auf dem Wafer und von Wafer zu Wafer zu minimieren. Andererseits ist  $\text{HfCl}_4$  thermisch sehr stabil und reagiert ausreichend mit Wasser, was sich schonend auf die Grenzfläche zu Silizium auswirkt. Durch eine gute Abstimmung der Prozessparameter kann der Chlorgehalt in der Schicht auf ein Level unter 1% minimiert werden. Außerdem wurde gezeigt, dass Chlorverunreinigungen keine Auswirkungen auf die Ladungseinfang (engl. *charge trapping*) und die Lebensdauer haben [50].

$\text{HfO}_2$  kann auch aus organometallischen Precursoren hergestellt werden. Am bekanntesten sind TDEAH (Tetrakis(DiEthylAmino)Hafnium) und TDMAH (Tetrakis(DiMethylAmino)Hafnium)). TDEAH hat einen sehr niedrigen Dampfdruck von 0,53 mbar bei  $100^\circ\text{C}$  [51]. Mit Wasser als Oxidant liegt das Temperaturfenster zwischen  $250^\circ\text{C}$  und  $350^\circ\text{C}$  [52]. Die Wachstumsrate beträgt ca.  $1,4 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ . Die abgeschiedenen Schichten sind in diesem Temperaturbereich amorph und es bildet sich eine 6-7  $\text{\AA}$  dicke  $\text{SiO}_2$  Grenzsicht auf Siliziumsubstraten. TDMAH hat deutlich höheren Dampfdruck von 4,5 mbar bei  $100^\circ\text{C}$  [51]. Für den TDMAH/Wasser-Prozess bei  $300^\circ\text{C}$  liegt die Wachstumsrate bei  $0,78 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ . Bei Abscheidung auf Si-Substraten bildet sich eine Siliziumnitrid-Grenzsicht, die als Diffusionssperre dient [53] und dadurch die elektrischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen  $\text{HfO}_2$ -Prozessen verbessert. Weitere Verbesserung kann durch den Einsatz von Ozon erzielt werden [54]. Das ist auf dem verminderten Kohlenstoffgehalt durch die stärkere oxidierende Wirkung von  $\text{O}_3$  zurückzuführen. Allerdings kann  $\text{O}_3$  auch zu  $\text{SiO}_2$  an der Si-Oberfläche führen.

## Gate-Elektroden und Barriere-Schichten

Sowohl bei Speicherkondensatoren als auch bei MOSFETs<sup>10</sup> stellt die Verarmungszone in der Polysilizium-Gate-Elektrode (*poly depletion*) eine große Hürde, die sich nicht miniaturisieren lässt. Daher wird die Einführung von *high-k* Dielektrika zusammen mit der Einführung von Metall-Gates angestrebt. Das soll auch die bestehenden Probleme mit der Inkompatibilität der *high-k* Materialien mit dem Polysilizium-Gate lösen. Um die Funktionalität der n-Kanal und p-Kanal MOSFETs zu gewährleisten, muss die Austrittsarbeit des Metalls nah am Leitungsband, beziehungsweise am Valenzband sein. Das kann erfordern, dass für beide Transistoren unterschiedliche Materialien verwendet werden müssen, was mit erheblichem technologischem Aufwand verbunden ist. Eine andere Möglichkeit ist die Implementierung von zusätzlichen Grenzsichten, die die Austrittsarbeit eines Metalls entsprechend für nMOS und pMOS-Transistoren anpasst. Das alles ist nur möglich durch den Einsatz von ALD, da eine extrem gute Kontrolle der Schichtdicke und der Zusammensetzung erforderlich ist. Ein Kandidat für das Metall-Gate ist Titanitrid.

Es gibt eine Reihe von ALD-Prozessen zur Abscheidung von TiN. Einen halogenfreien Prozess liefern metallorganische Precursoren wie TDMAT (Tetrakis(DiMethylAmino)Titan), TDEAT (Tetrakis(DiEthylAmino)Titan) und TEMAT (Tetrakis(EthylMethylAmino)Titan). Charakteristisch für diese Prozesse ist die niedrige Abscheidungstemperatur. Zum Beispiel die ALD mittels TDMAT und Ammoniak, die der chemischen Gleichung



entspricht, funktioniert im Bereich 60 °C bis 240 °C. Die Wachstumsrate variiert entsprechend von 0,1 bis 1 Å/Zyklus bei kurz gehaltenen Expositionszeiten [55]. Verlängert man die Pulslänge beobachtet man eine leichte kontinuierliche Zunahme der Wachstumsrate, die auf Zersetzung des Titan-Precursors zurückzuführen ist. Die Schichten enthalten relativ viel Kohlenstoff und haben eine niedrigere Dichte, was sie anfälliger für Oxidation macht. Diese zwei Faktoren führen zu einem im Vergleich sehr hohen spezifischen Widerstand. Der niedrigste Wert war bei 240 °C Prozesstemperatur und betrug  $1,4 \cdot 10^4 \mu\Omega cm$ .

Ein etablierter TiN-ALD-Prozess ist die Abscheidung aus  $TiCl_4$  und Ammoniak. Dieser Prozess verläuft nach der Formel:



<sup>10</sup>MOSFET = Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor

Bei der Bildung von TiN wechselt Titan seine Valenz von +4 auf +3. Der genaue Mechanismus ist noch nicht erklärt. Tiznado et al. beobachteten eine dissoziative Adsorption während der  $\text{TiCl}_4$ -Pulse [56]. Die Untersuchungen mit XPS haben eine 0,2-0,3 nm dünne Schicht  $\text{Ti}_3\text{N}_4$  an der Oberfläche gezeigt, die immer während des Wachstums vorhanden ist. Im Allgemeinen liefert dieser Prozess in einem breiten Temperaturfenster konstante Wachstumsrate. Zwischen  $420^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  beträgt sie  $0,6 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$  [57]. Der spezifische Widerstand lag mit circa  $200 \mu\Omega\text{cm}$  deutlich unter dem Wert beim metallorganischen Prozess. Der Chlorgehalt war sehr gering und betrug circa 0,38 %. Der Vergleich zwischen ALD-TiN und PVD- und CVD-TiN in MOS-Transistoren bestätigte die sehr gute Qualität der Schichten [58, 59]. Bauelemente mit ALD-TiN zeigten ideale MOS-Parameter mit vernachlässigbarer Hysterese. Außerdem wurde ein niedriger Gate-Leckstrom im Vergleich zu PVD-TiN-Bauelementen gemessen, was auf Beschädigungen durch das Plasma bei PVD zurückzuführen ist.

Eine weitere wichtige Anwendung finden Übergangsmetallnitride als Barrierschichten in der Metallisierungsebenen. Sie dienen als Diffusionssperren und verhindern einerseits, dass Kupferatomen in die low-k-Isolierung oder ins Substrat wandern und somit deren Eigenschaften beeinflussen. Andererseits verhindern sie, dass Fremdstoffe wie Fluor oder Kohlenstoff vom low-k Material in die Leiterbahnen gelangen und die Leitfähigkeit vermindern oder zu Degradierung führen. Gerade beim aktuellen Prozess der Kupfermetallisierung, dem so genannten Dual-Damascene-Verfahren, sind hohe Aspektverhältnisse im Bereich der Durchkontaktierungen zu beherrschen. Mit fortschreitender Miniaturisierung der mikroelektronischen Schaltkreise steigen die Anforderungen an die Qualität der Kantenabdeckung und an die Homogenität der Schichten. Hier gilt die atomar selbstregelnde Abscheidung als eine wichtige Alternative zu den PVD- und CVD-Methoden. Neben einem niedrigen spezifischen Widerstand müssen die Schichten auch über gute Adhäsionseigenschaften verfügen. Die besondere Herausforderung bei der Entwicklung der ALD-Prozesse liegt darin, dass die Schichten genau so gut auf der darunterliegenden Kupferebene als auch auf den Seitenwänden aus isolierendem Low-k-Material wachsen müssen. Gute Ergebnisse liefert ALD von TiN und WN, die bei Temperaturen um  $350\text{-}400^\circ\text{C}$  aus entsprechend  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{WF}_6$  und Ammoniak abgeschieden werden [60]. Problematisch bei diesen Prozessen erweisen sich die Halogenprecursoren, die das Kupfer angreifen und flüchtige Kupferchloride und -fluoride bilden, die zu einer Kontamination führen. Dies kann durch einen komplexeren Prozess zur Abscheidung von  $\text{WN}_x\text{C}_y$  vermieden werden, der mithilfe von Triethylbor (TEB) als zusätzlicher Reduktor bei  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  stattfindet.



## 2.3 Reaktoren

Es gibt eine Vielzahl an Reaktoren, die für atomare Schichtabscheidung verwendet werden können. Sinngemäß lassen sich CVD-Anlagen leicht für einen ALD-Betrieb umbauen. Auch unterschiedliche UHV-Kammern können angepasst werden. Da das Reaktordesign eine entscheidende Rolle für die Prozessparameter spielt, ist es von großer Bedeutung, dass die Besonderheiten bei der ALD berücksichtigt werden. Daher können sich speziell für ALD konzipierte Reaktoren signifikant unterscheiden, um effizient und kosteneffektiv verschiedene ALD-Prozesse zu ermöglichen.

ALD-Reaktoren können grundsätzlich in zwei Typen unterteilt werden - in geöffneten und geschlossenen Reaktoren. Beim geöffneten Typ ist das Kammervolumen viel größer als der Prozessbereich. In diesen Reaktoren ist aufgrund ihrer Dimensionen meist kein laminarer Gasfluss möglich. Der Gastransport findet über molekulare Strömung statt. Dadurch sinkt die Precursoreffizienz enorm und schnelle Gaswechsel sind unmöglich. Solche Kammern stellen besondere Anforderungen an die Vakuumpumpsysteme. Zu den Vorteilen des geöffneten Reaktortyps zählen die vielen Möglichkeiten Messapparatur für *in situ* Untersuchungen zu integrieren, wie zum Beispiel Ellipsometer, FTIR, XPS und andere. Daher werden solche Reaktoren ausschließlich für Forschungszwecke eingesetzt. Zu den geöffneten Reaktoren zählen zum Beispiel die UHV-Reaktoren und verschiedene Kammern mit Plasmaquellen.

Bei geschlossenen Reaktoren ist der Prozessbereich durch das Kammervolumen begrenzt und so klein wie möglich. Die Prozessdrücke sind wesentlich höher, so dass sich eine laminare Strömung einstellt. In solchen Reaktoren wird einerseits schnell eine hohe Precursorkonzentration erreicht und andererseits sehr schnell das gesamte Volumen gespült. Dadurch erreicht man einen hohen Wirkungsgrad und hohe Produktivität. Alle kommerziellen Reaktoren beruhen auf diesem Prinzip.

Das geringe Kammervolumen bringt aber auch Nachteile wie zum Beispiel der Einfluss der Reaktorwände auf dem Prozess. Je nachdem, ob die Reaktorwände eine Temperatur im Bereich der Substrattemperatur aufweisen oder viel kälter sind, unterscheidet man zwischen Heißwand- und Kaltwandreaktoren. Beide Prinzipien können für ALD-Prozesse verwendet werden. Kaltwandreaktoren sind generell einfacher im Aufbau und kleiner als Heißwandreaktoren. In Kaltwandreaktoren wird nur das Substrat mittels Heizplatte erhitzt. Dagegen werden die Reaktorwände aktiv gekühlt. Eine Abscheidung findet dann zum größten Teil nur auf der Substratoberfläche statt, was zu längeren Reinigungsintervallen führt. Die kalten Wände bringen aber auch eine Reihe von Nachteilen mit sich. So können die Precursoren leicht an den Reaktorwänden

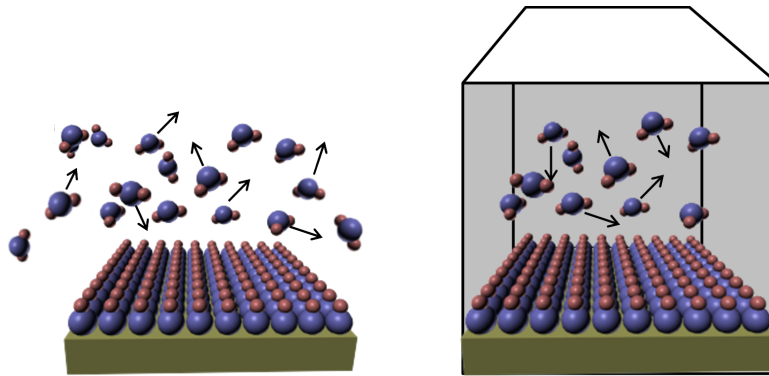
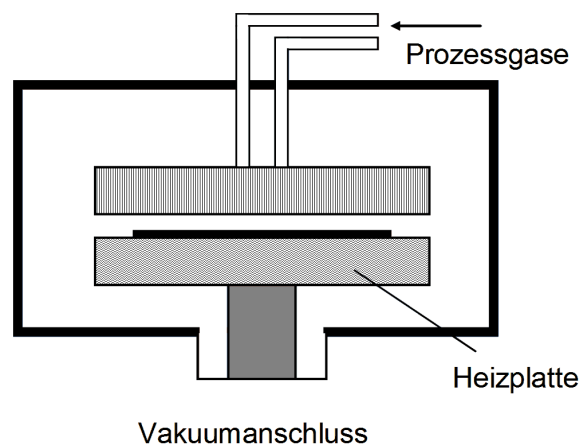
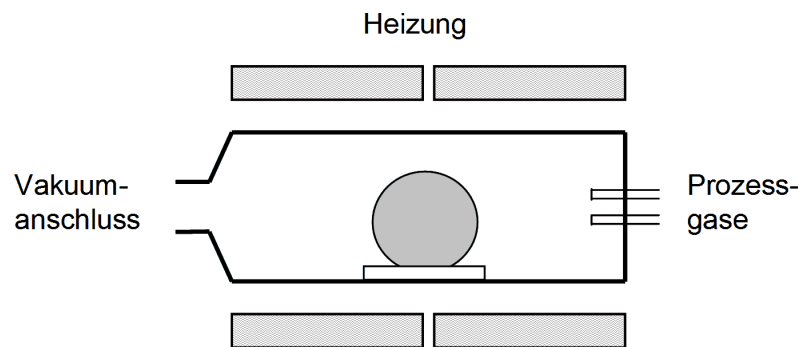


Abbildung 2.7: Geöffnete (links) und geschlossene (rechts) Reaktoren

kondensieren, was besonders bei ALD-Prozessen problematisch ist, da sehr oft flüssige Precursoren mit niedrigem Dampfdruck verwendet werden. Dadurch müssen die Spülzeiten erhöht werden, um parasitäre CVD-Abscheidungen zu vermeiden. Die unterschiedlichen Prozessbedingungen an den Wänden können auch zu unterschiedlichen Reaktionswegen führen, die einen Einfluss auf die gewünschte Reaktion haben können. Darüber hinaus stellt die Temperaturhomogenität auf dem Substrat mit größer werdenden Substratdimensionen eine große Herausforderung dar. Eine typische Kaltwandanordnung stellt schematisch Abbildung 2.8 dar.

Heißwandreaktoren zeichnen sich durch eine hervorragende Temperaturhomogenität aus. Mittels Infrarot-Strahler wird der komplette Reaktor auf die Reaktionstemperatur geheizt. Somit werden kalte Stellen, so genannte „*cold spots*“ vermieden, an denen Reaktionsgase kondensieren können. Auf den Reaktorwänden finden die gleichen Reaktionen wie auf dem Substrat statt, was auch ein Nachteil ist, da mit wachsender Schichtdicke Partikel durch den abplatzenden Film generiert werden. Daher müssen Heißwandreaktoren öfters gereinigt werden. Besonders geeignet ist dieser Reaktortyp für Verwendung von Feststoffprecursoren, die innerhalb des Reaktors untergebracht werden können. Außerdem können mehrere Substrate in so genannten Batch-Reaktoren gleichzeitig prozessiert werden, was die Produktivität enorm erhöhen kann. Abbildung 2.9 zeigt eine typische Heißwandreaktor-Anordnung.

Je nachdem wie der Gastransport stattfindet, kann man zwischen „*flow-type*“ oder „*cross-flow*“ und „*showerhead-type*“ Reaktoren unterschieden werden (Abbildung 2.10). Beim ersten Typ fließen die Gase parallel zur Substratoberfläche. Typischerweise werden Druck und Trägergasfluss so eingestellt, dass die Gasgeschwindigkeit sehr hoch ist und sehr schnelle Gaswechsel im Bereich von einigen Hundert Millisekunden möglich sind. Bei den „*showerhead*“-Reaktoren werden die Precursoren über eine

Abbildung 2.8: *Showerhead*-KaltwandreaktorAbbildung 2.9: *Flow-type*-Heißwandreaktor

Gasdusche gleichmäßig senkrecht zum Substrat eingeleitet. Der Hauptunterschied der beiden Reaktortypen ist, dass bei dem „*showerhead*“-Reaktor die komplette Substratoberfläche gleichzeitig mit „frischem“ Precursor versorgt wird, wohingegen bei dem „*cross-flow*“-Reaktor eine gewisse Verarmung in Gasflussrichtung existiert. Außerdem können die desorbierten Ausgangsmoleküle auf dem Weg zum Reaktorausgang erneut adsorbiert werden und somit die Wachstumsrate beeinflussen. Bei Reaktionen, bei denen reaktive Ausgangsprodukte entstehen, kann die Homogenität auch durch verstärkte Ätzwirkung in Richtung Prozessausgang verringert werden. Neigen die verwendeten Precursoren leicht zur thermischen Zersetzung, so können die Schichtzusammensetzung und die Wachstumsrate auf dem Substrat unterschiedlich sein. Problematisch bei den „*showerhead*“-Reaktoren ist der abrupte Übergang von den Kanälen der Gasdusche zum Reaktor, der zu Turbulenzen führen kann und somit ein effektives Spülen der Precursoren verhindert.

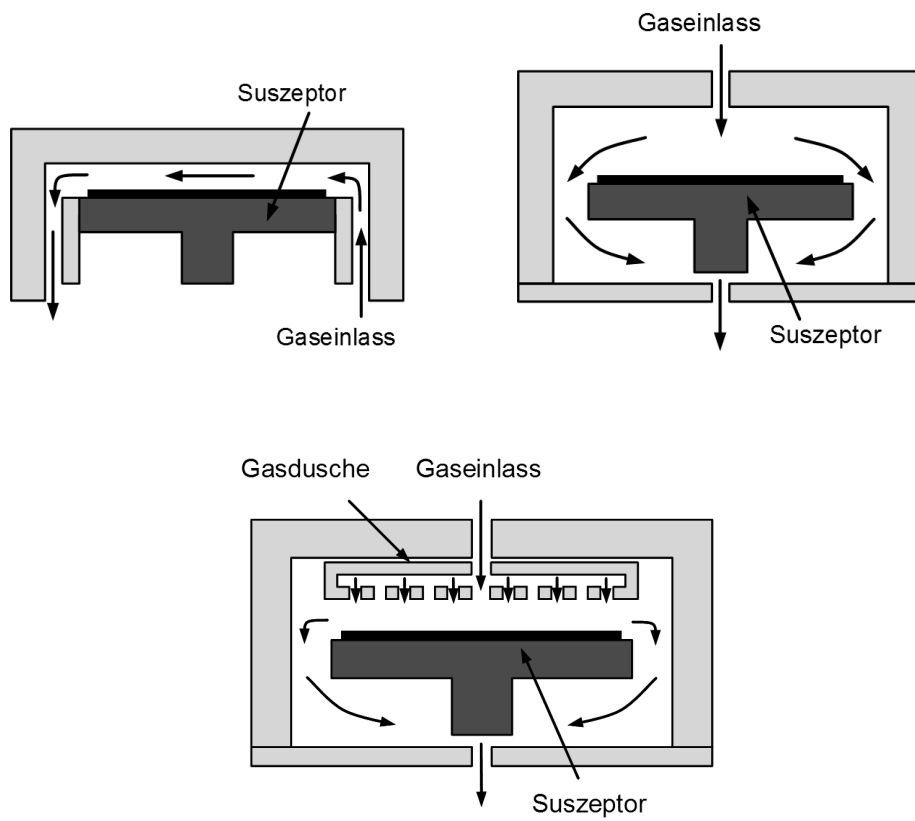


Abbildung 2.10: „cross-flow“ und „showerhead-type“ Reaktoren

# Kapitel 3

## Reaktorentwurf

### 3.1 Physikalische und technische Aspekte

Eines der Ziele dieser Arbeit ist, einen ALD-Reaktor zu entwickeln, der in einer kompletten Anlage implementiert wird und kommerzialisiert werden kann. Das erfordert die Erarbeitung einer Gesamtplattform, die neben dem Reaktor, die Precursorversorgung, die Steuerung sowie die Leistungselektronik beinhaltet und auf ein tragfähiges Sicherheitskonzept basiert. Abbildung 3.1 zeigt den Entwurf der ersten Prototypanlage. Als Grundlage für den Reaktor dient eine wassergekühlte Vakuumkammer aus Aluminium. Unter dem Reaktor sind zwei beheizbare Behälter für flüssige Precursoren installiert, die auf vier erweitert werden können. Hier befinden sich auch die Gaslinien für Trägergas und gasförmige Precursoren. Dieser Raum kann separat abgesaugt werden. Je nach Gefahrpotential der Precursoren sind entsprechende Gassensoren zur Überwachung installiert. Neben der Vakuumkammer befindet sich die SPS-basierte Prozesssteuerung. Darunter ist die Leistungselektronik platziert. Hier können auch zusätzliche 19-Zoll-Einschübe für weitere Optionen, wie Plasma-Generator und Massenspektrometer untergebracht werden.

#### 3.1.1 Vakuumkammer

Das Herz der Anlage ist die Vakuumkammer. Sie ist aus Aluminium gebaut, wodurch ihre Kühlung wesentlich leichter aufgrund der hervorragenden Wärmeleitung ist. Dies ist von fundamentaler Bedeutung, um die Anforderungen zu erfüllen, Prozesse bei Dauertemperatur von 600 °C, kurze Temperschritte bis zu 1000 °C und schnelle Temperaturwechsel zu ermöglichen. Die Kammer ist im Wesentlichen aus vier Teilen aufgebaut - Boden, Grundrahmen mit Lampenfeld, Rahmen mit Gasdurchführungen und Kammer-



Abbildung 3.1: Entwurf der Prototyp-Anlage

deckel (Abbildung 3.2). Diese Teile sind mit Dichtungsringen aus FPM<sup>1</sup> gedichtet. Der Deckel lässt sich vollständig öffnen, so dass Wartungs- oder Umbauarbeiten problemlos durchgeführt werden können. Das Lampenfeld ist mittels O-Ring-gedichteter Quarzrohren in der Vakuunkammer integriert. Somit lassen sich die Halogenlampen leicht und schnell austauschen, ohne vakuumgedichtete Komponenten ausbauen zu müssen. Die Gasdurchführungen sind in einem festen Rahmen eingebaut. Prozessgase können direkt zum Innenreaktor oder nach oben über einer Gasdusche eingeführt werden. Der Vakuumananschluss befindet sich im Kammerdeckel. Dort sind auch weitere Ports vorgesehen, die zur *in situ* Analyse oder zur Durchführung von Plasma-Elektroden dienen können.

Die Vakuunkammer hat ein relativ großes Volumen von zehn Litern. Einerseits gibt das die Freiheit die Gasführung flexibel zu gestalten und Substrate mit unterschiedlicher Form und Größe zu prozessieren. Andererseits erfordert dieses Volumen besondere Maßnahmen, um ein schnelles Abpumpen, sowie schnelle Wechsel der Prozessdrücke zu realisieren. Aus vakuumtechnischer Sicht sind die Aluminiumwände der Kammer nicht sehr optimal, da die oxidierte Al-Oberfläche relativ große Menge Gase adsorbiert, was die Pumpzeit entsprechend verlängert. Außerdem gelangt Wasser aus der Luft beim Beladen zu den Wänden, das später die Prozesse beeinflussen kann. Um dieses Problem zu reduzieren, werden die Kammerwände der Prototyp-Anlage mit demselben

<sup>1</sup>Fluorkautschuk - Dichtungsmaterial, sehr bekannt in der Praxis unter der Schutzmarke Viton© von DuPont

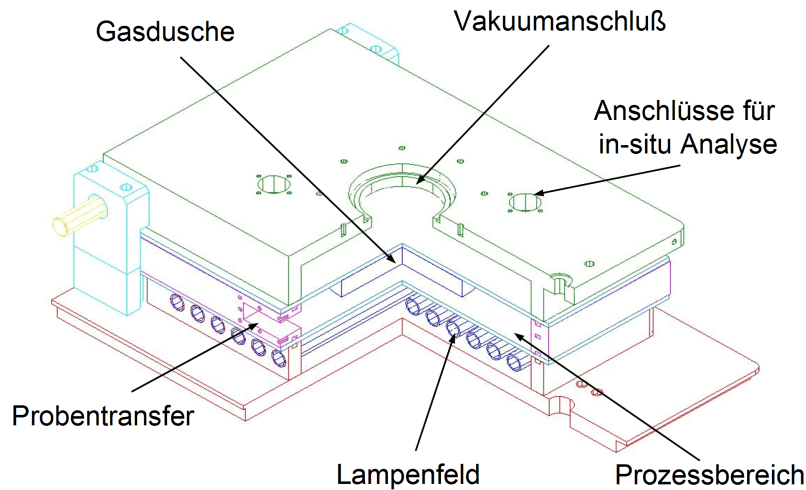


Abbildung 3.2: Der Prototyp-Reaktor

Kühlmedium, das fürs Kühlen verwendet wird, auf eine höhere Temperatur gebracht. Darüber hinaus wirkt sich auch das Heizen durch IR-Lampen in dieser Hinsicht positiv aus.

Ein weiteres Kriterium für die Vakuumkammer ist ihre Dichtigkeit. Als oberste Grenze für die Helium-Leckrate galt ein Wert von  $2 \cdot 10^{-9}$  mbarl/s. Die Evakuierung der Kammer ist durch die Beziehung

$$Sp = -\frac{d}{dt}(pV) - \frac{d}{dt}(\tilde{n}_0 A) + m_L \quad (3.1)$$

mit  $S$  - Saugvermögen der Pumpe,

$p$  - Druck,

$\tilde{n}_0$  - Konzentration der adsorbierten Gasmenge,

$A$  - Fläche der Reaktorwände,

$m_L$  - Leckrate

gegeben [61]. In der Praxis lässt sich das Ausgasverhalten nur experimentell ermitteln und mit unterschiedlichen Mitteln, wie das Beheizen der Wände oder das Beladen der Substrate über einen Loadlock vermindern. Es kann bei der Dimensionierung der Vakuumpumpe vernachlässigt werden. Mit der Annahme, dass die Kammer praktisch leckdicht ist, kann die Formel 3.1 auf

$$Sp = -\frac{d}{dt}(pV) \quad (3.2)$$

reduziert werden. Löst man diese Gleichung unter der Voraussetzung, dass das Volumen

konstant ist, ergibt sich für das Saugvermögen:

$$S = \frac{V}{t} \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (3.3)$$

wo  $p_0$  der Anfangsdruck ist.

Aus Gleichung 3.3 kann die Abspumpzeit berechnet werden. Für eine Single-Wafer-ALD-Anlage steht die Abspumpzeit vom Atmosphärendruck bis zum Prozessdruck in einem geringen Verhältnis zur Gesamtprozesszeit. Darüber hinaus ist zu schnelles Abspumpen im höheren Druckbereich zu vermeiden, damit keine Partikel auf dem Substrat aufgewirbelt werden. Sollte aber während eines ALD-Prozesses der Druck schnell variiert werden, wirkt sich das Saugvermögen der Pumpe signifikant aus. In Abbildung 3.3 ist der Verlauf des erforderlichen Saugvermögens der Vakuumpumpe, um den Prozessdruck in einer bestimmten Zeit zu senken, aufgezeichnet. Hier wird ein konstantes Saugvermögen der Pumpe in diesem Druckbereich vorausgesetzt. Am Beispiel eines Siliziumnitrid-Prozesses, bei dem der Druck von 100 auf 1 mbar in fünf Sekunden gesenkt werden sollte, ergibt sich ein Saugvermögen von circa 33 m<sup>3</sup>/h.

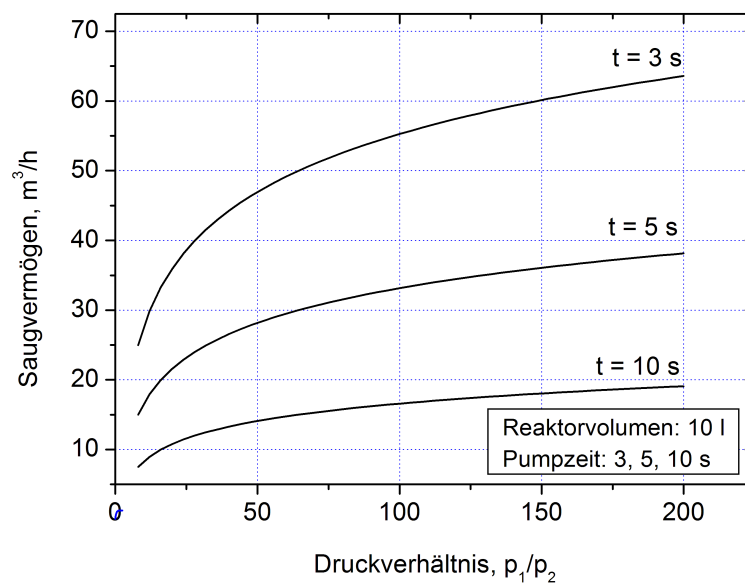


Abbildung 3.3: Erforderliches Saugvermögen der Vakuumpumpe, um den Prozessdruck um ein bestimmtes Verhältnis innerhalb einer Zeit zu senken

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Enddruck bei einer bestimmten Gaslast. Besonders wenn im Reaktor korrosive Beiprodukte entstehen, muss die Pumpe mit einem entsprechenden Gasbalast von trockenem inerten Gas betrieben werden. Darüber hinaus ist es bei ALD-Prozessen erwünscht, einen möglichst hohen konstanten Spülgasfluss



beim Prozessdruck zu haben, damit die Precursoren effektiv und schnell gespült werden können. Als Minimalanforderung wurde bei der Dimensionierung der Pumpe ein Prozessdruck von 1 mbar bei einem Volumenstrom von 100 sccm angenommen. Daraus ergibt sich  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  für das erforderliche Saugvermögen der Pumpe.

An dieser Stelle können zwei Fälle differenziert werden. Bei nicht korrosiven Prozessen, wo ein konstanter Druck ausreicht, wie zum Beispiel ALD von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reicht eine Drehschieberpumpe mit einem Saugvolumen von ca.  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  aus. Bei Prozessen mit moduliertem Druck und korrosiven Beiprodukten sind Pumpen mit wesentlich höherem Saugvermögen erforderlich. Diesen Anforderungen genügen Wälzkolben- oder Schraubepumpen. In dieser Arbeit wurde eine Drehschieberpumpe Alcatel 2010C2 und eine Schraubepumpe Busch DS0080 verwendet.

Aus der Anforderung, dass die Kammer auch harschen Prozessen widerstehen muss, haben sich zwei Ansätze entwickelt. Bei dem ersten befindet sich der Innenreaktor unmittelbar in der Vakuumkammer. Hier kommen die Prozessgase in Berührung mit den Aluminium-Kammerwänden. Beim Zweiten wird der Prozessraum durch zwei Quarzplatten und einen Rahmen aus Edelstahl getrennt. Abbildung 3.4 zeigt beide Konfigurationen.

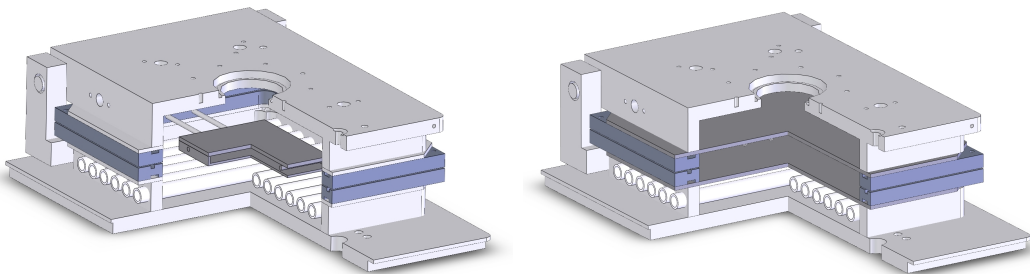


Abbildung 3.4: Reaktorentwurf ohne (links) und mit Quarzplatten (rechts)

### 3.1.2 Innenreaktor

Im Kapitel 2.3 wurden die Anforderungen an einem ALD-Reaktor beschrieben. Um diese Anforderungen zu erfüllen, muss in erster Linie ein schneller Wechsel der Precursoren ermöglicht werden. Das wird am besten erreicht, wenn Bedingungen einer Laminarströmung herrschen und der Prozessraum so klein wie möglich gehalten wird. Diese Bedingungen können in der oben beschriebenen Kammer aufgrund ihrer Geometrie nicht erreicht werden, deswegen wurde ein zusätzlicher Innenreaktor entworfen. Dieser Reaktor sollte folgenden Anforderungen entsprechen:

- Minimales Volumen für effizientes Spülen der Precursoren
- Geometrie, die einen laminaren und homogenen Fluss gewährleistet
- skalierbar für unterschiedliche Substratgrößen
- durchsichtig für Infrarotstrahlung
- geringe thermische Masse

Die Verwendung von einem Innenreaktor bringt auch weitere Vorteile mit sich. So können zum Beispiel Precursoren gespart werden, wenn durch das verringerte Volumen gerade bei Prozessen, die hohe Drücke bedürfen, der erforderliche Gasfluss signifikant gesenkt wird. Außerdem können Einflüsse durch die Al-Kammerwände ausgeschlossen werden. Ein weiterer Vorteil ist der Schutz der Kammerwände von Abscheidungen und somit das verlängerte Wartungsintervall der Anlage. Der Innenreaktor ist sehr leicht und schnell auszuwechseln. Auf dieser Weise kann der Reaktor schnell für unterschiedliche Materialsystemen eingerichtet werden, die aufgrund Kreuzkontaminationen in einer einzigen Anlage unverträglich wären. Da der Innenreaktor aus Quarz besteht, stehen etablierte nasschemische Reinigungsmethoden zur Verfügung.

Für die Einstellung eines laminaren Flusses sind die Geometrie des Reaktors und der Prozessdruck entscheidend. Das wichtigste Kriterium für die Bestimmung des Strömungsbereiches der Gase ist die Knudsen-Zahl ( $Kn$ ). Die Bedingung für eine viskose Strömung ist  $Kn \leq 0,01$ . Die Knudsen-Zahl ist definiert durch die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle und die charakteristische Länge des Kanals:

$$Kn = \frac{\lambda}{D_L} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p D_L}, \quad (3.4)$$

mit  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  - Boltzmann-Konstante,

$T$  - absolute Temperatur,

$p$  - Druck,

$\sigma$  - Wirkungsquerschnitt der Moleküle.

