

# **Herstellung und Charakterisierung dünner Gatedielektrika auf Germanium**

Vom Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur  
genehmigte Dissertation

von Dipl.-Ing. Kai-Sven Röver

geboren am 03.09.1968 in Hildesheim

2003

1. Referent: Prof. Dr. Karl R. Hofmann  
2. Referent: Prof. em. Dr.-Ing. Karl-Heinz Löcherer

Tag der Promotion: 23.07.2003

## Kurzfassung:

Seit längerer Zeit werden große Anstrengungen unternommen, um auf Silizium basierende Feldeffekttransistoren mit höheren Grenzfrequenzen herzustellen. Hierbei wurden aufgrund der höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten vornehmlich verspannte Si- sowie SiGe-Schichten auf Siliziumsubstraten untersucht. Nach neuesten Erkenntnissen werden Materialien mit hoher Niederfeldebeweglichkeit zudem zur Erhaltung der Treiberfähigkeit bei sinkender Gatelänge bei MISFETs einen immer wichtigeren Stellenwert einnehmen. Neben den bereits erwähnten verspannten Si- und SiGe-Schichten bietet sich dabei vor allem Germanium selbst an. An der Universität Hannover wurde deshalb ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, mittels Surfactant-modifizierter-Epitaxie (SME) elektrisch hochwertige Germaniumschichten direkt auf stabilen Si(111)-Substraten zu erzeugen.

Ein entscheidender Nachteil des Germaniums gegenüber Silizium ist jedoch, dass das Germaniumdioxid thermisch instabil und wasserlöslich ist. Bei Verwendung als Gatedielektrikum in MISFETs ist daher ein Schutz vor Degradation unbedingt notwendig, oder es wird ein alternatives Dielektrikum benötigt. Aufgrund der Besonderheiten der Ge-SME-Substrate muss bei der Herstellung die Temperaturbelastung allerdings sehr niedrig gehalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Eignung bekannter Verfahren zur Herstellung stabiler Niedertemperaturoxide untersucht. Dabei werden an Si(100)-MIS-Dioden gute elektrische Eigenschaften der Isolatoren demonstriert. Es werden Durchbruchfeldstärken um 10 MV/cm und Grenzflächenzustandsdichten ( $D_{it}$ ) um  $4 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2 \text{eV}$  erreicht. Beim Übergang auf Ge(100)-Substrate werden zum Teil zusätzliche Prozessschritte eingeführt, um den Einfluss des in der Literatur kontrovers diskutierte Germaniumdioxides an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche zu ermitteln. Es wird gezeigt, dass bei Anwesenheit von  $\text{GeO}_2$  vor der Abscheidung die Plasmaprozessierung zu schlechten elektrischen Eigenschaften führt. Ebenso ergeben sich ungünstige Effekte durch das teils in den Niedertemperaturoxiden eingelagerte Wasser. Es entstehen gestörte Grenzflächenbereiche, die sich in extrem hohen  $D_{it}$  um  $10^{14} / \text{cm}^2 \text{eV}$  sowie in relativ hohen Flachbandspannungshysteresen äußern. Nur die Einführung von  $\alpha$ -Si-Schichten zwischen Germanium und Niedertemperaturoxid ergibt geringere Grenzflächenzustandsdichten und kleinere Hysteresen. Allerdings verursachen diese Zwischenschichten parasitäre Effekte.

In dieser Arbeit wird daher ein neuer Ansatz erprobt. Basierend auf den in der Literatur gezeigten guten Eigenschaften von Germaniumoxinitriden wird dieses Material als Zwischenschicht verwendet. Aufgrund der notwendigen sehr hohen Prozesstemperaturen zur Erzeugung thermischer Oxinitride werden hier allerdings Verfahren der Plasmaoxidation und -nitridation angewendet. Die Verwendung einer Electron-Cyclotron-Resonance Mikrowellen-CVD-Anlage erlaubt dabei ein sehr geringes Temperaturbudget. Zudem ermöglicht die Prozessführung in der ECR-Anlage die Abscheidung eines Niedertemperatur-Siliziumoxides, ohne das Vakuum zu brechen. Durch Optimierung der Prozessparameter auf Siliziumsubstraten werden sehr gute Schichteigenschaften des Niedertemperatur-Siliziumoxides erzielt. In Verbindung mit Zwischenschichten aus Siliziumnitriden und den Germaniumoxinitrid-Schichten werden auch auf Substratgermanium gute elektrische Ergebnisse erreicht. Es werden Durchbruchfeldstärken  $E_{bd}$  von 10 MV/cm, Grenzflächenzustandsdichten  $D_{it}$  von  $2 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$  sowie Flachbandspannungshysteresen  $\Delta V_{FB}$  von 0,1 V erreicht.

Beim Übergang auf Ge-SME-Substrate werden starke Einflüsse des rückseitigen Ge-Si-Heteroüberganges beobachtet, so dass mittels der verwendeten CV-Methode keine Grenzflächenzustandsdichten ermittelt werden können. Die Leckstromcharakteristika zeigen jedoch an, dass sich die Ge-SME-Substrate bei Niedertemperaturprozessen ähnlich verhalten wie Substratgermanium.

Schlagwörter: Germanium-MIS, Niedertemperaturdielektrika, ECR-PACVD

Abstract:

The production of silicon-based field-effect transistors with higher cut-off frequencies has been a major challenge for many years. Due to higher carrier mobility most of the work was carried out on strained Si and SiGe layers on Si substrates. Furthermore, recent investigation on MISFET scaling reveals that materials with high low-field mobility will become increasingly important in order to maintain commensurate performance enhancement. In addition to strained Si and SiGe layers germanium itself is a promising candidate. Thus a new surfactant-modified epitaxy (SME) procedure was developed at the University of Hanover which produces high quality germanium layers directly on Si(111) substrates.

A critical disadvantage of germanium is the unstable and water-soluble thermal oxide which cannot be used as a gate-dielectric for MISFETs without further protective coating. An alternative approach is to use a different dielectric material. The thermal budget of the production process must be kept very low on account of the characteristics of the Ge-SME-substrates, however.

In this work the properties of stable low-temperature silicon oxides are examined. Good electrical characteristics are demonstrated on Si(100) MIS diodes. A strength for dielectric break down of around 10 MV/cm and an interface-trap density ( $D_{it}$ ) of around  $4 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2 \text{eV}$  have been achieved. On bulk Ge(100) substrates, additional process steps have been introduced to evaluate the influence of interfacial  $\text{GeO}_2$  on the electrical properties. This influence has been the subject of a controversial discussion in the literature. Here it can be shown that the resulting electrical properties are comparatively poor if  $\text{GeO}_2$  is present at the surface prior to plasma deposition. Similar effects have been observed when water is contained in the low-temperature oxides.  $D_{it}$  around  $10^{14} / \text{cm}^2 \text{eV}$  and high hystereses have been found. Only the introduction of an  $\alpha$ -Si layer between germanium and low-temperature oxide results in lower interface trap-densities and smaller hystereses. However, these intermediate layers result in parasitic effects.

A new approach is thus explored in this work. Based on the promising results demonstrated in the literature, germanium oxynitride is used as an intermediate layer. In order to avoid the high process temperature necessary for the production of thermal oxynitride, plasma oxidation and nitridation are used here. Carrying out the process in an electron-cyclotron-resonance microwave-CVD reactor permits a small thermal budget. Furthermore, the use of an ECRCVD makes the in-situ deposition of a low-temperature silicon oxide possible. After optimization, good properties are obtained for the low-temperature silicon oxide on silicon substrates. Good electrical results have also been achieved on germanium using a combination of this oxide, silicon nitride and the germanium oxynitride layers mentioned above. A strength for dielectric breakdown  $E_{bd}$  of 10 MV/cm, interface-trap densities  $D_{it}$  of  $2 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$  as well as low hystereses with  $\Delta V_{FB}$  of 0.1 V have been obtained.

Unfortunately, strong influences of the back-side Ge-Si heterojunction were observed on Ge-SME substrates. Thus, no interface-trap densities could be determined for these samples by means of the CV method used here. However, the current characteristics show that Ge-SME substrates are similar to bulk germanium when low-temperature processes are used.

Keywords: germanium-MIS, low-temperature dielectrics, ECR-PACVD

# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Dielektrika im Gatebereich eines Germanium-MISFET.....	3
2.1 Vergleich von Germanium und Silizium.....	3
2.2 Die MIS-Diode.....	5
2.3 Notwendige Eigenschaften eines Gatedielektrikums.....	8
2.4 Eigenschaften des thermischen Germaniumdioxides.....	9
2.5 Alternativen zur thermischen Oxidation von Germanium.....	12
3 MISFET-Technologie auf Germanium-SME-Substraten.....	15
3.1 Eigenschaften des SME-Substrates.....	15
3.2 Bisheriger Stand der Germanium-MISFET-Technologie auf SME-Substraten.....	17
4 Charakterisierung dünner Gatedielektrika.....	18
4.1 Optische Charakterisierung dünner Schichten mittels spektroskopischer Ellipsometrie.....	18
4.1.1 Theoretische Grundlagen.....	18
4.1.2 Verwendetes spektroskopisches Ellipsometer.....	21
4.2 Elektrische Charakterisierung der MIS-Diode.....	24
4.2.1 Kapazitäts-Spannungs-Beziehungen.....	24
4.2.2 Strom-Spannungs-Beziehungen.....	27
4.2.3 CV/IV-Messplätze.....	29
4.3 Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung.....	30
5 Untersuchung bekannter Niedertemperaturdielektrika der Siliziumtechnologie.....	31
5.1 Auswahl von Abscheidungsverfahren für Siliziumisolatoren.....	31
5.1.1 LPCVD-Abscheidung von LTO.....	32
5.1.2 PACVD-Abscheidung von Siliziumoxiden mittels TEOS.....	33
5.1.3 PACVD-Abscheidung von Siliziumoxinitriden.....	35
5.2 Charakterisierung auf Silizium.....	36
5.2.1 Probenherstellung.....	36
5.2.2 Ergebnisse der CV-Untersuchung an Si-MIS-Dioden.....	37
5.2.3 Ergebnisse der IV-Untersuchung an Si-MIS-Dioden.....	39
5.3 Charakterisierung auf Substratgermanium.....	43
5.3.1 Probenpräparation.....	43
5.3.2 Substratreinigung.....	44
5.3.3 Zwischenschichten aus $\alpha$ -Si- und PSG.....	47
5.3.4 Zwischenschichten aus thermischen Germaniumoxiden.....	49
5.3.5 Optische Charakterisierung vor der Metallisierung.....	50
5.3.6 Elektrische Charakterisierung direkt nach der Metallisierung.....	51
5.3.7 Einfluss der Metallisierungstemperatur auf die elektrischen Eigenschaften.....	56
5.3.8 Ergebnisse nach abschließender Temperung bei 400-450 °C.....	59
5.4 Diskussion der Ergebnisse.....	63

6 Untersuchung neuartiger ECR-Oxid/Nitrid Gatestapel.....	69
6.1 Eigenschaften der ECR-Anlage.....	69
6.1.1 Grundlagen des ECR-Plasmas.....	70
6.1.2 Aufbau der ECR-Anlage.....	71
6.1.3 Untersuchung von ECR-Plasmen mittels Langmuirsonden.....	72
6.1.4 Bestimmung der Plasmaparameter aus einer Langmuirsondenmessung.....	74
6.2 Wachstum von ECR-GeON-Zwischenschichten.....	75
6.2.1 Optimierung der Ionenausbeute in der ECR-Anlage mittels Langmuirmessungen..	75
6.2.2 ECR-Plasmaoxidation von Germanium.....	78
6.2.3 ECR-Plasmanitridation von Germanium.....	80
6.2.4 Anodische Oxidation und Nitridation von Germanium im ECR-Plasma.....	83
6.3 Optimierung von ECR-Siliziumoxiden.....	85
6.3.1 Probenpräparation.....	85
6.3.2 Optische Charakterisierung der Abscheidung.....	86
6.3.3 Elektrische Charakterisierung der Abscheidung.....	89
6.4 ECR-Si-Oxide auf Germaniumoxinitriden.....	93
6.4.1 Probleme der subkutanen Oxidation.....	93
6.4.2 Einführung einer zusätzlichen Pufferschicht aus Siliziumnitrid.....	94
6.5 Untersuchung des ECR-Oxid/Nitrid-Stapels auf Germanium.....	96
6.5.1 Herstellung und optische Charakterisierung des ECR-Oxid/Nitrid-Stapels.....	96
6.5.2 CV-Charakterisierung der Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel.....	98
6.5.3 IV-Charakterisierung der Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel.....	101
6.6 Diskussion der Ergebnisse.....	102
7 Untersuchungen an Ge-SME-Substraten.....	104
7.1 SME-Substrate mit MBE-Silizium Deckschicht.....	104
7.1.1 Charakterisierung bei Raumtemperatur.....	104
7.1.2 Tieftemperaturmessungen.....	108
7.2 SME-Substrate ohne MBE-Silizium-Deckschicht.....	109
7.3 Diskussion der Ergebnisse.....	110
8 Zusammenfassung und Ausblick.....	114
Anhang.....	117
Literaturverzeichnis.....	119