Die charakteristische Länge, genannt auch hydraulischer Durchmesser ist durch die Gleichung

$$D_L = \frac{4HW}{H + W} \quad (3.5)$$

gegeben [62]. Die Variablen  $H$  und  $W$  entsprechen den in Abbildung 3.5 bezeichneten Abständen.

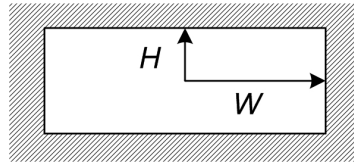


Abbildung 3.5: Charakteristische Länge bei rechteckigem Kanal

Aus dem Knudsen-Kriterium und den Gleichungen 3.4 und 3.5 ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{kT(H + W)}{4\sqrt{2}HW\sigma p} \leq 0,01 \quad (3.6)$$

Gelöst nach  $p$  ergibt sich der minimale Prozessdruck, bei dem man von einem viskosen Fluss ausgehen kann:

$$p \geq \frac{kT(H + W)}{0,04\sqrt{2}HW\sigma} \quad (3.7)$$

In Abbildung 3.1.2 ist der minimal erforderliche Druck für drei Innenreaktorgeometrien aufgezeichnet. Für größere Seitenverhältnisse ist dieser hauptsächlich von der Höhe abhängig. Deswegen kann der Innenreaktor für unterschiedliche Wafergrößen skaliert werden, ohne dass eine grundsätzliche Änderung der Prozessparameter notwendig ist. Für den 100 mm-Wafer-Reaktor in dieser Arbeit gelten  $H = 5$  mm und  $W = 62$  mm. Bei einer Prozesstemperatur von 500 K und mit dem Wirkungsquerschnitt von Stickstoff ( $\sigma = \pi d^2 = 28,3 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ) beträgt der minimale Arbeitsdruck 0,93 mbar.

Ein weiteres Kriterium, das die Strömung charakterisiert, ist die Reynolds-Zahl ( $Re$ ). Je nach Kanalgeometrie und Strömungsgeschwindigkeit kann die Strömung laminar oder turbulent sein. Die Bedingung für laminare Strömung ist erfüllt, wenn  $Re < 1200$  ist. Die Reynolds-Zahl ist definiert durch die Beziehung:

$$Re = \frac{\rho \bar{v} D_L}{\eta} \quad (3.8)$$

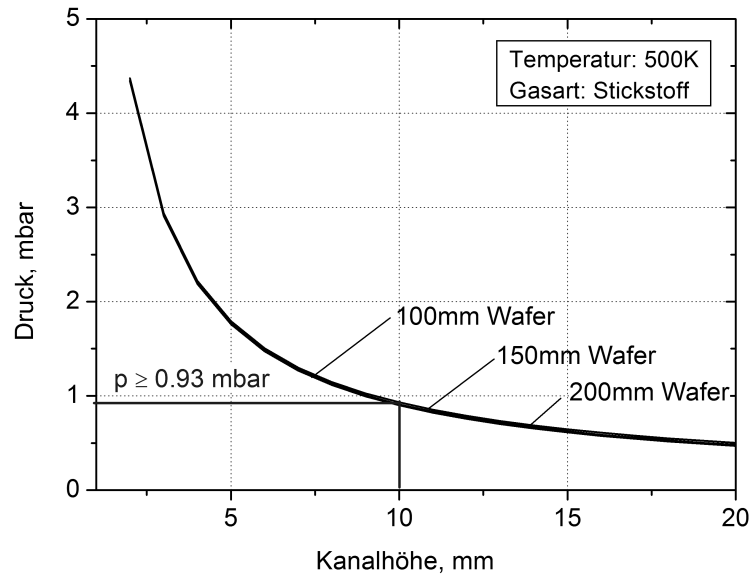


Abbildung 3.6: Minimaler Prozessdruck, erforderlich für eine viskose Strömung, in Abhängigkeit von der Kanalhöhe für drei unterschiedlich breite Innenreaktoren

mit  $\rho$  - Dichte,

$\eta$  - dynamische Viskosität,

$v$  - mittlere Strömungsgeschwindigkeit.

Für einen Prozessdruckbereich von 1 bis 100 mbar beträgt die Reynolds-Zahl zwischen 1,8 und 17,8, was deutlich unter der Grenze für laminare Strömung liegt. Bei der Kalkulation wurde Stickstofffluss bei Raumtemperatur angenommen ( $\eta = 17,5 \cdot 10^{-6} Pa.s$ ).

Beim Design des Innenreaktors wurden Strömungssimulationen mittels *Cosmos FlowWorks* durchgeführt, um eine homogene Strömung zu erzielen. Abbildung 3.7 zeigt den Verlauf der Strömungslinien im vorderen Bereich des Innenreaktors. Damit sich die Strömung schnell über den gesamten Querschnitt entwickelt, werden zusätzliche geometrische Elemente eingesetzt.

### 3.1.3 Heizung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist eine ALD-Anlage zu entwickeln, die thermisch modulierte Prozesse realisieren kann. Daher ist es entscheidend, neben schnellen Precursorwechseln auch schnelle Temperaturwechsel zu ermöglichen. Schnelles Aufheizen im Vakuum wird am besten erreicht, wenn die Wärmeübertragung über Strahlung erfolgt. Um Aufheizraten von bis zu  $50^\circ C/s$  zu erreichen, wurde ein Lampenfeld aus

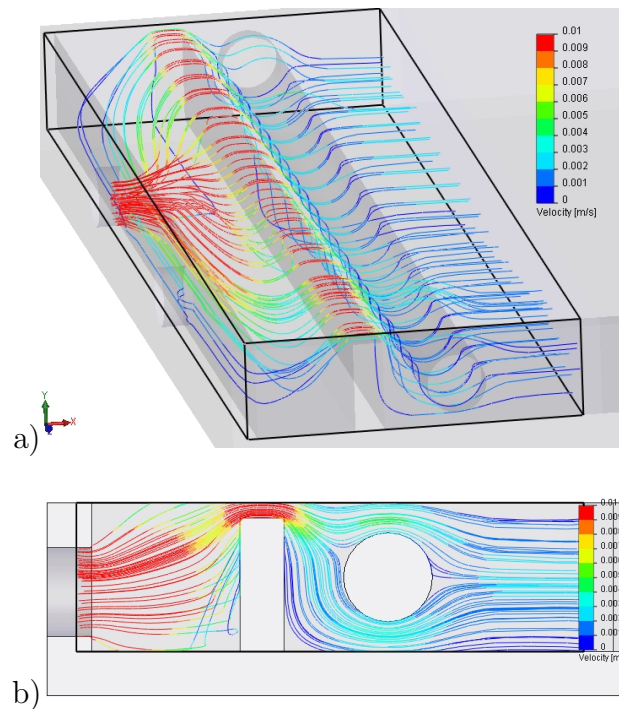


Abbildung 3.7: Simulation zur Ermittlung der Homogenität des Gasflusses: a) Isometrische Ansicht; b) Querschnitt entlang des Gasflusses

Infrarot-Halogen-Strahlern eingesetzt. Dieses verfügt über eine elektrische Leistung von 18 kW. Das Lampenfeld besteht aus wassergekühltem Aluminiumrahmen und zwölf Quarzschutzrohren, die an beiden Enden jeweils mit O-Ringen vakuumgedichtet sind. In dieser Konfiguration kann die volle Leistung der Lampen ausgenutzt werden. Bei Bedarf können diese unabhängig von der Vakuumkammer ausgewechselt werden. Die Möglichkeit, die Lampen mit Pressluft oder Stickstoff zu kühlen, ist auch gegeben.

Um best mögliche Temperaturhomogenität auf dem Substrat zu erzielen, sind die IR-Strahler in drei Heizzonen unterteilt, die jeweils separat von der Steuerung geregelt werden können. Um die Strahlung des Lampenfeldes weiterhin zu homogenisieren, wurde der Einsatz einer matten Quarzplatte ausprobiert. Messungen der Temperaturverteilung über dem Wafer haben ergeben, dass die matte Quarzoberfläche und dadurch erzeugte diffuse Strahlung nur einen sehr geringen Einfluss hat. Vielmehr wird dadurch die Absorption in der Platte erhöht, wodurch die Aufheizrate am Substrat sinkt. Abbildung 3.8 zeigt der Vergleich zwischen klarer und matter Quarzplatten gemessen an einem 100 mm Si-Wafer.

Damit höhere Aufheizraten erreicht werden können, wurde zwischen den Lampen und dem Kammerboden ein hochglanzpolierter Reflektor aus Aluminium montiert. Ei-

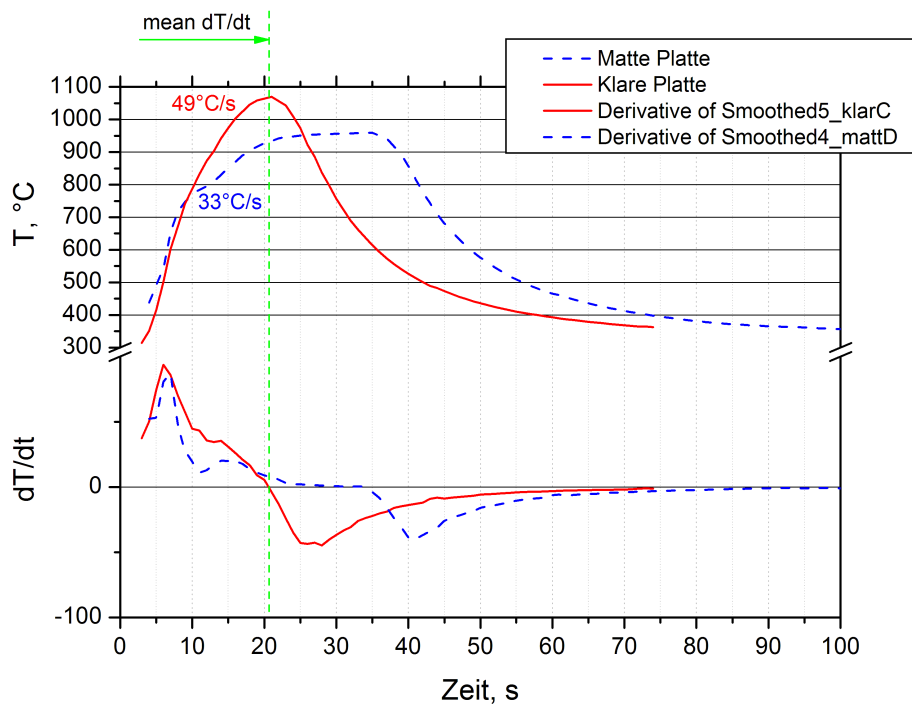


Abbildung 3.8: Aufheizrate mit klarer und mit matter Quarzplatte

ne Beschichtung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an der Unterseite der Lampen dient zusätzlich als Reflektor und steigert den Wirkungsgrad des Lampenfeldes. Diese Auslegung des Lampenfeldes und der Wasserkühlung der Vakuumkammer ermöglichen Dauerbetrieb bei Temperaturen bis zu  $600^\circ\text{C}$  und kurze Temperschritte bis zu  $1000^\circ\text{C}$ .

## 3.2 Gasführung

Die Prozessgasführung in einer kommerziellen ALD-Anlage stellt eine große Herausforderung dar. Da die ALD-Precursoren sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen können, muss die Gasführung entsprechend flexibel und möglichst universell ausgelegt sein. Im Vergleich zu CVD-Anlagen ist bei ALD die Precursorversorgung deutlich komplexer. Sie muss folgende Anforderungen erfüllen:

- Schnelles Umschalten zwischen den einzelnen Precursoren
- Beheizbarkeit der Precursor-Behälter und der Gasleitungen
- sehr gute Temperaturkontrolle der einzelnen Heizzonen (kein Überschwingen der Regelung, keine „kalte Stellen“)
- keine Partikelerzeugung durch die Gaskomponenten
- hohe Zuverlässigkeit angesichts der hohen Anzahl von Schaltzyklen
- minimales Totvolumen
- Zugänglichkeit für Wartung und Service
- Berücksichtigung der Sicherheitsaspekten

### 3.2.1 Precursorversorgung

Es gibt eine Reihe von festen Precursoren, die eine hohe Temperatur von bis zu 500 °C erfordern, um einen ausreichenden Dampfdruck zu erreichen [63, 8]. Bei diesen hohen Temperaturen können konventionelle Edelstahlventile nicht mehr eingesetzt werden. Deswegen wird die Gasführung durch Umlenken des Precursorflusses in Reaktor- oder Pumpenrichtung realisiert [63]. Die Möglichkeit, eine Feststoff-Precursor-Versorgung anzuschließen, wurde berücksichtigt. Diese Technik wurde allerdings in dieser Arbeit nicht verfolgt. Als oberste Grenze der Heiztemperatur der Precursoren wurde 150 °C gesetzt. Damit wird die Mehrheit an Flüssig-Precursoren, sowie einige wichtige Feststoff-Precursoren abgedeckt. Die Versorgung des Reaktors mit ausreichenden Precursordämpfen ist ein kritischer Punkt. Einerseits besitzen viele metallorganische Flüssigkeiten trotz Beheizung einen niedrigeren Dampfdruck als der Prozessdruck im Reaktor. In diesem Fall ist der Einsatz von einem Trägergas unabdingbar. Andererseits

sind diese Flüssigkeiten thermisch instabil und neigen sehr schnell über einer bestimmten Temperatur sich zu zersetzen. Geschieht das in den Gasleitungen, entstehen Partikel, die im Reaktor das Substrat kontaminieren. Ist die Temperatur allerdings zu niedrig, oder gibt es kältere Bereiche in den Gasleitungen, können Dämpfe wieder kondensieren und zu Verstopfungen führen. Daher sind bei der Einstellung der Temperatur des Precursorbehälters und der Gasleitungen die Eigenschaften des Precursors, sowie die technischen Gegebenheiten zu berücksichtigen.

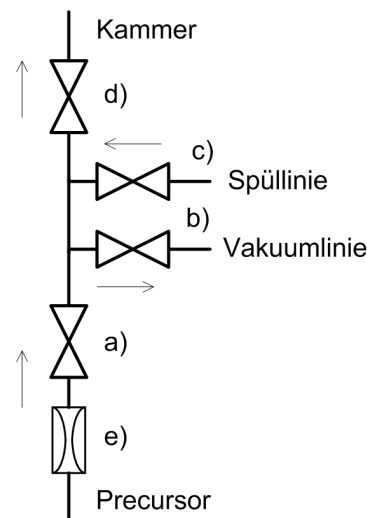


Abbildung 3.9: Eine der vier identischen Gaslinien der Anlage. a) Precursorventil, b) Vakuumentil, c) Spülventil, d) Kammerventil und e) Nadelventil

In dieser Arbeit wurden anfangs vier Precursoren eingesetzt – Ammoniak, Siliziumtetrachlorid, Wasser und Trimethylaluminium. Alle vier verfügen über einen relativ hohen Dampfdruck, so dass kein Trägergas notwendig ist. Das macht die Versorgung über direktes Saugen an den Behältern möglich (*direct vapour draw*). In Abbildung 3.9 ist die Anordnung der Schaltventile gezeigt, die für alle vier Precursoren identisch ist. Über das Kammerventil erfolgt die abrupte Trennung der einzelnen Precursoren. Über das Spülventil wird mit Inertgas der Ventilbereich, sowie der gesamte Prozessraum gespült. Das Ventil zur Vakuuminie ermöglicht die Evakuierung des Mischraumes, die notwendig ist, wenn der Prozessdruck zwischen der ALD-Teilreaktionen gewechselt werden muss. Auf dieser Weise wird sowohl ein Gasrückstoß in Richtung des Precursorbehälters vermieden, was zur Kontaminierung führen kann, als auch ein Gasstoß in den Reaktor, was dazu führen kann, dass kleinere Proben weg geblasen werden können. Die Precursordosis wird über den  $C_v$ -Wert der Drossel und die Schaltzeit des Precursorventils eingestellt. Bei der Ammoniaklinie wird anstatt eines Nadelventils ein



Massenflussregler eingesetzt.

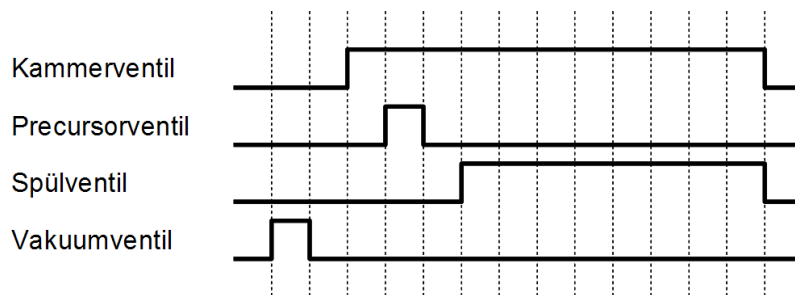


Abbildung 3.10: Ventilablauf während eines ALD-Halbzyklus

Ein Beispiel für den Ablauf eines ALD-Halbzyklus ist in Abbildung 3.10 gegeben. Ist am Anfang des Halbzyklus die Druckdifferenz zu hoch, kann sie durch das Zuschalten vom Vakuumventil verringert werden. Danach wird das Kammerventil geöffnet und der Druck im Ventilbereich und im Reaktor ausgeglichen. Je nach Prozessanforderungen kann das Precursorventil für eine variable Zeit geöffnet werden. Nach Ablauf dieser Zeit wird bis Ende des Halbzyklus über das Spülventil gespült. Mit dem Schließen der Spül- und Kammerventile wird der Halbzyklus beendet und die gleiche Folge für einen anderen Precursor wiederholt.

### 3.2.2 Vakuumperipherie

Im Vergleich zur Precursorversorgung ist die Vakuumseite des Reaktors relativ einfach und kann unter Anwendung konventioneller Techniken ausgeführt werden. Wichtige Aspekte dabei sind die Auswahl einer geeigneten Vakuumpumpe, die Implementierung einer Druckregelung sowie die Berücksichtigung der Eigenschaften der eingesetzten Precursoren.

Eines der Ziele dieser Arbeit ist die Realisierung von ALD-Prozessen, deren Teilreaktionen bei unterschiedlichem Druck stattfinden sollen. Dies erfordert eine erweiterte Druckregelung, die erlaubt, schnell zwischen den Prozessdrücken zu wechseln und somit die Effizienz des Reaktors zu erhöhen. In Abbildung 3.11 ist der Gasplan der Vakuumperipherie dargestellt. Die aktive Druckregelung ist durch einen Massenfluss-Regler (MFC4) und ein Butterfly-Ventil realisiert. Durch das Butterfly-Ventil wird einmalig der Leitungswiderstand an das Saugvermögen der Vakuumpumpe durch Reduzierung des Rohrquerschnitts angepasst. Der erforderliche Druck wird dann durch die Menge Stickstoff, die durch den Massenfluss-Regler fließt, mittels PID-Regelung<sup>2</sup> eingestellt. Der strömende Stickstoff umfließt den Innenreaktor und reduziert auf dieser Weise Abscheidungen an den Kammerwänden. Diese Technik führt auch zu einer signifikanten Minimierung der erforderlichen Precursormengen bei höherem Prozessdruck. So kann eine sehr hohe Precursorkonzentration im kleinen Innenreaktor erreicht werden, während das restliche Kammervolumen mit Stickstoff gefüllt wird. Am Ende jedes Halbzyklus wird das Ventil PV0.1 aufgemacht. Somit wird der volle Querschnitt der Vakuumleitung benutzt und die Prozessgase schneller ausgepumpt. Gleichzeitig spült man den Innenreaktor über die Precursorzuleitungen.

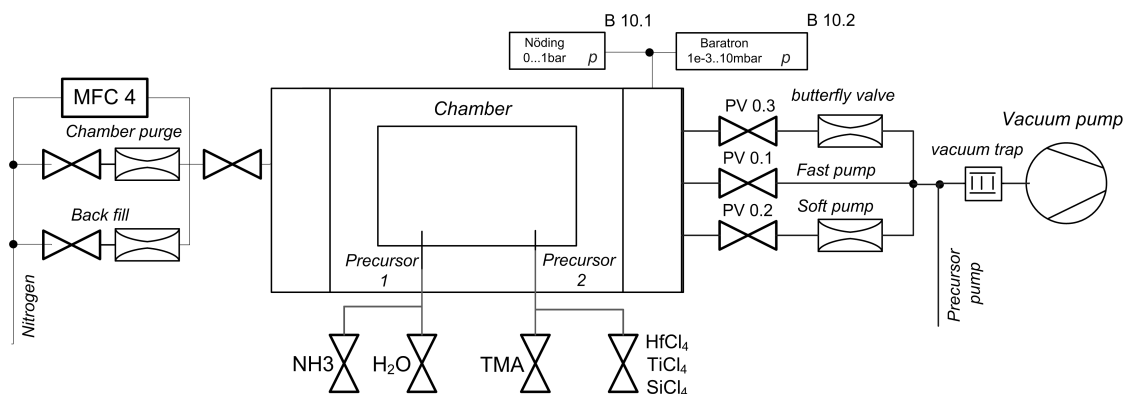


Abbildung 3.11: Gasplan der Vakuumperipherie

<sup>2</sup>aus der Regelungstechnik: Proportional-Integral-Differential-Regler

Der Prozessdruck wird mittels zwei Vakuumsensoren (B10.1 und B10.2) gemessen, die einen Messbereich von  $10^{-3}$  bis 1000 mbar abdecken. Um eine vom Prozessgas unabhängige Messung zu bekommen, werden ausschließlich kapazitive Sensoren eingesetzt. Diese sind auch besonders gut für den Einsatz in aggressiver Atmosphäre geeignet. Da die ALD-Prozesse durch geringe Druckschwankungen nicht beeinflusst werden, wurde auf aufwendigere Techniken zur Temperaturkompensation, die die Messgenauigkeit erhöhen, verzichtet.

Auf der Auswahl einer geeigneten Vakuumpumpe wurde bereits im Kapitel 3.1.1 eingegangen. Neben dem Saugvermögen müssen auch die Eigenschaften der Precursoren und der Ausgangsprodukte berücksichtigt werden. Dabei ist auf Korrosionswirkung und Partikelentwicklung zu achten, die das Pumpsystem bewältigen muss. In vielen Fällen ist eine Absorptionsfalle sinnvoll, die vor der Pumpe installiert wird und sie vor aggressiven Dämpfen und Partikeln schützt. Leider geht dieser Schutz auf Kosten des Enddruckes und des effektiven Saugvermögens des Vakuumsystems.

### 3.3 Steuerung

Für die Steuerung der gesamten Anlage wurde eine Architektur, basierend auf Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS<sup>3</sup>) gewählt. Sie fungiert, vom Prinzip her, zyklusorientiert und bietet dank ihres Echtzeitbetriebssystems besondere Vorteile bei der Steuerung zeitkritischer Prozesse. Damit wird ein hohes Maß an Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit erreicht. Darüber hinaus ist die SPS-Architektur beinahe beliebig skalierbar und bietet große Flexibilität. Durch den Einsatz von externen E/A-Kontrollern wird eine Erweiterung der analogen und digitalen Ein- und Ausgänge ermöglicht, ohne dass die Verarbeitungszeit signifikant beeinflusst wird.

Die Steuerung der ALD-Anlage übernimmt die rechenintensive Verwaltung von über zehn Temperaturregelkreisen, darunter drei Heizzonen im Reaktor, sechs Heizungen der Precursorversorgung, Überwachung des Kühlkreislaufes, sowie die Prozessdruckregelung. Um die Ausführung von sehr schnellen Prozesszyklen zu ermöglichen, werden die auf einem PC zuvor erstellten Rezepte in den SPS-eigenen Speicher übertragen und gespeichert. Die Übertragung der Rezepte und der Prozessdaten, die auf dem PC aufgenommen werden, erfolgt über eine serielle RS-232 Schnittstelle mittels selbst entwickelten Protokolls. Die Firmware der Anlage ist modular aufgebaut. Durch die Aufteilung in unterschiedlichen Taskklassen wird Rechenleistung gespart und die An-

<sup>3</sup>engl. Programmable Logic Controller, PLC

steuerung der Ventile in Echtzeit gewährleistet. Ein Teil der Visualisierung übernimmt die SPS. Dadurch können eine große Anzahl an Parametern ausgelesen und eingegeben werden. Ein Service-Modus erlaubt die manuelle Steuerung der Gaskomponenten, wie Ventile und Massenflussregler direkt über die SPS. Die Prozessvisualisierung wird auf einem PC durchgeführt. Hierfür wird eine angepasste Version der Standard-Software der Firma ATV Technologie verwendet.

Abbildung 3.12 zeigt den ALD-Reaktor mit der Precursor-Versorgung (unten), SPS-Steuerung (rechts) und Kontroll-Software (links).

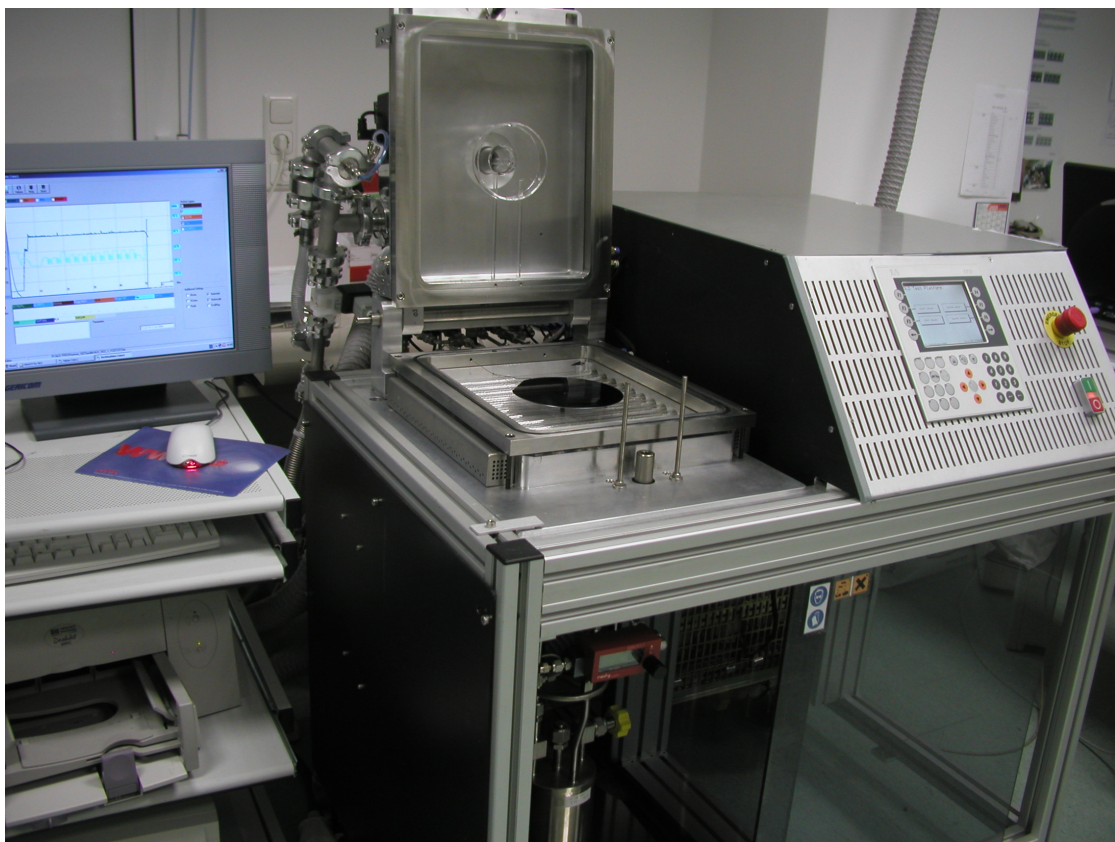


Abbildung 3.12: Foto der ALD-Anlage

# Kapitel 4

## *In situ* Monitoring mittels QCM

Es gibt eine Reihe von Methoden zur Schichtanalyse, die sich für *in situ* Untersuchungen eignen. Ein Teil davon, wie zum Beispiel XPS<sup>1</sup> oder SIMS<sup>2</sup>, erfordern Ultrahochvakuum-Bedingungen, was ihre Anwendung nur auf UHV-Kammer begrenzt. Andere, wie die Massenspektroskopie, können trotz dieser Anforderung auch in „*flow type*“-Reaktoren implementiert werden, wo wesentlich höhere Prozessdrücke im Millibarbereich herrschen [64, 65, 66] . Sehr verbreitet sind optische Techniken wie die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR) [67, 68] und die spektrale Ellipsometrie [12]. Durch FTIR werden sehr wertvolle Informationen über die chemischen Vorgänge während der Schichtsynthese gewonnen. Außerdem können diese Informationen quantitativ ausgewertet werden. Die Ellipsometrie ist eine sehr verbreitete Technik. Allerdings ist die direkte Implementierung in den Reaktoren sehr komplex und kostenintensiv.

Eine weitere eindimensionale Messtechnik, die große Popularität genießt, ist die *Quartz Crystal Microbalance*(QCM)-Technik. Vorgestellt 1959 von Günter Sauerbrey findet sie heute eine breite Anwendung bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD<sup>3</sup>) [69]. Da diese Technik eine äußerst hohe Auflösung aufweist, die die Massendektion einzelnen Monolagen ermöglicht, ist sie für *in situ* Untersuchungen in ALD-Prozessen sehr attraktiv. Leider ist die Messung gegenüber Temperaturänderungen sehr empfindlich, was ihren Einsatz zur Messung der absoluten Schichtdicke schwieriger macht.

---

<sup>1</sup>XPS = **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy

<sup>2</sup>SIMS = **S**econdary **I**on **M**ass **S**pectrometry

<sup>3</sup>PVD = **P**hysical **V**apour **D**eposition

## 4.1 Physikalische Grundlagen

Das Prinzip der *Quartz Crystal Microbalance* beruht auf dem umgekehrten piezoelektrischen Effekt. Das Anlegen eines elektrischen Feldes an einen kristallinen Festkörper mit piezoelektrischen Eigenschaften bewirkt eine mechanische Verformung (Abbildung 4.1). Dabei verschieben sich die einzelnen kristallografischen Ebenen parallel zu einander. Wird dieser Festkörper mit einer Wechselspannung angeregt, beginnt er mit einer konstanten Frequenz zu oszillieren. Diese so genannte Eigenfrequenz, ist alleine von der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schallwellen im Kristall und von seiner Dicke abhängig und daher eine für den Schwingkörper charakteristische Konstante:

$$f_0 = \frac{v_{ac}}{2d} \quad (4.1)$$

mit  $v_{ac}$  - Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Welle und  $d$  - Dicke des Kristalls.

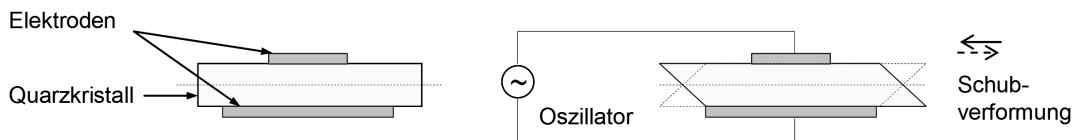


Abbildung 4.1: Funktionsprinzip von Quartz Crystal Microbalance

In der Praxis hat sich einkristalliner Quarz aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften als Ausgangsmaterial für QCM-Sensoren etabliert. Sowohl die extrem hohe intrinsische Güte der Quarzkristalle, als auch die chemische, mechanische und thermische Langzeitstabilität, sowie der günstige Preis zeichnen den Quarz aus. Im Folgenden werden daher alle Betrachtungen auf Quarzkristalle bezogen.

Aus Gleichung 4.1 folgt, dass wenn sich die Dicke des Kristalls um  $\Delta d$  vergrößert, wird sich auch eine Eigenfrequenzänderung ergeben. Nimmt man an, dass diese Frequenzänderung unabhängig von den physikalischen Eigenschaften einer fremden Schicht ist, die auf dem Quarz aufgebracht wird, gilt

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m_q}{\rho_q \cdot A \cdot d} = -\frac{\Delta m}{\rho_q \cdot A \cdot d} \quad (4.2)$$

mit  $\rho_q$  - Dichte der Quarzplatte,

$A$  - Fläche der Quarzplatte,

$\Delta m_q$  - Masse einer Plattenschicht der Dicke  $\Delta d$ ,

$\Delta m$  - Masse einer beliebigen Schicht.

Diese Beziehung ist bekannt als Sauerbrey-Gleichung [69] und gilt für sehr dünne homogene Schichten, die starr mit der Quarzplatte verbunden sind. Durch den Einsatz der Gleichung 4.1 und mit der Beziehung:

$$v_q = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \quad (4.3)$$

mit  $\mu_q$  - Schermodul der Quarzplatte,

lässt sich die Dicke der Quarzplatte in Gleichung 4.2 herausrechnen:

$$\Delta f = -\frac{\Delta m \cdot f_0}{\rho_q \cdot A \cdot \frac{v_q}{2f_0}} = -\frac{2\Delta m \cdot f_0^2}{\rho_q \cdot A \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}} = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} \Delta m \quad (4.4)$$

Da das Sauerbrey-Modell nur für Frequenzänderungen kleiner als 2% eine ausreichende Genauigkeit lieferte, wurde weiter nach besseren Modellen gesucht. Miller und Bolef [70] betrachteten den beschichteten Quarz als einen zusammengesetzten akustischen Resonator. Basierend auf dieser Betrachtung haben Lu und Lewis [71, 72] ein erweitertes Modell vorgeschlagen, das auch die elastischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten berücksichtigt. Die Quarzplatte bildet mit der Schicht ein zusammengesetztes Resonanzsystem. Würde man die Schicht vom Schwingquarz trennen, so würde sie eine Eigenfrequenz

$$f_{0,f} = \frac{v_f}{2d_f} \quad (4.5)$$

besitzen.

Für beide Systeme gelten die Schallkennimpedanzen  $Z_q = \rho_q \cdot \mu_q$  und  $Z_f = \rho_f \cdot \mu_f$ . Für das gesamte System gilt:

$$\Delta m = \frac{\sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}}{2\pi Z \cdot f} \arctan\left(Z \tan\left(\pi \frac{f_0 - f}{f_0}\right)\right) \quad (4.6)$$

mit  $f$  - Frequenz der beschichteten Quarzplatte und  $Z = Z_q/Z_f$ .

Diese Formel bestätigt mit theoretischen Mitteln die ursprüngliche Sauerbrey-Gleichung, die sich aus Gleichung 4.6 für  $Z = 1$  ergibt, was die angenommene Gleichheit der Materialeigenschaften bedeutet.

Die gemessene Frequenzänderung hängt nicht nur von der Masse der aufgebrachtten Schicht, sondern auch vom Stress, von der Güte und von der Temperatur des Quarzes ab. Stress kann durch die abgeschiedene Schicht oder durch die mechanische Befestigung des Quarzes entstehen. Die Güte kann je nach Schnittqualität von Quarz zu Quarz variieren. Allerdings sind die daraus resultierenden Fehler sehr gering und können vernachlässigt werden. Ein wenig problematischer ist die Änderung der Güte mit steigender Dicke der Schicht. Dies kann bewirken, dass der Quarz sein Schwingungsmode

ändert und mit einer von der fundamentalen Frequenz abweichenden harmonischen Frequenz schwingt (*mode hopping*). Dieser Effekt wird eine sprunghafte Änderung der gemessenen Schichtdicke hervorrufen, was von der Messapparatur zu erkennen gilt.