## Verwendete Symbole

$a$	Konstante, Fitkoeffizient, Haftstellendichte bei Hopping
$A$	Fläche
$A^*$	effektive Richardson-Konstante
$b$	Konstante, Fitexponent
$B$	Magnetische Induktion
$\beta$	Phasenänderung bei Ellipsometrie
$\beta_{PF}, \beta_S, \beta_{FN}$	Pool-Frenkel-, Schottky und Fowler-Nordheim-Konstante
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$\chi_S$	Elektronenaffinität
$C_{NF}, C_{HF}$	Niederfrequenz- und Hochfrequenzkapazität
$C, C_1, C_2$	Kapazitäten verschiedener MIS-Dioden
$C_D, C_{it}, C_{Ins}$	Kapazitäten des Diffusionsgebietes, der Grenzflächenzustände und des Isolators bei MIS-Dioden und Transistoren
$C_p, C_n, C_B$	Kapazitäten der Inversionsladung, der Akkumulationsladung und der Verarmungsladung
$d, d_{GeO_2}, d_{Ins}$	Schichtdicke, Germaniumoxiddicke, Isolatorstärke
$D_{it}$	Grenzflächenzustandsdichte
$\Delta, \Psi$	Ellipsometerwinkel
$\Delta d_{Ox}, \Delta d_{NO}$	Dickenänderung von Oxid bzw. Oxinitrid
$\epsilon_0, \epsilon_S, \epsilon_{Ins}, \epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante (DK) des Vakuums, des Halbleiters, des Isolators, relative Dielektrizitätskonstante
$E,$	elektrische Feldstärke
$E_{ep,es}, E_{rp,rs}, E_{gp,gs}$	einfallender, reflektierter und durchgelassener Wellenanteil mit paralleler bzw. senkrechter Polarisierung
$E_{bd}$	Durchbruchfeldstärke
$E_y$	Feldkomponente in Kanalrichtung
$E_{FM}, E_{FS}$	Fermienergie von Metall bzw. Halbleiter
$E_I, E_C, E_V, E_G$	Intrinsisches Niveau, Leitungsbandkante, Valenzbandkante und Bandabstand
$f, f(x)$	Frequenz oder Fluss, Funktion der Variable $x$
$\phi_1, \phi_2$	Winkel
$\Phi_{MS}, \Phi_M, \Phi_S$	Austrittsarbeitsdifferenz sowie Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter
$\Phi_0, \Phi_{BT}$	Barrierenhöhen
$\Delta G_0$	Standardbildungsenthalpie
$\gamma$	Substratsteuerfaktor
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$\Delta H_0$	Bildungsenthalpie
$I_S, I_I, I_E$	Sondenstrom, Ionenstrom, Elektronenstrom
$I_{IS}, I_{ES}$	Ionen- und Elektronensättigungsströme
$J, J_{PF}, J_S, J_H, J_{FN}$	Stromdichte, Pool-Frenkel, Schottky, Hopping und Fowler-Nordheim
$\Psi(x), \Psi_S, \Psi_B, \Psi_{S0}$	Potential im Halbleiter, Oberflächenpotential, Substratpotential, Integrationskonstante des Berglundintegrals
$k$	Boltzmann-Konstante
$K_0, K_1, K_2$	Dämpfungskoeffizienten des Cauchy-Polynoms
$k, k(\lambda)$	Dämpfungskonstante, wellenlängenabhängig
$\lambda, \lambda_0$	Wellenlänge, Vakuumwellenlänge

$\lambda_D$	Debye-Länge
$L_C$	Kanallänge
$m^*$	effektive Masse der Elektronen
$m_I, m_E$	Ionenmasse und Elektronenmasse im Plasma
$\mu, \mu_P, \mu_e, \mu_{eff}$	Beweglichkeit, Löcherbeweglichkeit, Elektronenbeweglichkeit, effektive Kanalbeweglichkeit
$n, n(\lambda)$	Brechungsindex, wellenlängenabhängig
$n(x), n_i$	Ortsabhängige sowie intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$dN/dE$	AES-Signalstärke
$N_i, N_E, N_{E0}$	Ionen- und Elektronendichten im Plasma
$N_0, N_1, N_2$	Brechungskoeffizienten des Cauchy-Polynoms
$N_1, N_2$	Komplexe Brechungsindizes
$N_D$	Donatorenkonzentration
$p$	Druck
$P, P_{eff}, P_P$	Leistung, effektive Leistung, Pulsleistung
$q$	Elementarladung
$Q_S, Q_B, Q_P$	Halbleiterladung, Verarmungsladung, Inversionsladung
$Q_{Ins}, Q_{it}$	Isolatorladungen, Ladung der Grenzflächenzustände
$Q_F, Q_M, Q_T$	Feste Ladungen, Ladung aufgrund von mobilen Ionen und Traps
$r_1, r_2$	Radien
$r_{ab}^p, r_{ab}^s$	Reflexionskoeffizient an der Mediengrenze a/b für parallele und senkrechte Polarisation
$\rho$	komplexes Reflexionsverhältnis
$R$	Abscheiderate
$R^p, R^s$	Reflexion für parallele und senkrechte Polarisation
$\Delta S_0$	freie Entropie
$t_{ab}^p, t_{ab}^s$	Transmissionskoeffizient an der Mediengrenze a/b für parallele und senkrechte Polarisation
$T$	Temperatur
$T_I, T_E$	Ionentemperatur und Elektronentemperatur im Plasma
$T^p, T^s$	Transmission für parallele und senkrechte Polarisation
$v_B, v_I, v_E$	Bohmgeschwindigkeit, Ionen- und Elektronengeschwindigkeit
$v_d$	Driftgeschwindigkeit
$V$	Potential oder Spannung
$V_S, V_P, V_F$	Sondenpotential, Plasmapotential, Floatingpotential
$V_G, V_B, V_{GB}, V_{Ins}$	Spannung an Gate, an Substrat, Zwischen Gate und Substrat, überm Isolator
$V_{DS}, V_{GS}$	Drain-Source-, Gate Source-Spannung eines MISFET
$V_T, V_{FB}, \Delta V_{FB}$	Thresholdspannung, Flachbandspannung, Flachbandspannungshysterese
$\omega_{CE}, \omega_{MW}$	Zyklotronkreisfrequenz, Mikrowellenkreisfrequenz
$W_{MIS}, W_{PN}$	Weite der Raumladungszone unter dem Oxid und am P/N-Übergang
$W_C$	Kanalweite
$x$	Ortskoordinate

## Abkürzungen

AES	Auger Elektronen Spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy (Raster Kraft Mikroskopie)
Alu	Aluminium
$\alpha$ -Si	amorphes Silizium
CCD	Charged Coupled Device
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CV	Kapazität-Spannung
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
DI	De-ionisiertes Wasser
ECR	Electron Cyclotron Resonance
EMA	Effectiv Medium Approximation
GeN	Germaniumnitrid
GeON	Germaniumoxinitrid
HF	Hochfrequenz
HPO	High Pressure Oxidation
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie)
IV	Strom-Spannung
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition (Chemische Niederdruck-Gasphasenabscheidung)
LTO	Low Temperature Oxide (Niedertemperaturoxid)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MIS	Metal Insulator Semiconductor
MISFET	Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor
MOS	Metal Oxide Semiconductor
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MW	Mikrowelle
NF	Niederfrequenz
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (Plasmaunterstützte Chemische Gasphasenabscheidung)
PMA	Post Metallization Anneal (Ausheilung nach Metallisierung)
POA	Post Oxidation Anneal (Ausheilung vor Metallisierung)
PSG	Phosphorsilikatglas
RPECVD	Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
RLZ	Raumladungszone
RMS	Root Mean Squared
RTP	Rapid Thermal Processing
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy (Sekundärionen Massenspektroskopie)
SiN, SiNH	Siliziumnitrid
SiON	Siliziumoxinitrid
SME	Surfactant-modifizierte-Epitaxie
TEM	Transversal Elektromagnetische Welle
TEOS	Tetra Ethyl Ortho Silicat



# 1 Einleitung

Im Rahmen der fortschreitenden Integration von MIS- (Metal-Insulator-Semiconductor) Bauelementen stößt man zunehmend an physikalische Grenzen des Halbleitermaterials Silizium (Si), welches die Basis der heutigen MIS-Technologie darstellt. Ursache hierfür ist unter anderem die begrenzte Geschwindigkeit der Ladungsträger im Silizium. Um die Schaltgeschwindigkeit von Feldeffekttransistoren weiter zu erhöhen, müssen die Kanallängen reduziert werden. Parasitäre Effekte wie Kurzkanaleffekte, die in Folge auftreten, lassen die Anforderungen an die Technologie steigen. So ist es zum Beispiel notwendig, extrem dünne Gate-dielektrika (i.A. Siliziumdioxid) zur Aufrechterhaltung der Gate-Kanal-Kapazität zu verwenden.

Abhilfe könnten Substratmaterialien schaffen, bei denen die Niederfeldbeweglichkeit der Ladungsträger und somit auch deren Geschwindigkeit höher ist. Bisher wurden hier vornehmlich verspannte Silizium- und Silizium-Germanium (SiGe)-Schichten auf Siliziumsubstraten untersucht. Nach neuesten Erkenntnissen [1] werden hohe Niederfeldbeweglichkeiten zudem zur Erhaltung der Treiberfähigkeit der Feldeffekttransistoren bei sinkenden Kanallängen benötigt. Neben den verspannten Si- und SiGe-Schichten bietet sich hierbei vor allem Germanium (Ge) selbst an. Germanium gehört wie Silizium zu den Elementen der vierten Hauptgruppe. Allerdings betragen die Beweglichkeiten für Elektronen  $\mu_e$  bzw. Löcher  $\mu_p$  bei Raumtemperatur  $3900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bzw.  $1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [2(S:850)] und sind damit gut dreimal höher als in Silizium.

Voraussetzung für die MIS-Technologie auf Germanium ist ein reproduzierbar herstellbarer, elektrisch einwandfreier Gateisolator. Im Gegensatz zu Siliziumdioxid, welches für die Anforderungen im Gatebereich des Silizium-MISFET bestens geeignet ist, ist das artverwandte Germaniumdioxid ( $\text{GeO}_2$ ) thermisch instabil [3] und zudem wasserlöslich [4, 5]. Daher eignet es sich nicht ohne weiteres als Gateisolator für MIS-Bauelemente. In der Literatur [4, 6 - 11] werden mehrere Möglichkeiten zur Herstellung von Gateisolatoren oder Isolationsstapel im Ge-MISFET-Bereich angeführt, die in Kapitel 2.5 näher beschrieben werden. Dabei werden elektrische Kenngrößen mit Durchbruchfeldstärken ( $E_{bd}$ ) um  $5 \text{ MV/cm}$  sowie Grenzflächenzustandsdichten ( $D_{it}$ ) um  $10^{11} / \text{cm}^2\text{eV}$  erreicht.

Am Institut für Halbleiterbauelemente der Universität Hannover wurde, aufbauend auf frühere Arbeiten [12, 13], ein neues Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, mit Surfactant-modifizierter-Molekularstrahlepitaxie (SME) relaxierte, kristalline Germaniumschichten hoher Qualität direkt auf Si(111)-Substraten zu erzeugen [14 - 16]. Aufgrund der niedrigen Dotierung und

der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit sind diese Schichten für die Herstellung von Bauelementen gut geeignet. Mit dem Verfahren wurde erstmals die Herstellung von Ge-MOSFETs auf Si-Substraten demonstriert [17, 18]. Dabei wurde ein Gatestapel verwendet, der aus einer MBE-Silizium-Zwischenschicht und einem Siliziumdioxid besteht, das mittels Low-Pressure-Chemical-Vapor-Deposition (LPCVD) abgeschieden wurde. Bei den hergestellten Transistoren traten jedoch Probleme mit Gateleckströmen auf, die auf ein nicht perfektes MIS-System im Gatebereich hinwiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher versucht, einen Prozess für einen geeigneteren Gateisolator für die oben genannten SME-Germanium-Substrate zu entwickeln. Aufgrund der speziellen Eigenschaften der SME-Schichten ergeben sich dabei spezifische Einschränkungen im Hinblick auf die maximale Temperaturbelastung durch nachfolgende Prozesse. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Verfahren untersucht, deren thermische Belastung für das ungeschützte SME-Substrat bei maximal 500 °C liegt. Erst nachdem die Substrate mit stabilen Schichten bedeckt sind, werden in Einzelfällen auch Temperaturen von 600 °C angewendet. Hierdurch muss ein vielversprechender Ansatz der Literatur ungenutzt bleiben.

Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt in der Untersuchung verschiedener Niedertemperatur-Standardverfahren zur Erzeugung möglicher Gatedielektrika, die CMOS-kompatibel eingesetzt werden können. Hierbei sollen Prozessvarianten an Ge-MIS-Dioden untersucht und ihr Einfluss auf die elektrische Qualität der Gateisolation bei Germanium-MISFETs herausgestellt werden. Insbesondere der kontrovers diskutierte Einfluss von Germaniumdioxid an der Grenzfläche soll dabei untersucht werden. Basierend auf den Ergebnissen und der Literatur wird anschließend ein vielversprechender, neuer Verfahrensansatz vorgestellt, bei dem Germanium-Oxinitrid (GeON) als Zwischenschicht verwendet wird. Die GeON-Schichten werden dabei mittels Plasmaoxidation und -nitridation in einer Electron-Cyclotron-Resonance-Mikrowellen-Anlage erzeugt. In der ECR-Anlage ist auch die Abscheidung eines hochqualitativen Siliziumoxides möglich, das nach Optimierung auf Silizium als Deckschicht auf den GeON-Schichten verwendet wird. Die erzeugten Gatestapel werden wiederum anhand von Ge-MIS-Dioden elektrisch charakterisiert. Abschließend werden Untersuchungen an den SME-Substraten durchgeführt.

## 2 Dielektrika im Gatebereich eines Germanium-MISFET

### 2.1 Vergleich von Germanium und Silizium

Wie einleitend erwähnt, gehört Germanium wie Silizium zu den Elementen der 4. Hauptgruppe und weist in kristalliner Form eine identische Diamant-Gitterstruktur auf. Die Einheitszelle dieser Struktur ist in Bild 2.1 dargestellt.

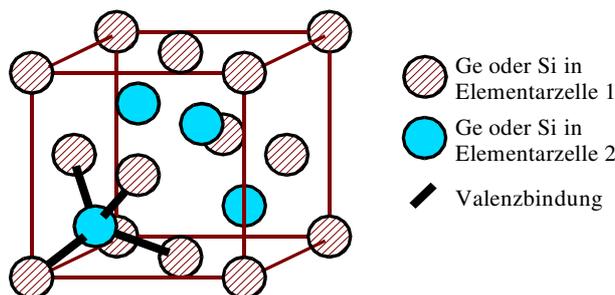


Bild 2.1: Diamantgitter von Germanium und Silizium

Aufgrund des höheren Atomradius beträgt die Gitterkonstante bei Germanium allerdings  $5,65 \text{ \AA}$  und ist somit um rund  $4,2 \%$  größer als die des Siliziums [2(S:850)].

Hierdurch ergeben sich im Zusammenspiel mit den verschiedenen Kernladungszahlen Unterschiede der elektrischen Eigenschaften der Element-Halbleiter, von denen einige wichtige in Tabelle 2.1 aufgeführt sind.

Element	$E_G$ (300 K) [eV]	$n_i$ (300 K) [ $1/\text{cm}^3$ ]	$\mu_e$ [cm/Vs]	$\mu_p$ [cm/Vs]	$\epsilon_r$
Ge	0,66	$2,4 \cdot 10^{13}$	3900	1900	16,0
Si	1,12	$1,5 \cdot 10^{10}$	1500	450	11,9

Tabelle 2.1: Elektrische Eigenschaften von Germanium und Silizium nach [2(S:850ff)]

Interessant ist hierbei, dass die Beweglichkeiten der Ladungsträger  $\mu_e$  und  $\mu_p$  in Germanium drei- bis viermal höher sind als in Silizium. Dies stellt beim MISFET einen entscheidenden Vorteil dar. Mit höherer Ladungsträgerbeweglichkeit nimmt die Schaltgeschwindigkeit des Transistors zu, da die Driftgeschwindigkeit  $v_d$  der Ladungsträger im Kanal gemäß

$$v_d = \mu E_y \quad (2.1)$$

mit der Beweglichkeit steigt und somit die Schaltzeit (transit time) sinkt.  $E_y$  ist dabei die Feldkomponente entlang des Kanals.

Über die effektive Kanalbeweglichkeit  $\mu_{\text{eff}}$  beeinflusst die Beweglichkeit der Ladungsträger auch den Drainstrom des Transistors in erster Näherung wie folgt:

$$I_D = \begin{cases} \mu_{\text{eff}} C_{\text{Ins}} \frac{W_C}{L_C} [(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2] & ; \quad V_{DS} < V_{GS} - V_T \\ \mu_{\text{eff}} C_{\text{Ins}} \frac{W_C}{L_C} (V_{GS} - V_T)^2 & ; \quad V_{DS} \geq V_{GS} - V_T \end{cases} \quad (2.2)$$

$W_C$  und  $L_C$  bezeichnen hierin die Kanalweite und -länge und  $C_{\text{Ins}}$  die Isolatorkapazität.  $V_{GS}$  bzw.  $V_{DS}$  sind die Gate-Source- bzw. Drain-Source-Spannung, und  $V_T$  stellt die Thresholdspannung dar. Mit steigender Beweglichkeit steigt somit der Strom, und nachfolgende Kapazitäten können schneller umgeladen werden: die sogenannte RC-Zeitkonstante sinkt.

Es ist mit höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten also möglich, Transistoren mit höherer Schaltgeschwindigkeit und besserer Treiberfähigkeit bei gleichbleibenden Abmessungen herzustellen. Nach neuesten Erkenntnissen [1] wird der Niederfeldbeweglichkeit zudem eine wachsende Bedeutung bei sinkenden Kanallängen zukommen.

## 2.2 Die MIS-Diode

Die Basis des in Bild 2.2 dargestellten MISFET bildet die sogenannte MIS-Diode.

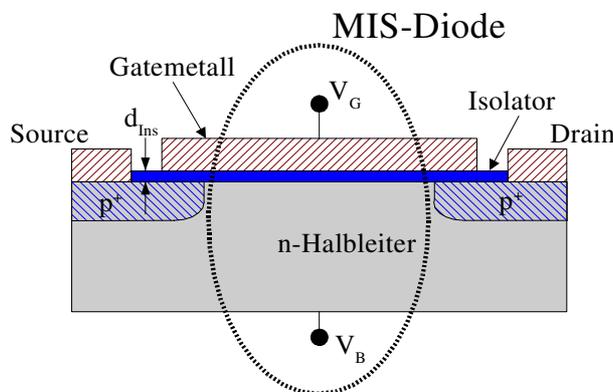


Bild 2.2: Schnitt durch einen MISFET (MIS-Diode entspricht Umrandung)

Das eingezeichnete Gatemetall besteht in der Regel aus Aluminium, Wolfram oder hochdotiertem Poly-Silizium, und der Isolator mit der Dicke  $d_{Ins}$  kann zum Teil auch strukturiert vorliegen.

Entscheidend für die Funktionsweise der Struktur sind die inneren energetischen Verhältnisse. Die wichtigsten Merkmale werden im Folgenden unter Zuhilfenahme der Bänderdiagramme einer MIS-Diode auf Basis eines n-dotierten Halbleitermaterials verdeutlicht. Für Strukturen auf p-Halbleiter-Basis gelten analoge Zusammenhänge.

Im idealen Flachbandfall ( $V_G = 0$ , keine Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Metall und Halbleiter, keine Ladungen und keine Störungen an der Grenzfläche Isolator/Halbleiter) ergibt sich für dieses Bauelement ein Bänderdiagramm gemäß Bild 2.3 [2(S:364)].

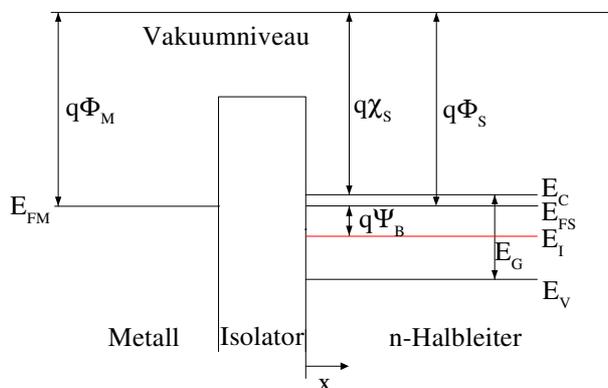


Bild 2.3: Energiebandschema des Flachbandfalls einer idealen MIS-Diode

Hierin sind  $\Phi_M$  und  $\Phi_S$  sowie  $\chi_S$  die Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter sowie die Elektronenaffinität.  $q\Psi_B$  bezeichnet die Energiedifferenz zwischen Ferminiveau des Halbleiters  $E_{FS}$  und intrinsischem Niveau  $E_I$ , und  $E_G$  bezeichnet den Bandabstand.  $E_C$  und  $E_V$  stellen die Energieniveaus von Leitungs- und Valenzband dar und  $q$  bezeichnet die Elementarladung.

Legt man eine Spannung an das Bauelement an, so ändern sich die energetischen Verhältnisse und je nach Polung ergeben sich Bänderdiagramme gemäß Bild 2.4 a) und b).

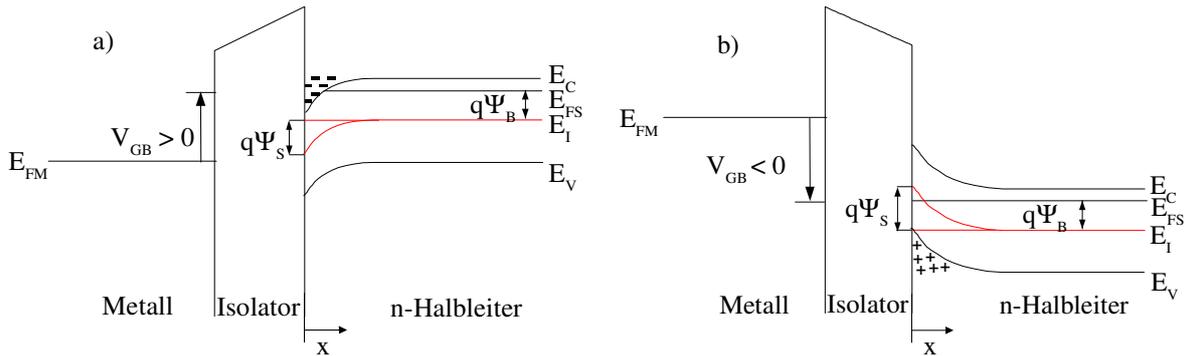


Bild 2.4: Energiebandschemata von Akkumulation a) und Inversion b)

$\Psi_s$  bezeichnet hierbei das Oberflächenpotential mit  $\Psi_s = \Psi(x=0)$ , wobei für das Potential  $\Psi(x)$  gilt:

$$\Psi(x) = \frac{1}{q} [E_I(x \rightarrow \infty) - E_I(x)] \quad (2.3)$$

Die Veränderung der energetischen Verhältnisse führt dazu, dass im Fall positiver Polung (Akkumulation) die Konzentration der Elektronen an der Halbleiteroberfläche erhöht wird. Im Fall negativer Polung verringert sie sich dagegen mit zunehmender Spannung und es bildet sich eine Raumladungszone (RLZ) aus, in der ionisierte Donatoren vorherrschen (Verarmung). Wird die Spannung betragsmäßig noch weiter erhöht, so steigt die Konzentration der Löcher im Oberflächenbereich sogar über die der Elektronen, und die Löcher werden dort zu den dominanten Ladungsträgern (Inversion).

Für die Verarmungsladung  $Q_B$  der Raumladungszone, deren Weite  $W_{MIS}$  sich aus der Poisson-Gleichung herleiten lässt [2(S:366ff)], folgt:

$$Q_B = q N_D W_{MIS} = \sqrt{2 \epsilon_S q N_D |\Psi_s|} \quad (2.4)$$

Hierin bezeichnet  $\epsilon_S$  die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters und  $N_D$  die Donatorkonzentration.

Eine entscheidende Größe bei MIS-Dioden ist die Inversionsladung  $Q_p = Q_s - Q_B$ , wobei  $Q_s$  die Halbleiterladung bezeichnet. Die Inversionsladung lässt sich aus (2.4) und der Potentialbeziehung  $V_{GB} = V_{Ins} + \Psi_s = -Q_s/C_{Ins} + \Psi_s$  berechnen:

$$Q_p = -C_{Ins} [V_{GB} - \Psi_s - \gamma \sqrt{|\Psi_s|}] \quad (2.5)$$

$\gamma$  bezeichnet hierin den Substratsteuerfaktor:  $\gamma = -\frac{\sqrt{2\epsilon_s q N_D}}{C_{Ins}}$ .

Im Bereich der starken Inversion ergibt sich aus (2.5) unter der Annahme, dass  $\Psi_s$  näherungsweise konstant  $2\Psi_B$  ist:

$$Q_p = -C_{Ins} [V_{GB} - 2\Psi_B - \gamma \sqrt{|2\Psi_B|}] = -C_{Ins} [V_{GB} - V_T] \quad (2.6)$$

$V_T$  bezeichnet die Threshold- oder Schwellspannung, die eine charakteristische Größe bei MIS-Dioden und MISFET darstellt. Sie markiert die Gatespannung, ab der der Bereich der starken Inversion einsetzt und ab der sich folglich ein Inversionskanal ausbildet. Aus (2.6) folgt:

$$V_T = 2\Psi_B + \gamma \sqrt{|2\Psi_B|} \quad (2.7)$$

Die bisherigen Betrachtungen basierten auf einer idealen MIS-Diode, bei der ohne angelegte Spannung der Flachbandfall vorliegt. In der Realität treten jedoch mehrere Abweichungen zu diesem idealen Verhalten auf [2(S:379ff), 19]. Es existieren im Allgemeinen Isolatorladungen  $Q_{Ins}$ , bestehend aus beweglichen Ionen  $Q_M$ , ortsfesten Ladungen  $Q_F$  und Haftstellenladungen (Trapladungen)  $Q_T$ . Des Weiteren führt der Abbruch des Kristallgitters an der Grenzfläche Halbleiter/Isolator zu unvermeidbaren Grenzflächenzuständen (Interfacetraps), die je nach Lage in der Bandlücke Donatoren- oder Akzeptorencharakter besitzen. Ihr Ladungszustand  $Q_{it}$  hängt somit vom Oberflächenpotential  $\Psi_s$  des Halbleiters und ihrer Dichte  $D_{it}$  ab. Außerdem gibt es im Allgemeinen eine Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Metall und Halbleiter ( $\Phi_{MS} = \Phi_M - \Phi_s$ ).

Aufgrund dieser Abweichungen muss in aller Regel bereits eine Spannung an das Bauelement angelegt werden, um den Flachbandfall zu erreichen. Für diese Flachbandspannung gilt dann:

$$V_{FB} = \Phi_{MS} - \frac{Q_M + Q_F + Q_T}{C_{Ins}} - \frac{Q_{it}(\Psi_s = 0)}{C_{Ins}} \quad (2.8)$$

Die Gleichung (2.7) behält ihre Gültigkeit, wenn  $V_{FB}$  auf der rechten Seite addiert wird.

### 2.3 Notwendige Eigenschaften eines Gatedielektrikums

Aufgrund des Aufbaus des MISFET und der Eigenschaften der MIS-Diode müssen Dielektrika im Gatebereich bestimmten physikalischen Anforderungen genügen. Hierbei kann man zwischen grundlegenden mechanischen und elektrischen Eigenschaften unterscheiden. Die Gewichtung der einzelnen Anforderungen hängt dabei im großen Maße vom Anwendungsgebiet des MISFET ab.

Mechanisch gesehen müssen Dielektrika im Gatebereich von MISFET folgende Punkte erfüllen:

- (a) Bei Temperaturbelastung in nachfolgenden Prozessschritten dürfen keine Risse im Dielektrikum unter dem Gatemetall auftreten, die zu Kurzschlüssen führen könnten.
- (b) Bei Standardverfahren zur Vorreinigung und Lithographie darf kein nennenswerter Schichtabtrag und kein Substanzeintrag (z.B.  $H_2O$ ,  $OH$ ) erfolgen, die ebenfalls zu Kurzschlüssen oder zumindest zu „Weak Areas“ (Bereiche veränderter elektrischer Stabilität) führen könnten.