Die Abhängigkeit von der Temperatur hat weit gravierendere Folgen für die Messgenauigkeit. Sie kann durch eine geeignete Wahl des Schnittwinkels der Quarzplatte beeinflusst werden. Mathematisch lässt sich die relative Frequenzänderung mithilfe von einem Polynom dritten Grades beschreiben:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = a_0(T - T_0) + b_0(T - T_0)^2 + c_0(T - T_0)^3 \quad (4.7)$$

Die Koeffizienten  $a_0$ ,  $b_0$  und  $c_0$  charakterisieren die Eigenschaften des Quarzes und hängen in erster Linie vom Schnittwinkel ab. Für Quarze mit AT-Schnitt liegt der Wendepunkt der Funktion bei 25 °C. Bei einem Schnittwinkel von 35°15' ist die relative Änderung der Frequenz in einem breiteren Intervall sehr gering. Solche Quarze sind bestens geeignet für Messungen bei Raumtemperatur. Leichte Temperaturschwankungen haben kaum Einfluss auf die Messgenauigkeit. Abbildung 4.2 gibt die Temperaturabhängigkeit von Quarzen mit AT-Schnitt für unterschiedlichen Schnittwinkel. Quarze mit SC-Schnitt besitzen einen Wendepunkt bei 92 °C und ihre  $f(T)$ -Kurve ist deutlich flacher. Diese eignen sich wesentlich besser für den Einsatz bei höheren Temperaturen. SC-Quarze sind auch stabiler gegenüber Stressänderungen, die unter anderem bei Temperaturgradienten entstehen können.

Die maximale Temperatur bei der eine Messung mit QCM möglich ist, ist durch die Curie-Temperatur definiert. Für Quarz liegt sie bei 573 °C. Bei dieser Temperatur ändert der Quarz seine Kristallstruktur und verliert die piezoelektrischen Eigenschaften. Durch mechanische Verspannungen kann diese Temperatur sinken, so dass in der Praxis die maximale anwendbare Temperatur niedriger liegt. Außerdem steigt über 400 °C die Temperaturabhängigkeit so stark, dass die Messfehler schon bei sehr geringen Temperaturschwankungen sehr hoch liegen.

In Heißwand-ALD-Reaktoren wurden zwei Techniken zur Eliminierung der Temperaturdrift untersucht. Rahtu et al. [74] verwendeten zwei Quarzsensoren, die nah aneinander im Reaktor positioniert wurden. Der Erste wurde zur Messung der Wachstumsrate eingesetzt. Der Zweite dagegen wurde vor Abscheidungen geschützt und diente zur Messung der fundamentalen Frequenz in Abhängigkeit der Temperatur. Da beide Sensoren sich auf gleicher Temperatur befinden, wird durch die Differenz der Messsignale die Abhängigkeit von der Temperatur ausgeschlossen. Mit dieser Technik wurden Prozesse bei Temperaturen von 150 °C [64, 75] bis zu 450 °C [65, 66] untersucht.

Eine weitere Möglichkeit, die nicht lineare Temperaturdrift auszuschließen, besteht



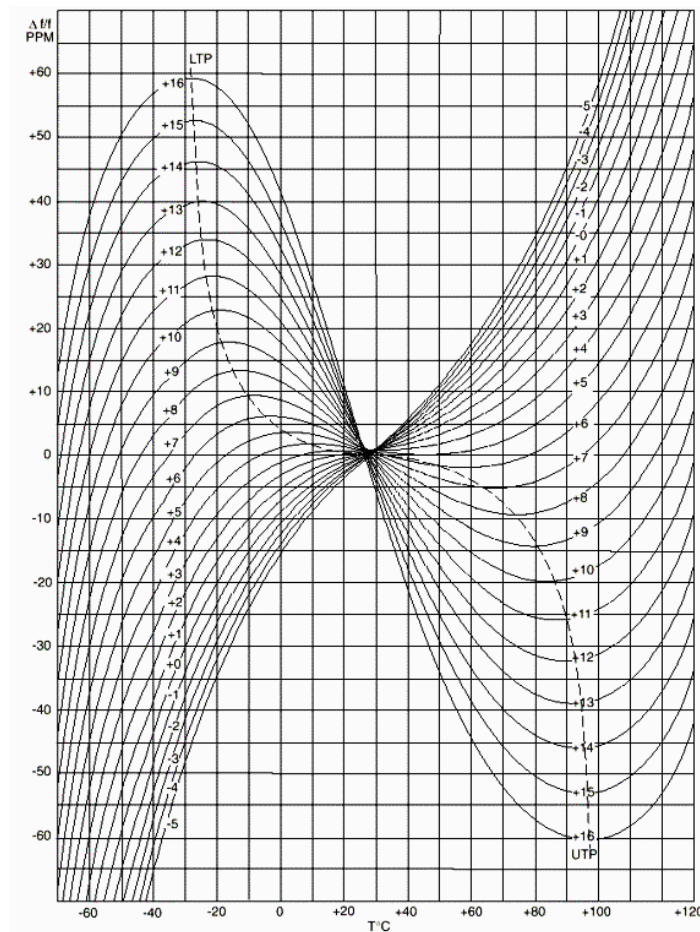


Abbildung 4.2: Relative Frequenzänderung als Funktion der Temperatur. Die Kurven repräsentieren unterschiedliche Offsets zu einem Schnittwinkel von  $35^{\circ}15'$  in Minutenschritten [73].

in der Berechnung der Koeffizienten des Polynoms in Gleichung 4.7. Durch Interpolation der gewonnenen QCM-Messdaten, wird die Temperaturabhängigkeit des Signals ermittelt und die Daten entsprechend korrigiert. Diese Methode liefert schlüssige Ergebnisse für unterschiedliche ALD-Prozesse [74]. Im direkten Vergleich ist sie bei höheren Temperaturen genauer. Der Vorteil liegt darin, dass die Effekte, die mit der Schicht selbst verbunden sind, wie zum Beispiel mechanischer Stress, mit dieser Methode erfasst werden können. Außerdem entstehen keine Fehler aufgrund Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Quarzen. Eine weitere Betrachtung liefern Rocklein et al. [76]. Sie untersuchten die thermische Wirkung der Prozessgase auf dem QCM-Sensor. Durch optimierte Temperaturverteilung der Heizzonen wird diese erheblich minimiert.

## 4.2 Beschreibung der Messapparatur

Bei der Implementierung der QCM-Technik in den neuen Reaktor wurde der Schwerpunkt darauf gelegt, dass der Sensor während des gesamten Prozesses auf konstanter Temperatur bleibt. Die Heizung mit Infrarot-Lampen in einem Kaltwand-Reaktor macht diese Aufgabe zu großer Herausforderung. In Abbildung 4.3 ist die Anordnung der QCM-Sonde in der Kammer dargestellt. Um signifikante Messungen machen zu können, muss in erster Linie gewährleistet sein, dass der QCM-Sensor exakt den gleichen Bedingungen wie die zu prozessierenden Proben unterliegt. Durch die Wahl der Position und durch Vergleichsmessungen wurde bestätigt, dass die Wachstumsrate gleich ist. Auf eine ausreichende Precursordosis muss geachtet werden, damit keine Differenzen entlang des Reaktors aufgrund Verarmung der Prozessgase entstehen können.

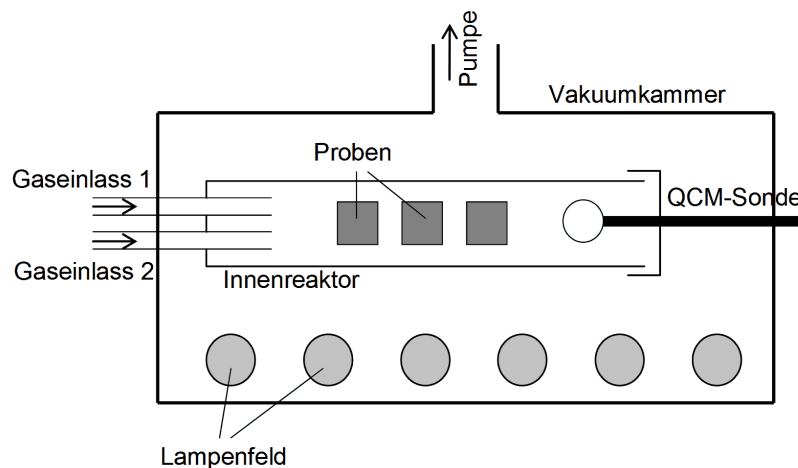


Abbildung 4.3: Implementierung der QCM-Messsonde in den Reaktor

Um die Temperaturstabilität zu gewährleisten wurde der Innenreaktor mit einem Inconel<sup>4</sup>-Blech von der IR-Strahlung der Halogenlampen abgeschirmt. Darüber hinaus wurden die Regelparameter der PID-Regelung weitestgehend optimiert, um Schwingungen in der Heizleistung auf ein Minimum zu halten. Ansätze mit einer offenen Regelkette wurden auch getestet und angewendet. Dabei wird die Rückkopplung des Thermoelementsignals im Regler unterbrochen und die Heizleistung direkt angesteuert. Um die thermische Wirkung der Prozessgase auf dem Sensor zu minimieren, werden sie durch Schleifen aus Edelstahlrohren geleitet, die auf Prozesstemperatur aufgeheizt werden. Insgesamt werden circa 30 Minuten benötigt, um die Messeinrichtung auf die

<sup>4</sup>Markenname der Firma Special Metals Corporation für hochtemperatur- und korrosionsbeständige Legierungen auf Nickelbasis

Prozesstemperatur mit einer Stabilität von  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  zu bringen.

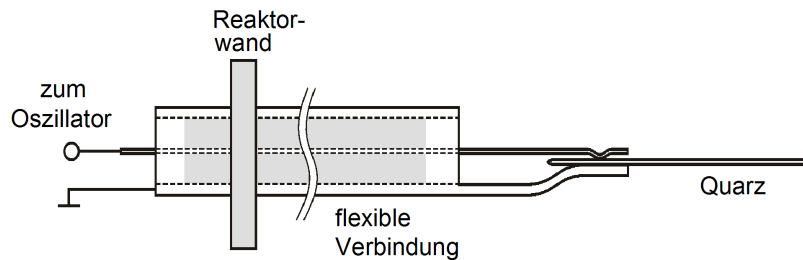


Abbildung 4.4: QCM-Messsonde

Eine wichtige Rolle im Messaufbau spielt der Sensorhalter. Kommerziell verfügbare Halter haben sich als nicht geeignet erwiesen. Daher wurde eine spezielle Sonde (Abbildung 4.4) entworfen, die eine hohe Zuverlässigkeit der Kontaktierung der Quarzelektroden bei Temperaturen bis  $500^\circ\text{C}$  anbietet. Der Halter besitzt eine sehr kleine thermische Masse und hat einen flexiblen Anschluss, was eine große Freiheit bei der Wahl der Position im Reaktor gibt. Um die Empfindlichkeit des Quarzes zu erhöhen, wurden rund 97% seiner Oberfläche frei für Schichtwachstum gelassen.

Alle QCM-Messungen wurden mit 0.55 Zoll großen AT-Schnitt-Quarzen der Firma Maxtek mit Silber-Elektroden und einer fundamentalen Resonanzfrequenz von 6 MHz durchgeführt. Der Quarz wurde mit einem 6 MHz-Maxtek-Oszillator angeregt. Die Messung der Frequenz und die Auswertung nach dem Z-Modell erfolgte mit einem Inficon XTC Schichtdickenmonitor [77]. Die Messdaten wurden über die serielle RS-232 Schnittstelle ausgelesen und vom PC verarbeitet. Die gesamte Konfiguration besitzt eine auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogene Auflösung von  $0.086 \text{ \AA}$ . In dieser Arbeit wurde jedoch keinen Wert auf Messung der absoluten Schichtdicke gelegt. Diese bekommt eine größere Bedeutung, wenn die QCM-Technik zur Überwachung von eingefahrenen Prozessen eingesetzt wird. Für die Untersuchung der Oberflächenprozesse bei unterschiedlichen Prozessparametern wurde die relative Änderung  $\Delta m$  innerhalb eines Prozesslaufs ermittelt. Dabei wurden die Prozessparameter innerhalb diesen eines Laufs variiert. In Abbildung 4.5 ist das QCM-Signal während eines ALD-Zyklus beim Wachstum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgezeichnet. Die Auflösung der Messung ist ausreichend, um die Adsorptionsprozesse an der Oberfläche zu visualisieren. Darüber hinaus zeigt das Verhältnis der Massenänderung während der beiden Halbzyklen eine sehr gute Korrelation mit den Molargewichten der Liganden, die während der Schichtsynthese ausgetauscht werden. Es wird ein Potential gesehen, mit dieser Technik Rückschlüsse auf das stöchiometrische Verhältnis der Schicht zu ermöglichen. Weitere Untersuchungen in Kombination

mit anderen Analyseverfahren wären notwendig.

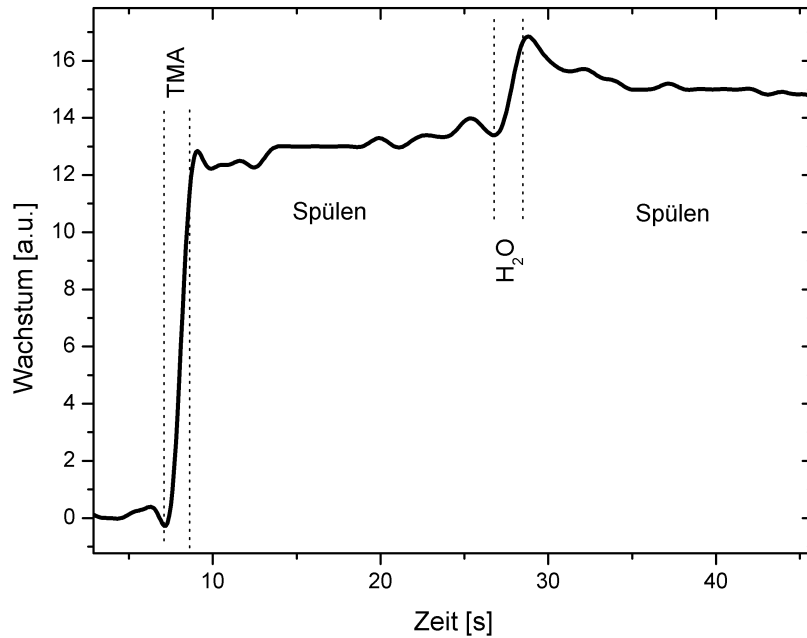


Abbildung 4.5: QCM Signal

Die Temperaturabhängigkeit der Messanordnung wurde im Bereich von Raumtemperatur bis  $380^{\circ}\text{C}$  gemessen. In Abbildung 4.6 wird die hypothetische Schichtdickenänderung nur aufgrund steigender Temperatur dargestellt. Bis  $100^{\circ}\text{C}$  ist der thermische Einfluss kaum bemerkbar, steigt jedoch für höhere Temperaturen sehr schnell. Die fundamentale Resonanzfrequenz kann sich so stark ändern, dass sie außerhalb des Messbereichs des Messgerätes liegt. Deswegen konnten mit diesem Aufbau Messungen bis ca.  $430^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Diese Temperatur liegt rund  $140^{\circ}\text{C}$  unter der theoretischen Grenze. Die durchgeführten Messungen bei der ALD von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kapitel 5.1.6) zeigen, dass die Temperaturdrift keinen Einfluss bei diesem Aufbau während eines Prozesslaufs hat. Das ist auf die sehr gute Temperaturkontrolle und die Vorheizung der Prozessgase auf Prozesstemperatur zurückzuführen.

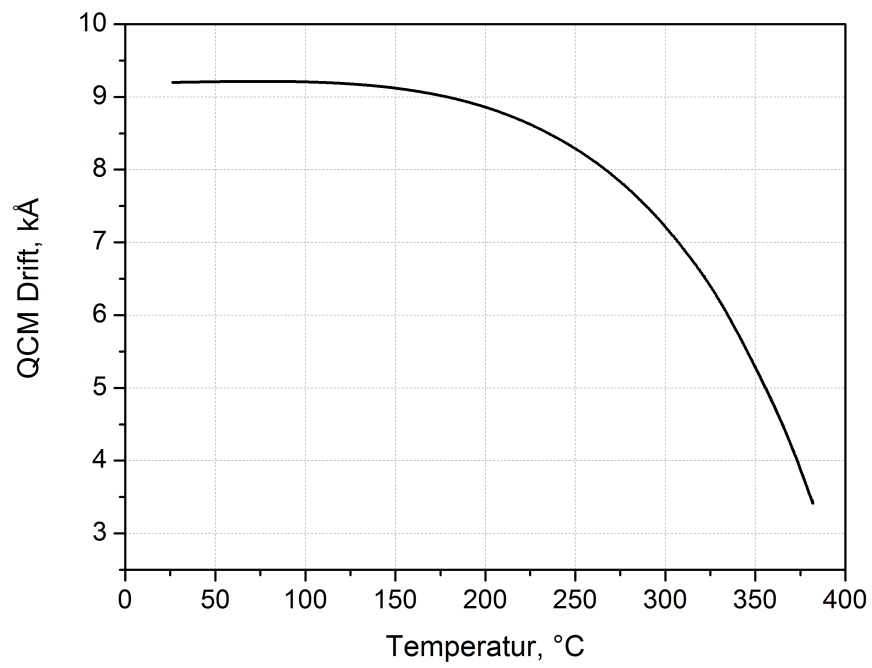


Abbildung 4.6: Abhängigkeit des QCM-Signals von der Temperatur

# Kapitel 5

## Prozessentwicklung

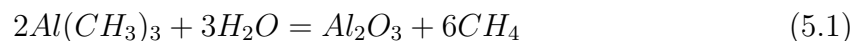
Dieses Kapitel beschreibt die technologische Implementierung und Entwicklung von zwei ALD-Prozessen in dem neu entwickelten Reaktor. Zunächst werden die optimalen Prozessparameter für diesen Reaktor gesucht. Mit Hilfe von unterschiedlichen Messtechniken werden die abgeschiedenen Schichten untersucht. Erstmals wird Quartz Crystal Microbalance zur Verifizierung des Reaktordesigns eingesetzt.

### 5.1 Atomic Layer Deposition von $\text{Al}_2\text{O}_3$

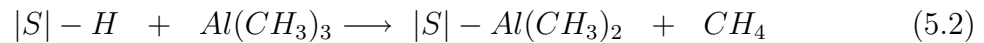
Die atomar selbstregelnde Abscheidung von Aluminiumoxid aus Trimethylaluminium und Wasser ist der meist- und bestuntersuchte ALD-Prozess. In seiner Natur nähert sich dieser Prozess sehr an einem idealen wie, im Kapitel 2 beschriebenen ALD-Prozess [15]. Die Reaktanten sind chemisch hoch reaktiv und gleichzeitig thermisch sehr stabil und der Reaktionsausgangprodukt, Methan, ist sehr flüchtig und beeinflusst nicht mehr die Reaktionen. Aus diesem Grund eignet er sich auch im besonderen Maße für erstmalige Implementierung in einen neuen Reaktor. Die Eigenschaften des Reaktors können somit untersucht und optimiert werden, ohne dass die Messdaten durch Instabilitäten im Prozess selbst verfälscht werden. Durch seine hohe Geschwindigkeit können auch Rückschlüsse auf die Effizienz der Anlage gezogen werden.

#### 5.1.1 Wachstumsmechanismus von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die allgemeine chemische Gleichung der Reaktion bei der Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lautet:



Hier werden  $Al(CH_3)_3$  und  $H_2O$  als Dämpfe in den Reaktor eingeführt und gasförmiges Methan abgepumpt. Der ALD-Prozess verläuft durch zwei heterogene Reaktionen an der Feststoffoberfläche. Die Erste, die TMA Halbreaktion kann auf zwei Wegen verlaufen. Gleichungen 5.2 und 5.3 beschreiben diese Reaktionen der TMA-Moleküle mit einer OH-terminierten Oberfläche. Mit  $|S|$  ist die Oberfläche des Feststoffes bezeichnet.



Im ersten Fall reagiert ein TMA-Molekül mit einer Hydroxylgruppe. Dabei bindet ein  $Al(CH_3)_2$ -Ligand über eine  $\sigma$ -Bindung an dem Sauerstoffatom. Dabei wird ein Methan-Molekül gebildet. Im zweiten, reagiert ein TMA-Molekül mit zwei Hydroxylgruppen von der Oberfläche über zwei  $\sigma$ -Bindungen. Es entstehen zwei Methan-Moleküle. Diese zwei Wege sind graphisch in Abbildung 5.1 dargestellt.

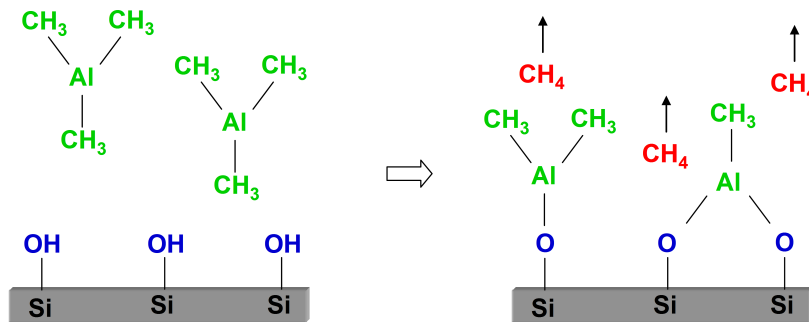
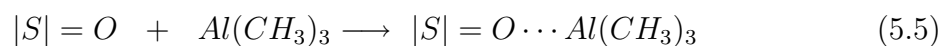
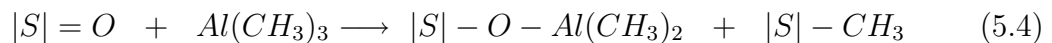


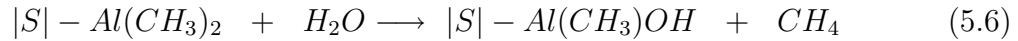
Abbildung 5.1: TMA-Halbreaktion

Die TMA-Halbreaktion kann auch bei Mangel an Hydroxylgruppen verlaufen. Die TMA-Moleküle können auf der Oberfläche dissoziieren (Gl. 5.4) oder aufgrund der Assoziation zwischen Sauerstoffatomen und TMA-Molekülen durch Van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche binden (Gl. 5.5). Dank dieser Eigenschaft kann der ALD-Prozess von  $Al_2O_3$  leicht auf vielen unterschiedlichen Substrate initiiert werden.



Die Wasser-Halbreaktion verläuft ähnlich. Die Methyl-terminierte Oberfläche wird mit Wasser oxidiert. Dabei werden die Methylgruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt

und es entsteht Methan. Die Reaktionsfolge wird mit Gleichungen 5.6 und 5.7 beschrieben und ist in Abbildung 5.2 graphisch dargestellt.



Verläuft die Reaktion nach Gl. 5.4, ergibt sich entsprechend:

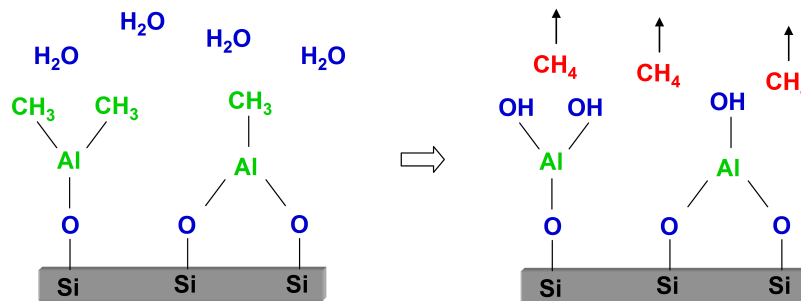
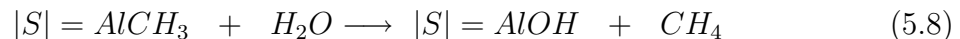


Abbildung 5.2: Wasser-Halbreaktion

### 5.1.2 Messung der Schichtdicke

Die physikalische Dicke der abgeschiedenen Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurde mit Hilfe von Ellipsometrie gemessen. Dieses zerstörungsfreie Messverfahren beruht auf die Veränderung der Polarisation von monochromatischem Licht bei der Reflexion an einer Oberfläche.

Die meisten Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Nullellipsometer Auto-EL III der Firma *Rudolph Research Inc.* durchgeführt. Dieses Gerät verfügt über einen HeNe-Laser, der einen gebündelten Lichtstrahl mit 632.8 nm Wellenlänge emittiert. Dieser Lichtstrahl wird vor Austritt mit einem Polarisator elliptisch polarisiert und mit einem Einfallswinkel von  $70^\circ$  von der zu messenden Probe reflektiert (Abbildung 5.3). Bei der Reflexion verändert das Licht den Polarisationszustand in Abhängigkeit von der Schichtdicke und vom Brechungsindex. Der reflektierte Strahl gelangt über einem zweiten Polarisationswinkel, genannt Analysator, zum Detektor, der die Intensität des Lichtes misst. Durch das Drehen des Polarisators im einfallenden Strahl und des Analysators im reflektierenden Strahl kann das Licht zur Auslöschung gebracht werden,



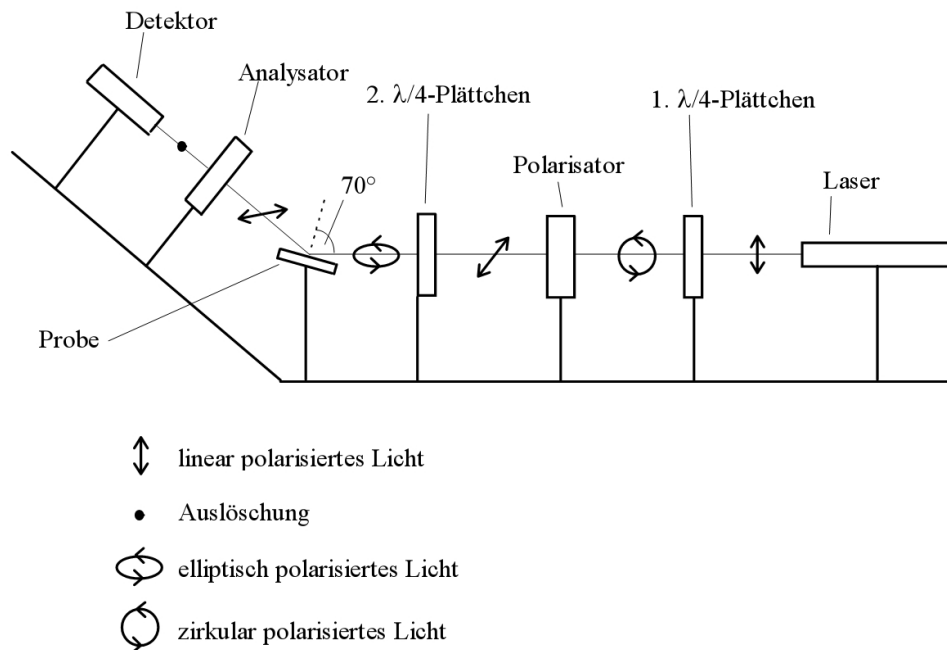


Abbildung 5.3: Prinzipieller Aufbau eines Nullellipsometers

indem die Polarisations Ebene senkrecht zur Schwingungsebene des Lichtes eingestellt wird. In diesem Punkt, genannt auch Nullpunkt, wird am Detektor ein Minimum der Lichtintensität (oder im Idealfall Null) gemessen. Liest man den Azimut-Winkel des Polarisators P und des Analysators A ab, können die ellipsometrischen Parameter  $\Delta$  und  $\Psi$  berechnet werden [78]. Mit Hilfe dieser Parameter lässt sich weiterhin die Schichtdicke berechnen. Um die Plausibilität der gemessenen Schichtdicken zu prüfen, wurden sie mit weiteren Ellipsometern, sowie Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verifiziert.

### 5.1.3 Evaluierung der Prozessparameter

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Wachstumsrate von den unterschiedlichen Prozessparameter wie Druck, Temperatur und Expositions-dosis untersucht. Zunächst wird der im Kapitel 3.1.2 beschriebenen Innenreaktor für Substrate bis 120x120mm Größe verwendet. Mit Hinsicht auf die angestrebte Kommerzialisierung der Anlage wird ein Augenmerk auch auf die Homogenität der Schichtdicke gerichtet. Jedoch handelt es sich hier um die erste Phase der Prozessevaluierung und daher ist reichlich Potential für weitere Optimierung vorhanden.

## Abhängigkeit von der Temperatur

Einen sehr großen Vorteil der atomar selbstregelnden Abscheidung stellt die Breite des Temperaturfensters dar. Die Temperaturabhängigkeit wurde für 100 Zyklen bei einem Prozessdruck von 1 mbar untersucht. Die Proben wurden mit einem Spektralellipsometer SOPRA ES 4 G vermessen. Die Messdaten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst und grafisch in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Ermittlung der Werte wurde durch Interpolation von 15 Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen im Bereich von 0.2 bis  $0.8\mu\text{m}$  gemacht.

Pr. Nr.	Temp.[°C]	GPC[Å]	Deviation[Å]
1	126	1,12	0,056
2	155	1,22	0,080
3	184	1,26	0,040
4	212	1,18	0,070
5	241	1,14	0,100

Tabelle 5.1: Temperatur, Wachstumsrate und Standardabweichung 24 Stunden nach der Abscheidung

Der Verlauf der Wachstumsrate zeigt eine sehr leichte Abnahme für niedrigere und höhere Temperaturen. In einem Temperaturbereich von  $125^\circ\text{C}$  wurde eine Änderung der Wachstumsrate um maximal  $0.14\text{ \AA}/\text{pro Zyklus}$  gemessen. Das hat zur Folge, dass die Temperaturinhomogenitäten auf dem Substrat, die sich typischerweise innerhalb  $5^\circ\text{C}$  bewegen, keine signifikanten Auswirkungen auf die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prozess haben. Die niedrigere Wachstumsrate bei niedrigeren Temperaturen kann unter Umständen am geringeren Sättigungsgrad der Oberflächenreaktionen liegen. Bei höheren Temperaturen ist dieser Effekt eher auf höhere Desorptionsrate und Dissoziationsvorgänge zurückzuführen. In beiden Fällen bleiben ungesättigte Bindungen bzw. begrabene Liganden in der Schicht, die eine negative Wirkung, zum Beispiel, auf die elektrischen Eigenschaften haben können.

Pr. Nr.	Temp.[°C]	GPC[Å]	Deviation[Å]
1	126	1,213	0,099
2	155	1,284	0,078
3	184	1,292	0,106
4	212	1,288	0,088
5	241	1,239	0,096

Tabelle 5.2: Ellipsometrische Werte der Schichtdicke 17 Tage nach der Abscheidung

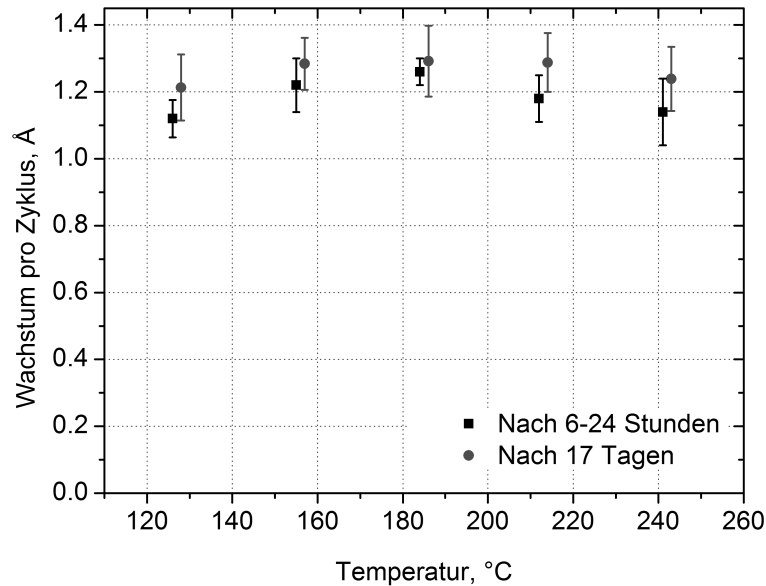


Abbildung 5.4: Wachstum pro Zyklus als Funktion der Temperatur. Die Proben wurden 24 Stunden und 17 Tage nach der Abscheidung gemessen. Beide Messreihen wurden zwecks besserer Lesbarkeit um 3 °C versetzt.

Damit Messfehler aufgrund unterschiedlichen Zeitabstandes zwischen der Abscheidung und der Messung berücksichtigt werden können, wurden die Proben einmal nach 24 Stunden und erneut nach 17 Tagen vermessen (Abbildung 5.4). Während dieser Zeit wurden sie in normaler Luftatmosphäre gelagert. Die gemessenen Werte (Tabelle 5.2) zeigen allgemein ein wenig höhere Schichtdicken. Die Differenz beträgt 0.3 bis 1.1 nm und kann durchaus an Schwankungen in der Performance des Ellipsometers liegen. Trotzdem scheint der Effekt der Abnahme der Wachstumsrate bei niedrigeren und höheren Temperaturen leicht verstärkt. Dies korreliert mit der Annahme, dass bei diesen Bedingungen freie Bindungen vermehrt in der Schicht vorhanden sind. Diese Bindungen werden mit der Zeit mit Sauerstoff oder Wasser, die in die Schicht hineindiffundieren, gesättigt, was zu der geringen Schichtdickenzunahme führt.

### Abhängigkeit vom Druck

Der Prozessdruck spielt bei der ALD von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine untergeordnete Rolle. Das liegt in erster Linie an der hohen Reaktivität der Precursoren und an der Irreversibilität der Chemisorption. Schon ein sehr geringer Dampfdruck der Precursoren im Reaktor reicht, um schnell die Substratoberfläche zu sättigen. Deswegen verursachen

Druckschwankungen keine signifikanten Änderungen der Wachstumsrate. Abbildung 5.5 zeigt den Verlauf der Wachstumsrate pro Zyklus, wenn der Prozessdruck zwischen 1 und 4 mbar variiert wird. Die geringe Änderung korreliert stark mit der Änderung der Homogenität der Schichtdicke. Aufgrund dessen hat sie keinen Reaktionshintergrund, sondern hängt viel mehr mit der Einstellung der laminaren Strömung im Reaktor zusammen. Das heißt, dass bei 3 mbar Prozessdruck beste Strömungsbedingungen für diese Geometrieordnung herrschen.