Obige Eigenschaften sind bei thermisch gewachsenem  $SiO_2$  mit Ausnahme einer schwachen Resistenz gegen Erdalkaliioneneintrag gegeben. Durch geeignete Chemikalien kann diese Schwäche des Standarddielektrikums im Bereich der CMOS-Technologie allerdings minimiert werden.

Bei den elektrischen Eigenschaften bestehen ebenfalls bestimmte Anforderungen an Gatedielektrika und deren Grenzfläche zum Substratmaterial:

- (a) Der Isolationswiderstand des Dielektrikums und die Barrieren gegenüber dem Substrat- und Gatematerial müssen so hoch sein, dass Leck- und Tunnelströme nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dieses Verhalten muss bis zu den für die Anwendung notwendigen Gatespannungen gewährleistet sein. Hierfür müssen die Hochfeld-Leitungsmechanismen möglichst gering sein, und die Durchbruchfeldstärke  $E_{bd}$  muss, multipliziert mit der Isolatorstärke, wesentlich höher sein als die maximal auftretende Gatespannung. Im anderen Fall kann die Funktionsweise des Schaltungsverbandes beeinflusst werden, oder die Gesamtleistungsaufnahme im Betrieb könnte zu hoch werden.

- (b) Isolatorladungen dürfen nur im geringen Maße auftreten. Während des Betriebes dürfen zudem keine neuen Ladungen generiert werden, da sich sonst mit  $V_{FB}$  bzw.  $V_T$  die Schalteigenschaften verändern könnten.
- (c) Die Dichte der Grenzflächenzustände  $D_{it}$  sollte so gering wie möglich ausfallen, da hohe  $D_{it}$ , vor allem in Bandmitte, zu einer Verschlechterung des Subschwellsverhaltens (Ein- und Ausschaltcharakteristik) des Transistors führen.
- (d) Die Grenzfläche zwischen Gatedielektrika und Substrat muss nach Möglichkeit atomar glatt sein, da sonst die Ladungsträger gestreut werden und somit die effektive Kanalbeweglichkeit  $\mu_{eff}$  stark verringert wird.

Bei der Kombination von thermischem  $\text{SiO}_2$  und Silizium werden diese Punkte standardmäßig erfüllt. Die Durchbruchfeldstärke von  $\text{SiO}_2$  liegt im Bereich über 10 MV/cm, und Ladungstransport spielt erst bei Feldstärken oberhalb 6 MV/cm aufgrund von Fowler-Nordheim-Tunneln eine wesentliche Rolle. Im heutigen Standardprozess können Grenzflächenzustandsdichten um  $10^{10}/\text{cm}^2\text{eV}$  erreicht werden [20]. Diese Werte stellen sozusagen Richtwerte dar, an denen sich andere Materialkombinationen im Bereich der MIS-Technologie messen lassen müssen. Je nach Anwendungsgebiet können auch schlechtere Werte toleriert werden. In diesem Fall muss die Materialkombination aber andere wichtige Charakteristiken aufweisen, die der Kombination  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  überlegen sind. Dies ist bei Germanium aufgrund der wesentlich höheren Ladungsträgerbeweglichkeit der Fall.

## 2.4 Eigenschaften des thermischen Germaniumdioxides

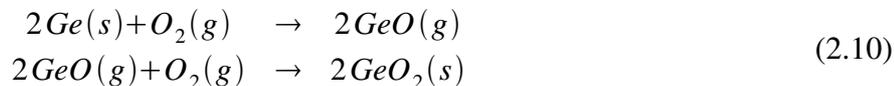
Grundsätzlich lässt sich eine  $\text{GeO}_2$  Schicht auf gleiche Weise herstellen wie  $\text{SiO}_2$ . Als einfachste Möglichkeit sei hier die thermische Oxidation genannt, bei der Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) unter hoher Temperatur direkt auf das Substrat (Ge oder Si) einwirkt. Bei ausreichender Temperatur wächst nach J. Sladkova [21] bei Germanium ein Oxid mit

$$d_{\text{GeO}_2} = K_1 t + K_2 \sqrt{t} + K_3 \quad , \quad (2.9)$$

worin  $K_1$  bis  $K_3$  temperatur- und druckabhängige Konstanten und  $t$  die Zeit darstellen.

Anders als bei der Oxidation von Silizium, bei der bereits nach wenigen Nanometern ein diffusionsbegrenzt, parabolisches Wachstum einsetzt, dominiert bei Germanium im Temperaturbereich bis ca. 525 °C der lineare Anteil. Erst ab 550 °C wird ein parabolisches Wachstum

beobachtet, als dessen Ursache sowohl die Sauerstoffdiffusion [22] als auch das Abdampfen des leicht flüchtigen GeO [7, 23] verantwortlich gemacht werden. Letzteres entsteht bei der Reaktion gemäß:



Hierin bedeutet (g) gasförmig und (s) fest. Teile des Germaniummonoxides werden durch weitere Oxidation in GeO<sub>2</sub> umgewandelt, andere dampfen ab. Je nach Temperatur- und Druckbereich entsteht so eine Konkurrenzsituation, die das Wachstumsverhalten prägt.

Aufgrund des flüchtigen GeO wird eine thermische Niederdruckoxidation verhindert, und selbst bei Oxidation bei Raumdruck ist es möglich, dass gestörte Schichten entstehen [5]. Als Ausweg bietet sich eine Hochdruckoxidation (HPO) bei mehreren Atmosphären an [5], bei der keine Abdampfung zu befürchten ist. Allerdings besteht selbst dann bei nachträglichem Erhitzen die Gefahr, dass sich das GeO<sub>2</sub> wieder zersetzt. Nach Untersuchungen von Prabakaran und Ogino [3] setzt im Hochvakuum ab ca. 360 °C der Zerfall des Germaniumdioxides, vermutlich in O<sub>2</sub> und GeO(g), ein.

Bei Untersuchung der Grenzfläche zwischen thermisch gewachsenem GeO<sub>2</sub> und Germanium mit hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) wurden zunächst Bereiche fehlenden Materials nachgewiesen. In weiteren Untersuchungen konnte die Ursache allerdings an der Methode selbst festgestellt werden. Der bei HRTEM erfolgende Beschuss der Probe mit hochenergetischen Elektronen führte ab gewissen Strahlenströmen zur Aufspaltung des GeO<sub>2</sub> in GeO und O<sub>2</sub> [24], was wiederum die beobachteten Bereiche fehlenden Materials erklärt. Es konnte durch Reduktion des Elektronenstroms belegt werden, dass thermisch gewachsenes GeO<sub>2</sub> atomar glatte Grenzflächen zum Germanium aufweist.

Die ungünstigen Eigenschaften des GeO<sub>2</sub> sind auf die geringe freie Standardbildungsenthalpie ( $\Delta G_0$ ) zurückzuführen, die sich aus der Bildungsenthalpie ( $\Delta H_0$ ) sowie der Temperatur (T) in Verbindung mit der freien Entropie ( $\Delta S_0$ ) gemäß:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T * \Delta S_0 \quad (2.11)$$

ergibt [25]. Mit den energetischen Konstanten von GeO<sub>2</sub> mit  $\Delta H_0 = -580,0$  kJ/mol und  $\Delta S_0 = 39,7$  J/mol\*K [26] folgt beispielsweise bei Raumtemperatur (300 K) eine Bildungsenthalpiedifferenz zu SiO<sub>2</sub> [26] von 329,5 kJ/mol. Dies bedeutet, dass SiO<sub>2</sub> die energetisch wesentlich stabilere Verbindung darstellt. Die hohe Differenz sorgt unter anderem bei Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>-Verbindungen dafür, dass im Verlauf thermischer Oxidation eine bevorzugte SiO<sub>2</sub>-Bildung

stattfindet, die zu einer störenden Germanium-Verdrängung und -Anhäufung an der Grenzfläche, dem sogenannten Germanium-Pile-Up, führt [27].

Ein weiterer problematischer Punkt ist die Wasserlöslichkeit des Germaniumdioxides, über die vielfach berichtet wird [4, 5, 7, 11, 28]. Diese hängt, wie auch der Brechungsindex, von der Struktur des  $\text{GeO}_2$  ab, das in drei möglichen Phasen wächst [7]. Die amorphe Phase ist wasserlöslich und besitzt einen Brechungsindex von rund 1,6. Die hexagonale  $\alpha$ -Quarz Phase kann ebenfalls in Wasser gelöst werden und besitzt einen Brechungsindex von ca. 1,7. Einzig die tetragonale, rutil Phase ist resistent gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und sogar gegen HF; ihr Brechungsindex beträgt in etwa 2,1.

Im Halbleiterprozess wäre eine Störung der thermischen gewachsenen Germaniumoxidstruktur, die im Allgemeinen aus amorphen und hexagonalen Anteilen besteht [29], durch die standardmäßig nasschemischen Reinigungs-, Lithographie- und Strukturierungsmethoden unumgänglich. In Verbindung mit dem zusätzlich vorhandenen hygroskopischen Verhalten des Germaniumdioxides [4, 30] verbietet sich die Verwendung von reinem  $\text{GeO}_2$  als Isolationsmaterial im Gate-Bereich eines MISFET. Bereits der Aufenthalt in Raumluft würde aufgrund von Luftfeuchte über kurz oder lang zu einer Degradation der  $\text{GeO}_2$ -Schicht führen.

Aufgrund der beschriebenen Probleme sind ungünstige elektrische Kenngrößen zu erwarten. Das Eindringen von Wasser oder Luftfeuchte müsste durch  $\text{GeO}_2$ -Zersetzung zu hohen Isolatorladungen oder -haftstellen führen, und es wäre mit einer hohen Dichte von Grenzflächenzuständen zu rechnen. In dem Übersichtsartikel von Gregory und Crisman [7] werden für thermisches  $\text{GeO}_2$  jedoch Werte angegeben, die für  $D_{it}$  im akzeptablen Bereich um  $10^{11} / \text{cm}^2\text{eV}$  liegen, und es wird auch von vertretbaren Isolatorladungen um  $10^{11} / \text{cm}^2$  berichtet. In der gleichen Größenordnung befinden sich die Ergebnisse von Sun et. al. [28, 31] bei mittels Plasma anodisch oxidiertem Germanium. Die Durchbruchfeldstärke wird allerdings jeweils mit zum Teil etwas schwachen 1-5 MV/cm angegeben, und in den Veröffentlichungen wird die Veränderung der elektrischen Eigenschaften durch die zu befürchtende Degradation des Germaniumoxides nicht näher untersucht.

## 2.5 Alternativen zur thermischen Oxidation von Germanium

Aus den oben genannten Gründen ist es bei Verwendung von  $\text{GeO}_2$  als Gatematerial notwendig, eine Schutzschicht zu erzeugen, so dass kein direkter Kontakt des Germaniumoxides mit Feuchtigkeit zustande kommen kann. Hierbei sind prinzipiell drei Verfahren denkbar, die auch in der Literatur beschrieben werden:

- (a) Erzeugung eines  $\text{GeO}_2$ -Filmes und Abdeckung mit einem stabilen Isolator [6, 32].
- (b) Erzeugung eines stabilen Isolators mit anschließender Nachoxidation der Grenzfläche zur Herstellung eines vergrabenen  $\text{GeO}_2$ -Filmes [7, 33 - 35].
- (c) Erzeugung eines  $\text{GeO}_2$ -Filmes mit Umwandlung in ein stabiles Germaniumoxinitrid ( $\text{GeON}$ ), ohne Vakuum oder Schutzgasatmosphäre zu brechen [4, 7, 30, 31, 36 - 38].

Zusätzliche Alternativen bieten sich durch die direkte Verwendung stabiler dielektrischer Verbindungen an, wobei in der Literatur folgende Varianten beschrieben werden:

- (d) Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  direkt auf Ge [8 - 10, 32, 39, 40].
- (e) Abscheidung einer pseudomorphen Silizium-Deckschicht auf Germanium mit anschließender CVD-Abscheidung (Chemical Vapor Deposition) von  $\text{SiO}_2$  [11, 41 - 43].

Alle Verfahren sollten zumindest insoweit mechanisch und chemisch stabile Gatedielektrika erzeugen, dass eine weitere nasschemische Standardprozessierung und der längere ungeschützte Aufenthalt an Luft ermöglicht werden.

Im Einzelnen liefert die Literatur zu obigen Verfahren folgende Ergebnisse:

- (a) Elektrische Messungen an nachträglich gekapseltem, mittels Hochdruckoxidation erzeugtem  $\text{GeO}_2$  zeigen interessanterweise schlechtere Ergebnisse als die unbedeckten Germaniumoxide im Kapitel zuvor. So ermitteln Crisman et. al. [6] bei Abdeckung mit 80 nm  $\text{SiO}_2$  hohe Grenzflächenzustandsdichten in Bandmitte. Diese werden allerdings auf das mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Siliziumoxid zurückgeführt. Messungen an ungekapselten Proben zeigen auch dort deutlich bessere  $D_{it}$ -Werte im Bereich von  $3 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$ . Die Isolatorladung wird mit  $3 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2$  angegeben, und es wird eine Kanalbeweglichkeit der Löcher von  $720 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berichtet.

- (b) Die nachträgliche, thermische Oxidation von Germanium durch ein stabiles Siliziumdioxid liefert ähnliche Ergebnisse mit Grenzflächenzustandsdichten im Bereich von  $3 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$  sowie Löcherbeweglichkeiten um  $550 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Interessant ist hierbei, dass die Bildung von  $\text{GeO}_2$  an der Grenzfläche  $\text{SiO}_2/\text{Ge}$  durch Sauerstofftemperung zu einer Reduktion der Zustandsdichten führt [35], wohingegen eine Temperung in  $\text{N}_2\text{H}_2$  eine starke Zunahme der Zustände auf Werte um  $10^{14} / \text{cm}^2 \text{eV}$  verursacht.
- (c) Gute Ergebnisse werden von Rosenberg et. al. [4, 36 - 38] bei Umwandlung eines thermisch erzeugten  $\text{GeO}_2$  in Germaniumoxinitrid durch  $\text{NH}_3$ -Einwirkung bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  und Atmosphärendruck erzielt. Grenzflächenzustandsdichten in Bandmitte von unter  $10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$  können dort erreicht werden. Die Isolatorladungen werden mit rund  $2 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2$  und die Löcherbeweglichkeit mit  $1050 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  angegeben, und es werden Leckströme im Bereich von  $1 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$  berichtet. Interessanterweise ist bei dem Verfahren die nicht vollständige Umwandlung des  $\text{GeO}_2$  in stöchiometrisches  $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$  vorteilhaft.
- (d) Wie zu erwarten, zeigt die Abscheidung alternativer Dielektrika sehr unterschiedliche Ergebnisse. Problematisch scheint die direkte Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  auf Germanium mit Zustandsdichten im oberen Bereich von  $10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$  und darüber sowie Isolatorladungen um  $10^{12} / \text{cm}^2$ . Sedgwick [10] und Yashiro [40] beobachten zum Teil starke Hysteresen und deutliche Plateaus in den CV-Kurven, die sie auf die hohe Zustandsdichten an der Grenze  $\text{SiO}_2/\text{Ge}$  zurückführen. Sauerstofffehlstellen in der Nähe der Grenzfläche werden als Ursache verantwortlich gemacht. Als Indiz hierfür dient die Verschlechterung bei Wasserstoff- und die Erholung bei Sauerstofftemperung. Auger-Untersuchungen von Wang und Joshi [44] zeigen zudem, dass die Grenzfläche  $\text{SiO}_2/\text{Ge}$  nicht abrupt ist, sondern dass sich dort vermutlich Ge-O-Si-Verbindungen, sogenannte Germanosilikate, bilden.

Andere Dielektrika, z. B.  $\text{Al}_{0,31}\text{P}_{0,08}\text{O}_{0,61}$  [9], zeigen wesentlich geringere  $D_{it}$ -Werte im Bereich von  $2 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$ . Hierbei wird die Verbesserung auf den Glasbildner Phosphor zurückgeführt, der den relativ hohen hexagonalen Anteil im  $\text{GeO}_2$  verringern und so zur Reduktion von  $D_{it}$  führen kann.

- (e) Im Vergleich zu Rosenberg liefern vor allem die Versuche von Hattangady et. al. [11, 41, 42] ähnlich gute Ergebnisse bezüglich der elektrischen Eigenschaften. Bei ihrem Ansatz wird vor der SiO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels Remote-Plasma-Enhanced-Chemical-Vapor-Deposition (RPECVD) eine ca. 2 nm dicke, pseudomorphe Siliziumlage auf das Germanium aufgebracht. Hierdurch sollen zwei wohldefinierte Grenzflächen (SiO<sub>2</sub>/Si und Si/Ge) entstehen und alle Probleme mit Germaniumoxiden vermieden werden. Die ermittelten Zustandsdichten bewegen sich im Bereich von unter 10<sup>11</sup> /cm<sup>2</sup>eV, und es tritt keine Hysterese in den CV-Kurven auf.

Ein Nachteil bei dem Verfahren ist ein parasitärer Si-Kanal. Außerdem ist der Zeitaufwand für die Präparation einer Probe recht hoch [45].

Aus den Veröffentlichungen wird deutlich, dass dem GeO<sub>2</sub> eine wichtige Rolle bei den Grenzflächeneigenschaften zukommt. Rosenberg et. al., Sun et. al. sowie Crisman et. al. bevorzugen die GeO<sub>2</sub>/Ge Grenzfläche, während Hattangady et. al. die GeO<sub>2</sub>-Bildung auf jeden Fall zu vermeiden suchen.

Ein Problem bei dem Vergleich der verschiedenen Verfahren stellt die teils sehr unterschiedliche Vorbehandlung der Germaniumsubstrate dar. Diese hat vermutlich einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Grenzflächeneigenschaften. Es ist umso schwieriger, den tatsächlichen Einfluss des GeO<sub>2</sub> an der Grenzfläche aufgrund der veröffentlichten Untersuchungen zu beurteilen, wenn man bedenkt, dass die Werte der Zustandsdichten und Isolatorladungen auch bei ganz unterschiedlichen Prozessen zum Teil recht nah beieinander liegen.

Alternative Dielektrika zu Silizium- und Germaniumoxiden und -nitriden sind rar und werden in nächster Zukunft vermutlich keinen nennenswerten Stellenwert einnehmen.

## 3 MISFET-Technologie auf Germanium-SME-Substraten

### 3.1 Eigenschaften des SME-Substrates

Wie einleitend erwähnt wird im Rahmen dieser Arbeit, im Gegensatz zu dem Gros der Veröffentlichungen, kein Germaniumsubstrat vorausgesetzt, auch wenn dieses in den meisten Versuchen verwendet wird. Grundlage für die Arbeit stellt eine mittels Surfactant-modifizierter Epitaxie (SME) erzeugte Germaniumschicht auf (111)-Silizium dar. Dieses sogenannte SME-Substrat kann in der institutseigenen Molekularstrahlepitaxie (MBE) Anlage bei ca. 720 °C hergestellt werden. Der Wachstumsprozess der Schichten ist in Bild 3.1 dargestellt und kann im Detail der Literatur [14, 16, 18] entnommen werden.

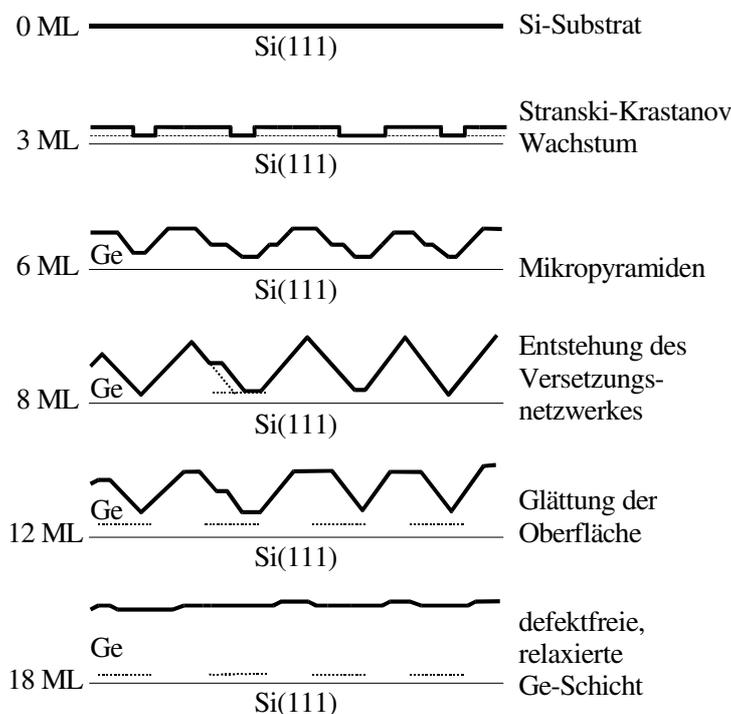


Bild 3.1: Wachstumsprozess von SME-Germanium auf Si(111) [14]

Zu Beginn wird die Si(111)-Oberfläche mit einer Monolage (ML) Surfactant bedeckt. Nach umfangreichen Untersuchungen erwies sich dabei Antimon als günstigster Kandidat [16, 18]. Bei Anlagerung von Germanium entsteht dann anfänglich ein Lage-für-Lage Wachstum, welches nach drei Monolagen in Inselwachstum übergeht (Stranski-Krastanov). Innerhalb der nächsten 5 ML entstehen Mikropyramiden, die schließlich die komplette Schicht bedecken. Bei weiterem Wachstum bildet sich ein zweidimensionales Versetzungsnetzwerk in der Nähe der Grenzfläche aus, das die Verspannung abbaut. Ohne Verspannung als treibende Kraft für das

dreidimensionales Schichtwachstum wird die Oberfläche durch Auffüllen geglättet, und es entsteht ab 18 ML schließlich ein geschlossener, defektarmer, weitgehend relaxierter Ge-Film in (111) Orientierung. Das Antimonangebot muss während des gesamten Wachstums aufrecht erhalten werden, da die Schichten ansonsten kollabieren. Aufgrund eines demzufolge nicht zu vermeidenden Einbaus des Antimons wird die Germaniumschicht mit weniger als  $5 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$  n-dotiert. Für p-Germanium muss nachträglich umdotiert werden.

Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Möglichkeit, entspannte Germaniumschichten in hoher Kristallqualität fast beliebiger Dicke (größer 10 nm) auf preiswertem Siliziumsubstrat abzuscheiden. Es ist somit möglich, die elektrischen Eigenschaften des Germaniums auf einem stabilen Substrat zu einem wirtschaftlichen Preis zu erhalten. Germaniumwafer von nur 200  $\mu\text{m}$  Stärke und elektrisch guter Kristallqualität liegen bei rund 200 € pro Stück und stellen somit für die Massenproduktion einen hohen Kostenfaktor dar. Zudem ist die geschätzte Germaniummenge auf der Welt relativ gering.

Eine Einschränkung bei Verwendung des SME-Germanium/Silizium-Substrates ist allerdings die maximal zulässige Temperaturbelastung. Wie in [18] beschrieben, neigt SME-Germanium bei Erhitzung über die Abscheidetemperatur von ca. 720 °C zum Kollabieren. Die Schichten reißen auf, und es kommt zu einer Inselbildung des Germaniums auf der Siliziumoberfläche. Nach Untersuchungen von N. Hoffmann [46] tritt bei Stickstoffumgebung zudem bereits ab ca. 500 °C ein weiterer Effekt auf, der zu einer Art Aufschmelzen und somit zur Zerstörung der SME-Schichten führt. Die Ursache für diesen Effekt konnte bisher nicht schlüssig ermittelt werden. Erst nachdem die Germaniumoberfläche z.B. mittels einer dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schicht geschützt ist, kann auch bei höheren Temperaturen eine Temperung in  $\text{N}_2$  erfolgen.

Im Folgenden ist daher das thermische Budget der Herstellungsverfahren für Gatedielektrika in dem System SME-Germanium auf Silizium von entscheidender Bedeutung. Alle hier ausgewählten Prozesse bewegen sich mit ihrer Maximaltemperatur im anscheinend unkritischen Bereich bis 500 °C. Erst nachdem die Oberfläche durch ein Dielektrikum quasi versiegelt ist, werden Temperaturzyklen bis maximal 600 °C angewendet. Diese Temperaturobergrenze ergibt sich aus den Untersuchungen von [46], da der Schichtwiderstand implantierter Source/Drain-Gebiete sein Optimum bei einer Aktivierungstemperatur von 500 - 600 °C zeigt.

### 3.2 Bisheriger Stand der Germanium-MISFET-Technologie auf SME-Substraten

Wie einleitend erwähnt, wurden am Institut für Halbleiterbauelemente bereits MIS-Transistoren auf SME-Germanium hergestellt. Hierbei wurde analog zu den Arbeiten von Hattangady et. al. eine dünne Siliziumschicht zwischen dem abgeschiedenen  $\text{SiO}_2$  und dem Germanium eingesetzt [18]. Aufgrund des Herstellungsprozesses bot sich dabei ein direktes Abscheiden der Siliziumschicht innerhalb der MBE-Anlage an. Als Deckisolator wurde nach wenigen Vorversuchen ein bei niedrigen Temperaturen aus einem Silan-Sauerstoff-Gemisch mittels Low-Pressure-Chemical-Vapor-Deposition (LPCVD) abgeschiedenes Siliziumdioxid, ein sogenanntes Low-Temperature-Oxide (LTO), verwendet.

Im Laufe weiterer Untersuchungen zeigten sich allerdings zum Teil Probleme mit steigenden Gateleckströmen der Transistoren. Zudem zeigten die Bauelemente „Ermüdungserscheinungen“ [47]. Nach einer geringen Messzeit verschlechterten sich die elektrischen Kenngrößen zunehmend. Erst nach einer gewissen Ruhezeit konnten für kurze Zeit wieder die anfänglichen Werte erreicht werden. Mittels einer Temperung an Luft konnte die notwendige Ruhezeit verkürzt werden.

Eine wahrscheinliche Ursache für dieses Verhalten könnte der nur schwach optimierte Gateisolator sein. LPCVD-Oxide aus Silan-Sauerstoff-Gemischen sind im Allgemeinen rauer und weniger dicht als thermisches Siliziumdioxid und enthalten je nach Umgebungsfeuchtigkeit verhältnismäßig viel Wasser [48]. Sie sind daher als Gateoxid weniger geeignet, wie später noch gezeigt wird. Außerdem kann die Silizium-Deckschicht in der MBE nur unter weiterem Angebot von Surfactant gewachsen werden, da es sonst zum Kollabieren der Germaniumschicht kommt. Dadurch bildet sich aber vermutlich analog dem SME-Ge-Wachstum auf Si(111) ein Versetzungsnetzwerk innerhalb der Silizium-Deckschicht aus, und es ist mit einer nicht geringen Antimonbelegung an der Oberfläche zu rechnen. Diese Faktoren dürften unter Umständen gravierenden Einfluss auf die Güte des MIS-Systems haben.

## 4 Charakterisierung dünner Gatedielektrika

### 4.1 Optische Charakterisierung dünner Schichten mittels spektroskopischer Ellipsometrie

Als schnelle, zerstörungsfreie Charakterisierungsmöglichkeit für dünne dielektrische Schichten bietet sich die spektroskopische Ellipsometrie an. Mit ihrer Hilfe können die optischen Eigenschaften wie Brechungsindex  $n$  und Dämpfungskonstante  $k$  über der Wellenlänge  $\lambda$  sowie die Dicke  $d$  der Schicht ermittelt werden [49].