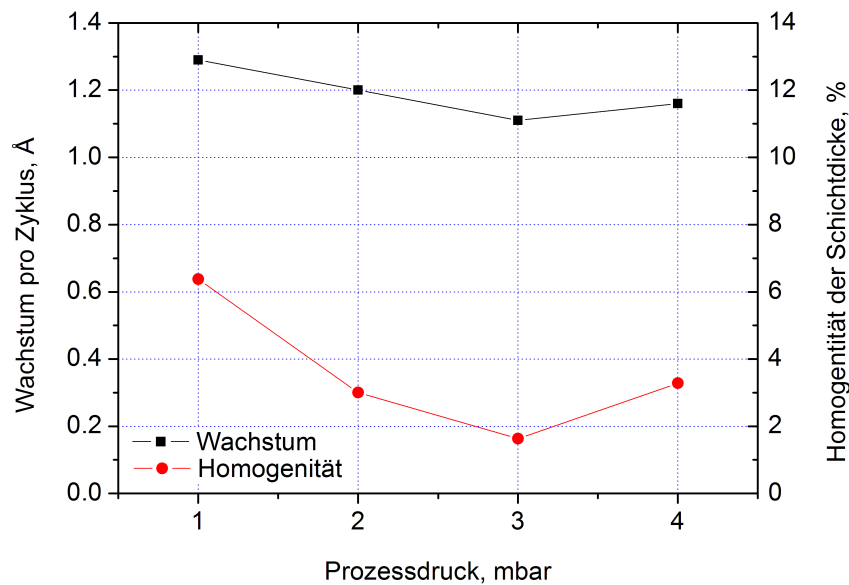


Abbildung 5.5: Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion des Prozessdruckes

### Abhängigkeit von der Spüldauer

Um eine reine ALD-Abscheidung zu gewähren, müssen die Precursorpulse ausreichend von einander getrennt werden. Ist das nicht der Fall, finden Reaktionen in der Gasphase statt, die zu parasitären CVD-Abscheidungen führen. Andererseits können zu lange Spülzyklen die Wachstumsrate senken, aufgrund der Desorption der adsorbierten Precursormoleküle. Abbildung 5.6 zeigt eine konstante Wachstumsrate, wenn die Spüldauer von 10 bis 15 Sekunden bei einem Gasfluss von 70 sccm und einem Druck von 3 mbar variiert wird. Dagegen steigt die Inhomogenität der Schichtdicke, wenn die Zeit unter 12 Sekunden liegt.

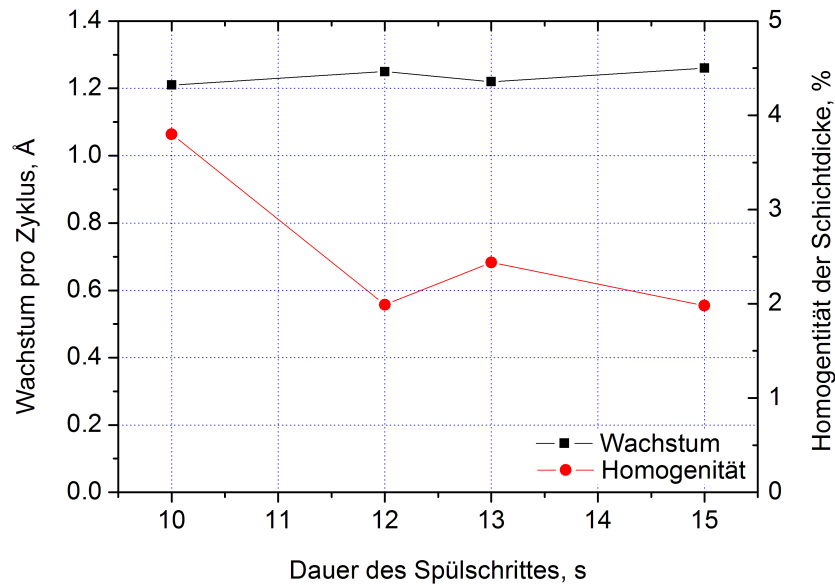


Abbildung 5.6: Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des Spülschrittes

### Abhängigkeit vom Spülgasfluss

Eine Möglichkeit die Spüleffizienz zu verbessern und damit die Prozesszeit zu reduzieren, ist die Erhöhung des Gasflusses. Dies dürfte theoretisch keinen Einfluss auf die Wachstumsrate haben, da das Spülgas nicht an den Reaktionen teilnimmt. Praktisch werden jedoch die Precursoren in den Spülgasfluss injiziert und auf dieser Weise verdünnt. Somit sinkt ihr effektiver Dampfdruck im Reaktor und gleichzeitig die Wachstumsrate. Dieser Effekt zeigt sich auch in Abbildung 5.7. Bis 100 sccm ist eine leichte Abnahme der Wachstumsrate zu beobachten. Bei höheren Flussraten werden die Strömungsbedingungen im Reaktor zu sehr beeinflusst, was die schlechtere Schichtdickenhomogenität zur Folge hat. Damit ist auch die gestiegene Wachstumsrate zu erklären, die als Mittelwert über dem gesamten 100 mm-Wafer ermittelt ist.

### Implementierung des $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prozesses im 200 mm-Reaktor

Nach dem Einfahren des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prozesses im 100 mm-Reaktor, wurde dieser in einem größeren Reaktor für Substrate bis zu einer Größe von 200x200 mm übertragen. Der größere Innenreaktor ist ein skaliertes Abbild der Geometrie des 100 mm-Reaktors (3.7). Lediglich die Diffusorröhrchen wurden durch flache Balken ersetzt. Das wesent-

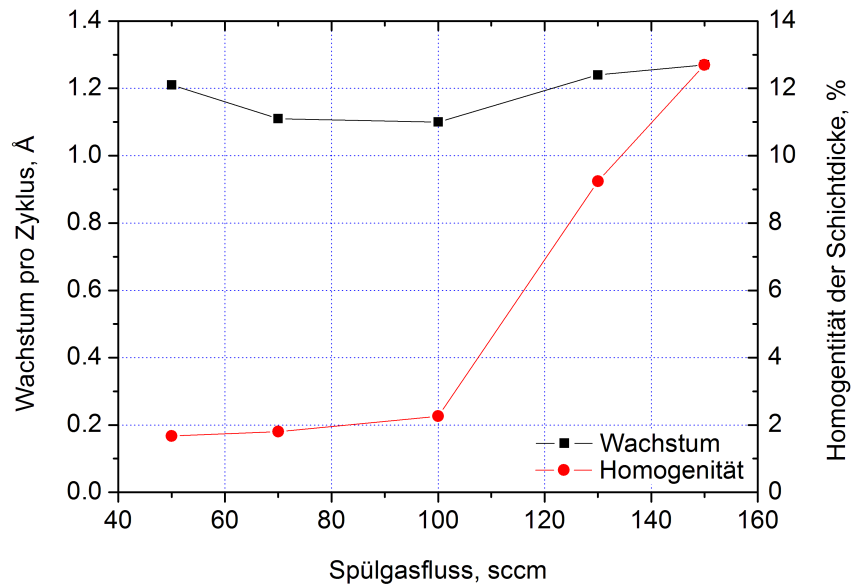


Abbildung 5.7: Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion des Spülgasflusses

lich größere Volumen stellt eine zusätzliche Herausforderung an der Prozessentwicklung. Zum Zeitpunkt dieser Versuche stand nur eine kleine Vakuumpumpe mit einem Saugvermögen von  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  zur Verfügung. Dies brachte wesentliche Einschränkungen bei der Einstellung der optimalen Strömungsverhältnisse und in der Produktivität des Reaktors. In dieser Hinsicht ist ein deutliches Optimierungspotenzial vorhanden.

### Abhängigkeit von der Pulsdauer

Ein fundamentaler Prozessparameter bei der ALD ist die Dauer der Precursorpulse. Zusammen mit dem eingestellten Precursorfluss bestimmt sie die Expositionsdosis. Ziel bei der Prozessoptimierung ist gesättigte Oberflächenreaktionen während der Halbzyklen mit minimaler Expositionsdosis zu erhalten. Aus prozesstechnischer Sicht würde das auf einer Seite die Produktivität steigern, da sich eventuell die Spülzeit verkürzt, und auf anderer Seite die Anforderungen bei der Abgasaufbereitung und damit verbundene Probleme vermindern. Durch die Reduktion des Precursorverbrauchs sinken auch die Kosten pro abgeschiedenem Nanometer Schicht, was bei den derzeit zum Teil sehr hohen Precursorpreisen ein signifikanter Faktor ist.

In Abbildung 5.8 ist das Wachstum als Funktion der TMA-Dosis dargestellt. Bei dieser Versuchsreihe wurden alle anderen Parameter konstant gehalten ( $p = 1 \text{ mbar}$ ,

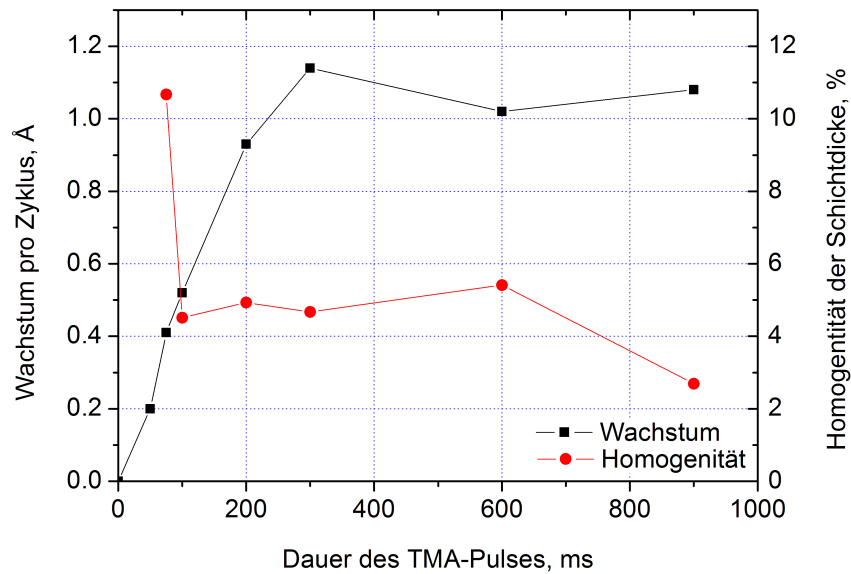


Abbildung 5.8: Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des TMA-Pulses

$T = 154\text{ °C}$ ,  $q_{N_2} = 50\text{ sccm}$ ,  $t_{N_2} = 10\text{ s}$ ,  $t_{H_2O} = 300\text{ ms}$ ) und nur die Dauer des TMA-Pulses variiert. Mit steigender TMA-Dosis wächst die Abscheiderate pro Zyklus, bis sie eine Sättigung bei ca.  $1.1\text{ Å/Zyklus}$  erreicht. Ab ungefähr  $300\text{ ms}$  TMA-Pulsdauer, was eine Expositionsdosis von  $4 \cdot 10^5\text{ L}$  entspricht, bleibt die Abscheiderate konstant. Dieser Verlauf zeigt sehr deutlich den selbst limitierenden Charakter des ALD-Prozesses von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Erwartungsgemäß ist der Verlauf in Abbildung 5.9 ähnlich. Die Substratoberfläche ist ab  $300\text{ ms}$  Wasserpulsdauer vollständig gesättigt. Hingegen wird eine steigende Wachstumsrate mit weiter steigender Wasserdosis beobachtet. Das liegt an den konstant gehaltenen Spülfluss und Spüldauer, die nicht ausreichen, um die höhere Menge Wasser rückstandslos zu entfernen. Die restliche Wassermenge führt während des TMA-Pulses zu zusätzlichen CVD-Abscheidungen. Ein weiterer Hinweis dafür ist die unregelmäßige Schichtdicke, die bei  $900\text{ ms}$  Pulsdauer gemessen wurde.

### Abhängigkeit von der Spüldauer

Die Dauer der Spülschritte liegt für den größeren Reaktor erwartungsgemäß höher. Die Messungen für unterschiedliche Precursordosen ergaben sehr ähnliche Ergebnisse (Abbildung 5.10). Beträgt die Spülzeit unter  $10\text{ Sekunden}$  tritt ein deutlicher CVD-

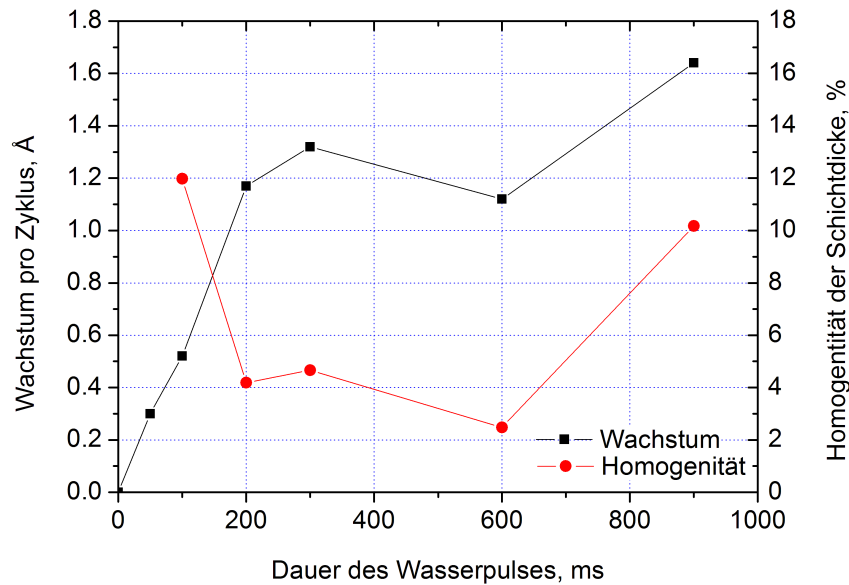


Abbildung 5.9: Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des Wasserpulses

Anteil bei der Abscheidung in Erscheinung. Entsprechend steigt auch die Inhomogenität der Schichtdicke.

### Abhängigkeit vom Spülgasfluss

Der Effekt der Verdünnung der Precursoren mit steigendem Spülgasfluss ist noch deutlicher als beim 100 mm-Reaktor zu beobachten (Abbildung 5.11). Bei diesem Versuch konnte der Prozessdruck aufgrund der zu schwachen Saugleistung der Vakuumpumpe nicht mehr konstant gehalten werden. So stimmen die Strömungsverhältnisse im Reaktor ab einem Fluss von 400 sccm nicht mehr und die Inhomogenität steigt stark an.

### 5.1.4 Schichtanalyse mittels SIMS

Eine hochsensible Methode zur Elementenanalyse von Oberflächen ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Diese Technik beruht auf dem Sputtern mit beschleunigten Ionen, bekannt schon seit Anfang des 19. Jahrhunderts [79]. 1949 wurde der erste Prototyp einer SIMS-Anlage in Österreich gebaut [80]. Atome oder Moleküle (z.B.  $O_2$ , Cs, Ga,  $SF_6$ ) werden ionisiert und gebündelt auf die zu analysierende



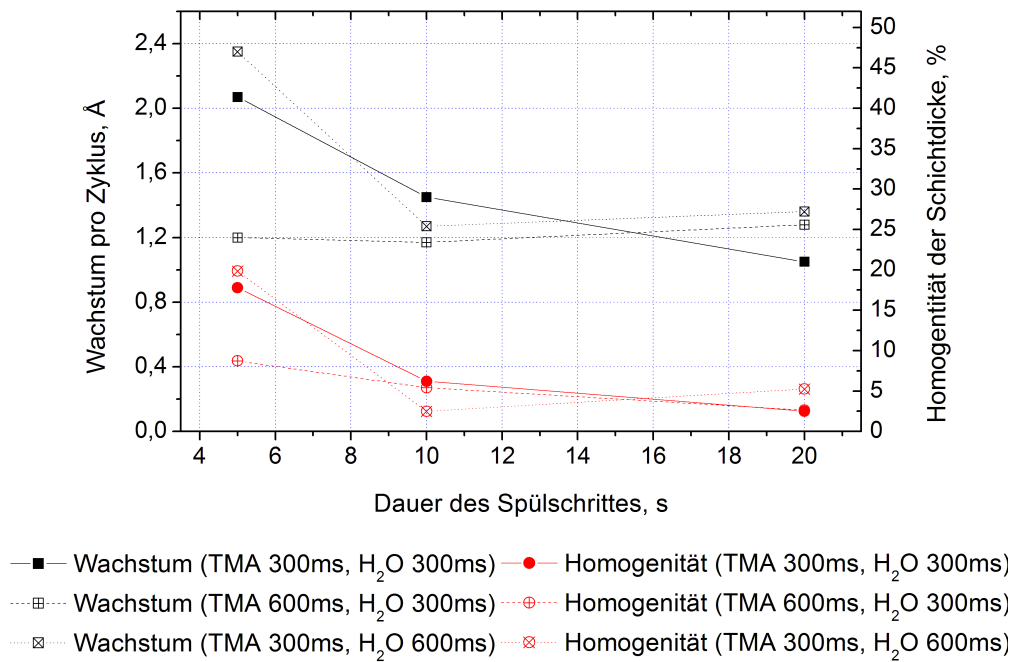


Abbildung 5.10: Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des Spülschrittes für unterschiedliche Pulslängen der Precursoren

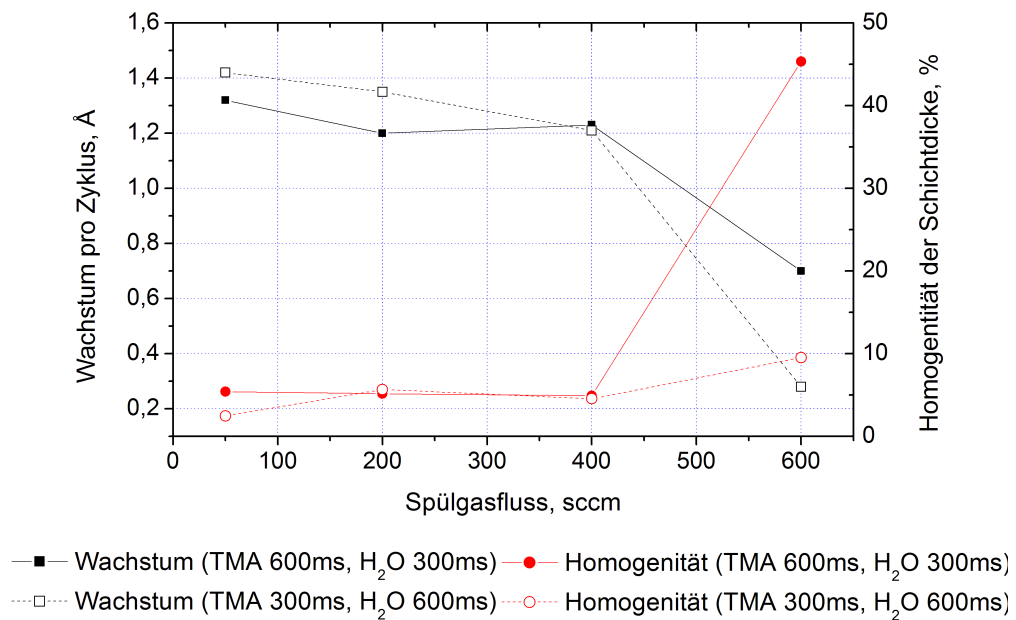


Abbildung 5.11: Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des Spülgasflusses für unterschiedliche Pulslängen der Precursoren

Oberfläche beschleunigt. Durch das Bombardement mit hochenergetischen Primärionen werden Teilchen von der Oberfläche gelöst. Die Geladenen davon, die so genannten Sekundärionen, die maximal 10% aller Teilchen betragen, werden mittels einem Massenspektrometer analysiert. Je nach Auswahl der Primärionen kann die Ausbeute der Sekundärionen beeinflusst werden. Zum Beispiel ist eine  $O_2$ -Quelle besser für die Analyse von positiv geladenen Teilchen (wie z.B. Metalle) und eine Cs-Quelle für die Analyse von elektronegativen Elementen geeignet. Dadurch, dass kontinuierlich Material abgetragen wird, können Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung erstellt werden. Um die ersten ALD-Abscheidungen als solche zu verifizieren, wurden Proben mit ALD- $Al_2O_3$  in der SIMS-Anlage an der Technischen Universität München untersucht. Die 12.9 nm dicke  $Al_2O_3$ -Schicht wurde bei  $180^\circ C$  abgeschieden. Um so eine dünne Schicht zu charakterisieren, ohne zu schnell abgetragen zu werden, mussten die SIMS-Parameter mit großer Sorgfalt gewählt werden. In Tabelle 5.3 ist der Parametersatz für die Messung aufgelistet.

Primärionensorte	$O_2^+$
Primärionenenergie	1.5 keV
Strahlstrom	2 nA
Strahldurchmesser	180 $\mu m$
gesputterte Fläche	220 $\mu m \times 220 \mu m$
Energieoffset Sekundärionen	0 eV

Tabelle 5.3: Optimierter Parametersatz für die SIMS-Analyse von sehr dünnen  $Al_2O_3$ -Schichten

In Abbildung 5.12 a) ist das Spektrum der ATV-Probe gezeigt. Es konnten nur Peaks detektiert werden, die Aluminium und Silizium beinhalten, was ein eindeutiger Indiz für die erfolgreiche  $Al_2O_3$ -Abscheidung ist. Die Silizium-Peaks entsprechen den drei Si-Isotopen und stimmen mit dem Spektrum des Substrates überein. Da eine  $O_2$ -Quelle verwendet wurde, können keine Rückschlüsse auf dem Sauerstoffgehalt der Schicht gemacht werden. Sehr positiv zu verzeichnen, ist die Abwesenheit anderer Metalle, die als mögliche Kontamination vermutet wurden. Außerdem war ein Kohlenstoffgehalt unter der Detektionsgrenze. Als Referenz wurde zusätzlich eine Probe mit 100nm  $Al_2O_3$  analysiert, abgeschieden mit etabliertem ALD-Prozess in einem kommerziellen Reaktor der Firma ASM an der Universität Erlangen-Nürnberg. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 5.12 b) gegeben. Die Ergebnisse beider Proben haben eine große Übereinstimmung ergeben.

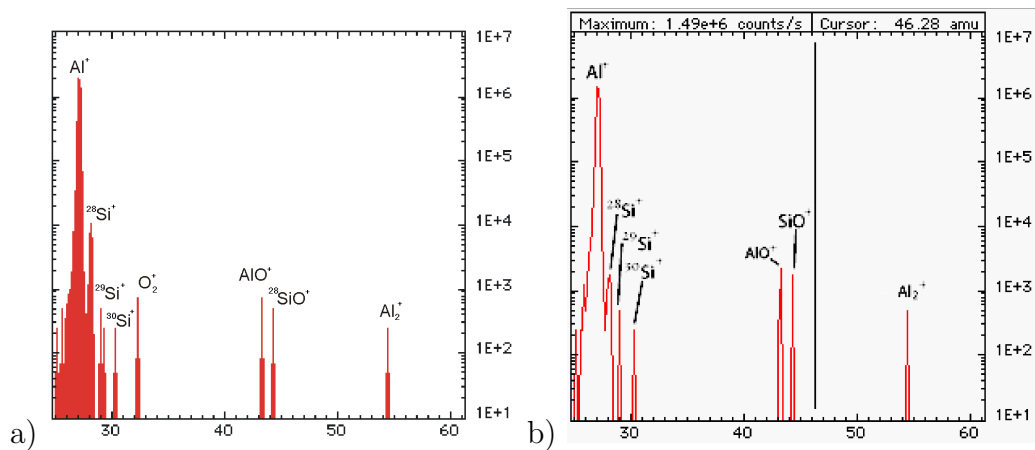


Abbildung 5.12: SIMS-Analyse von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a) ATV-Probe (links) b) Probe aus Uni-Erlangen (rechts)

### 5.1.5 Schichtanalyse mittels XPS

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) oder auf Deutsch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist eine etablierte, zerstörungsfreie Methode zur Oberflächenanalyse. Sie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Dabei wird die Probe mit Röntgen-Strahlen mit einer bestimmten Frequenz bestrahlt. Trifft ein Photon auf ein Elektron aus der Elektronenhülle der Atome des Festkörpers, kann das Elektron ins Vakuum herausgelöst werden. Die kinetische Energie des Photons muss dazu größer als die Bindungsenergie des Elektrons sein. Die emittierten Elektronen werden mittels eines Analysators selektiv detektiert. Die gemessene kinetische Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen ist der Unterschied zwischen der Photonenenergie und der Bindungsenergie der Elektronen:

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bind} \quad (5.9)$$

Somit kann die für jedes Element (mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium), bzw. chemische Verbindung charakteristische Bindungsenergie ermittelt und Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung gemacht werden. Als Folge des äußeren Photoeffekts können zusätzliche Elektronen die Oberfläche verlassen. Diese Elektronen werden beim so genannten Auger-Prozess emittiert [81]. Der durch die Anregung mit Röntgenstrahlung frei gewordene Platz wird mit einem Elektron aus einer energetisch höheren Schale besetzt. Die dadurch frei gesetzte Energie wird auf ein Elektron (Auger-Elektron) aus derselben oder höheren Schale übertragen, so dass dieser die nötige kinetische Energie erhält, sich aus dem Atom herauszulösen. Der Prozess erfolgt strahlungsfrei und die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist unabhängig von der

Photonenenergie. Für die qualitative Analyse der chemischen Zusammensetzung sind die Photo- und die Auger-Elektronen gleichermaßen wichtig. Durch die Erfassung der Auger-Spektren wird die Auflösung der Methode erhöht. Da aber die Messung ihrer Intensität kaum möglich ist, tragen für eine quantitative Analyse nur die Photoelektronen bei. In Abbildung 5.13 ist das Prinzip der Photoelektron- und Auger-Elektron-Spektroskopie veranschaulicht.

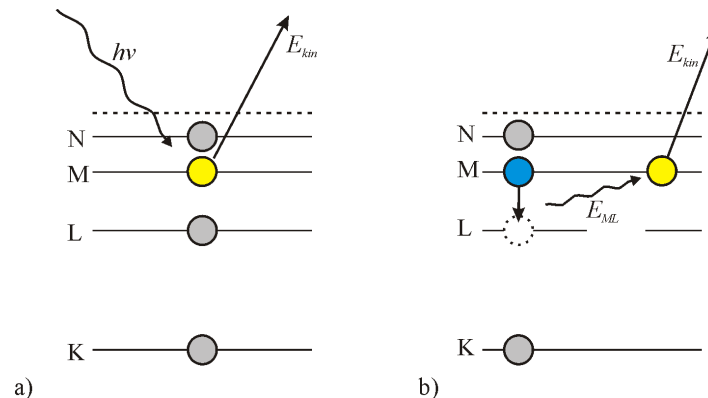


Abbildung 5.13: Das Prinzip der Photoelektron- (links) und Auger-Elektron-Spektroskopie (rechts)

Die Informationstiefe bei der XPS ist durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper limitiert und liegt bei wenigen Nanometern. Elektronen, die von tieferen Atomlagen herausgelöst werden, verlieren ihre kinetische Energie durch Wechselwirkungen mit anderen Atomen und können den Festkörper nicht verlassen. Das macht diese Methode besonders wertvoll bei der Analyse sehr dünner Schichten.

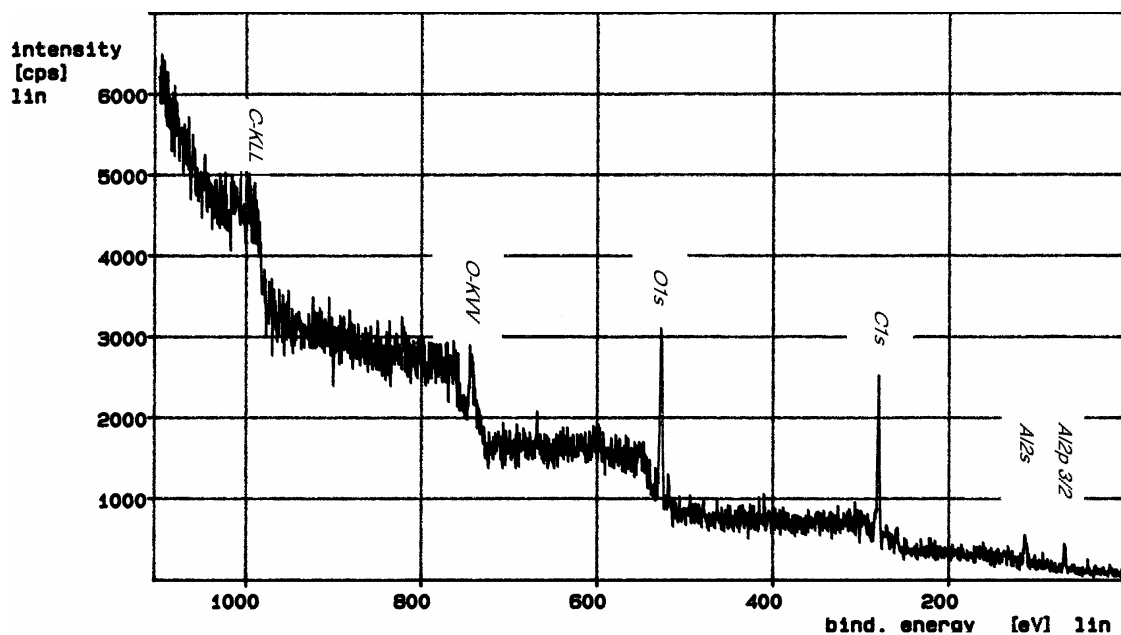
Die Prozessparameter der ersten ALD-Probe, die im Rahmen dieser Arbeit mit XPS analysiert wurde, sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Hierfür wurde die XPS-Anlage der FH München verwendet. Sie verfügt über eine Magnesium-Röntgen-Quelle mit 1253,6 eV und die Möglichkeit Oberflächenmaterial mittels Ar-Plasma abzutragen. Zwei Messungen wurden durchgeführt, eine direkt nach dem Einschleusen der Probe und eine nach dem ca. 4 nm von der Schicht abgesputtert wurden. Beide Spektren sind in Abbildungen 5.14 und 5.15 gezeigt.

Bei beiden Spektren sind die Maxima von Aluminium ( $Al_{2p_{3/2}}$  bei 70 eV und  $Al_{2s}$  bei 115 eV [82]) deutlich zu erkennen. Der Sauerstoff-Peak tritt bei 528 eV auf und entspricht einem  $O_{1s}$ -Elektronen in  $Al_2O_3$  [83, 84]. Bei 282 eV ist ein Kohlenstoff  $C_{1s}$ -Maximum [85] zu beobachten. Sauerstoff und Kohlenstoff wurden auch anhand der Auger-Spektrallinien entsprechend bei 743 eV und 990 eV detektiert. Alle Maxima sind im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Werten um 2 bis 3 eV verschoben,

Druck	1 mbar
Temperatur	180 °C
TMA Impulsdauer	500 ms
H <sub>2</sub> O Impulsdauer	500 ms
Spülzeit	je 30 s
Spülgas	40 sccm N <sub>2</sub>
Schichtdicke	8 nm

Tabelle 5.4: Prozessparameter der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe für die XPS-Analyse

was an einer linearen Abweichung des Detektors liegt.

Abbildung 5.14: XPS Spektrum von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Oberfläche unbehandelt)

Die Anwesenheit von Kohlenstoff kann zwei Ursachen haben. Kohlenwasserstoffverbindungen können auf der an Luft exponierten Oberfläche adsorbieren und sie kontaminieren. Kohlenwasserstoffliganden wurden in der Schicht während des ALD-Prozesses aufgrund unzureichender Sättigung der Wasser-Halbreaktion vergraben. Im Spektrum der mit Ar-Plasma gesputterten Probe (Abbildung 5.15) ist der Kohlenstoff-Peak wesentlich niedriger, aber immer noch vorhanden. Das deutet darauf hin, dass beide Möglichkeiten zutreffen. Allerdings kann der Kohlenstoff bei dieser Messung auch durch das Ar-Sputtern in die Tiefe eingetrieben sein. Der Peak bei 686 eV entspricht der 1s-Linie von Fluor. Die Fluor-Atome in Substratnähe deuten auf eine unzureichende Reinigung der Proben vor der ALD-Abscheidung. Das native Oxid wurde mit 2%-ige Flusssäure vom Siliziumsubstrat geätzt. Organische Verunreinigungen auf der

Oberfläche können das vollständige Spülen nach dem HF-Dip verhindern. Offensichtlich diffundieren die Fluor-Atome in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Die Abwesenheit von Si-Peaks ist ein deutlicher Indiz dafür, dass der ALD-Prozess unter diesen Parametern eine geschlossene Schicht abgeschieden hat.

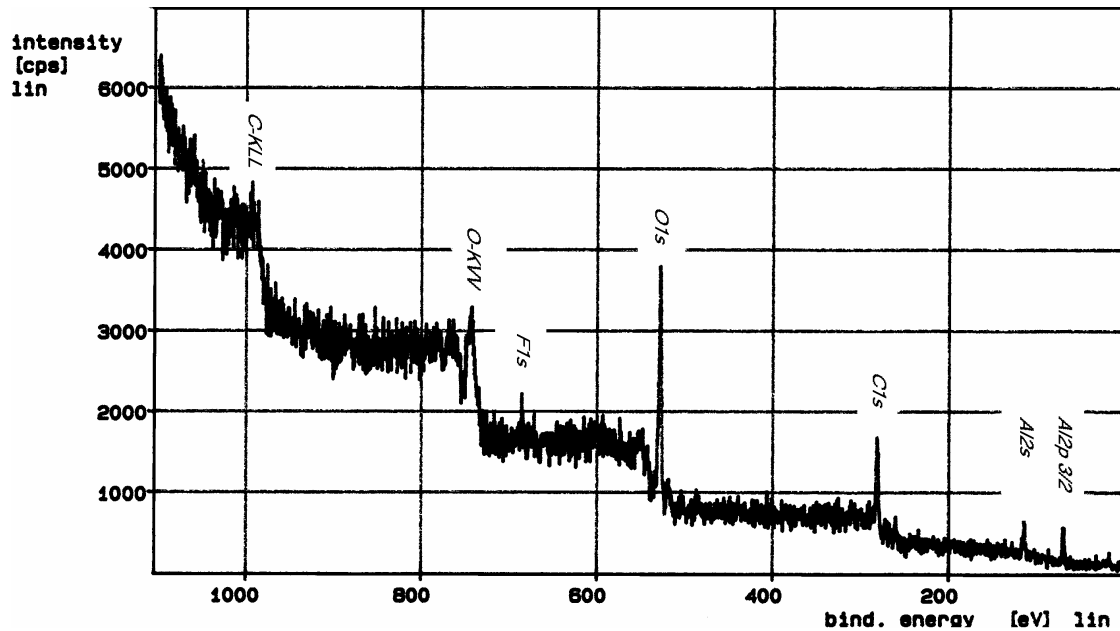


Abbildung 5.15: XPS Spektrum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nach Sputtern mit Ar)

### Untersuchung der Stöchiometrie

Weitere Proben wurden in der XPS-Anlage an der Universität Erlangen-Nürnberg untersucht. Die Prozesstemperatur wurde zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  variiert. Restliche Parameter wurden konstant gehalten (Prozessdruck: 1 mbar, Pulsdauer für Wasser und TMA: 500 ms). In Abbildung 5.16 sind die ausgewerteten Ergebnisse für die Stöchiometrie zusammengefasst. Bei allen Proben wurde ein deutlicher Kohlenstoff-Peak gemessen. Jedoch konnte durch Veränderung des Einfallwinkels der Röntgenstrahlung gezeigt werden, dass es sich lediglich um eine Kohlenstoffkontamination auf der Oberfläche handelt. Daher kann der Kohlenstoffgehalt herausgerechnet werden. Abbildung 5.17 zeigt einen leichten Anstieg des Verhältnis zwischen Aluminium und Sauerstoff. Das kann mit einer sinkenden Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche zusammenhängen, da die Desorptionsrate bei steigender Temperatur zunimmt. Dieser Effekt könnte auch zusätzlich durch beginnende Zersetzung des TMA-Precursors verstärkt werden. Insgesamt ist das Al/O-Verhältnis höher als der theoretische Wert

von 0.67 für stöchiometrisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nach Angaben der Uni Erlangen kann ein wesentlicher Anteil der höheren Werte auf den Einsatz eines neuen Photoelektronenspektrometers zurückgeführt werden, deren Transmissionsfunktion nicht hinreichend bekannt war. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.17 das gemessene Al/O-Verhältnis einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht aus dem Erlanger Reaktor mit dem alten Spektrometer eingezeichnet.