#### 4.1.1 Theoretische Grundlagen

Grundlage der Ellipsometrie ist die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Bei der Messung werden im Allgemeinen linear polarisierte Lichtwellen, die in ihrer Natur transversale elektromagnetische (TEM) Wellen darstellen, unter einem vorgegebenen Winkel  $\Phi_1$  auf das zu vermessende Materialsystem gestrahlt. Der Lichtstrahl wird an der Oberfläche und den Grenzflächen des Materialsystems nach den Fresnel'schen Gesetzen [49, 50] in Abhängigkeit von  $n$  und  $k$  gebrochen und reflektiert. Der aus dem Materialsystem wieder austretende Strahl interferiert schließlich mit dem an der Oberfläche reflektierten Anteil (Bild 4.1).

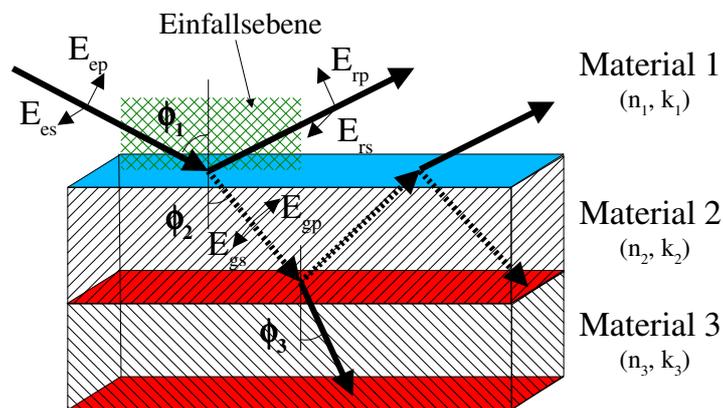


Bild 4.1: Transmission und Reflektion an einem Materialsystem

Der resultierende Strahl besitzt im Allgemeinen eine elliptische Polarisation, deren Phasen- und Amplitudenbeziehung detektiert werden kann und die über die fundamentale Gleichung der Ellipsometrie (4.1) Aufschluss über die optischen Eigenschaften des Materialsystems gibt.

$$\rho = \tan(\Psi) e^{j\Delta} = \frac{R^p}{R^s} \quad (4.1)$$

$R^p$  bezeichnet darin die Reflexion des parallel zur Einfallsebene polarisierten Anteils des E-Wellenvektors und  $R^s$  bezieht sich auf den vertikal polarisierten Teil (siehe auch Gl.: 4.8). Als Ergebnis werden bei der Ellipsometrie die sogenannten Ellipsometerwinkel  $\Delta$  und  $\Psi$  ermittelt. Anschaulich gesprochen gibt  $\Delta$  die Differenz der Phasendifferenzen von parallel und vertikal polarisiertem Wellenanteil vor und nach Reflexion wieder. Der  $\tan(\Psi)$  beschreibt dagegen das Amplitudenverhältnis von parallelem zu vertikalem Reflexionsanteil. Bei der spektroskopischen Ellipsometrie geschieht die Auswertung der Ellipsometerwinkel über einen größeren Wellenlängenbereich. Hierdurch können auch mehrschichtige Materialsysteme recht zuverlässig untersucht werden.

Im Folgenden werden die mathematischen Zusammenhänge kurz beschrieben, die zu den spezifischen Amplituden und Phasenänderungen bei Reflexion und Brechung an einem Materialsystem gemäß Bild 4.1 führen. Eine ausführlichere Herleitung kann dem Buch von H.G. Tompkins [49] und in Teilen dem von G. Lehner [50] entnommen werden<sup>1</sup>.

Grundlage der mathematischen Beschreibung sind die Maxwell'schen Gleichungen, welche die Zusammenhänge der elektrischen und magnetischen Anteile der TEM-Welle bei Reflexion an Mediengrenzen wiedergeben. Hieraus ergibt sich die Stetigkeit des Überganges der jeweiligen tangentialen Komponenten von elektrischem und magnetischem Feld an der Grenzfläche. Somit folgt, dass alle Wellenvektoren in der sogenannten Einfallsebene liegen und die Winkel  $\phi_1$  und  $\phi_2$  über das Snellius'sche Brechungsgesetz gemäß

$$N_1 \sin(\phi_1) = N_2 \sin(\phi_2) \quad (4.2)$$

miteinander verknüpft sind.  $N_1$  und  $N_2$  sind hierbei die komplexen Brechungsindizes mit

$$N_x = n_x - jk_x \quad (4.3)$$

Zerlegt man nun die Wellenvektoren in parallel (p) und vertikal (s) zur Einfallsebene polarisierte Anteile und berücksichtigt die Amplitudenbeziehungen, so ergeben sich die vier komplexen Fresnelschen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten für eine Mediengrenze a/b:

$$r_{ab}^s = \frac{E_{rs}}{E_{es}} = \frac{N_a \cos(\phi_a) - N_b \cos(\phi_b)}{N_a \cos(\phi_a) + N_b \cos(\phi_b)}, \quad r_{ab}^p = \frac{E_{rp}}{E_{ep}} = \frac{N_b \cos(\phi_a) - N_a \cos(\phi_b)}{N_b \cos(\phi_a) + N_a \cos(\phi_b)} \quad (4.4)$$

$$t_{ab}^s = \frac{E_{gs}}{E_{es}} = \frac{2 * N_a \cos(\phi_a)}{N_a \cos(\phi_a) + N_b \cos(\phi_b)}, \quad t_{ab}^p = \frac{E_{gp}}{E_{ep}} = \frac{2 * N_a \cos(\phi_a)}{N_b \cos(\phi_a) + N_a \cos(\phi_b)} \quad (4.5)$$

$$\Rightarrow r_{ab} = -r_{ba} \quad \text{bzw.} \quad t_{ba} = (1 - r_{ab}^2) / t_{ab} \quad (4.6)$$

<sup>1</sup> Bei Lehner [50] muss in Kapitel 7.3.2  $E_{r0}$  bei paralleler Polarisation durch  $-E_{r0}$  ersetzt werden

Mit Hilfe der Koeffizienten für die Mediengrenzen 1/2 und 2/3 gemäß (4.4) und (4.5) können die Reflexionskoeffizienten  $R^{s,p}$  des Materialsystems aus Bild 4.1 hergeleitet werden. Zur Bestimmung der Reflexion müssen dabei alle reflektierten Anteile, die die Mediengrenze 1/2 verlassen, aufsummiert werden. Dabei ist zu beachten, dass sich bei Durchlaufen des Materials 2 die Phasenlage der Welle in Abhängigkeit von der Stärke des Materials und dessen optischen Konstanten  $n$  und  $k$  ändert. Die Phasenänderung  $\beta$  kann unter Berücksichtigung der veränderten Wellenlänge  $\lambda_x$  des Strahls, gemäß  $\lambda_x = \lambda_0 / n_x$  mit  $\lambda_0$  als Vakuumwellenlänge, und unter Einbeziehung der geometrischen Bedingungen bei parallelen Grenzflächen errechnet werden:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda_0} N_2 \cos(\Phi_2) \quad (4.7)$$

Für den Reflexionskoeffizienten  $R$  gilt damit:

$$\begin{aligned} R &= r_{12} + t_{12} r_{23} t_{21} * e^{-j2\beta} + t_{12} r_{23} r_{21} r_{23} t_{21} * e^{-j4\beta} + \dots \\ &= r_{12} + t_{12} r_{23} t_{21} * e^{-j2\beta} [1 + (r_{23} r_{21} * e^{-j2\beta}) + \dots] \end{aligned} \quad (4.8)$$

Beachtet man, dass der Teil in den eckigen Klammern der Gleichung (4.8) der Reihenentwicklung von  $1/(1-x)$  mit  $x = r_{23} r_{21} * e^{-j2\beta}$  entspricht und berücksichtigt die Zusammenhänge von (4.6), so folgt:

$$R^{s,p} = \frac{r_{12}^{s,p} + r_{23}^{s,p} e^{-j2\beta}}{1 + r_{12}^{s,p} r_{23}^{s,p} e^{-j2\beta}} \quad (4.9)$$

Bei der Ellipsometrie wird nach (4.1) der komplexe Koeffizient  $R^p/R^s$  ausgewertet und anschließend der Zusammenhang zwischen  $\Delta$  und  $\Psi$  sowie den Materialkonstanten ermittelt. Den zwei Ellipsometerwinkeln pro Wellenlänge stehen dabei drei Unbekannte ( $n$ ,  $k$  und  $d$ ) gegenüber, so dass immer ein unterbestimmtes Gleichungssystem vorliegt. Zur Verbesserung der Messgenauigkeit werden daher oft mehrere Winkel  $\Phi_1$  eingestellt. Hierbei sollten alle Winkel in der Nähe des Brewsterwinkels des Substrates liegen, der dadurch charakterisiert ist, dass keine Reflexion der vertikal polarisierten E-Wellenvektoren an der Grenzfläche zum Substrat auftritt, wodurch die Amplitudenbeziehung  $\tan(\Psi)$  maximiert wird.

Aus den ermittelten Ellipsometerwinkeln kann bei Reflexion an einer Grenzfläche durch Rechnung mittels (4.4) die Bestimmung der optischen Konstanten  $n$  und  $k$  erfolgen. Bei Mehrschichtsystemen ist dieses jedoch aufgrund linearer und exponentieller Abhängigkeiten meist nicht möglich, so dass hier die Ermittlung der Materialkonstanten mit Hilfe von Modellrechnung der Ellipsometerwinkel  $\Delta$  und  $\Psi$  eines angenommenen Materialsystems erfolgt.

Die Ergebnisse der Ellipsometrie sind gewissen Fehlern unterworfen. Statistische Fehler wie Rauschen, die vor allem bei schwacher Reflexion auftreten, beeinflussen das Ergebnis. Diese können jedoch durch Mittelung über mehrere Messwerte nahezu eliminiert werden. Es existieren aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Winkelvorgabe, der teils notwendigen Fokussierung und der Fehljustagen von optischen Elementen allerdings auch systematische Fehler, die auch durch Mittelung nicht an Einfluss verlieren. Es ist daher wichtig, das Ellipsometer von Zeit zu Zeit zu kalibrieren, was mit Hilfe eines genau bekannten Standards geschehen kann. Aufgrund real auftretender Depolarisation an rauen Ober- und Grenzflächen wird sich jedoch selbst dann gelegentlich kein eindeutiges Ergebnis erzielen lassen. Da die ermittelten Werte zudem von der Genauigkeit der Vorgabe anderer Werte abhängig sind, wie Umgebungs- und Substratkonstanten, muss bei bestimmten Konstellationen, wie z.B. geringe Unterschiede der Brechungsindizes der Materialien 2 und 3, mit ungenauen oder sogar falschen Ergebnissen gerechnet werden. Diese können zudem von Messung zu Messung variieren. Mehrdeutigkeiten sind auch bei dünnen Schichten mit geringem Brechungsindex zu befürchten, da sich über  $n$ ,  $k$  und  $d$  vornehmlich eine Variation von  $\Delta$  ergibt, wohingegen  $\Psi$  annähernd unabhängig ist. In diesem Fall steht den drei Unbekannten nur noch ein Ellipsometerwinkel gegenüber. Sichere Ergebnisse sind nur zu erwarten, wenn nur einer der Schichtparameter  $n$ ,  $k$  oder  $d$  gesucht wird und die anderen als bekannt vorausgesetzt werden.

#### 4.1.2 Verwendetes spektroskopisches Ellipsometer

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ellipsometer ist ein spektroskopisches Ellipsometer SE800 der Firma Sentech (Bild 4.2) mit einstellbarem Einstrahlwinkel.

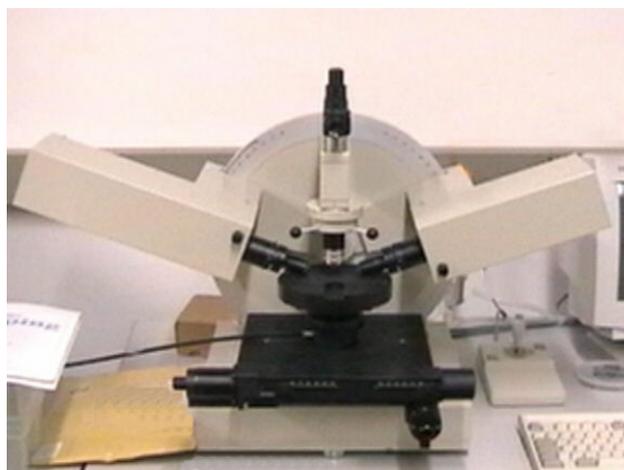


Bild 4.2: Spektroskopisches Ellipsometer SE800 der Firma Sentech

Der linke der beiden Arme emittiert den linear polarisierten Lichtstrahl einer Xenon-Hochdruck-Dampfampe. Der mittlere Teil mit Objektiv dient der Lagenkorrektur der Probe. Diese kann mittels Rändelrädchen durchgeführt werden, die sich unterhalb des schwarzen Tisches befinden. Der rechte Arm enthält den rotierenden Analysator, durch den Licht einer bestimmten Polarisation herausgefiltert wird. Diese optisch wieder linear polarisierte Welle wird dann mittels Lichtwellenleiter (LWL) auf eine Diodenzeile mit vorgeschaltetem optischen Gitter zur wellenlängenselektiven Amplitudenauswertung projiziert. Der Wellenlängenbereich des hier verwendeten Ellipsometers wird durch die optischen Komponenten auf 350-850 nm beschränkt.

Aus den Phasen- und Amplitudenbeziehungen wird der Verlauf von  $\Delta$  und  $\Psi$  über der Wellenlänge ermittelt. Aus diesen Wertepaaren können mittels einer Simulationssoftware die optischen Eigenschaften des Materialsystems ( $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$  und  $d$ ) ermittelt werden. Hierbei wird von einem vorzugebenden Materialstapel, wie z.B. in Bild 4.1 gezeigt, ausgegangen, der sich aus der Umgebungsluft (Material 1), der zu ermittelnden Schicht XYZ (Material 2) und dem Substrat (Material 3) zusammensetzt.

Im Folgenden seien die Werte für  $n$  und  $k$  des Substrates über der Wellenlänge bekannt. Für die optischen Konstanten der Schicht XYZ wird ein zu erwartender mathematischer Zusammenhang mit der Wellenlänge angesetzt. Für dielektrische, optisch kaum dämpfende Schichten wird hierzu meist die sogenannte Cauchy-Form gewählt [51]:

$$n(\lambda) = N0 + 10^2 \frac{N1}{\lambda^2} + 10^7 \frac{N2}{\lambda^4} \quad \text{bzw.} \quad k(\lambda) = K0 + 10^2 \frac{K1}{\lambda^2} + 10^7 \frac{K2}{\lambda^4} \quad (4.10)$$

Weitere hier verwendete Schichtmodelle sind das Forouhi-Bloomer Modell für amorphe Halbleiter [51, 52] und die „Effective Medium Approximation“ (EMA) von Bruggemann [51] zur Modellierung von Materialgrenzflächen und Oberflächenrauigkeiten.

Die Modellparameter sowie die Dicke  $d$  der Schicht XYZ werden vorab geschätzt. Dieses kann mittels mitgelieferter Modelle für gängige Schichten geschehen, oder es muss aus der Erfahrung des Operators ein Startwertvektor erstellt werden. Das Programm simuliert dann einen Psi-Delta-Verlauf und ermittelt den mittleren quadratischen Fehler (Mean Squared Error) [53]:

$$MSE = \frac{1}{P} \sqrt{\sum_i^P (\Psi_i^{\text{exp}} - \Psi_i^{\text{calc}})^2 + \sum_i^P (\Delta_i^{\text{exp}} - \Delta_i^{\text{calc}})^2} \quad (4.11)$$

Hierin bezeichnet  $P$  die Gesamtzahl der gemessenen Punkte und *calc* bzw. *exp* bezeichnen die simulierten bzw. gemessenen  $\Delta, \Psi$  Werte.

Anschließend werden ausgewählte Modellparameter variiert und der neue MSE ermittelt. Durch Vergleich lässt sich über die Minimierung des MSE eine sukzessive Optimierung der variablen Parameter erreichen. Die Simulation wird abgebrochen, wenn sich keine weitere Verringerung des MSE erzielen lässt oder die Anzahl der Simulationsschritte eine vorgegebene Grenze erreicht. In jedem Fall muss der Operator entscheiden, ob die ermittelten Werte glaubwürdig sind oder ob mit neuen Vorgabewerten erneut gestartet werden muss.

Aus der Variationsbreite der Parameter ergibt sich ein Problem bei diesem Verfahren. Zum einen kann die Anpassung bei zu großer Variationsbreite instabil werden, zum anderen kann die Simulation in lokalen Minima des MSE hängen bleiben. Es ist daher sinnvoll, vor der Simulation die Parameter so gut als möglich abzuschätzen und zuerst nur mit möglichst wenigen frei variierbaren zu beginnen. Im Allgemeinen unterscheidet man dabei 2 Modi: n-float, bei dem sowohl die Dicke als auch die optischen Konstanten simuliert werden, und n-fix, bei dem von einem vorgegebenen optischen Modell ausgegangen und nur die Dicke variiert wird. Letzterer ist vor allem bei sehr dünnen Schichten aufgrund der bereits erwähnten Mehrdeutigkeit zu empfehlen.

Die Güte der Simulation kann mittels optisch dargestellter Verläufe von gemessenen und errechneten Psi-Delta-Kurven abgeschätzt werden. Nur eine gute Übereinstimmung zusammen mit einem reproduzierbar geringen MSE-Wert lässt eine im Rahmen des Modells korrekte Simulation erwarten. Die bereits oben erwähnten Probleme mit der Genauigkeit der Ergebnisse bleiben aufgrund der verfahrensbedingten Einschränkungen aber bestehen.

Im Allgemeinen ist die Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem hier verwendeten Gerät sehr gut. Eine mehrmalige Messung nach Entnahme und erneuter Justage von Siliziumproben mit ca. 25 nm SiO<sub>2</sub> zeigt im n-float-Modus eine absolute Abweichung der simulierten Ergebnisse für die Schichtdicke von weniger als  $\pm 0,05$  nm, wobei der Brechungsindex im Bereich von  $\pm 0,001$  schwankt.

## 4.2 Elektrische Charakterisierung der MIS-Diode

### 4.2.1 Kapazitäts-Spannungs-Beziehungen

Die Kapazitäts-Spannungs-Beziehungen der MIS-Diode geben Aufschluss über die dielektrische Dicke des Films, den Ladungszustand des Dielektrikums und die Grenzflächenzustandsdichte. Grundlage ist die Messung der Kapazität der MIS-Diode ( $C = dQ/dV_{GB}$ ) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $V_{GB}$ . Aufgrund der verschiedenen Ladungsanteile im Halbleiter variiert die Kapazität je nach Arbeitsbereich [2(S:369ff), 54(S:339ff)]. Das Ersatzmodell der MIS-Diode in Bild 4.3 gibt die unterschiedlichen Anteile wieder.

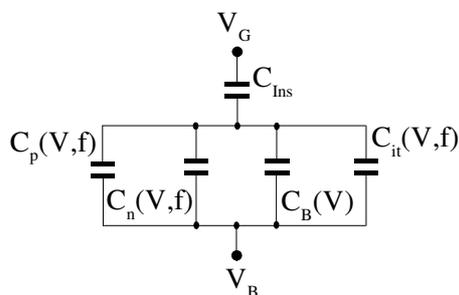


Bild 4.3: Ersatzmodell der Kapazität einer MIS-Diode

Hierin bezeichnet  $C_{Ins}$  den konstanten Kapazitätsanteil des Dielektrikums und  $C_B$ ,  $C_n$ ,  $C_p$  und  $C_{it}$  beschreiben die spannungs- und frequenzabhängigen Anteile aufgrund der Verarmungsladung, der Akkumulationsladung, der Inversionsladung und der Grenzflächenzustände. Wegen der unterschiedlichen Zeitkonstanten der Anteile ergeben sich, wie in Bild 4.4 angedeutet, für Niederfrequenz- (NF) und Hochfrequenzmessungen (HF) verschiedene Kapazitätsverläufe (siehe auch [2(S:371ff)]).

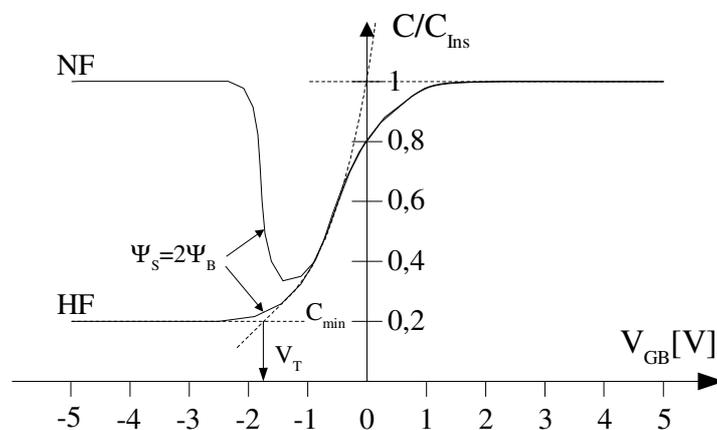


Bild 4.4: Typische HF- und NF-CV-Kurve einer realen MIS-Diode

Aus dem Maximalwert in den CV-Kurven kann die dielektrische Dicke des Filmes mittels

$$d_{Ins} = \epsilon_{Ins} \frac{A}{C_{Ins}} \quad (4.12)$$

bestimmt werden, wobei  $\epsilon_{Ins}$  die Dielektrizitätskonstante des Isolators und A die Fläche darstellt.

Isolatorladungen verursachen eine Parallelverschiebung der Kennlinien auf der Spannungsachse, wohingegen die Grenzflächenzustände sowohl eine Verschiebung als auch eine Verschleppung der CV-Kurven bewirken [2(S:380ff), 54(S:368ff)].

Ein gebräuchliches Verfahren zur Berechnung der Grenzflächenzustände im Bereich zwischen Akkumulation und schwacher Inversion ist der Vergleich von NF- und HF- Kurve [2(S:382ff), 54(S:368ff)]. Der Einfluss der Grenzflächenzustände kann bei HF-Messungen vernachlässigt werden, wenn die Messfrequenz deutlich über der reziproken Zeitkonstanten der Haftstellen liegt. Bei der NF-Messung sollten dagegen alle Zustände erfasst werden. Mit Hilfe von Bild 4.3 folgt dann:

$$C_{it} = \frac{C_{NF} - C_{HF}}{\left(1 - \frac{C_{NF}}{C_{Ins}}\right) \left(1 - \frac{C_{HF}}{C_{Ins}}\right)} \quad (4.13)$$

Zur Ermittlung der Dichte der Grenzflächenzustände im verbotenen Band des Halbleiters wird die Beziehung  $D_{it}(\Psi_S) = C_{it}/q$  ausgenutzt und nach Berglund [55] die NF-Kurve gemäß:

$$\Psi_S(V_{GB}) = \Psi_{S0} + \int_{V_0}^{V_{GB}} \left(1 - \frac{C_{NF}(V'_{GB})}{C_{Ins}}\right) dV'_{GB} \quad (4.14)$$

integriert. Die Integrationskonstante  $\Psi_{S0}$  wird dabei so bestimmt, dass für  $\Psi_S = 0$   $V_{GB} = V_{FB}$  gilt, wobei die Flachbandspannung wiederum mit der Methode von Ziegler [56] bestimmt werden kann.

Die Isolatorladungen können anschließend mit Hilfe von Gleichung (2.8) als ganzes bestimmt werden. Ist die Austrittsarbeitsdifferenz nicht genau bekannt, so ist aufgrund ihres großen Einflusses die Größe der Isolatorladungen nur als Anhaltswert zu betrachten.

Zusätzlich können CV-Messungen Informationen über die Dotierung des Substrates liefern. Analog der Theorie der CV-Profilierung mittels einer PN- oder Schottky-Diode [57] kann bei MIS-Dioden die aktive Ladungsträgerkonzentration  $n(x)$  über folgende Formel berechnet werden:

$$n(x) = \frac{2}{q\epsilon_s \frac{d(1/C^2(V))}{dV}} \quad \text{mit } x = \frac{\epsilon_s}{C(V)} \quad (4.15)$$

Im Gegensatz zur PN-Diode muss bei MIS-Dioden allerdings das Oberflächenpotential  $\Psi_s$  anstelle der Spannung  $V$  eingesetzt werden. Bei der Profilierung ist zu beachten, dass nahe der Flachbandspannung keine sicheren Werte ermittelt werden können.

Bei der Aufnahme von CV-Kurven wird trotz korrekter Kalibration der Messgeräte häufig eine Differenz zwischen den Isolatorkapazitäten von HF- und NF-Messung beobachtet. Die Ursache für diese Differenz sind parasitäre RC-Glieder, die in Reihe zu den MIS-Kapazitäten liegen. In Abhängigkeit von Messfrequenz und Betrag der einzelnen Anteile beeinflussen diese die ermittelten Kapazitätswerte, die vom Messgerät aus einem einfachen Parallel- oder Reihenersatzschaltbild errechnet werden.

Ein realistischeres Beispiel einer MIS-Diode ist in Bild 4.5 gezeigt.  $C_{MIS}$  bezeichnet darin die Kapazität der MIS-Diode,  $R_S$  die Substrat- und Zuleitungswiderstände und  $C_1 \parallel G_1$  repräsentiert die Einflüsse von leitfähigen Isolator- und Grenzflächenschichten sowie rückseitigen PN- und Schottkydioden.

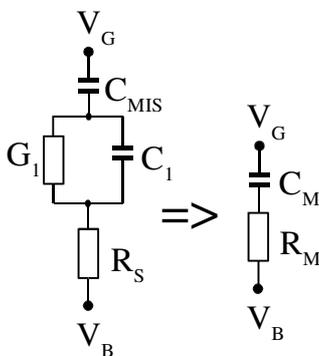


Bild 4.5: Umrechnung der Kapazität einer realen MIS-Diode in eine einfache Reihenschaltung

Wandelt man dieses Netzwerk wie veranschaulicht in eine einfache Reihenschaltung um, so verursacht das Parallelglied in Abhängigkeit der Messfrequenz  $\omega$  folgende Veränderung der Messwerte:

$$\begin{aligned} \omega \ll \frac{G_1}{C_1} : \quad C_M &= C_{MIS} \quad ; \quad R_M = R_S + 1/G_1 \\ \omega \gg \frac{G_1}{C_1} : \quad C_M &= \frac{C_{MIS} C_1}{C_{MIS} + C_1} \quad ; \quad R_M = R_S \end{aligned} \quad (4.16)$$

## 4.2.2 Strom-Spannungs-Beziehungen

Weitere wichtige Hinweise auf die Güte eines Dielektrikums im Gatebereich eines MISFET lassen sich aus den Strom-Spannungs-Beziehungen, der sogenannten IV-Charakteristik der MIS-Diode ableiten. Mittels IV-Messungen können Leckstromdichten und Ladungsträgertransportmechanismen identifiziert werden, die Aufschluss über Haftstellen im Dielektrikum und die energetische Güte der Grenzflächen geben. Zudem können die elektrische Belastungsgrenze und die Langzeitstabilität des Dielektrikums ermittelt werden.

Der Stromfluss in einem Dielektrikum kann über Elektronen und/oder Ionen erfolgen. Wenn die Prozessführung sorgfältig ausgewählt wurde, kann der Ionenstrom meist vernachlässigt werden, so dass in der Regel der Elektronentransport maßgeblich ist. Bei den Transportmechanismen unterscheidet man bei dickeren Isolatoren ( $> 10$  nm) mehrere Fälle [2(S:402ff)]. Am wichtigsten sind hierbei Pool-Frenkel, Schottky und Fowler-Nordheim. Der erstgenannte zeichnet sich dadurch aus, dass das Dielektrikum selbst den begrenzenden Faktor darstellt, während bei den letztgenannten die emittierende Elektrode den Stromfluss begrenzt. Die drei Leitungsmechanismen sind schematisch in Bild 4.6 dargestellt.