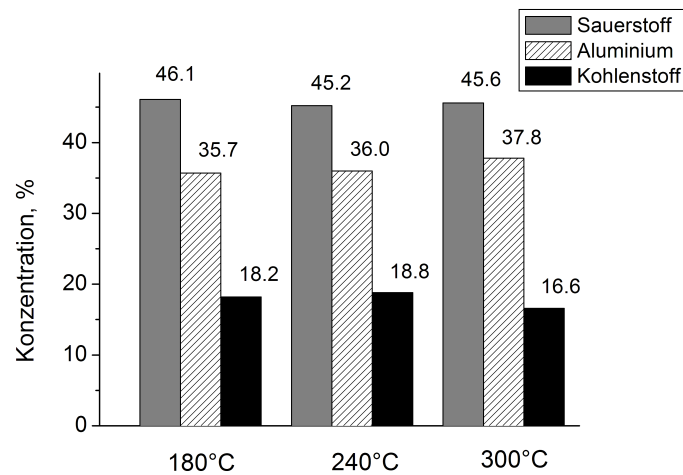


Abbildung 5.16: Zusammensetzung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur

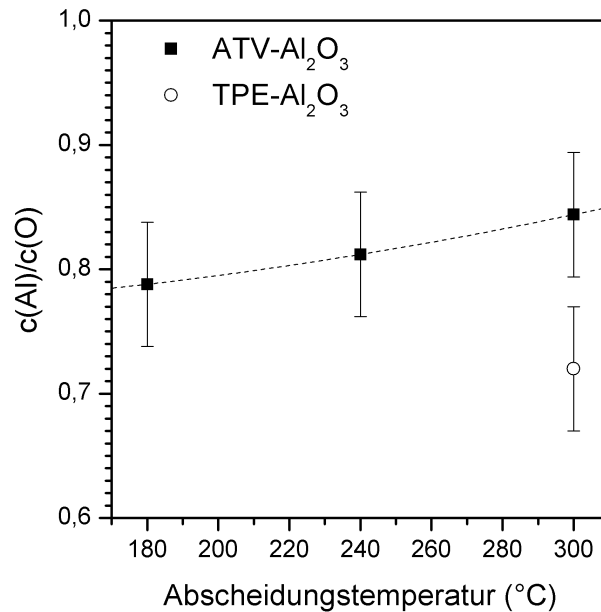


Abbildung 5.17: Verhältnis von Aluminium und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur

### 5.1.6 In situ Charakterisierung des Prozesses mittels QCM

Das enorme Potential für die Anwendung der QCM-Technik in der atomar selbstregelnden Abscheidung wurde im Kapitel 4 bereits beschrieben. Im Folgenden gilt dieses Potential zu entwickeln und einzusetzen, einerseits um kostbare Prozessentwicklungszeit zu sparen und andererseits Design spezifische Aspekte des ALD-Reaktors zu verifizieren.

#### Verifizierung des ALD-Prozesses

Eine fundamentale Frage, die sich stellt, nachdem nachweislich im Reaktor Schichten hergestellt wurden, ist, ob dies in einem selbstlimitierenden Prozess geschieht. Nur das könnte die angestrebten Eigenschaften der homogenen Abdeckung von äußerst komplexen 3D-Topologien, sowie einer Schichtdickenkontrolle auf atomares Niveau garantieren. Ein zyklischer CVD-Prozess würde auf planaren Substraten sehr ähnliche Ergebnisse produzieren und ist mit *ex situ* Methoden kaum zu unterscheiden. Dies kann für bestimmte Anwendungen und bei bestimmten Prozessen zwar aus Produktivitätsgründen genutzt werden [86, 87, 88, 89], ist aber generell in einem ALD-Reaktor unerwünscht. Besonders kritisch ist der Fall, wenn Wasser als oxidierender Precu-



sor genutzt wird. Feuchtigkeit ist eine häufige Kontaminationsquelle in Gasbehältern. Sie kann durch Undichtigkeiten in der Gasversorgungssystem zum Reaktor gelangen. Darüber hinaus kann Feuchtigkeit auch während des Beladens von den Reaktorwänden adsorbiert werden und bei unzureichender Spülung vor dem Prozessbeginn zu parasitären CVD-artigen Abscheidungen führen. Eine in situ Technik wie die QCM kann diese Szenarien leicht und schnell ausschließen.

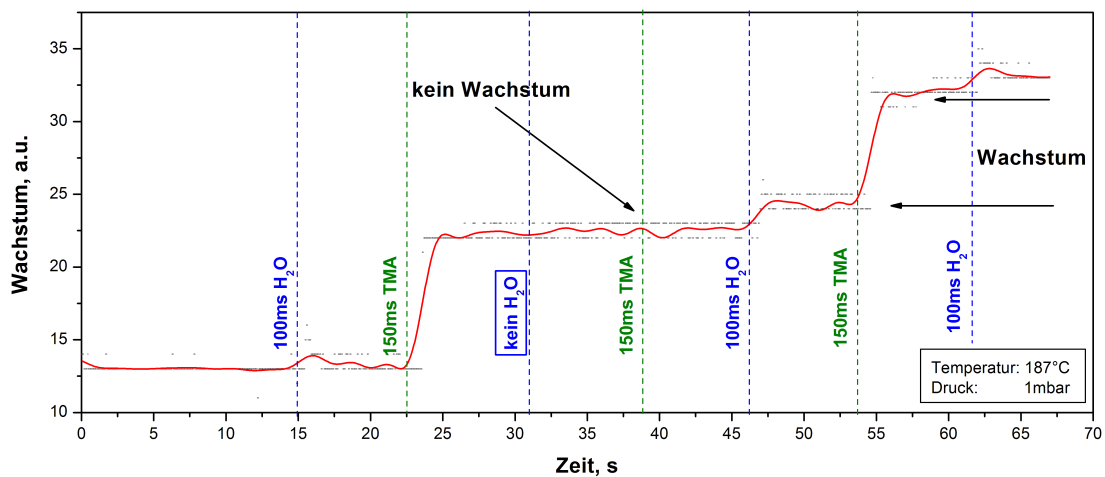


Abbildung 5.18: Nachweis des rein selbstlimitierenden Charakters des Wachstums für den TMA-Halbzyklus

In Abbildung 5.18 ist der zeitliche Verlauf der Massenänderung aufgrund einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung auf dem Schwingquarz für den TMA-Halbzyklus aufgezeichnet. Am Anfang der Kurve ist der Prozess bereits im Gange und mit dem ersten gezeigten Wasserpuls wird die Oberfläche mit OH-Gruppen terminiert. Im folgenden Schritt reagieren die TMA-Moleküle mit den OH-Gruppen, was eine erwartete Massenänderung bewirkt, die der Masse der adsorbierten Liganden entspricht. Die Tatsache, dass in der folgenden Zeit das QCM-Signal unverändert bleibt, zeigt dass die TMA-Moleküle irreversibel chemisorbiert sind (siehe auch Kapitel 2.1.1). Das ist bereits eine grundlegende Bedingung für ein kontinuierliches Schichtwachstum. Lässt man nun einen Wasserpuls aus, bleibt die Oberfläche während des folgenden TMA-Halbzyklus unverändert. Das bedeutet die Oberfläche ist mit TMA gesättigt und es stehen keine OH-Gruppen frei, wo TMA erneut binden könnte. Somit ist der selbstlimitierende Charakter der TMA-Halbreaktion bewiesen. Darüber hinaus werden keine parasitäre Abscheidungen aufgrund Anwesenheit von Wasser im Spülgas, oder zurück diffundierender Moleküle aus

der äußeren Vakuumkammer detektiert. So bald wieder ein Wasserpuls erfolgt, wird das Schichtwachstum erneut in Gang gesetzt.

Analoger Verlauf ergibt sich auch für die Wasser-Halbreaktion, visualisiert in Abbildung 5.19. Der TMA-Puls hinterlässt eine gesättigte  $\text{CH}_3$ -terminierte Oberfläche. Während des folgenden Wasserschlittes, ersetzen OH-Gruppen die Methylgruppen an der Oberfläche, indem sie an Al-Atome binden. Aufgrund des geringeren Molekulargewichts der Hydroxylgruppen ist entsprechend auch die gemessene Massenänderung geringer. Lässt man im Folgenden die TMA-Pulse aus, beobachtet man keinen Schichtwachstum mehr. Das heißt, bereits mit dem ersten Wasserpuls wurde die Oberfläche gesättigt, so dass keine freien Methylgruppen für eine anschließende Reaktion zur Verfügung stehen. Die kleinen Spitzen im Signal, die unmittelbar nach dem Wasserpuls auftreten, entstehen durch Physisorption einer zusätzlichen Monolage Wasser. Diese desorbiert anschließend, so dass nur die chemisorbierte Monolage auf der Oberfläche bleibt. Interessante Erkenntnis ist die Stabilität der gebundenen OH-Gruppen. Erst nach über 20 Sekunden beobachtet man Anzeichen einer Desorption.

Beide Versuche zeigen, dass für die gegebenen Prozessparameter die Spülzeit ausreichend ist, um den Reaktor von den Precursoren zu befreien. Darüber hinaus genügen die gesetzten Prekursordosen, die Oberfläche vollständig zu sättigen.

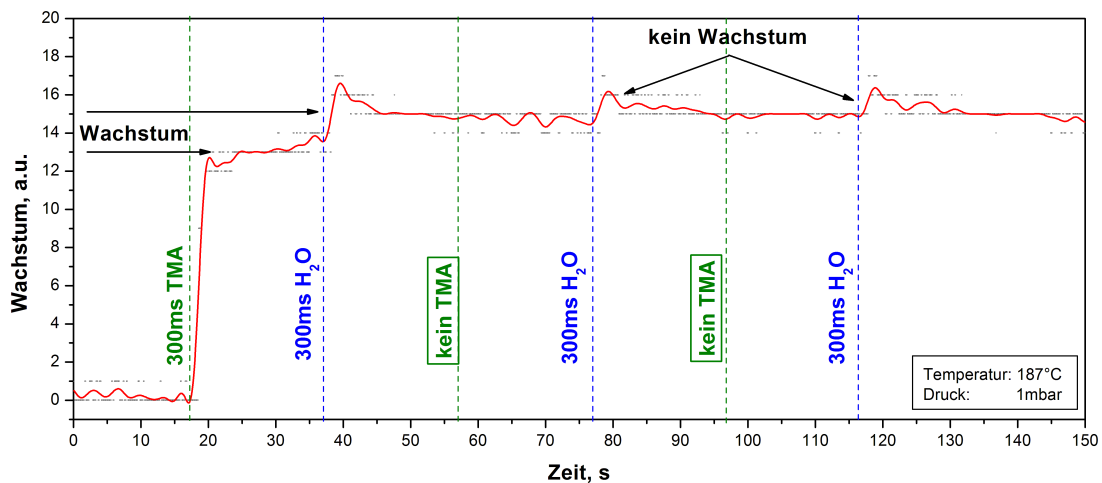


Abbildung 5.19: Nachweis des rein selbstlimitierenden Charakters des Wachstums für den Wasser-Halbzyklus

## Untersuchung der Precursordosis

Der große Vorteil einer *in situ* Technik ist der Zeitersparnis bei der Evaluierung der Prozessparameter. Darüber hinaus kann mit der QCM-Methode gezielt die Wirkung einer Größe untersucht werden, während eine Reihe weiterer Einflüsse ausgeschlossen werden können. Wird zum Beispiel die Länge des Precursorpulses mit Ellipsometer untersucht, so gehen Unsicherheiten in die Messungen ein, wie die niedrigere Wachstumsrate zu Beginn der Abscheidung, oder die zu hohe Wachstumsrate bei zu hohen Precursordosen bei konstant gehaltener Spülzeit. Da mit *ex situ* Ellipsometrie wesentlich dickere Schichten als eine Monolage gemessen werden, müssen entsprechend viele Zyklen gefahren werden, wobei sich die Effekte addieren.

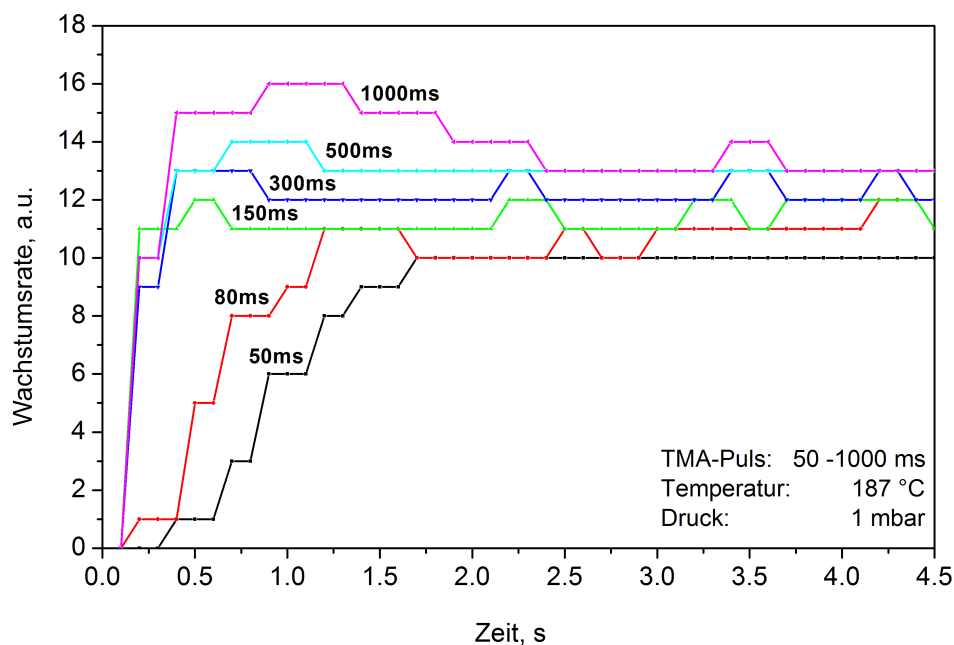


Abbildung 5.20: Abhängigkeit der Wachstumsrate von der TMA-Pulslänge

Zunächst wird der Verlauf in Abhängigkeit der TMA-Pulslänge aufgenommen. In Abbildung 5.20 ist das Wachstum während des TMA-Halbzyklus als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Mehrere Kurven für unterschiedliche Pulslängen von 50 bis 1000 ms sind zeitlich überlagert dargestellt. Die Wasserdosis, sowie Temperatur und Druck wurden konstant gehalten. Die Spülzeit war entsprechend lang, so dass überschüssiger Precursor ausreichend aus dem Reaktor entfernt wurde. Insgesamt wurde beobachtet, dass die TMA-Teilreaktion sehr schnell verläuft. Werden zu hohen Precursordosen verwendet, bildet sich zusätzlich Physisorbat. Dieser desorbiert nach kurzer Zeit wieder. Eine

chemisorbierte Monolage bleibt dagegen stabil. Bei niedrigeren Dosen wird keine Sättigung erreicht. Allgemein scheint die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Pulsdauer abzunehmen, was an niedrigerer Reaktantkonzentration im Trägergas liegt. Es ist hierbei zu beachten, dass die Verweilzeit des Precursors im Reaktor, nicht gleich mit der Pulsdauer zu setzen ist, in der das Precursorventil geöffnet ist. Sie ist aufgrund gewisser Dispersion, die mit der Reaktorgeometrie und mit der Gaslinien zusammenhängt, höher. Aus dieser Messung, die innerhalb eines Prozesses entstanden ist, lässt sich schließen, dass die optimale Pulslänge für den TMA-Precursor für die gegebene Konfiguration zwischen 150 und 300 ms liegt.

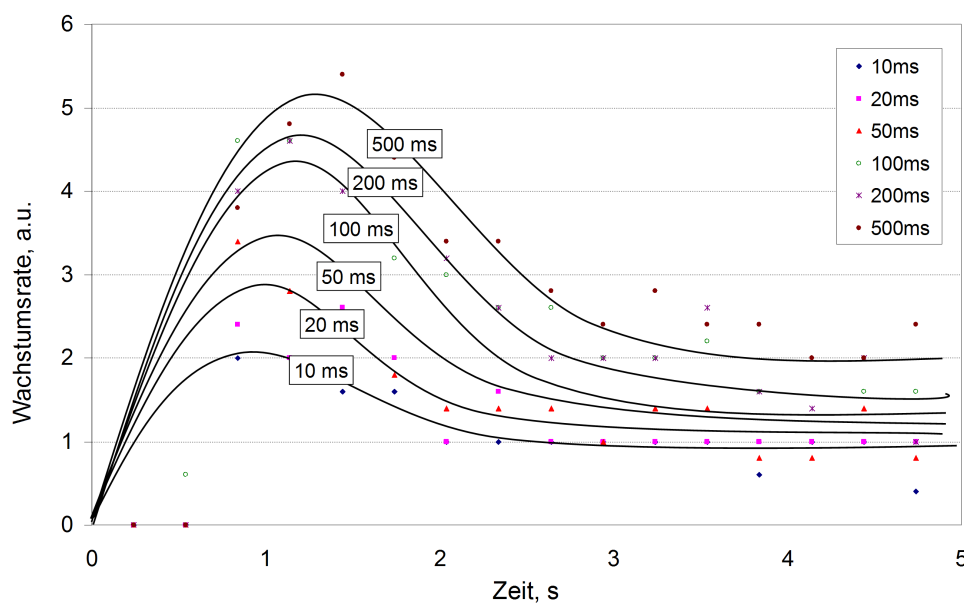


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Wasser-Pulslänge

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei der Untersuchung der Wasserdosis. Aufgrund der vielfach geringeren Masse der OH-Gruppen gelangen wir an die Auflösungsgrenze unserer Messapparatur, was die Messung wesentlich schwieriger macht. Die Wasserreaktion verläuft deutlich schneller (Abbildung 5.21). Auffallend ist die höhere Physisorption, die über mehreren Monolagen Wasser auftritt. Das liegt an den Van-der-Waals-Kräften, die bei den stark polaren Wassermolekülen größere Wirkung haben. Allerdings desorbiert diese Schicht relativ schnell nach dem Schließen des Wasserventils. Die Desorptionsrate sinkt mit fallender Temperatur und Trägergasfluss, was unbedingt beachtet werden muss, wenn Prozesse bei niedrigeren Temperaturen erforderlich sind. In diesen Fällen ist die Spülzeit zu verlängern. Bleibt physisorbiertes Wasser auf der Oberfläche, kann es nicht vom folgenden TMA-Puls vollständig

„aufgebraucht“ werden und bleibt in der Schicht vergraben. Dies verschlechtert die elektrischen Eigenschaften, aufgrund der festen und der beweglichen Ladungsträger.

### Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Fluss des Spül-/Trärgases

Da die Temperatur eine zusätzliche Rolle beim Spülen des Reaktors spielt, wurde die Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Fluss des Trärgases für drei unterschiedliche Temperaturen gemessen. Während der  $N_2$ -Fluss zwischen 10 und 200 sccm variiert wurde, wurden die restlichen Parameter konstant gehalten (TMA-Pulse: 150 ms, Wasserpuls: 10 ms, Spülzeit für beide Precursoren: 20 s). Der Druck stellte sich zwischen 0.5 und 3 mbar ein. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Die Wachstumsrate wurde auf mittels Ellipsometer gemessenen Schichtdicken normiert. Für alle drei Temperaturen ist insgesamt eine Abnahme der Wachstumsrate zu beobachten. Das wird mit dem sinkenden effektiven Dampfdruck der Precursoren im Trärgas erklärt. Die niedrigere Precursordosis reicht nicht zur vollständigen Sättigung der Oberfläche aus.

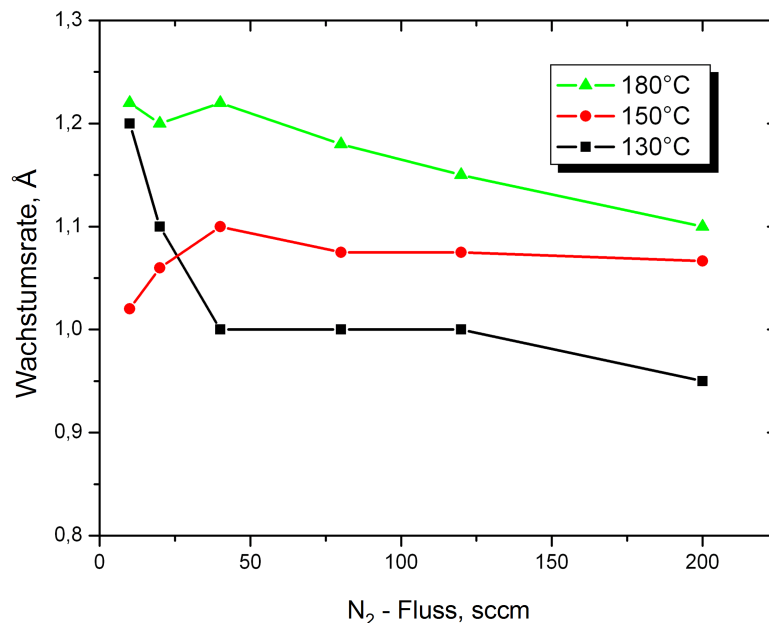


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Fluss des Spül-/Trärgases

Der Einfluss der Temperatur ist sehr deutlich bei 130 °C ausgeprägt. Unter 50 sccm  $N_2$ -Fluss steigt rasch die Wachstumsrate an. Aufgrund der niedrigeren Desorptionsge-

schwindigkeit vom Wasser wird es nicht ausreichend gespült und trägt zu parasitärer CVD-Abscheidung bei. Dieser Verlauf tritt bei höheren Temperaturen nicht auf. Das ist ein Indiz dafür, dass der Effekt nicht durch Kondensation von Wasser in den Gasleitungen hervorgerufen wird, da die Gasleitungen auf konstante Temperatur gehalten wurden. Anhand der drei Graphen ergibt sich ein minimaler Trägergasfluss von 40 sccm.

### Temperaturabhängigkeit

Obwohl die QCM-Messung sehr stark temperaturabhängig ist, liefert sie für unterschiedliche Temperaturen zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse. Voraussetzung dafür ist, dass die Temperatur während jedes Prozesses konstant gehalten wird. Für vier unterschiedliche Temperaturen zwischen 130 °C und 235 °C wurde die Wachstumsrate gemessen. Die Ergebnisse wurden in Abbildung 5.23 zusammen mit den ellipsometrischen Messungen aufgetragen. Beide Messtechniken zeigen eine sehr gute Korrelation. Erwartungsgemäß wurde das Maximum der Wachstumsrate bei 180 °C gemessen.

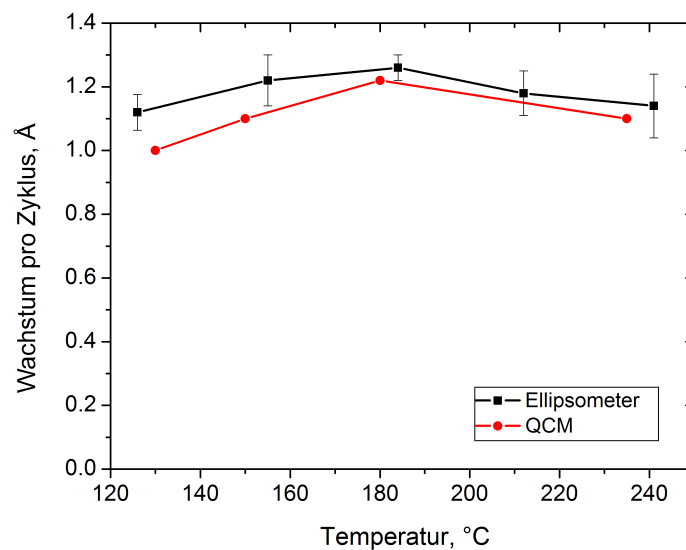


Abbildung 5.23: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate: Ellipsometer versus QCM

### 5.1.7 Elektrische Charakterisierung mittels MIS-Dioden und MISFETs

Die Qualität des entworfenen Reaktors lässt sich auch anhand der elektrischen Eigenschaften der darin abgeschiedenen Schichten beurteilen. Parallel zur Prozessoptimierung und zur physikalischen Schichtanalyse wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten in elektrischen Bauelementen implementiert und charakterisiert. Als Referenzbauelemente eignen sich insbesondere MIS-Dioden<sup>1</sup> und MISFETs<sup>2</sup>. Durch Anwendung unterschiedlicher Messverfahren können die wichtigsten Parametern wie die relative Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$ , die Durchbruchfeldstärke  $E_{br}$  und die Grenzflächenzustandsdichte  $D_{it}$  bestimmt werden.

#### C(V)- und G(V)-Kennlinien von MIS-Dioden

Das einfachste Bauelement zur elektrischen Charakterisierung der Schichten ist die MIS-Diode. Wie auch sein Name verrät, besteht dieses Bauelement aus zwei Elektroden, dem dotierten Si-Substrat und dem Aluminium-Metallkontakt, und aus dem dazwischen liegenden Dielektrikum. Der prinzipielle Aufbau dieser Kondensatorstruktur ist in Abbildung 5.24 gegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten Strukturen wurden in einem einfachen Verfahren hergestellt. Nach Reinigung der Si-Substrate wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgeschieden. Auf der Vorderseite der Proben wurde Aluminium aufgedampft. Nach einem lithographischen Schritt wurden die Al-Elektroden nasschemisch strukturiert. Zum Schluß wurde auf der Rückseite Aluminium als Bulk-Kontakt aufgedampft. Die Verwendung von Aluminium als Gate-Elektrode bringt mit sich den Vorteil, dass Effekte wie die Ladungsträgerverarmung an der Grenzfläche zum Dielektrikum vernachlässigbar schwach sind. Außerdem ist das Verfahren des thermischen Aufdampfens sehr schonend für das Dielektrikum und die Grenzfläche.

Die Kapazität der in Abbildung 5.24 dargestellte MIS-Struktur entspricht der Reihenschaltung der Kapazität der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und der Kapazität der Raumladungszone:

$$C = \left( \frac{1}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{1}{C_{\text{RLZ}}} \right)^{-1} = \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{RLZ}}}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + C_{\text{RLZ}}} = C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{1}{1 + \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{RLZ}}}} \quad (5.10)$$

Für beide Kapazitäten gilt:

$$C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} A}{d_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad \text{und} \quad C_{\text{RLZ}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{Si}} A}{x_{\text{RLZ}}} \quad (5.11)$$

<sup>1</sup>MIS = engl. Metal Insulator Semiconductor

<sup>2</sup>MISFET = engl. Metal Insulator Semiconductor Field-Effect Transistor

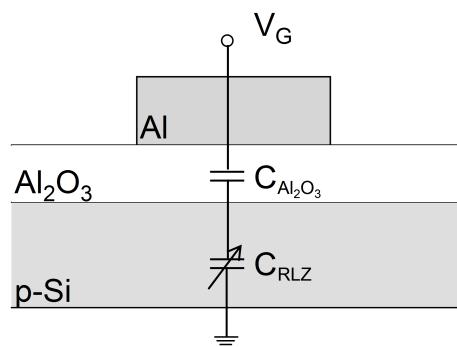


Abbildung 5.24: Schematische Darstellung einer idealen MIS-Diode mit Al-Gate

mit  $\epsilon_0$  - Dielektrizitätskonstante des Vakuums,

$\epsilon_{Al_2O_3}$  und  $\epsilon_{Si}$  - relative Dielektrizitätskonstante von  $Al_2O_3$  und Si,

$A$  - Fläche der Kondensatorstruktur,

$d_{Al_2O_3}$  - Dicke der Dielektrikumschicht,

$x_{RLZ}$  - Weite der Raumladungszone.

Zur Aufnahme der  $C(V)$ - $G(V)$ -Kennlinien wird an die MIS-Diode eine variierende Gleichspannung angelegt, die mit 20 kHz Wechselfspannung überlagert ist. Eine Gleichspannungsrampe zwischen -3 V und +5 V wurde in beiden Richtungen durchlaufen. Zwischen den beiden Durchgängen wurde eine Zeit von 30 s eingehalten. In Abbildungen 5.25 und 5.26 sind repräsentative Kennlinien zwei MIS-Dioden mit  $Al_2O_3$ , abgeschieden entsprechend bei 185°C und 290°C, dargestellt. Für negative Spannungen kleiner als die Flachbandspannung befindet sich die Struktur in Akkumulation. Das heißt, Majoritätsladungsträger im Substrat werden durch die an der Metallelektrode angelegte Spannung angezogen und befinden sich an der Grenzfläche zum Dielektrikum. Die Kapazität hat ihr Maximum. Mit steigender Spannung werden Majoritätsladungsträger zurück ins Substratinnere gedrängt. In der Nähe der Grenzfläche beginnt sich eine Raumladungszone zu bilden. In diesem Bereich überwiegen die Minoritätsladungsträger. Der Halbleiter befindet sich in Inversion. Mit steigender Spannung wird die Weite der Raumladungszone größer und entsprechend ihre Kapazität höher. Die Gesamtkapazität der MIS-Struktur sinkt. In starker Inversion befinden sich alle im Substrat verfügbaren Minoritätsladungsträger in der Nähe der Grenzfläche. Trotz steigender Spannung bleibt die Weite der Raumladungszone konstant. Die Gesamtkapazität erreicht ihren minimalen Wert.



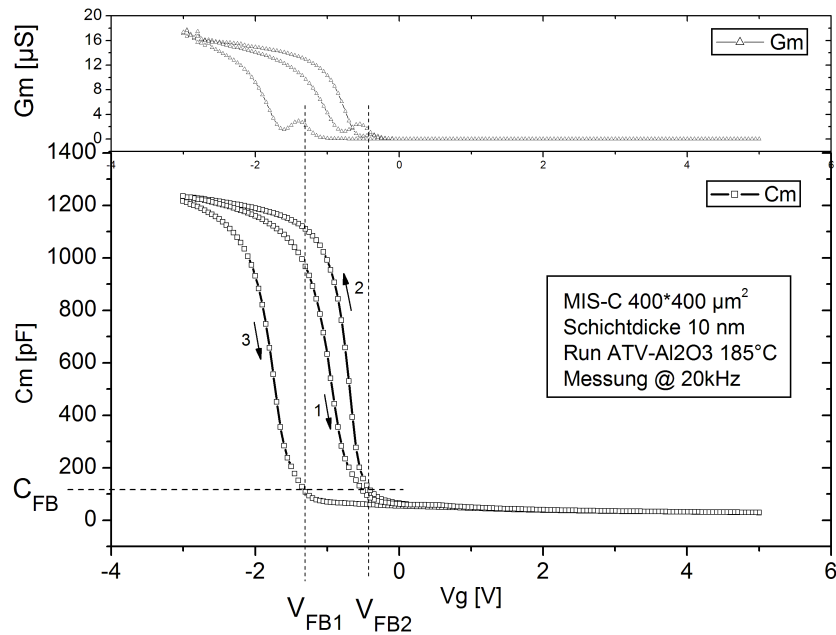


Abbildung 5.25: C(V)-G(V)-Kennlinie einer MIS-Diode mit bei 185°C abgeschiedenem Aluminiumoxid

### Relative Dielektrizitätskonstante

Befindet sich die MIS-Diode in Akkumulation, existiert keine Raumladungszone. Aus Gleichung 5.11 folgt, wenn  $x_{RLZ} \rightarrow 0$ , dann  $C_{RLZ} \rightarrow \infty$ . Für Schichten dicker als ca. 4 nm können quantenmechanische Effekte vernachlässigt werden. Dann ergibt sich aus Gleichung 5.10:

$$\lim_{C_{RLZ} \rightarrow \infty} C_{Al_2O_3} \frac{1}{1 + \frac{C_{Al_2O_3}}{C_{RLZ}}} = C_{Al_2O_3} \quad (5.12)$$

Die Fläche des Kondensators ist durch das Design vorgegeben. Mittels Ellipsometrie wird die Schichtdicke des  $Al_2O_3$  ermittelt. Die Werte für  $C_{Al_2O_3}$  können aus den C(V)-Kennlinien (5.25 und 5.26) abgelesen werden. Anhand Gleichung 5.11 ergibt sich für die 10 nm dicke  $Al_2O_3$ -Schicht, abgeschieden bei 185°C,  $\epsilon_r = 8.5$  und für die Schicht, abgeschieden bei 295°C,  $\epsilon_r = 7.7$ .

### Flachbandspannung

Die Flachbandspannung  $V_{FB}$  ist eine charakteristische Größe für die im Dielektrikum

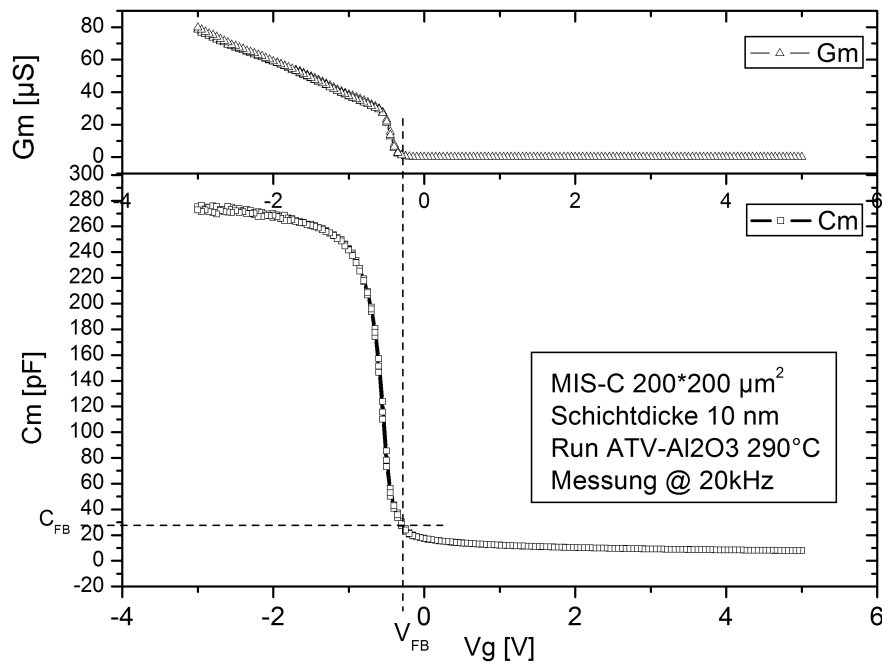


Abbildung 5.26: C(V)-G(V)-Kennlinie einer MIS-Diode mit bei 290°C abgeschiedenem Aluminiumoxid

vorhandenen Ladungen. Sie ist gleich der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls und des Halbleiters. Im Idealfall, das heißt, das Dielektrikum besitzt einen unendlich hohen Widerstand, es sind keine eingeschlossenen Ladungen vorhanden, es liegt eine perfekte Grenzfläche zum Silizium vor und die Austrittsarbeit vom Silizium und vom Metall sind gleich, ist die Flachbandspannung gleich null. In Wirklichkeit sind diese Bedingungen nicht erfüllt. Wenn keine Gatespannung angelegt ist, findet eine Bandverbiegung statt. Um dieser entgegen zu wirken, muss eine Spannung angelegt werden, die gleich der Flachbandspannung ist. Dieser Zustand des Halbleiters nennt man Flachbandfall.

Die Flachbandspannung kann von der C(V)-Kennlinie abgelesen werden. Dafür muss zunächst die Flachbandkapazität errechnet werden [90]. Im Flachbandfall gilt:

$$C_{FB} = \frac{C_{Al_2O_3} \cdot C_{RLZ}}{C_{Al_2O_3} + C_{RLZ}} \quad (5.13)$$

Die Kapazität der Raumladungszone  $C_{RLZ}$  kann anhand der Debye-Länge  $\lambda_p$  ermittelt werden, die der Weite der Raumladungszone entspricht:

$$x_{RLZ} = \lambda_p = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{Si} V_T}{q \cdot N_A}} \quad (5.14)$$

mit  $V_T = 0.0259V$  - Thermospannung,  
 $q = 1.602 \cdot 10^{-19} As$  - Elementarladung,  
 $N_A$  - Akzeptordichte.

Für die vermessenen Proben in Abbildungen 5.25 und 5.26 unter Berücksichtigung der Fläche der Strukturen ( $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  und  $16 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ ), sowie der Akzeptordichte des p-dotierten Substrats ( $N_A = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) ergeben sich anhand Gleichung 5.11 die Kapazitäten der Raumladungszonen:

$$C_{RLZ,200 \times 200 \mu m} = 32.4 \text{ pF} \quad \text{und} \quad C_{RLZ,400 \times 400 \mu m} = 129.6 \text{ pF}$$

Für die Flachbandkapazitäten ergeben sich nach Gleichung 5.13 entsprechend:

$$C_{FB,290^\circ C} = 29 \text{ pF} \quad \text{und} \quad C_{FB,185^\circ C} = 117 \text{ pF}$$

Werden diese Werte in den Kennlinien eingetragen, können die Flachbandspannungen abgelesen werden:

$$V_{FB,290^\circ C} = 0.3 V, \quad V_{FB1,185^\circ C} = 1.3 V \quad \text{und} \quad V_{FB2,185^\circ C} = 0.4 V$$

Die Schicht, abgeschieden bei  $185^\circ C$ , weist eine deutliche Hysterese von ca.  $1 V$  auf. Diese Hysterese ist ein Indiz für die Existenz beweglicher Ladungsträger. Diese Ladungsträger können sowohl positiv, als auch negativ sein. Bei langsamer Veränderung des Gleichspannungsanteils, können die Ladungen zum Si-Substrat oder zur Metall-Elektrode wandern. Dadurch ändert sich die Flachbandspannung. Die Messung der Kapazität bleibt dabei unbeeinflusst, da bei  $20 \text{ kHz}$  die Ladungen den Polaritätsänderungen nicht folgen können. Bei höherer Prozesstemperatur tritt keine Hysterese ein, was auf eine bessere Stöchiometrie der Schichten zurückzuführen ist. Bei niedrigeren Temperaturen wird eine höhere Anzahl an OH-Gruppen vermutet, die die Hauptursache für die Hysterese sein könnten. In diesem Fall könnte eine thermische Nachbehandlung in reduzierender Atmosphäre Abhilfe schaffen. Die Ergebnisse sind konsistent mit Messungen von Proben, abgeschieden in anderen Reaktoren [91, 92].

### Grenzflächenzustandsdichte

Die Grenzflächenzustände sind Störstellen an der Grenze zwischen Halbleiter und Dielektrikum, deren Energieniveaus innerhalb des verbotenen Bandes liegen. Diese Störstellen werden durch ungesättigte Bindungen und durch Verunreinigungen an der Oberfläche verursacht. Sie beeinflussen negativ die Eigenschaften der MIS-Bauelemente, indem sie eine zusätzliche Kapazität darstellen.

Die Dichte der Grenzflächenzustände  $D_{it}$  kann durch eine zusätzliche Messung des Leitwerts  $G$  als Funktion der angelegten Spannung bestimmt werden. Im Verlauf der Kennlinie wird im Bereich der Verarmung ein Maximum beobachtet. Durch Auswertung der Höhe und der Breite dieses Maximums kann ein Wert für die Grenzflächenzustandsdichte gewonnen werden. Eine Analyse der Daten, durchgeführt an der Technischen Universität München, zeigen Werte für  $D_{it}$  um  $1 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Diese sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur [91, 92].

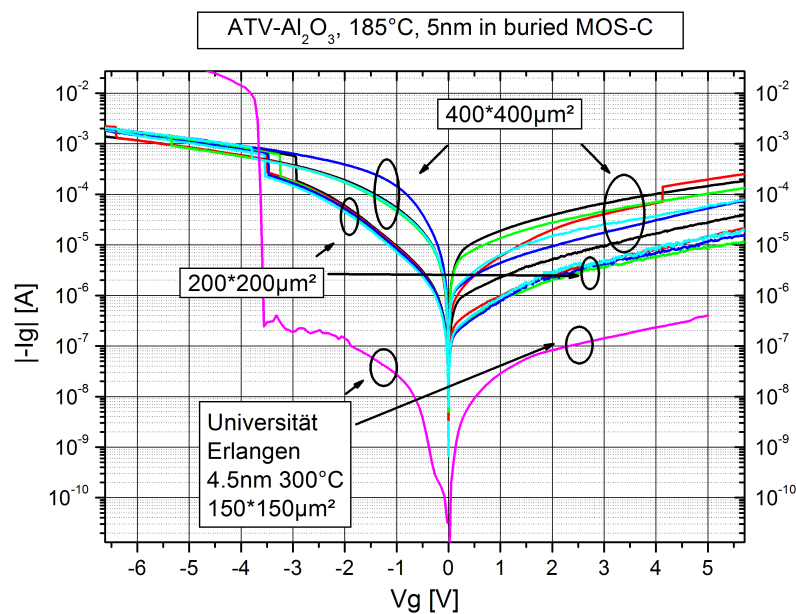


Abbildung 5.27:  $I(V)$ -Kennlinien von MIS-Dioden mit bei 185°C abgeschiedenen Aluminiumoxid

### Tunnelstromcharakteristik und Durchbruchfeldstärke

Die Tunnelstromcharakteristik wird durch die  $I(V)$ -Kennlinien gegeben. Dabei wird der Leckstrom durch die MIS-Strukturen bei variierender Gatespannung in Akkumulation aufgenommen. Aus den  $I(V)$ -Kennlinien lassen sich Rückschlüsse auf die Qualität der abgeschiedenen Schichten ziehen. Übersteigt die angelegte Gatespannung einen bestimmten Wert kommt es zum dielektrischen Durchbruch (engl. *Hard-Breakdown*). Dieser Effekt zerstört irreversibel die dielektrische Schicht und macht das Bauelement unbrauchbar. Dabei entsteht ein Pfad mit einem kleinen Durchmesser von einigen Nanometern in der Schicht, der ein ohmisches Verhalten aufweist. Der Durchbruch macht sich durch einen sprunghaften Anstieg des Stromes in der  $I(V)$ -Kurve bemerkbar. Die

Durchbruchfeldstärke hängt von der Durchbruchspannung  $V_g$  und der Schichtdicke des Dielektrikums  $d$ :

$$E_{br} = \frac{V_{br}}{d} \quad (5.15)$$

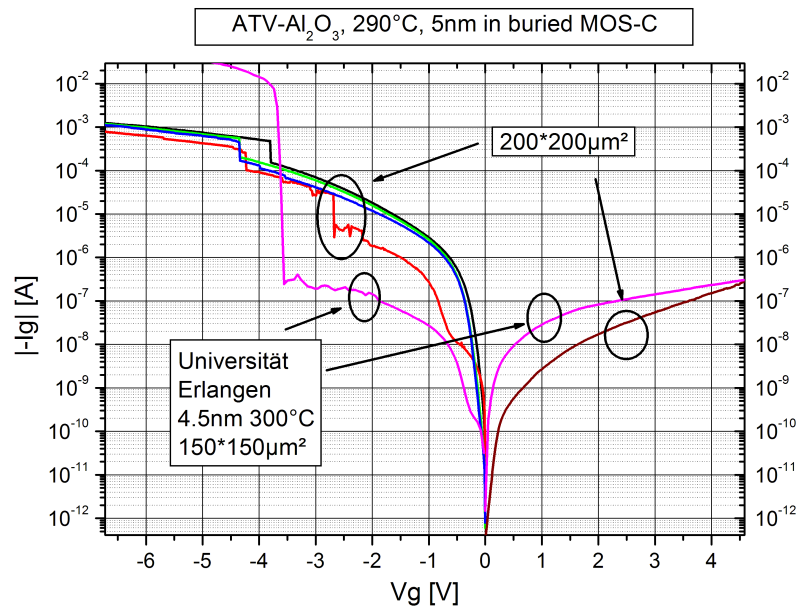


Abbildung 5.28:  $I(V)$ -Kennlinien von MIS-Dioden mit bei  $290^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Aluminiumoxid

In Abbildungen 5.27 und 5.28 sind die  $I(V)$ -Kennlinien für unterschiedliche MIS-Kapazitäten mit 5 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden entsprechend bei  $185^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$ , aufgetragen. Insgesamt wurde eine Tendenz zur Senkung der Leckströme bei der höheren Temperatur beobachtet. Zum Vergleich ist in beiden Abbildungen eine Kennlinie einer Struktur mit 4.5 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden im Reaktor der Universität Erlangen-Nürnberg, aufgetragen. Die Durchbruchfeldstärke liegt im Bereich von 6 MV/cm für  $185^\circ\text{C}$  Prozesstemperatur und 8 MV/cm für  $290^\circ\text{C}$ . Diese Werte wurden auch mit MISFET-Strukturen mit 10 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestätigt (Abbildung 5.29). Dabei wurden auch wesentlich niedrigere Leckströme erreicht. Es ist zu beachten, dass zwischen der ALD-Abscheidung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und dem Aufdampfen der Al-Elektrode mehrere Stunden liegen und die Proben an der Luft transportiert wurden. Das kann unter Umständen die Charakteristik der Bauelemente negativ beeinflusst haben.

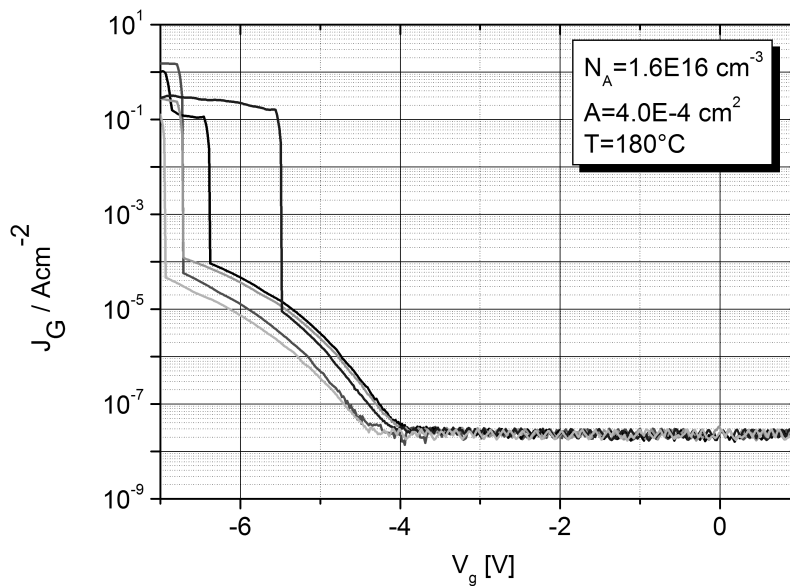


Abbildung 5.29: Gate-Strom von MOSFETs mit bei 185 °C abgeschiedenen Aluminiumoxid

### Transfer- und Ausgangskennlinien von MISFETS

Ein weiteres fundamentales Bauelement, das zur Charakterisierung von dielektrischen Schichten verwendet wird, ist der MISFET. Seine Struktur beruht auf dem Prinzip der MIS-Diode, wobei zwei hochdotierte Gebiete seitlich des Gates gebildet und zusätzlich kontaktiert werden. In Abbildung 5.30 ist der schematische Aufbau eines n-Kanal MISFET dargestellt. Wird am Gate ein bestimmtes Potential angelegt, bildet sich ähnlich wie bei der MIS-Diode an der Grenze zwischen dem Si-Substrat und dem Gate-Dielektrikum ein leitender Inversionskanal, der Drain und Source verbindet. Eine grundlegende, charakteristische Beziehung, die den n-Kanal MISFET beschreibt, ist der Ausdruck für den Drainstrom im linearen Bereich:

$$I_D = \mu_n \cdot C_0 \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{Th} - \frac{V_{DS}}{2}) V_{DS} \quad (5.16)$$

mit  $\mu$  - Beweglichkeit im Kanal,

$W$  und  $L$  - Gateweite und Gatelänge,

$C_0$  - Gatekapazität in Inversion,

$V_{Th}$  - Einsatzspannung.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass neben der Geometrie und der Kapazität des Transistors, auch die Beweglichkeit und die Einsatzspannung eine wichtige Rolle für die

Performance spielen. Diese Parameter lassen sich anhand des Transferkennlinienfeldes

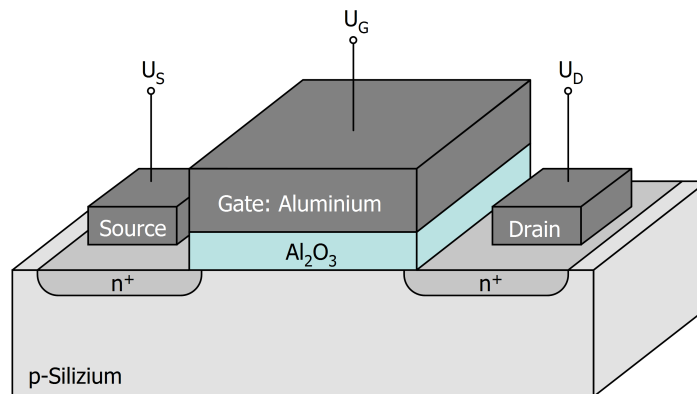


Abbildung 5.30: Schematische Darstellung eines n-Kanal MISFET mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Gate-Dielektrikum

des Transistors bestimmen. Dieses stellt den Verlauf des Drainstroms  $I_D$  in Abhängigkeit der Drain-Source-Spannung  $V_{DS}$  für unterschiedliche Gate-Spannungen  $V_G$  dar. In Abbildung 5.31 ist ein exemplarisches Transferkennlinienfeld eines n-MOSFETs mit 7.8 nm Aluminiumoxid als Gate-Dielektrikum, abgeschlossen bei  $180^\circ\text{C}$  gezeigt. Die

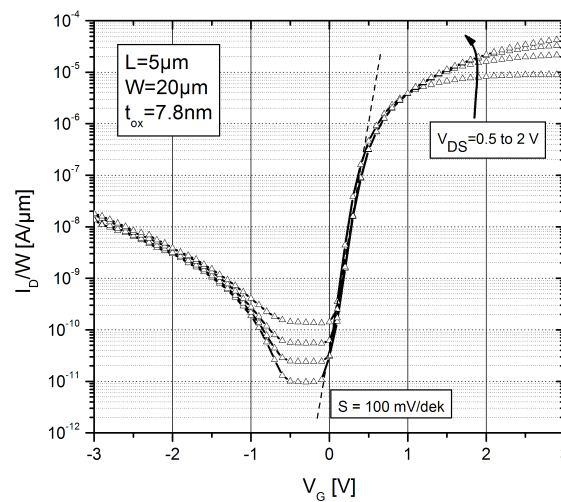


Abbildung 5.31: Transfercharakteristik eines n-Kanal MISFET mit bei  $180^\circ\text{C}$  abgeschiedenem Aluminiumoxid

maximale Steigung im Unterschwellbereich (engl. *subthreshold swing*) lässt sich von der Transfercharakteristik graphisch bestimmen. Dazu wird an den steigenden Ast der Kennlinie die Tangente angelegt. Die Steigung entspricht der Spannungsänderung der

Gate-Spannung, die für einen Anstieg des Drainstromes um eine Dekade nötig ist, und beträgt 100 mV/dek.

Durch Differenzieren der Transferkennlinien kann die Beweglichkeit im Kanal  $\mu_n$  ermittelt werden. Für die meisten untersuchten Transistoren liegt sie um  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Das ist ein deutlich niedrigerer Wert im Vergleich zu Bauelementen mit  $\text{SiO}_2$  als Gate-Dielektrikum und liegt an der höheren Grenzflächenzustandsdichte.

Die Abhängigkeit des Drainstroms von der Drain-Source-Spannung, die so genannte Ausgangskennlinie ist in Abbildung 5.32 wiedergegeben. Für höhere Spannungen am Drain erreicht der Drainstrom erwartungsgemäß eine Sättigung.

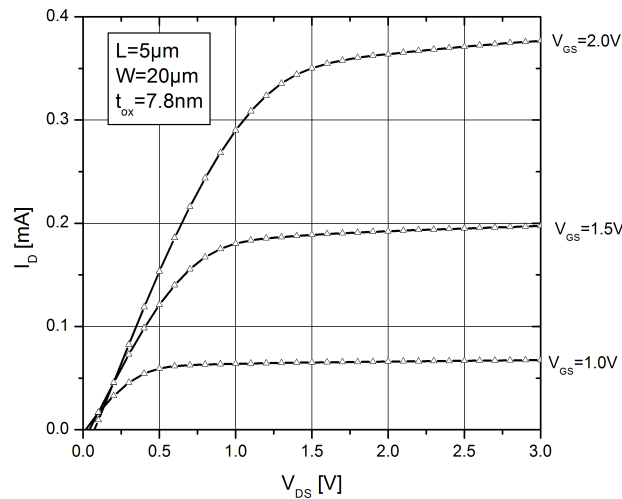


Abbildung 5.32: Ausgangscharakteristik eines n-Kanal MISFET mit bei  $180^\circ\text{C}$  abgeschiedenem Aluminiumoxid

In Abbildung 5.33 ist eine statistische Analyse für eine zweite Reihe von MISFETs mit 10 nm Aluminiumoxid. Diese bestätigt die positiven Ergebnisse der ersten Reihe. Die Ausbeute von 84% für einen 100 mm-Wafer zeigt, dass der entworfene Prototyp-Reaktor und der optimierte ALD-Prozess einen hohen Entwicklungsstand aufweisen.



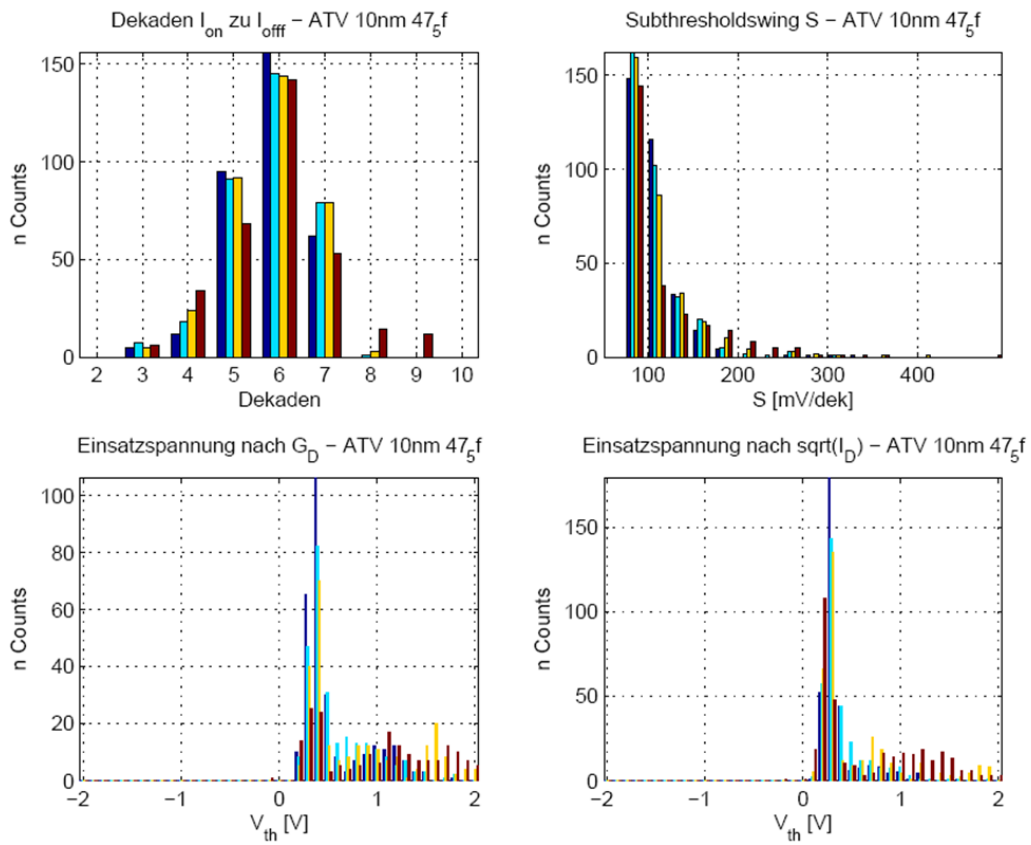


Abbildung 5.33: Statistische Auswertung von MISFETs mit bei 180 °C abgeschiedenem Aluminiumoxid

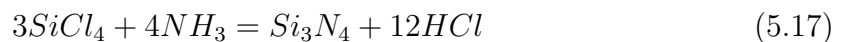
## 5.2 Atomic Layer Deposition von Siliziumnitrid

Nachdem der Reaktor mit einem etablierten Prozess charakterisiert wurde und seine Fähigkeit unter Beweis stellen konnte, Schichten wirtschaftlich und mit hoher Qualität zu synthetisieren, wird in diesem Kapitel ein Augenmerk auf einen anspruchsvollen Prozess zur Abscheidung von Siliziumnitrid gelegt. Die Möglichkeiten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit einem ALD-Prozess herzustellen wurden bereits im Kapitel 2.2 beschrieben. In dieser Arbeit wurden als Precursoren Siliziumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) gewählt. Die Besonderheiten dieses Prozesses stellen eine große Herausforderung für den Reaktor dar, was unter anderem auch ein Grund für seine Wahl war. Damit sollte die Flexibilität und die Robustheit der gesamten Anlage geprüft werden.

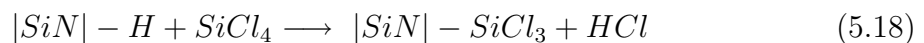
Auf Grund der niedrigen chemischen Reaktivität des  $\text{SiCl}_4$  in der Dampfphase verläuft dieser Prozess äußerst langsam. Entsprechend sind die benötigten Precursordosen sehr hoch, was zu einem Problem im Abgasbereich der Anlage wird, da korrosive Reaktionsprodukte entstehen, die auch Reaktionen mit den Ausgangsstoffen eingehen. Eine Besonderheit der Precursoren ist, dass sich die optimale Temperatur der beiden Halbreaktionen unterscheidet [93, 94]. Dies macht es unmöglich den Prozess in konventionellen Anlagen zu betreiben, die durch ihr Heizkonzept keine Möglichkeit bieten, schnelle Temperaturwechsel durchzuführen.

### 5.2.1 Wachstumsmechanismus von $\text{Si}_3\text{N}_4$

Die atomar selbstregelnde Abscheidung von Siliziumnitrid verläuft durch die Aufteilung der chemischen Reaktion zwischen Siliziumtetrachlorid und Ammoniak



in zwei heterogenen Halbreaktionen. Die erste Halbreaktion findet zwischen der heterogenen Substratoberfläche und  $\text{SiCl}_4$  aus der Gasphase statt. Bei der Chemisorption löst sich Chlorwasserstoff von der Oberfläche. Die Reaktion läuft bis die gesamte Oberfläche mit  $\text{SiCl}_x$ -Liganden gesättigt ist.



Bei der zweiten Halbreaktion werden die Chloratome der  $\text{SiCl}_3$ -Liganden mit Aminogruppen ersetzt:



Im Gegensatz zur TMA-Wasser-Reaktion verläuft diese sehr langsam. Obwohl  $\text{SiCl}_4$  als Flüssigkeit äußerst reaktiv ist, verhält er sich in der Gasphase sehr reaktionsträge.

Ein weiterer Nachteil bei dieser Reaktion ist, dass der Chlorwasserstoff, der als Produkt gebildet wird, chemisch sehr reaktiv ist und erneut resorbieren kann. Da die Moleküle sehr kompakt sind, stellt die sterische Hinderung kein Problem dar, trotzdem ist es sehr schwer eine komplette Monolage Siliziumnitrid pro ALD-Zyklus abzuscheiden. Das ALD-Wachstum beginnt bei 230°C Substrattemperatur, allerdings erreicht der Prozess eine Sättigung erst bei 430°C [12]. Die NH<sub>3</sub>-Reaktion benötigt höhere Expositionszeiten, um die Oberfläche zu sättigen. Das könnte man ausgleichen, indem die Temperatur erhöht wird. Da die thermische Zersetzung von Siliziumtetrachlorid bei 450°C beginnt, haben Nakajima et al. einen Zweitemperatur-Prozess vorgeschlagen [93]. Danach wird SiCl<sub>4</sub> bei 375°C und NH<sub>3</sub> bei 550°C in den Reaktor eingeleitet. Um die Prozesszeiten zu verkürzen, variiert bei den beiden Halbreaktionen der Druck zwischen 266 mbar für SiCl<sub>4</sub> und 665 mbar für NH<sub>3</sub>.

### 5.2.2 Optimierung des Prozesses

Die Implementierung eines solchen Prozesses erfordert ein hohes Maß an Freiheit bei der Erstellung der Rezepte. Unter Berücksichtigung der Eigenschaften der Precursoren können in den Reaktor beliebige Prozessdrücke und Temperaturen gefahren werden. Ein zu hoher Prozessdruck erscheint jedoch kaum vorteilhaft. Da während des Prozesses nur ein winziger Anteil der Gase zum Schichtwachstum beiträgt, sinkt die Wirtschaftlichkeit beträchtlich mit steigendem Druck. Darüber hinaus fällt eine große Menge an nicht reagierte Prozessgase an, die aufwendig aufgefangen werden müssen. Dieses Problem wird mit der Architektur des Reaktors weitgehend umgangen. Während des SiN-Prozesses wird die gesamte Vakuumkammer mit reinem Stickstoff gefüllt. Über dem Durchfluss und die Einstellung des Butterfly-Ventils kann der gewünschte Prozessdruck automatisch eingestellt und geregelt werden. Anschließend werden die Prozessgase lediglich in den Innenreaktor eingeführt, wo der Stickstoff verdrängt wird und eine hohe Precursorkonzentration erreicht werden kann (Abbildung 5.34). Das kleine Volumen des Innenreaktors ermöglicht geringe Durchflüsse der Precursoren im Bereich 2-10 sccm.

Um die Variation der Parameter zu Beginn der Prozessevaluierung zu begrenzen, wurden zunächst der Druck und die Temperatur konstant gehalten. 3x3 cm große Siliziumstücke wurden verwendet, die auf einem 100 mm Wafer im Reaktor verteilt wurden. Die Substrate wurden zunächst mit RCA gereinigt. Das chemische Oxid wurde unmittelbar vor der Abscheidung mit 1%er Flußsäure abgeätzt. Dieser Schritt hinterlässt eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche die für mehrere Minuten das Silizium

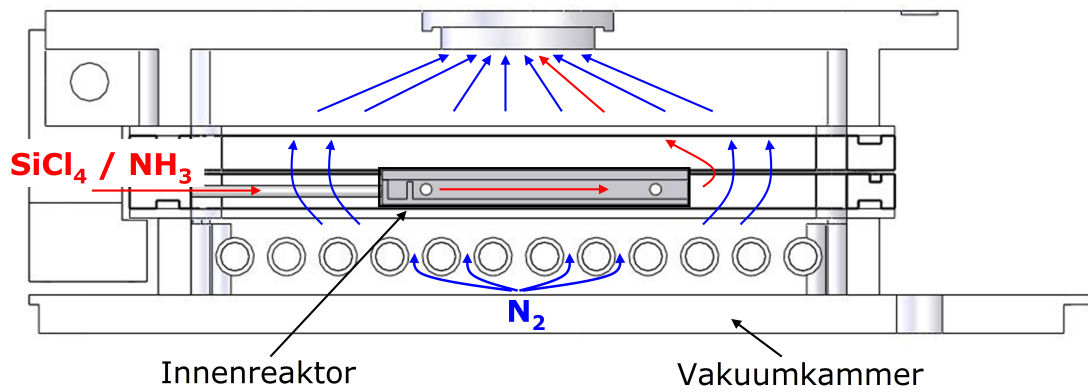


Abbildung 5.34: Schematische Darstellung der Gasflusspfade in der Vakuumkammer

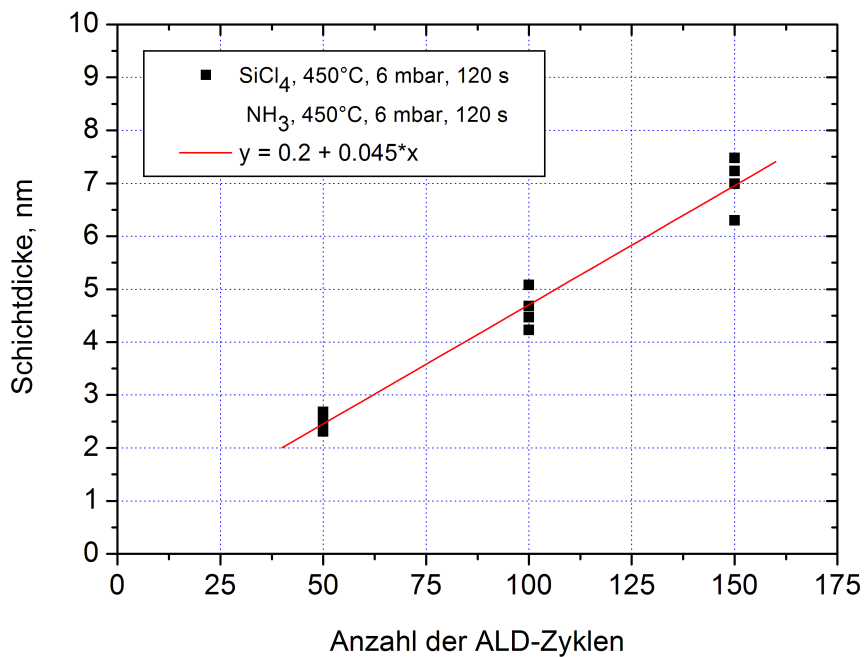


Abbildung 5.35: SiN-Schichtdicke in Abhängigkeit der ALD-Zyklen

vom Oxidieren schützt. Die dadurch chemisch aktivierte Oberfläche ermöglicht ein besseres Anbinden der  $\text{SiCl}_4$ -Moleküle, so dass sich eine konstante Wachstumsrate schon bei den ersten ALD-Zyklen einstellt. Die lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Anzahl der ALD-Zyklen ist in Abbildung 5.36 aufgezeichnet.

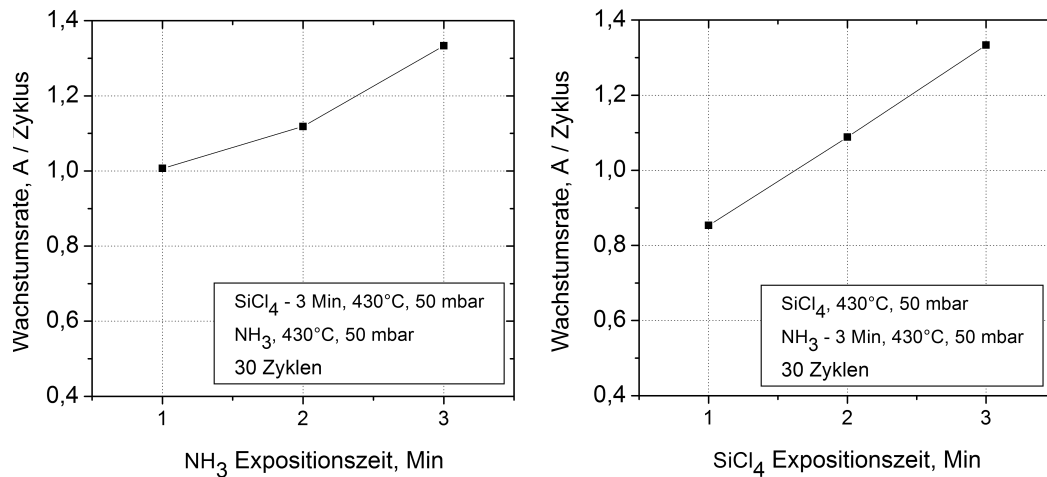


Abbildung 5.36: SiN-Wachstumsrate in Abhängigkeit der Expositionszeiten von Ammoniak (links) und Siliziumtetrachlorid (rechts)

Die Linearität des Schichtwachstums zeigt eine von der Anzahl der Zyklen unabhängige Wachstumsrate, hat aber keine Aussagekraft über die Sättigung der Oberflächenreaktionen. In Abbildung 5.36 wird die Precursordosis für  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{NH}_3$  variiert, indem der Druck konstant gehalten und die Expositionszeit des jeweiligen Precursors verändert wurde. Der Verlauf der Wachstumsrate zeigt keine Sättigung im Bereich zwischen 1 und 3 Minuten, was eine Dosis von  $2,3$  bis  $6,8 \cdot 10^9$  L entspricht. Eine Sättigung wird erst für eine Dosis größer  $10^{10}$  L erreicht. Abbildung 5.37 zeigt den für einen ALD-Prozess typischen Verlauf der Wachstumsrate.

Nach dem Einfahren eines selbstlimitierenden Prozesses zur Abscheidung von Siliziumnitrid wird die Abhängigkeit vom Precursorfluss und von der Temperatur für beide Teilreaktionen untersucht. Da der ALD-Prozess grundsätzlich nicht durch den Massentransport limitiert ist, beeinflusst der Precursorfluss nur die Zeit, in der der Stickstoff vom Innenreaktor verdrängt wird. Je höher der Precursorfluss ist, desto schneller wird eine maximale Precursorkonzentration über dem Substrat erreicht. Entsprechend spielt dieser Faktor ab diesem Zeitpunkt keine Rolle mehr. Die Messungen in Abbildung 5.38 bestätigen diese Annahme. Ab circa 12 sccm  $\text{NH}_3$ - und 4 sccm  $\text{SiCl}_4$ -Fluss steigt die Wachstumsrate pro Zyklus nicht weiter.

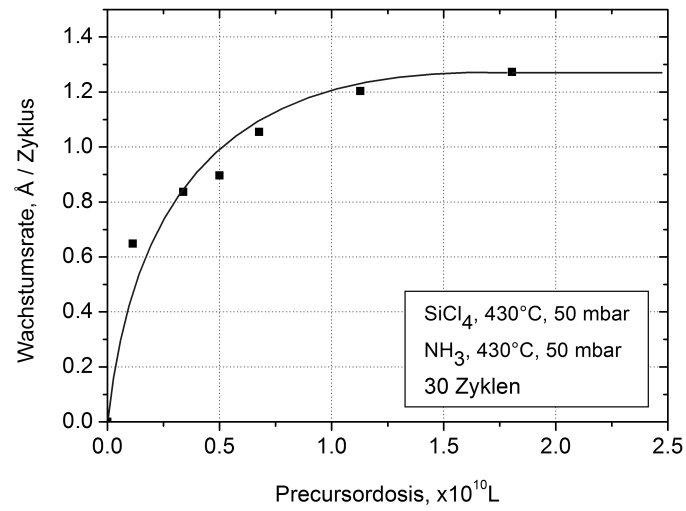


Abbildung 5.37: SiN-Wachstumsrate in Abhängigkeit der Precursordosis

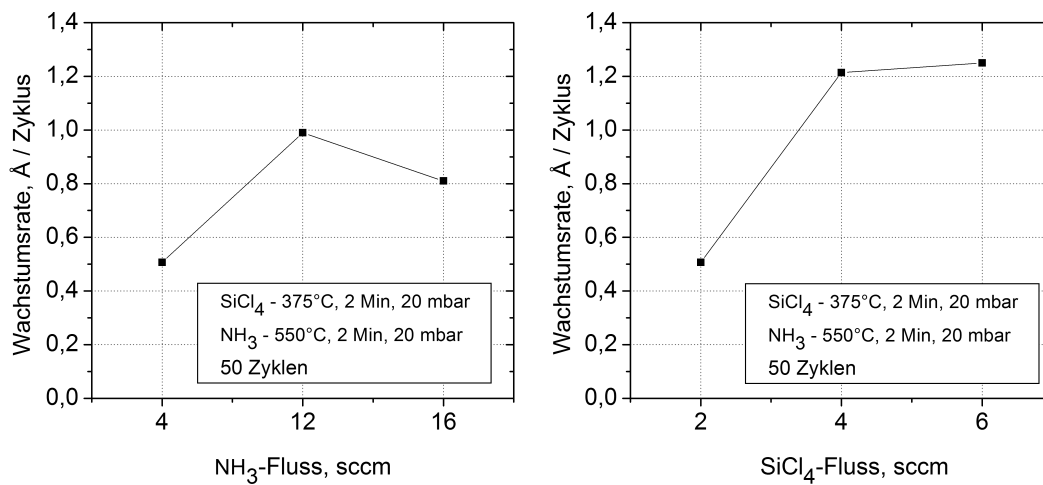


Abbildung 5.38: SiN-Wachstumsrate in Abhängigkeit des Precursorflusses von Ammoniak (links) und Siliziumtetrachlorid (rechts)

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Teilreaktionen ist in Abbildung 5.39 aufgezeichnet. In der Grafik links wird die Substrattemperatur bei der  $\text{NH}_3$ -Teilreaktion von  $430^\circ\text{C}$  bis  $550^\circ\text{C}$  variiert. Dabei wird die Temperatur während des  $\text{SiCl}_4$ -Schrittes konstant auf  $430^\circ\text{C}$  gehalten. Es wird eine deutliche Temperaturabhängigkeit beobachtet. Die anfangs steigende Wachstumsrate erreicht ihr Maximum bei circa  $500^\circ\text{C}$  und sinkt mit weiter steigender Temperatur. Dieses Verhalten ist mit der höheren Energie, die für die Reduktion der  $\text{SiCl}_x$ -Liganden an der Oberfläche zur Verfügung steht, zu erklären. Allerdings wird diese Tendenz ab einer bestimmten Temperatur von der Desorption dieser Liganden überlagert, was die Anzahl der reaktiven Bindungen vermindert und somit zur sinkenden Wachstumsrate führt. Ein analoges Verhalten ergibt sich auch für die  $\text{SiCl}_4$ -Teilreaktion. Die Variation der Temperatur im Bereich zwischen  $375^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  bei konstanter Temperatur während des  $\text{NH}_3$ -Schrittes von  $500^\circ\text{C}$  ergibt ein Maximum der Wachstumsrate bei circa  $430^\circ\text{C}$ . Das Maximum der Wachstumsrate pro Zyklus liegt für die Ammoniak- und Siliziumtetrachlorid-Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen. Daraus folgt, dass der optimale ALD-Prozess zur Abscheidung von Siliziumnitrid unter Verwendung dieser Precursoren ein Zweitemperaturprozess ist.

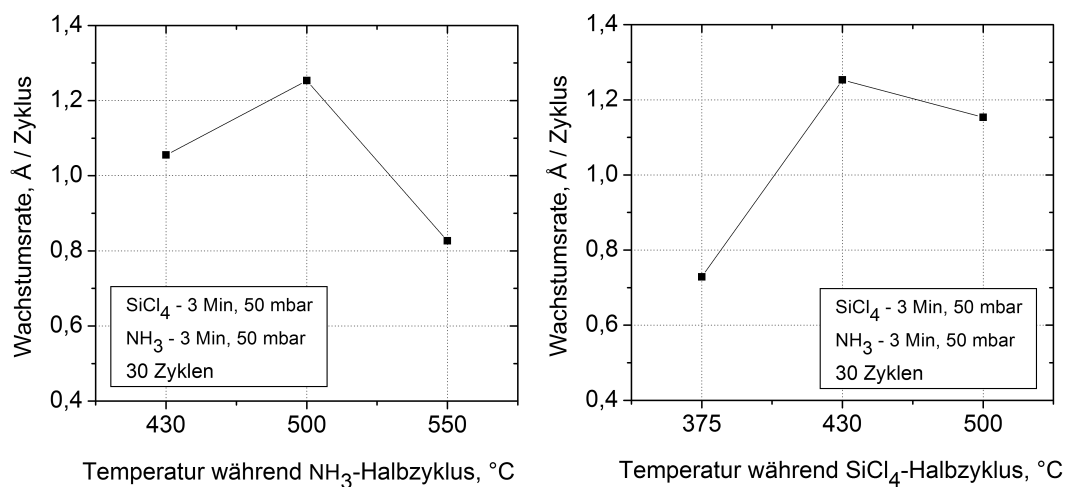


Abbildung 5.39: SiN-Wachstumsrate in Abhängigkeit der Temperatur während des Ammoniak- (links) und Siliziumtetrachlorid-Halbzyklus (rechts)

Die in verschiedenen Stadien der Parameteroptimierung gewonnenen Daten wurden mit Angaben aus der Literatur verglichen. In Abbildung 5.40 ist die Wachstumsrate pro Zyklus in Abhängigkeit der verwendete Precursordosis aufgetragen. Die im Rahmen dieser Arbeit erreichten Werte entsprechen ungefähr einer halben Monolage Siliziumnitrid pro ALD-Zyklus. Das ist zwar niedriger als die Werte von Klaus et al. und

Nakajima et al., wurden aber mit um eine Zehnerpotenz niedrigeren Precursordosen erreicht. Daher ist noch ausreichend Potential für Verbesserung vorhanden. Im Vergleich zu Fabel et al. [95] wurden höhere Wachstumsraten für gleiche Precursordosen erreicht. Lee et al. [96, 97] berichteten von vergleichbaren Werten bei höheren Dosen. Dies spricht für eine deutlich höhere Effizienz des neuen Reaktors. Durch den geringeren Precursorverbrauch erhöhen sich ausserdem die Wartungsintervalle der Anlage und des Pumpstandes.

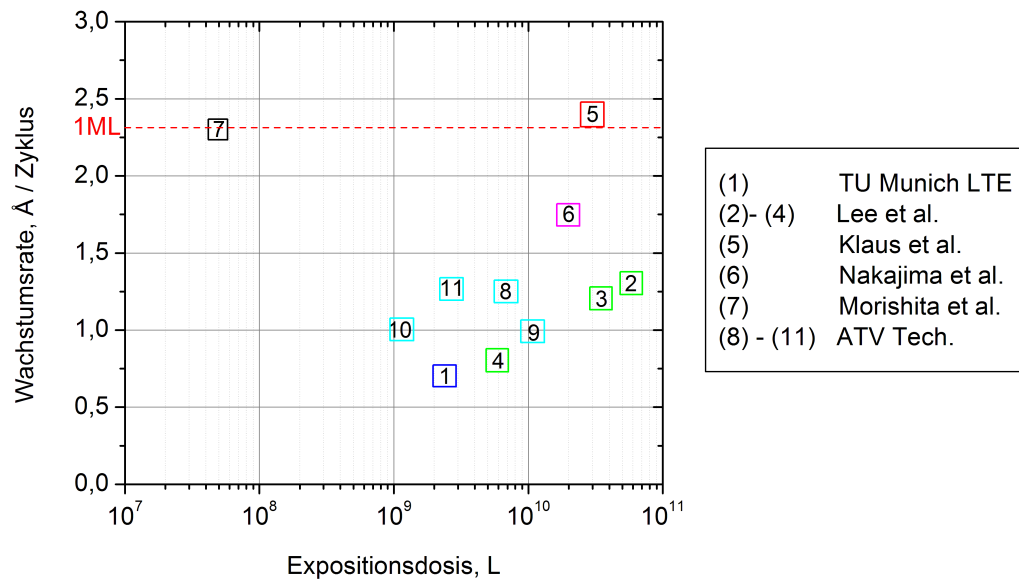


Abbildung 5.40: Vergleich von erreichten Wachstumsraten mit veröffentlichten Werten



### 5.2.3 Physikalische Analyse mittels XPS

Mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie kann neben der Analyse der Zusammensetzung dünner Schichten auch ihre Schichtdicke bestimmt werden [98]. Die gemessene Intensität der Photoelektronen hängt von ihrer mittleren freien Weglänge im Festkörper und vom Winkel zwischen Analysator und Probenoberfläche. Wird das Spektrum des Substrates betrachtet, läßt sich die Dicke der darüber liegenden Schicht aus dem Verhältnis der Messungen für verschiedene Einfallswinkeln berechnen. Diese Möglichkeit bietet sich hervorragend zum Verifizieren der ellipsometrischen Messdaten an, besonders wenn der Brechungsindex der Schichten einen Unsicherheitsfaktor darstellt. In Abbildung 5.41 ist die Korrelation der gemessenen Schichtdicken unterschiedlicher Proben zwischen XPS und Ellipsometer dargestellt. Die Daten beider Messmethoden weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf. Bei sehr dünnen und bei dickeren Schichten weichen sie von einander ab. Im ersten Falle liegt das sehr wahrscheinlich an der ellipsometrischen Messung. Dagegen kommt bei dickeren Schichten die XPS an ihre Grenzen und trägt signifikant zu der Abweichung bei.

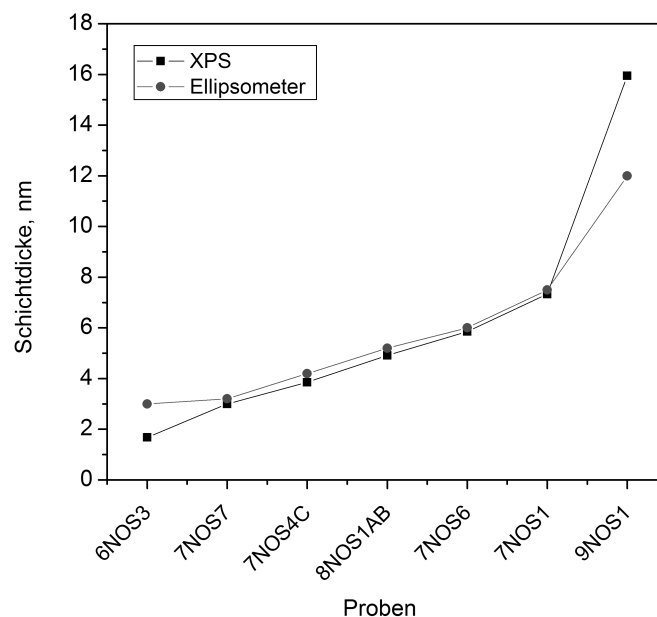


Abbildung 5.41: Korrelation der gemessenen Schichtdicken zwischen XPS und Ellipsometer

Die Übersichtspektren von zwei Proben mit jeweils 2 und 5 nm dicken SiN-Schichten sind in Abbildung 5.42 gezeigt. Neben den erwarteten Silizium- und Stickstoff-Peaks werden ein Kohlenstoff- und ein starker Sauerstoff-Peak gemessen. Wie auch bei den

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben (Kapitel 5.1.5) handelt es sich bei dem Kohlenstoffanteil um Verunreinigungen an der Oberfläche, die nach der ALD-Abscheidung aufgetreten sind. Diese Schlussfolgerung läßt sich jedoch nicht direkt für den hohen Sauerstoffanteil ziehen. Auffallend ist der prozentual geringere Stickstoffanteil in der 2 nm dicken SiN-Schicht im Vergleich zu der 5 nm Probe. Dies deutet darauf hin, dass es sich lediglich um eine Oxidation der SiN-Schicht in Oberflächennähe handelt, die außerhalb des ALD-Reaktors stattgefunden hat.

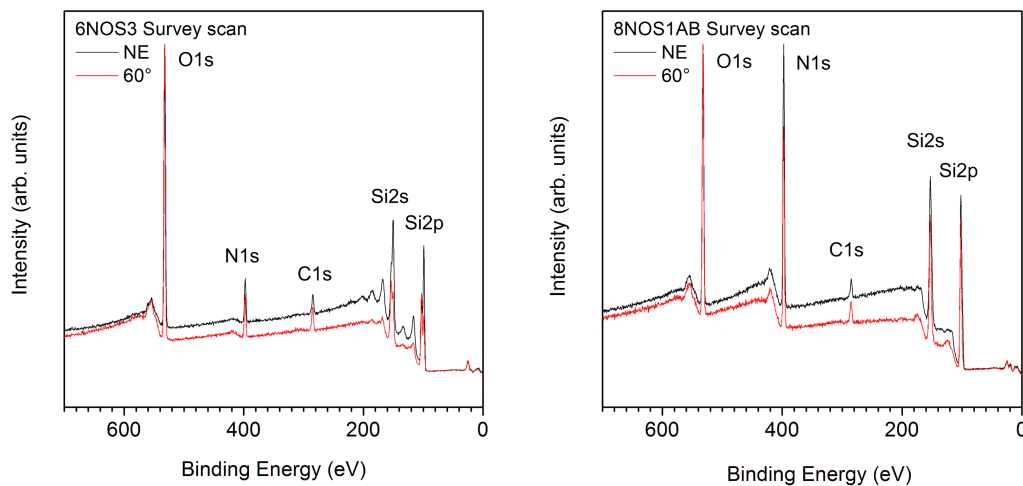


Abbildung 5.42: Vergleich der XPS-Spektren einer 2 nm und einer 5 nm dünnen SiN-Schicht

Wird der berechnete  $\text{O}_2$ -Anteil gegen der Schichtdicke für verschiedene SiN-Proben aufgetragen, so ergibt sich eine Tendenz der Zunahme des Sauerstoffanteils je dünner die SiN-Schicht wird (Abbildung 5.43). Daraus kann geschlossen werden, dass die Menge des Sauerstoffs konstant ist und wird prozentual geringer mit steigender SiN-Schichtdicke.

Mehr Information kann durch die winkelaufgelöste Analyse der Si2p-Peaks gewonnen werden. Bei der dünnen Probe (Abbildung 5.44 links) ist der Einfluß der chemischen Verschiebung der Energie der Photoelektronen in Richtung  $\text{SiO}_2$  deutlich erkennbar unter allen drei Messwinkeln. Das heißt, die SiN-Schicht ist komplett bis zum Si-Substrat oxidiert. Dagegen wird eine Überlagerung des Si2p-Peaks des Siliziumdioxids bei der 5 nm Probe nur bei der oberflächennahen Messung bei  $75^\circ$  (Abbildung 5.44 rechts) detektiert. Das ist ein deutliches Indiz, dass Sauerstoff nur aufgrund Oxidation an der Oberfläche in den Spektren zu finden ist.

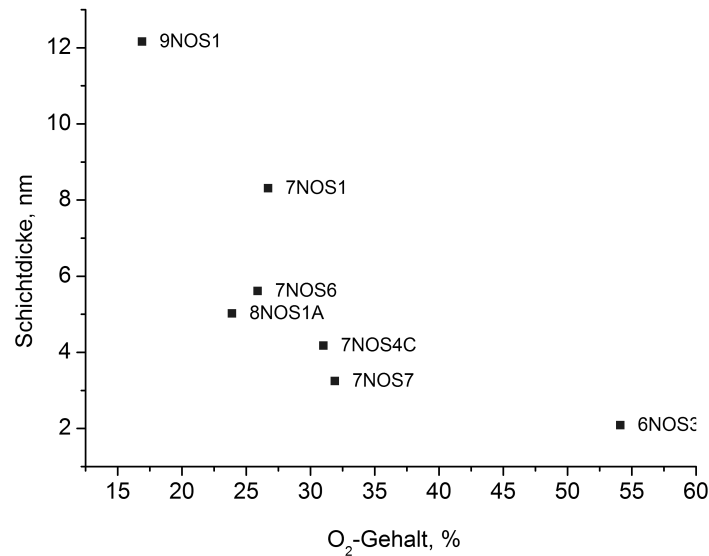


Abbildung 5.43: Abhängigkeit des mit XPS gemessenen Sauerstoffgehalts von der Schichtdicke

### 5.3 Atomic Layer Deposition von Mehrschichtsystemen

Der breite Temperaturbereich, in dem der Reaktor eingesetzt werden kann, ermöglicht eine große Vielfalt an Kombinationen von Materialien, die bei der Abscheidung von Mehrschichtsystemen verwendet werden können. Das Heizkonzept mit IR-Lampen erlaubt schnelle Temperaturwechsel, was die Abscheidung von Laminaten bestehend aus nur wenigen Nanometern dicken Basisschichten wirtschaftlich macht. Die Synthese von Mehrschichtsysteme in einem Reaktor, ohne das Vakuum zu brechen, ist im Vergleich zu Cluster-Anlagen eine sehr günstige Alternative. So können zum Beispiel Materialien, die an Luft schnell ihre Eigenschaften verlieren würden, *in situ* mit einer Schutzschicht aus einem anderen Material versehen werden. Um die Flexibilität der ALD-Anlage zu bestätigen, wurden die bereits integrierten und etablierten Prozesse zur Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiN kombiniert. Dabei wird der Reaktor im Temperaturbereich von  $180^\circ\text{C}$  bis  $550^\circ\text{C}$  betrieben. Wie im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, enthalten die mit XPS analysierten SiN-Proben einen signifikanten Anteil an Sauerstoff. Proben mit ca. 1 nm dünner SiN-Schicht wurden *in situ* mit 4 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtet. Anschließend wurden sie mit XPS untersucht. Der Übersichtsspektrum ist in Abbildung 5.45 dargestellt. Anhand des aufgelösten Si2p-

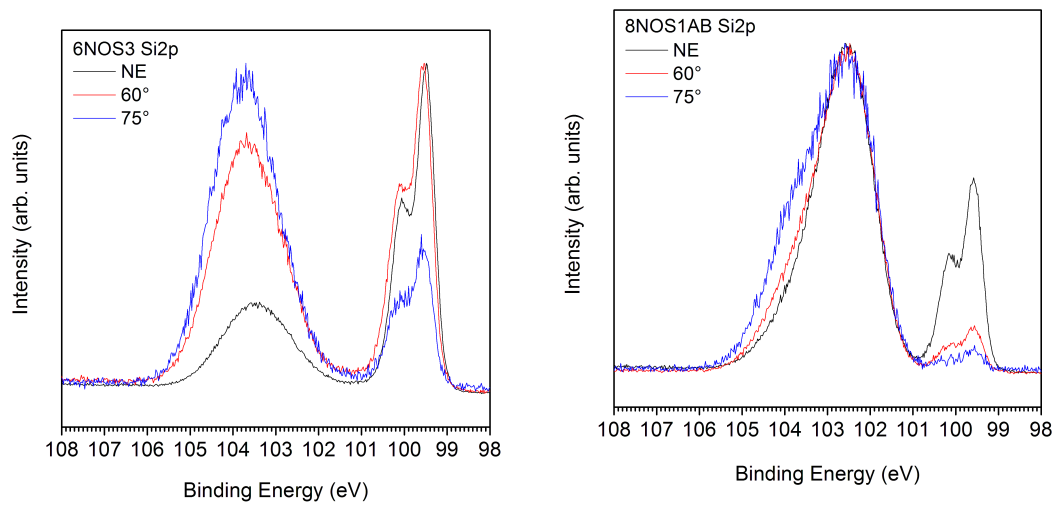


Abbildung 5.44: Vergleich der XPS-Spektren einer 2nm und einer 5nm dünnen SiN-Schicht

Peaks (Abbildung 5.46) sind keine  $\text{SiO}_x$ -Bindungen festzustellen (vergl. mit Abb. 5.44). Das bestätigt die Feststellung, dass kein Sauerstoff während des ALD-Wachstums in den SiN-Schichten implementiert wird. Das Siliziumnitrid wird auch beim anschließenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wachstum nicht oxidiert. Darüber hinaus stellt sich eine nur 4 nm dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht als ausreichende Diffusionssperre für Sauerstoff und Wasser heraus.

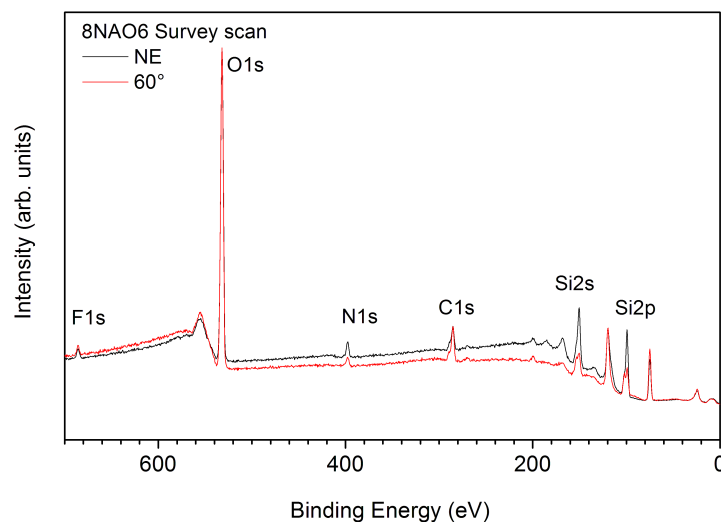


Abbildung 5.45: XPS-Analyse von  $\text{SiN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Doppelschicht

Verschiedene Sequenzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und SiN-Schichten wurden weiterhin

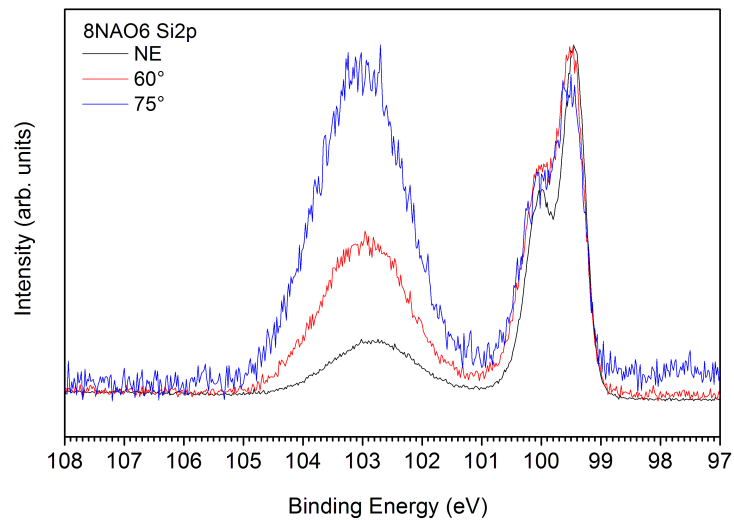


Abbildung 5.46: Si2p-Peaks von SiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doppelschicht

auf Silizium-Nanodrähten in einzelnen durchgehenden Läufen abgeschieden. Transmissionselektronenmikroskop-Bilder zeigen eine sehr homogene Abscheidung und scharfe Grenzen zwischen den beiden Materialien. Dies ist ein deutlicher Beweis für den selbst limitierenden Charakter beider Prozesse. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht wird offensichtlich durch den chlorhaltigen Precursor nicht angegriffen.

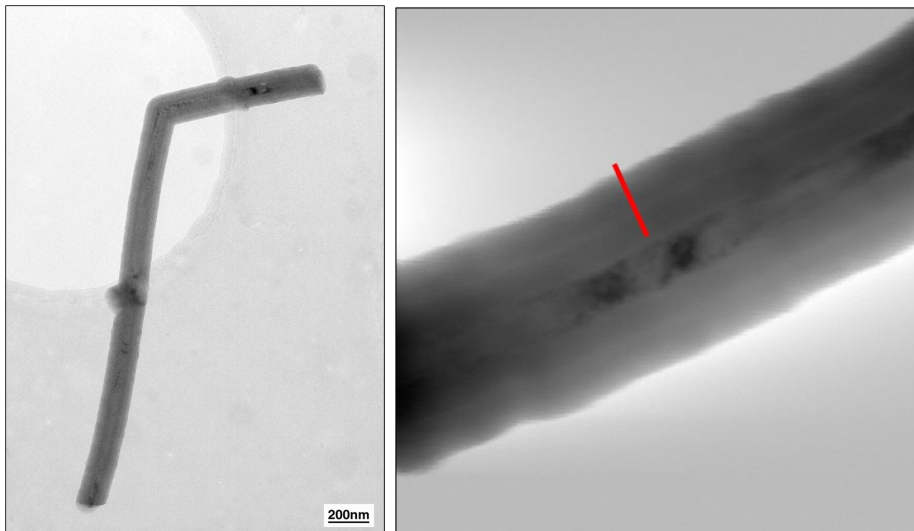


Abbildung 5.47: TEM-Aufnahme vom Si-Nanodraht beschichtet mit einer ALD-Mehrschicht (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiN / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Hauptziel einen Reaktor zur Abscheidung atomar selbstregelnder Schichten zu entwerfen, wurde in der vorliegenden Arbeit eine komplette ALD-Anlage entwickelt, aufgebaut und charakterisiert. Diese Anlage beinhaltet in einem Gehäuse mit einer Abstellfläche von nur  $0.8\text{ m}^2$  die Vakuumkammer, die Precursor-Versorgung, die Leistungselektronik sowie die SPS-basierte Steuerung. Es wurde ein neuartiges Konzept der Reaktorkonfiguration erarbeitet. Das Herz dieses Konzeptes ist ein Innenreaktor aus Quarzglas, der in einer Vakuumkammer aus Aluminium untergebracht ist. Der Innenreaktor bietet ein minimales Reaktionsvolumen und ermöglicht einen homogenen, laminaren Gasfluss. Seine Geometrie ist für unterschiedliche Substratgrößen skalierbar und bietet optimale Prozessbedingungen in einem breiten Druckbereich.

Ein wesentliches Merkmal der Anlage ist die Substratheizung. Sie wurde durch ein IR-Lampenfeld realisiert. Dies erlaubt ein schnelles Aufheizen der Substrate und ermöglicht temperaturmodulierte ALD-Prozesse, bei denen die unterschiedlichen Precursoren bei unterschiedlichen Temperaturen eingeleitet werden. Mit Hilfe der  $18\text{ kW}$  Heizleistung wurde eine Aufheizrate von  $50^\circ\text{C/s}$  für  $100\text{ mm}$ -Wafer erreicht. Dies konnte für Temperprozesse bis  $1000^\circ\text{C}$  unmittelbar nach der Abscheidung verwendet werden, ohne die Substrate aus dem Vakuum entfernen zu müssen. Mit einer Dauerbetriebstemperatur von bis zu  $600^\circ\text{C}$  bietet diese Anlage deutlich mehr als vergleichbare, kommerziell verfügbare Systeme.

Die Precursorversorgung wurde möglichst universell ausgeführt, so dass eine Vielzahl flüssiger Precursoren eingesetzt werden kann. Behälter und Gaslinien wurden auch in beheizbarer Ausführung für Precursoren mit niedrigem Dampfdruck implementiert. Es wurden Aspekte berücksichtigt, die bei Prozessen mit unterschiedlichen Prozessdrücken der Teilreaktionen und bei relativ hohen Drücken auftreten. Durch Optimierung der

Ventilsteuerung konnten negative Erscheinungen wie Druckstöße und Vermischen der Prozessgase im Ventilbereich aufgrund Rückfluss vermieden werden.

Bei der Charakterisierung des Reaktors und bei der Optimierung der ALD-Prozesse wurde QCM-Technik angewendet. Um den Einsatz bei hohen Prozesstemperaturen zu ermöglichen und Temperaturdrifts, bedingt durch Schwankungen der Heizleistung der Halogenlampen, zu vermeiden, wurde eine spezielle Messsonde entworfen. Der Schwingquarz wurde elektrisch und thermisch abgeschirmt. Bei der Messung wurde eine maximale Fläche beschichtet, so dass die auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogene Auflösung  $0.086 \text{ \AA}$  betrug. Dies ermöglichte die Untersuchung der Adsorptionsprozesse während der ALD-Teilreaktionen. Die QCM-Technik hat sehr deutlich den selbstlimitierenden Charakter des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD-Prozesses bestätigt. Sie konnte die schnelle Optimierung der Gasführung und der Prozessparameter maßgeblich unterstützen. Sie hat sich für *in situ* Monitoring der ALD-Prozesse als sehr nützlich erwiesen. Die Ergebnisse der QCM-Messungen haben eine sehr gute Korrelation mit *ex situ* ellipsometrischen Messungen.

Um die Eigenschaften des neuen Reaktors unter Beweis zu stellen, wurden zwei ALD-Prozesse eingefahren. Die Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels ALD ist sehr gut untersucht und bereits von der Industrie als Prozess etabliert. Daher dient sie als wichtige Referenz. Mittels QCM-Technik und Ellipsometrie wurden optimale Prozessbedingungen ermittelt. Bei einer Gesamtzykluszeit von 25 Sekunden wurde eine Schichtdickeninhomogenität unter 2% für 100 mm Wafer bei einer Wachstumsrate zwischen 1.1 und  $1.2 \text{ \AA}$  pro Zyklus erreicht. Bei quadratischen 4 Zoll Solarzellen, die beidseitig beschichtet wurden, betrug die Zykluszeit 13 Sekunden. In beiden Fällen ist weiteres Optimierungspotential vorhanden. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prozess wurde weiterhin in einem auf 200 mm-Wafer skalierten Reaktor eingefahren. Bei optimalen Parametern betrug die Schichtdickeninhomogenität circa 2.5%.

Während der Phase der Prozessoptimierung wurde physikalische Analyse der abgeschiedenen Schichten mittels SIMS und XPS durchgeführt. Die Messungen haben Ergebnisse gezeigt, die vergleichbar mit Schichten, synthetisiert in anderen Reaktoren, sind. Die exakte Stöchiometrie der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten konnte nicht verlässlich ermittelt werden. Jedoch wurde eine Zunahme des Verhältnisses der Aluminium- und Sauerstoffkonzentrationen mit steigender Prozess Temperatur festgestellt. Diese Tendenz liegt an der sinkenden Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche. Das ist auch konsistent mit der sinkenden Wachstumsrate im Bereich  $180\text{-}300^\circ\text{C}$ .

Eine elektrische Charakterisierung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten wurde durch deren Einbau in MIS-Kapazitäten und MISFET-Transistoren durchgeführt. Dabei zeigten die Schich-

ten, die bei 290°C abgeschieden wurden, bessere elektrische Eigenschaften im Vergleich zu solchen abgeschieden bei 185°C. Ein Vergleich ist in Tabelle 6.1 gegeben.

Prozesstemperatur	185°C	290°C
Substrat	p-Si: $N_A = 1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$	
Dicke[nm]	5nm:I-V- / 10nm:C-V-Messung	
$V_{FB}$ [V]	0.7 (durchschn.)	0.3
$V_{Hys}$ [V]	1	-
$\epsilon_r$	8.5	7.7
Durchbruchfeldstärke[MV/cm]	6	8

Tabelle 6.1: Vergleich der elektrischen Eigenschaften von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Durch Optimierung des ALD-Prozesses konnten die Eigenschaften der Niedertemperaturschichten verbessert werden. Aluminiumoxid abgeschieden bei 180°C wurde bei der Herstellung von MISFETs verwendet. Die Bauelemente wiesen typische Transfer- und Ausgangscharakteristiken auf. Das Durchbruchverhalten wurde verbessert. Eine Ausbeute von 84% wurde für 100 mm Wafer erreicht, was den hohen Entwicklungsstand des Reaktors und der Prozessparameter bestätigt hat.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Realisierung eines ALD-Prozesses zur Abscheidung von Siliziumnitrid. Durch die Eigenschaften der gewählten Precursoren, sowie durch die anspruchsvollen Prozessparameter konnten die Möglichkeiten und die Flexibilität der Anlage gezeigt werden. Die Abhängigkeit der Wachstumsrate von Temperatur, Precursorfluss und Expositionsdosis wurden untersucht. Die abgeschiedene Schichten wurden mittels XPS analysiert. Das Konzept des Reaktors und die optimierten Parameter ermöglichten einen effizienteren Einsatz der Precursoren. Trotzdem erfordert dieser Prozess extrem hohe Expositionsdosen. Die maximal erreichte Wachstumsrate war 1.66 Å/Zyklus. Dabei betrug die Dauer eines kompletten Zyklus 7 Minuten. Das macht den Prozess für dickere Schichten äußerst unwirtschaftlich. Da aber bis jetzt kaum andere rein thermische ALD-Prozesse entwickelt werden konnten, stellt er für sehr dünne Schichten eine reelle Alternative dar. Die exzellente Schichtdickenhomogenität des ALD-Prozesses wurde durch Beschichtungen von Silizium-Nanodrähten und anschließende TEM-Analyse bestätigt.

Die in Rahmen dieser Arbeit aufgebaute ALD-Anlage kann als Vorlage für eine kommerzielle Serienanlage dienen. Integration von ähnlichen Precursoren wie  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{HfCl}_4$  wäre sehr einfach und würde eine breite Palette von Möglichkeiten eröffnen, komplette Gate-Stacks in einem Prozesslauf herzustellen. Komplexe Schichtsysteme wie zum Beispiel  $\text{HfSiO}_x$ ,  $\text{HfSiAlO}_x$  oder  $\text{HfSiO}_x\text{N}_y$  in Kombination mit metallischen



HfN oder TiN wären realisierbar. Darüber hinaus bietet der Reaktor die Möglichkeit die Schichten nach der Abscheidung oder während dessen *in situ* zu tempern. Der Vorteil dieser Möglichkeit wurde bereits in diesem Reaktor bei der Passivierung von Si-Solarzellen demonstriert. Ein weiterer Aspekt wäre der Einsatz von thermischen Reinigungsmethoden der Siliziumoberfläche vor Beginn der Abscheidung. Damit böte das System eine einzigartige Lösung zur Integration aller Prozessen zur Herstellung von Gate-Stacks in einem einzigen Reaktor.

Die Fähigkeit der Anlage thermisch modulierte ALD-Prozesse zu realisieren, eröffnet auch neue Wege, Zugang zu Schichten zu finden, die bis jetzt mittels ALD nicht abgeschieden werden konnten. Ein Beispiel dafür wären Single-Source-Prozesse, bei denen ein einziger Precursor eingesetzt wird. Dieser wird auf der Oberfläche adsorbiert und geht in keine Redoxreaktionen mit einem zweiten Precursor ein. Stattdessen wird der Adsorbat thermisch zersetzt. Hierfür würden sich insbesondere metallorganische Precursoren eignen, deren Zersetzungstemperatur nahe der optimalen Temperatur für Chemisorption liegt.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Transportvorgänge während ALD . . . . .	5
2.2	Langmuir-Isotherme: Adsorptionsrate als Funktion des Partialdruckes für unterschiedliche Adsorptionskoeffiziente . . . . .	6
2.3	Adsorption als Funktion der Zeit . . . . .	7
2.4	ALD-Temperaturfenster . . . . .	10
2.5	Verlauf der Sättigung während ALD . . . . .	11
2.6	Abhängigkeit der Wachstumsrate pro Zyklus von der Spüldauer . . . . .	12
2.7	Geöffnete und geschlossene Reaktoren . . . . .	22
2.8	<i>Showerhead</i> -Kaltwandreaktor . . . . .	23
2.9	<i>Flow-type</i> -Heißwandreaktor . . . . .	23
2.10	„ <i>cross-flow</i> “ und „ <i>showerhead-type</i> “ Reaktoren . . . . .	24
3.1	Entwurf der Prototyp-Anlage . . . . .	26
3.2	Der Prototyp-Reaktor . . . . .	27
3.3	Erforderliches Saugvermögen der Vakuumpumpe, um den Prozessdruck um ein bestimmtes Verhältnis innerhalb einer Zeit zu senken . . . . .	28
3.4	Reaktorentwurf ohne und mit Quarzplatten . . . . .	29
3.5	Charakteristische Länge bei rechteckigem Kanal . . . . .	31
3.6	Minimaler Prozessdruck, erforderlich für eine viskose Strömung, in Abhängigkeit von der Kanalhöhe für drei unterschiedlich breite Innenreaktoren . . . . .	32
3.7	Simulation zur Ermittlung der Homogenität des Gasflusses . . . . .	33
3.8	Aufheizrate mit klarer und mit matter Quarzplatte . . . . .	34
3.9	Eine der vier identischen Gaslinien der Anlage . . . . .	36
3.10	Ventilablauf während eines ALD-Halbzyklus . . . . .	37
3.11	Gasplan der Vakuumperipherie . . . . .	38
3.12	Foto der ALD-Anlage . . . . .	40

4.1	Funktionsprinzip von Quartz Crystal Microbalance . . . . .	42
4.2	Relative Frequenzänderung als Funktion der Temperatur . . . . .	45
4.3	Implementierung der QCM-Messsonde in den Reaktor . . . . .	46
4.4	QCM-Messsonde . . . . .	47
4.5	QCM Signal . . . . .	48
4.6	Abhängigkeit des QCM-Signals von der Temperatur . . . . .	49
5.1	TMA-Halbreaktion . . . . .	51
5.2	Wasser-Halbreaktion . . . . .	52
5.3	Prinzipieller Aufbau eines Nullelipsometers . . . . .	53
5.4	Wachstum pro Zyklus als Funktion der Temperatur. Die Proben wurden 24 Stunden und 17 Tage nach der Abscheidung gemessen. . . . .	55
5.5	Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion des Prozessdruckes . . . . .	56
5.6	Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des Spülschrittes . . . . .	57
5.7	Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion des Spülgasflusses . . . . .	58
5.8	Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des TMA-Pulses . . . . .	59
5.9	Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des Wasserpulses . . . . .	60
5.10	Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des Spülschrittes für unterschiedliche Pulslängen der Precursoren	61
5.11	Wachstum pro Zyklus und Schichtdickenhomogenität als Funktion der Dauer des Spülgasflusses für unterschiedliche Pulslängen der Precursoren	61
5.12	SIMS-Analyse von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	63
5.13	Das Prinzip der Photoelektron- und Auger-Elektron-Spektroskopie . . .	64
5.14	XPS Spektrum von $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Oberfläche unbehandelt) . . . . .	65
5.15	XPS Spektrum von $\text{Al}_2\text{O}_3$ (nach Sputtern mit Ar) . . . . .	66
5.16	Zusammensetzung der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht in Abhängigkeit von der Prozes- stemperatur . . . . .	67
5.17	Verhältnis von Aluminium und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Pro- zesstemperatur . . . . .	68
5.18	Nachweis des rein selbstlimitierenden Charakters des Wachstums für den TMA-Halbzyklus . . . . .	69

5.19	Nachweis des rein selbstlimitierenden Charakters des Wachstums für den Wasser-Halbzyklus . . . . .	70
5.20	Abhängigkeit der Wachstumsrate von der TMA-Pulslänge . . . . .	71
5.21	Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Wasser-Pulslänge . . . . .	72
5.22	Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Fluss des Spül-/Trärgases . . . . .	73
5.23	Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate - Ellipsometer versus QCM . . . . .	74
5.24	Schematische Darstellung einer idealen MIS-Diode mit Al-Gate . . . . .	76
5.25	C(V)-G(V)-Kennlinie einer MIS-Diode mit bei 185°C abgeschiedenem Aluminiumoxid . . . . .	77
5.26	C(V)-G(V)-Kennlinie einer MIS-Diode mit bei 290°C abgeschiedenem Aluminiumoxid . . . . .	78
5.27	I(V)-Kennlinien von MIS-Dioden mit bei 185°C abgeschiedenen Aluminiumoxid . . . . .	80
5.28	I(V)-Kennlinien von MIS-Dioden mit bei 290 °C abgeschiedenen Aluminiumoxid . . . . .	81
5.29	Gate-Strom von MOSFETs mit bei 185 °C abgeschiedenen Aluminiumoxid . . . . .	82
5.30	Schematische Darstellung eines n-Kanal MISFET mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Gate-Dielektrikum . . . . .	83
5.31	Transfercharakteristik eines n-Kanal MISFET mit bei 180 °C abgeschiedenem Aluminiumoxid . . . . .	83
5.32	Ausgangscharakteristik eines n-Kanal MISFET mit bei 180 °C abgeschiedenem Aluminiumoxid . . . . .	84
5.33	Statistische Auswertung von MISFETs mit bei 180 °C abgeschiedenem Aluminiumoxid . . . . .	85
5.34	Schematische Darstellung der Gasflusspfade in der Vakuumkammer . . . . .	88
5.35	SiN-Schichtdicke in Abhängigkeit der ALD-Zyklen . . . . .	88
5.36	SiN-Wachstumsrate in Abhängigkeit der Expositionszeiten von Ammoniak (links) und Siliziumtetrachlorid (rechts) . . . . .	89
5.37	SiN-Wachstumsrate in Abhängigkeit der Precursordosis . . . . .	90
5.38	SiN-Wachstumsrate in Abhängigkeit des Precursorflusses von Ammoniak (links) und Siliziumtetrachlorid (rechts) . . . . .	90
5.39	SiN-Wachstumsrate in Abhängigkeit der Temperatur während des Ammoniak- (links) und Siliziumtetrachlorid-Halbzyklus (rechts) . . . . .	91
5.40	Vergleich von erreichten Wachstumsraten mit veröffentlichten Werten . . . . .	92
5.41	Korrelation der gemessenen Schichtdicken zwischen XPS und Ellipsometer . . . . .	93

---

5.42 Vergleich der XPS-Spektren einer 2nm und einer 5nm dünnen SiN-Schicht	94
5.43 Abhängigkeit des mit XPS gemessenen Sauerstoffgehalts von der Schichtdicke . . . . .	95
5.44 Vergleich der Si2p-Peaks einer 2nm und einer 5nm dünnen SiN-Schicht	96
5.45 XPS-Analyse von SiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Doppelschicht . . . . .	96
5.46 Si2p-Peaks von SiN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Doppelschicht . . . . .	97
5.47 TEM-Aufnahme vom Si-Nanodraht beschichtet mit einer ALD- Mehrschicht (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiN / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	97

# Literaturverzeichnis

- [1] SIA: International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). (2007)
- [2] SHEVJAKOV, A. M. ; KUZNETSOVA, G. N. ; ALESKOVSKII, V. B.: In: *Chemistry of High Temperature Materials (Nauka, Leningrad)* (1967), 149–155 S.
- [3] SUNTOLA, T. ; ANTONSON, J.: U.S. Patent 4,058,430. (1977)
- [4] SUNTOLA, T. ; PAKKALA, A. ; LINDFORS, S.: U.S. Patent 4,413,022. (1983)
- [5] SUNTOLA, T.: Atomic Layer Epitaxy. In: *Thin Solid Films* 216 (1992), S. 84–89
- [6] GRANNEMAN, E. ; FISCHER, P. ; PIERREUX, D. ; TERHORST, H. ; ZAGWIJN, P.: Batch ALD : Characteristics, comparison with single wafer ALD, and examples. In: *Surface and coatings technology* 201 (2007), S. 8899–8907
- [7] LANGMUIR, I.: The constitution and fundamental properties of solids and liquids. In: *J. Am. Chem. Soc.* 38 part I (1916), S. 2221–95
- [8] RIIHELÄ, D. ; RITALA, M. ; MATERO, R. ; LESKELÄ, M.: Introducing atomic layer epitaxy for the deposition of optical thin films. In: *Thin Solid Films* 289 (1996), Nr. 1-2, S. 250 – 255
- [9] ZAERA, F. ; TIZNADO, H.: Surface Chemistry in the Atomic Layer Deposition of TiN Films from TiCl<sub>4</sub> and Ammonia. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 13491
- [10] AARIK, J. ; AIDLA, A. ; KIISLER, A. A. ; UUSTARE, T. ; SAMMELSELG, V.: Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films. In: *Thin Solid Films* 340 (1999), S. 110–116
- [11] KUKLI, K. ; RITALA, M. ; MATERO, R. ; LESKELÄ, M.: Influence of atomic layer deposition parameters on the phase content of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. In: *Journal of Crystal Growth* 212 (2000), S. 459–468

- [12] KLAUS, J.W ; OTT, A.W ; DILLON, A.C ; GEORGE, S.M: Atomic layer controlled growth of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films using sequential surface reactions. In: *Surface Science* 418 (1998), S. L14–L19
- [13] SUGAHARA, S. ; UCHIDA, Y. ; KITAMURA, T. ; NAGAI, T. ; MATSUYAMA, M. ; HATTORI, T. ; MATSUMURA, M.: A Proposed Atomic-Layer-Deposition of Germanium on Si Surface. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997), Nr. 3B Part 1, S. 1609–1613
- [14] SUNDQVIST, J. ; HÖGBERG, H. ; HARSTA, A.: Atomic Layer Deposition of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Using the  $\text{TaI}_5$  and  $\text{O}_2$  Precursor Combination. In: *Chemical Vapor Deposition* 9 (2003), Nr. 5, S. 245–248
- [15] PUURUNEN, R.: Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), Nr. 12, S. 121301
- [16] AALTONEN, T. ; RITALA, M. ; SAJAVAARA, T. ; KEINONEN, J. ; LESKELÄ, M.: Atomic Layer Deposition of Platinum Thin Films. In: *Chem. Mater.* 15 (2003), S. 1924–1928
- [17] HÄMÄLÄINEN, J. ; MUNNIK, F. ; RITALA, M. ; LESKELÄ, M.: Atomic Layer Deposition of Platinum Oxide and Metallic Platinum Thin Films from  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  and Ozone. In: *Chem. Mater.* 20 (2008), S. 6840–6846
- [18] JIANG, X. ; HUANG, H. ; PRINZ, F. ; BENT, S.: Application of Atomic Layer Deposition of Platinum to Solid Oxide Fuel Cells. In: *Chem. Mater.* 20 (2008), S. 3897–3905
- [19] AALTONEN, T. ; ALEN, P. ; RITALA, M. ; LESKELÄ, M.: Ruthenium Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. In: *Chemical Vapor Deposition* 9 (2003), Nr. 1, S. 45–49
- [20] AALTONEN, T. ; RITALA, M. ; ARSTILA, K. ; KEINONEN, J. ; LESKELÄ, M.: Atomic Layer Deposition of Ruthenium Thin Films from  $\text{Ru}(\text{thd})_3$  and Oxygen. In: *Chemical Vapor Deposition* 10 (2004), Nr. 4, S. 215–219
- [21] VEHKAMÄKI, M. ; HÄNNINEN, T. ; RITALA, M. ; LESKELÄ, M. ; SAJAVAARA, T. ; RAUHALA, E. ; KEINONEN, J.: Atomic Layer Deposition of  $\text{SrTiO}_3$  Thin Films from a Novel Strontium Precursor-Strontium-bis(tri-isopropyl cyclopentadienyl). In: *Chemical Vapor Deposition* 7 (2001), Nr. 2, S. 75–80

- [22] SUDA, Y. ; LUBBEN, D. ; MOTOOKA, T. ; GREENE, J. E.: Thermal and photostimulated reactions on Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-adsorbed Si(100)2x1 surfaces: Mechanisms of Si film growth by atomic-layer epitaxy. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 7 (1989), Nr. 5, S. 1171–1175
- [23] LUBBEN, D. ; TSU, R. ; BRAMBLETT, T. R. ; GREENE, J. E.: Mechanisms and kinetics of Si atomic-layer epitaxy on Si(001)2x1 from Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), Nr. 6, S. 3003–3011
- [24] PAKKALA, A.: EL displays based on ALE grown phosphors and insulator films. (<http://www.planar.com>)
- [25] Y.S.KIM ; S.J.YUN: Studies on polycrystalline ZnS thin films grown by atomic layer deposition for electroluminescent applications. In: *Appl. Surf. Sci.* 229 (2004), S. 105–111
- [26] RITALA, M. ; ASIKAINEN, T. ; LESKELÄ, M.: Enhanced Growth Rate in Atomic Layer Epitaxy of Indium Oxide and Indium-Tin Oxide Thin Films. In: *Electrochem. Solid-State Lett.* 1 (1998), Nr. 3, S. 156–157
- [27] KANNIAINEN, T. ; HUGANEN, J.: U.S. Patent 6,759,081. (2004)
- [28] PARANJPE, A. ; GOPINATH, S. ; OMSTEAD, T. ; BUBBER, R.: Atomic Layer Deposition of AlO<sub>x</sub> for Thin Film Head Gap Applications. In: *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), S. 465–471
- [29] D.GOLDSTEIN ; MCCORMICK, J. ; GEORGE, S.M.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition with Trimethylaluminum and Ozone Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy and Quadrupole Mass Spectrometry. In: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 19530–19539
- [30] DAMERON, A. ; DAVIDSON, S. ; BURTON, B. ; CARCIA, P. ; MCLEAN, R.S. ; GEORGE, S.M.: Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Multilayers Fabricated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rapid SiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition. In: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), Nr. 12, S. 4573–4580
- [31] GRONER, M. D. ; FABREGUETTE, F. H. ; J. W. ELAM AND, S. M. G.: Low-Temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition. In: *Chemistry of Materials* 16 (2004), Nr. 4, S. 639–645



- [32] HALLS, M. D. ; RAGHAVACHARI, K.: Atomic Layer Deposition Growth Reactions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on  $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ . In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), Nr. 13, S. 4058–4062
- [33] HALLS, M. D. ; RAGHAVACHARI, K. ; FRANK, M. M. ; CHABAL, Y. J.: Atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on H-passivated Si:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  surface reactions with H/ $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ . In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), Oct, Nr. 16, S. 161302
- [34] HILTUNEN, L. ; KATTELUSA, H. ; LESKELÄ, M. ; MÄKELÄ, M. ; NIINISTÖ, L. ; NYKÄNENA, E. ; SOININENA, P. ; TIITTAD, M.: Growth and characterization of aluminium oxide thin films deposited from various source materials by atomic layer epitaxy and chemical vapor deposition processes. In: *Materials Chemistry and Physics* 28 (1991), Nr. 4, S. 379–388
- [35] PUURUNEN, R. L.: Correlation between the growth-per-cycle and the surface hydroxyl group concentration in the atomic layer deposition of aluminum oxide from trimethylaluminum and water. In: *Applied Surface Science* 245 (2005), Nr. 1-4, S. 6–10
- [36] GUTSCHE, M. ; SEIDL, H. ; HECHT, T. ; KUDELKA, S. ; SCHOEDER, U.: Atomic Layer Deposition for Advanced DRAM Applications. In: *Future Fab International* 14 (2003)
- [37] CHAU, R. ; BRASK, J. ; DATTA, S. ; DEWEY, G. ; DOCZY, M. ; DOYLE, B. ; KAVALLIEROS, J. ; B.JIN ; METZ, M. ; MAJUMDAR, A. ; RADOSAVLJEVIC, M.: Application of High-k Gate Dielectrics and Metal Gate Electrodes to enable Silicon and Non-Silicon Logic Nanotechnology. In: <http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/index.htm> (2005)
- [38] GUTSCHE, M. ; SEIDL, H. ; LUETZEN, J. ; BIRNER, A. ; HECHT, T. ; JAKSCHIK, S. ; KERBER, M. ; LEONHARDT, M. ; MOLL, P. ; POMPL, T. ; REISINGER, H. ; RONGEN, S. ; SAENGER, A. ; SCHROEDER, U. ; SELL, B. ; WAHL, A. ; SCHUMANN, D.: Capacitance enhancement techniques for sub-100 nm trench DRAMs. In: *Electron Devices Meeting, 2001. IEDM Technical Digest. International* (2001), S. 18.6.1–18.6.4
- [39] GERRITSEN, E. ; EMONET, N. ; CAILLAT, C. ; JOURDAN, N. ; PIAZZA, M. ; FRABOULET, D. ; BOECK, B. ; BERTHELOT, A. ; SMITH, S. ; MAZOYER, P.: Evolution of materials technology for stacked-capacitors in 65 nm embedded-DRAM. In: *Solid-State Electronics* 49 (2005), Nr. 11, S. 1767–1775

- [40] WILK, G. D. ; WALLACE, R. M. ; ANTHONY, J. M.: High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 10, S. 5243–5275
- [41] YU, H. Y.: Energy gap and band alignment for  $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  on (100) Si. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 2
- [42] LEE, J.-H. ; KIM, J.P. ; LEE, J.-H. ; KIM, Y.-S. ; JUNG, H.-S. ; LEE, N.-I. ; KANG, H.-K. ; SUH, K.-P. ; J., M.-M. ; HYUN, K.-T. ; BAIK, H.-S. ; CHUNG, Y. S. ; X.L. ; RAMANATHAN, S. ; SEIDEL, T. ; WINKLER, J. ; LONDERGAN, A. ; KIM, H.J. ; HA, J.M. ; LEE, N.K.: Mass production worthy  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  laminate capacitor technology using Hf liquid precursor for sub-100 nm DRAMs. In: *Electron Devices Meeting, 2002. IEDM '02. Digest. International* (2002), S. 221–224
- [43] LEE, J.-H. ; LEE, J.-H. ; KIM, Y.-S. ; JUNG, H.-S. ; LEE, N.-I. ; KANG, H.-K. ; SUH, K.-P.: Practical next generation solution for stand-alone and embedded DRAM capacitor. In: *VLSI Technology, 2002. Digest of Technical Papers. 2002 Symposium on* (2002), S. 114–115
- [44] CHANELIERE, C. ; AUTRAN, J.L. ; DEVINE, R.A.B. ; BALLAND, B.: Tantalum pentoxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) thin films for advanced dielectric applications. In: *Materials Science and Engineering* 22 (1998), S. 269–322
- [45] KUKLI, K. ; AARIK, J. ; AIDLA, A. ; SIIMON, H. ; RITALA, M. ; LESKELÄ, M.: In situ study of atomic layer epitaxy growth of tantalum oxide thin films from  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ . In: *Appl. Surf. Sci.* 112 (1997), S. 236–242
- [46] KIM, Y.S. ; PARK, S.H.K. ; YUN, S.J.: Effect of rapid thermal annealing on the structure and the electrical properties of atomic-layer-deposited  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  films. In: *J. Korean Phys. Soc.* 37 (2000), Nr. 6, S. 236–242
- [47] L.NIINISTÖ ; PÄIVÄSAARI, J. ; NIINISTÖ, J. ; PUTKONEN, M. ; NIEMINEN, M.: Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectric and other oxide materials. In: *Phys. Stat. Sol.* 201 (2004), Nr. 7, S. 1443–1452
- [48] C.M.PERKINS ; TRILETT, B.B. ; MCINTYRE, P.C. ; SARASWAT, K.C. ; HAUKKA, S. ; TUOMINEN, M.: Electrical and materials properties of  $\text{ZrO}_2$  gate dielectrics grown by atomic layer chemical vapor deposition. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), Nr. 16, S. 2357

- [49] D.M.HAUSMANN ; KIM, E. ; BECKER, J. ; GORDON, R.G.: Atomic layer deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using metal amide precursors. In: *Chem. Mater.* 14 (2002), S. 4350–4358
- [50] CHO, M. ; DEGRAEVE, R. ; POURTOIS, G. ; DELABIE, A. ; RAGNARSSON, L. ; KAUEAUF, T. ; GROESENEKEN, G. ; GENDT, S.D. ; HEYNS, M. ; HWANG, C.S.: Study of the Reliability Impact of Chlorine Precursor Residues in Thin Atomic-Layer-Deposited HfO<sub>2</sub> Layers. In: *IEEE Trans. El. Dev.* 54 (2007), Nr. 4, S. 752
- [51] SOULET, A. ; DUQUESNE, L. ; JURSIK, G. ; INMAN, R. ; MISRA, A. ; VAUTIER, M. ; CLANCY, P. ; HAVLICEK, M.: Optimizing the selection and supply of hf precursor candidates for gate oxide. (2005), Nr. 27
- [52] DESHPANDE, A. ; INMAN, R. ; JURSIK, G. ; TAKOUDIS, C.: Atomic layer deposition and characterization of hafniumoxide grown on silicon from tetrakis(diethylamino)hafnium and water vapor. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004), Nr. 5, S. 2035
- [53] CHO, M. ; PARK, H.B. Park J. ; LEE, S.W. ; HWANG, C.S. ; JANG, G.H. ; JEONG, J.: High-k properties of atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub> films using a nitrogen-containing Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> precursor and H<sub>2</sub>O oxidant. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), Nr. 26, S. 5503
- [54] CHO, M. ; JEONG, D.S. ; PARK, J. ; PARK, H.B. ; LEE, S.W. ; PARK, T.J. ; HWANG, C.S.: Comparison between atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub> films using O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O oxidant and Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> precursor. In: *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004), Nr. 24, S. 5953
- [55] ELAM, J.W. ; SCHUISKY, M. ; FERGUSON, J.D. ; GEORGE, S.M.: Surface chemistry and film growth during TiN atomic layer deposition using TDMAT and NH<sub>3</sub>. In: *Thin Solid Films* 436 (2003), S. 145–156
- [56] TIZNADO, H. ; BOUMAN, M. ; KANG, B. C. ; LEE, I. ; ZAERA, F.: Mechanistic details of atomic layer deposition (ALD) processes for metal nitride film growth. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008), S. 35–43
- [57] KIM, J. ; HONG, H. ; OH, K. ; LEE, C.: Properties including step coverage of TiN thin films prepared by atomic layer deposition. In: *Applied Surface Science* 210 (2003), S. 231–239

- [58] MAJHI, P. ; YOUNG, C. ; BERSUKER, G. ; WEN, H.C. ; BROWN, G.A. ; FORAN, B. ; CHOI, R. ; ZEITZOFF, P.M. ; HUFF, H.R.: Influence of metal gate materials and processing on planar CMOS device characteristics with high-k gate dielectrics. In: *Solid-State Device Research conference, 2004. ESSDERC 2004. Proceeding of the 34th European (2004)*, Sept., S. 185–188
- [59] PARK, D.-G. ; LIM, K.-Y. ; CHO, H.-J. ; CHA, T.-H. ; KIM, J.-J. ; KO, J.-K. ; YEO, I.-S. ; PARK, J. W.: Novel damage-free direct metal gate process using atomic layer deposition. In: *VLSI Technology, 2001. Digest of Technical Papers. 2001 Symposium on (2001)*, S. 65–66
- [60] HAUKKA, S. ; RAAIJMAKERS I. ; ELMERS, K.-E. ; KOSTAMO, J. ; LI, W.-M. ; SPREY, H. ; SOININEN, P.J. ; TUOMINEN, M.: Deposition of Cu barrier and seed layers with atomic layer control. In: *Interconnect Technology Conference, 2002. Proceedings of the IEEE 2002 (2002)*, S. 279–281
- [61] *Vakuumtechnik in der industriellen Praxis*. ISBN: 3-8169-0936-1, 1993
- [62] *Mikrofluidik: Entwurf, Herstellung und Charakterisierung*. ISBN-10: 3519004666
- [63] In: *Handbook of Thin Materials*. Bd. Vol. 1: Deposition and Processing of Thin Films. Academic Press, 2002
- [64] RAHTU, A. ; ALARANTA, T. ; RITALA, M.: In Situ Quartz Crystal Microbalance and Quadrupole Mass Spectrometry Studies of Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide from Trimethylaluminum and Water. In: *Langmuir* 17 (2001), Nr. 21, S. 6506–6509
- [65] MATERO, R. ; RAHTU, A. ; RITALA, M.: In Situ Quadrupole Mass Spectrometry and Quartz Crystal Microbalance Studies on the Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide from Titanium Tetrachloride and Water. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), Nr. 12, S. 4506–4511
- [66] RAHTU, A. ; RITALA, M.: Reaction Mechanism Studies on Titanium Isopropoxide-Water Atomic Layer Deposition Process. In: *Chemical Vapor Deposition* 8 (2002), Nr. 1, S. 21–28
- [67] BURTON, B. B. ; KANG, S. W. ; RHEE, S. W. ; GEORGE, S. M.: SiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition Using Tris(dimethylamino)silane and Hydrogen Peroxide Studied by

- in Situ Transmission FTIR Spectroscopy. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), Nr. 19, S. 8249–8257
- [68] DU, Y. ; DU, X. ; GEORGE, S.M.: Mechanism of Pyridine-Catalyzed SiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition Studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), Nr. 1, S. 219–226
- [69] SAUERBREY, G.: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. In: *Z. Phys.* (1959), Nr. 155, S. 206–222
- [70] MILLER, J. G. ; BOLEF, D. I.: Sensitivity Enhancement by the Use of Acoustic Resonators in cw Ultrasonic Spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 39 (1968), Nr. 10
- [71] LU, C. S. ; LEWIS, O.: Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load. In: *J. Appl. Phys.* 43 (1972), Nr. 11, S. 4385
- [72] LU, C.-S.: Mass determination with piezoelectric quartz crystal resonators. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1974), Nr. 1, S. 578–583
- [73] CORPORATION, Fortiming: Basic Technology of Quartz Crystal Resonators. In: <http://www.4timing.com/> (2009)
- [74] RAHTU, A. ; RITALA, M.: Comparison of temperature effects in quartz crystal microbalance measurements. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Nr. 3, S. 521–523
- [75] ELAM, J.W. ; GRONER, M.D. ; GEORGE, S.M.: Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition. In: *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002), S. 2981
- [76] M.N.ROCKLEIN ; GEORGE, S.M.: Temperature-Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition. In: *Anal. Chem* 75 (2003), S. 4975–4982
- [77] *Reference manual of Inficon XTC thickness monitor/controller. : Reference manual of Inficon XTC thickness monitor/controller*, 1985
- [78] RESEARCH, Rudolph: *Reference manual of AutoEl III automatic ellipsometer*, 1979
- [79] THOMSON, J. J.: Rays of positive electricity. In: *Phil. Mag.* (1910), Nr. 20, S. 752–767

- [80] HERZOG, R. F. K. ; VIEHBÖCK, F. P.: Ion Source for Mass Spectrography. In: *Phys. Rev.* 76 (1949), Sep, Nr. 6, S. 855–856
- [81] AUGER, Pierre: Sur L'effet Photoélectrique Composé. In: *Journal de Physique et Le Radium* (1925), Nr. 6, S. 205–208
- [82] In: *Methods of surface analysis*. Cambridge University Press, 1989
- [83] In: *Practical surface analysis*. Bd. 1. John WILEY& SONS, 1993
- [84] LIAO, H. M. ; SODHI, R. N. S. ; COYLE, T. W.: Surface composition of AlN powders studied by x-ray photoelectron spectroscopy and bremsstrahlung-excited Auger electron spectroscopy. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 11 (1993), September, Nr. 5, S. 2681–2686
- [85] LASCOVICH, J.C. ; GIORGI, R. ; SCAGLIONE, S.: Evaluation of the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES. In: *Applied Surface Science* 47 (1991), January, Nr. 1, S. 17–21
- [86] SCHUMACHER, M. ; BAUMANN, P.K. ; LINDNER, J. ; LOHE, C. ; WEBER, U. ; RAMANATHAN, S. ; KARIM, Z. ; LONDERGAN, A.R. ; SEIDEL, T.E.: Atomic Vapor Deposition (AVD) for Next Generations of Advanced Semiconductor Devices. In: *208th ECS Meeting* (2005)
- [87] WEBER, U. ; BOISSIERE, O. ; LINDNER, J. ; SCHUMACHER, M. ; LEHNEN, P. ; MANKE, C. ; ELSHOCHT, S. V. ; CAYMAX, M. ; COSNIER, V. ; MCENTEE, T.: Improving CMOS performance by AVD grown high-k dielectrics and advanced metal electrodes. In: *207th ECS Meeting* (2006)
- [88] KARIM, Z. ; BARBAR, G. ; BOISSIÈRE, O. ; LEHNEN, P. ; LOHE, C. ; SEIDEL, T. ; ADELMANN, C. ; CONARD, T. ; O'SULLIVAN, B. ; RAGNARSSON, L. ; ELSHOCHT, S. V. ; GENDT, S. D.: AVD and MOCVD TaCNO-based Films for Gate Metal Applications on High k Gate Dielectrics. In: *ECS Trans.* 11 (2007), S. 557–567
- [89] KARIM, Z. ; LOHE, C. ; ZHANG, Z. ; PARK, W. ; MANKE, C. ; BAUMANN, P. ; J.DALTON ; RAMANATHAN, S. ; LINDNER, J. ; SEIDEL, T.: Advanced Metal Gate Electrode Options Compatible with ALD and AVD HfSiO<sub>x</sub>-Based Gate Dielectrics. In: *ECS Trans.* 3 (2006), S. 363–374
- [90] In: *Semiconductor Devices - Physics and Technology*. John WILEY& SONS, 1985

- [91] GAO, K.-Y. ; SPECK, F. ; EMTSEV, K. ; SEYLLER, T. ; LEY, L. ; OSWALD, M. ; HANSCH, W.: Interface of atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on H-terminated silicon. In: *Phys. Stat. Sol.* 203 (2006), Nr. 9, S. 2194–2199
- [92] GRONER, M.D. ; J.W.ELAM ; FABREGUETTE, F.H. ; GEORGE, S.M.: Electrical characterization of thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. In: *Thin Solid Films* (2002), Nr. 413, S. 186–197
- [93] NAKAJIMA, A. ; YOSHIMOTO, T. ; KIDERA, T. ; YOKOYAMA, S.: Low-temperature formation of silicon nitride gate dielectrics by atomic-layer deposition. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 665
- [94] NAKAJIMA, A. ; KHOSRU, Q. D. M. ; YOSHIMOTO, T. ; KIDERA, T. ; YOKOYAMA, S.:  $\text{NH}_3$  -annealed atomic-layer-deposited silicon nitride as a high-k gate dielectric with high reliability. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2001), Nr. 7, S. 1252
- [95] FABEL, B. ; STERKEL, M. ; MAUL, T. ; NOWACK, L. ; HANSCH, W.: Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride. In: *2nd Bavarian FORNEL Workshop* (2006)
- [96] W.-J.LEE ; LEE, J.-H. ; PARK, C. O. ; LEE, Y.-S. ; RHA, S.-K.: A Comparative Study on the Si Precursors for the Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Thin Films. In: *J. Korean Phys. Soc.* 45 (2004), Nr. 5
- [97] W.-J.LEE ; KIM, U.-J. ; HAN, C.-H. ; CHUN, M.H. ; RHA, S.-K. ; LEE, Y.-S.: Characteristics of Silicon Nitride Thin Films Prepared by Using Alternating Exposures of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{NH}_3$ . In: *J. Korean Phys. Soc.* 47 (2005)
- [98] LU, Z.H. ; MCCAFFREY, J.P. ; BRAR, B. ; WILK, G.D. ; WALLACE, R.M. ; FELDMAN, L.C. ; TAY, S.P.:  $\text{SiO}_2$  film thickness metrology by x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), Nr. 19, S. 2764

# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Walter Hansch für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, für die freundliche Unterstützung und für die Geduld bedanken.

Herrn Prof. Dr. Lugli danke ich herzlichst für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Mihail Kolibarov für seine engagierte Arbeit und freundschaftliche Unterstützung. Sein Improvisationsvermögen und technisches Geschick haben entscheidend zum Aufbau der ALD-Anlage und zum Gelingen der QCM-Messungen beigetragen.

Walter Port danke ich für die Unterstützung, für die unzähligen interessanten Diskussionen, sowie für die wertvollen Ratschläge zur mechanischen Konstruktion. Sein offenes und freundschaftliches Verhältnis hat mich stets begleitet und in schwierigen Zeiten motivierend unterstützt.

Allen Kollegen der Firma ATV Technologie GmbH danke ich für die angenehme, freundschaftliche Atmosphäre und für ihre Unterstützung. Insbesondere bedanke ich mich herzlichst bei Sebastian Friedel, Markus Krauß und Felix Eiler für das Antreiben, das Korrekturlesen dieser Arbeit und die Rückendeckung bei dem Tagesgeschäft. Bonnie Chen und Markus Ulbrich danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung vieler Experimente. Roland Koch danke ich für die CAD-Unterstützung zu Beginn dieser Arbeit und für die vielen tollen Tipps. Außerdem geht mein Dank an Manfred Stolle für die Einweisung in viele Gebiete der mechanischen Fertigung und an Thomas Lindner für die Unterstützung bei der SPS-Programmierung.

Ich danke meinen Kollegen im FORNEL-Projekt Bernhard Fabel von der Technischen Universität München und Florian Speck von der Universität Erlangen-Nürnberg für die wertvolle und freundliche Zusammenarbeit. Die wissenschaftlichen Diskussionen während unserer Treffen habe ich immer genossen. Bei Frau PD Dr. Silke Christiansen von IPHT Jena bedanke ich mich für die TEM-Aufnahmen.

Mein herzlicher Dank gilt zuletzt meinen Eltern und meiner Frau Svetla für das Verständnis, den Glauben und die Unterstützung, die sie mir stets in guten, sowie in schlechten Zeiten gegeben haben.

München, Oktober 2009.