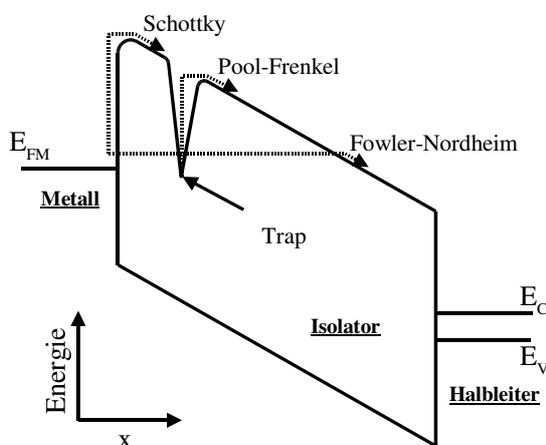


Bild 4.6: Leitungsmechanismen in einer MIS-Diode

Im Folgenden sind nur die formelmäßigen Zusammenhänge wiedergegeben.

(a) Pool-Frenkel:

$$J_{PF}(E, T) \propto E \exp\left(\frac{-q(\Phi_{BT} - \beta_{PF} \sqrt{E})}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad \beta_{PF} = \sqrt{\frac{q}{\pi \epsilon_{ins}}} \quad (4.17)$$

Hierin beschreibt  $\Phi_{BT}$  die Barrierenhöhe zwischen Trapniveau und Leitungsband des Isolatorkapitels.  $q$  und  $k$  sind die Elementarladung sowie die Boltzmann-Konstante. Bei

dominantem Pool-Frenkel-Effekt ergibt sich aus der Auftragung von  $\ln(J/E)$  über  $E^{1/2}$  eine Gerade, deren Steigung proportional der Konstanten  $\beta_{PF}$  ist.

(b) Schottky (thermionische Emission):

$$J_S(E, T) = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_0 - \beta_S \sqrt{E})}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad \beta_S = \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_{Ins}}} \quad (4.18)$$

Hierin bedeuten  $A^*$  und  $\Phi_0$  die effektive Richardsonkonstante und die Barrierenhöhe zwischen injizierender Elektrode und Dielektrikum. Bei dominantem Schottky-Effekt ergibt sich aus der Auftragung von  $\ln(J)$  über  $E^{1/2}$  eine Gerade, deren Steigung proportional der Konstanten  $\beta_S$  ist.

(c) Fowler-Nordheim (quantenmechanisches Tunneln):

$$J_{FN}(E) \propto E^2 \exp\left(-\frac{2\beta_{FN}\Phi_0^{3/2}}{3E}\right) \quad \text{mit} \quad \beta_{FN} = \frac{4\pi\sqrt{2m^*q}}{h} \quad (4.19)$$

Hierin bedeutet  $m^*$  die effektive Elektronenmasse im Isolator. Bei dominantem Fowler-Nordheim-Effekt ergibt sich aus der Auftragung von  $\ln(J/E^2)$  über  $1/E$  eine Gerade, deren Steigung proportional dem Produkt aus  $\beta_{FN}$  und der Barrierenhöhe  $\Phi_0^{3/2}$  ist.

In der Realität treten meist mehrere Transportmechanismen gemeinsam auf. Eine Unterscheidung ist dann nur in begrenzten Bereichen möglich, in denen jeweils einer der Effekte dominiert.

Die Aussagekraft des Steigungskriteriums ist allerdings insbesondere beim Fowler-Nordheim Strom deutlich eingeschränkt [58]. Bedenkt man den exponentiellen Einfluss der Barriere, so wird deutlich, dass bei Auftreten geringster Barriereinhomogenitäten an der Grenzfläche die Steigung im Fowler-Nordheim-Plot stark beeinflusst werden kann. Es reichen z.B. Flächenanteile von 1 zu  $10^5$  mit einer Barriere von 2 eV gegenüber 3 eV aus, um mittels der Auswertung der Steigung eine Barriere von rund 2 eV zu erhalten.

Die Belastungsgrenzen des Dielektrikums werden mittels einer langsamen Spannungsrampe bzw. eines eingepprägten konstanten Stromes bis zum Durchbruch bestimmt. Ergebnisse der Messung sind die Durchbruchfeldstärke  $E_{bd}$  sowie bei transientser Messung die Durchbruchladung  $Q_{bd}$ .

#### 4.2.3 CV/IV-Messplätze

Im Institut für Halbleiterbauelemente stehen zur Aufnahme der CV- und IV-Kurven zwei Messplätze zur Verfügung, die im Rahmen von Diplomarbeiten [59, 60] aufgebaut wurden.

Der erste Messplatz, der meist zur CV-Charakterisierung verwendet wird, erlaubt die simultane Aufnahme von quasistatischer und hochfrequenter Kapazitätskurve unter Berücksichtigung von Leckströmen und Serienwiderständen. Zudem können IV-Messungen mit einer Empfindlichkeit im oberen Femtoamperebereich durchgeführt werden. Der Messplatz besteht aus einer schirmenden Metallbox sowie den Messgeräten Keithley 230 Voltage Source, Keithley 590 CV-Analyser, Keithley 595 Quasistatic CV-Meter und Keithley Remote Coupler. In der Box befinden sich ein auf ca. 250 °C beheizbarer Probenstisch mit Vakuumanschluss sowie mehrere Probenspitzen, die über eine Triax-Relaismatrix mit den Messgeräten verbunden sind. Das gesamte Ensemble wird durch einen PC mit der Keithley Steuer- und Datenaquisitionssoftware TestPoint kontrolliert. Das Keithley 595 Quasistatic CV-Meter erlaubt die Datenkorrektur der quasistatischen Messung nach Leckströmen. Hierbei ist zu beachten, dass die Kurven im Inversionsbereich zum Teil überkorrigiert werden, da das Gerät den zur Etablierung der Inversionsrandschicht notwendigen Substratstrom als Leckstrom interpretiert. Werden die gleichen Proben mit Lichteinwirkung vermessen, ist der Effekt verschwunden. Eine genauere Beschreibung der quasistatischen CV-Methode kann dem Artikel von Mego [61] entnommen werden. In dieser Arbeit werden für die Auswertungen in der Regel die korrigierten CV-Kurven verwendet. Aufgrund des Aufbaus der untersuchten Proben ist mit Oberflächenleckströmen zu rechnen, die ohne Korrektur die NF-Messung zum Teil erheblich verfälschen.

Der zweite Messplatz, der meist zur IV-Charakterisierung verwendet wird, ist ähnlich aufgebaut, jedoch mit anderen Messgeräten verbunden. Hierzu gehören ein Elektrometer Keithley 617, eine Keithley Source Measure Unit SMU 236 sowie ein Hewlett Packard LCR-Meter HP 4284A. Alle Geräte sind über eine Hewlett Packard Triax-Relaimatrix HP E5250A an Probenspitzen angeschlossen. Wie beim ersten Messplatz werden die Messgeräte und die Temperaturregelung des Vakuumschisches mittels eines TestPoint programmierten Rechners gesteuert und ausgelesen. Die Empfindlichkeit des Messaufbaus liegt dabei im Bereich von wenigen Femtoampere.

Zusätzlich zu den beschriebenen Messplätzen stehen ein Hewlett Packard Parameter Analyzer HP-4145B und ein Hewlett Packard LF Impedance Analyzer HP-4192A zur Verfügung. Zudem steht für Tieftemperaturmessungen ein Heliumkryostat zur Verfügung, der mit bis zu vier Messspitzen ausgestattet ist.

### 4.3 Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung

Neben den in dieser Arbeit sehr häufig verwendeten optischen und elektrischen Messmethoden stehen noch weitere Analysemethoden zur Verfügung. Dies sind ein Auger-Elektronen Spektrometer (AES) zur Ermittlung von Schichtzusammensetzungen und chemischen Bindungen, ein Raster Kraft Mikroskop (AFM) Autoprobe M5 der Firma Park Scientific zur Messung von Oberflächenrauigkeiten sowie ein Raster Elektronen Mikroskop (REM) Stereoscan 200 der Firma Camebridge zur Bewertung von Oberflächenstrukturen.

## 5 Untersuchung bekannter Niedertemperaturdielektrika der Siliziumtechnologie

Im folgenden Teil der Arbeit wird die Eignung von Niedertemperaturdielektrika der Siliziumtechnologie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) als Gatedielektrikum charakterisiert. Hierzu werden bekannte Verfahren zur Herstellung von mechanisch und chemisch stabilen Siliziumisolatoren bei niedrigen Temperaturen ( $< 450\text{ }^\circ\text{C}$ ) untersucht. Aufgrund der in der Literatur zum Teil kontroversen Diskussion um den Einfluss des Germaniumoxides an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche einer Germanium MIS-Diode wird speziell dieser Punkt genauer berücksichtigt. Es wird versucht, die Einflüsse der Prozessführung auf vorhandene sowie nachträglich erzeugte Germaniumoxide an der Grenzfläche zu ermitteln. Zusätzlich werden auch Kombinationen mit Zwischenschichten aus Silizium untersucht. Durch eine einheitliche Probenpräparation wird die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet.

### 5.1 Auswahl von Abscheideverfahren für Siliziumisolatoren

Im Einzelnen stehen drei bekannte Abscheideverfahren für Siliziumisolatoren [48] zur Disposition:

- (a) LPCVD von  $\text{SiO}_2$  mittels Silan/Sauerstoff- Gasgemischen in einem kommerziellen Horizontalsystem Europa 2000 der Firma Centrotherm.
- (b) Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD) von  $\text{SiO}_2$  mittels Tetra Ethyl Ortho Silicat (TEOS) in einer 13,56 MHz Plasma-CVD Labor-Anlage Plasmalab System 90 der Firma Oxford.
- (c) PACVD von  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  mittels Silan/ $\text{N}_2\text{O}$ / $\text{NH}_3$ -Gasgemischen in der gleichen Anlage.

Die Prozesse werden ausgewählt, da sie die Kriterien der geringen Temperaturbelastung und der Kompatibilität zu CMOS-Prozessen der Siliziumtechnologie erfüllen. Der Ausgangsprozess (a) entspricht dabei dem bisher im Bereich der SME-MISFET-Technologie verwendeten LPCVD-Oxid. Es ist zu erwarten, dass der Vergleich mit den anderen Dielektrika die zuvor beobachteten Probleme mit LTO-Oxiden erklärt. Außerdem ist zu erwarten, dass mit Hilfe obiger Prozesse der Einfluss von Plasmaprozessierung (Vergleich (a)  $\leftrightarrow$  (b)) und Stickstoffbeigabe im  $\text{SiO}_2$  (Vergleich (b)  $\leftrightarrow$  (c)) auf die Grenzfläche Germanium/Isolator deutlich wird.

In Vorversuchen werden die Verfahren grob bezüglich ihres Abscheideverhaltens bei Parametervariation untersucht. Als Substratmaterial werden dabei stets 4-Zoll Si(100) Wafer verwendet.

Um später den Einfluss einer Nachoxidation der Grenzfläche Isolator/Germanium genauer bewerten zu können, wird die Veränderung der Schichtdicke durch nachträgliche Temperaturbehandlung berücksichtigt. Die Filme werden für die Untersuchung bei 600 °C für 10 min in Sauerstoff in einem mit Halogenlampen ausgestatteten Schnellheiz-Ofen (Rapid-Thermal-Processing RTP) getempert. Dieses entspricht dem angestrebten Schritt zur Nachoxidation bei späteren Versuchen auf Substratgermanium. Es kann davon ausgegangen werden, dass in den Voruntersuchungen keine nennenswerte Oxidbildung an der Grenzfläche SiO<sub>2</sub>/Si stattfindet. Erstens ist die Oxidationsrate für Silizium bei 600 °C sehr niedrig (lineare Wachstumsrate < 0,26 nm/h [62]) und zweitens fällt die Diffusion von Sauerstoff durch die in den Vorversuchen hergestellten relativ dicken Siliziumoxide (> 40 nm) eher gering aus.

Im Folgenden werden die Verfahren kurz erläutert sowie die mittels Taguchi-Methode [63] in den Vorversuchen ausgewählten Parametersätze und die resultierenden Schichteigenschaften vorgestellt.

### 5.1.1 LPCVD-Abscheidung von LTO

Das bisher verwendete Verfahren bei der SME-Ge-MISFET-Technologie nach [18] zur Herstellung von stabilen Dielektrika bei niedrigen Temperaturen ist die Reaktion von Silan (SiH<sub>4</sub>) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) bei geringem Druck und ca. 400 °C. Der Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass es sich um ein rein thermisch aktiviertes Verfahren handelt, das dennoch bei Substrattemperaturen von nur 400 °C angewendet werden kann. In der Regel wird das entstehende undotierte SiO<sub>2</sub>, das auch als LTO (Low Temperature Oxide) bezeichnet wird, als Isolator zwischen Metalllagen, als Diffusions- bzw. Ionenimplantationsmaske oder als Deckschicht verwendet [48]. Ein Vorteil der Niedertemperatur-Silan-Sauerstoff-Reaktion ist die Einsetzbarkeit sogar nach einer Aluminiumabscheidung.

Während der Abscheidung lagert sich ein Silanmolekül an der Oberfläche des Substrates an und wird durch einen thermisch aktivierten Prozess mit einem Sauerstoffmolekül in SiO<sub>2</sub> umgewandelt. Die Gleichung der Gesamtreaktion lautet dabei:



Als Reaktionsprodukt entsteht vorwiegend Wasserstoff. Da es sich um einen CVD-Prozess handelt, wird die Schicht idealerweise auf dem Substrat abgeschieden, ohne dass das Substratmaterial in die Reaktion eingeht oder Gasphasennukleation auftritt.

Entscheidend bei der Reaktion ist wie bei allen CVD-Prozessen der Gasphasentransport der Edukte und Produkte, der je nach Temperatur- und Druckbereich das Abscheideverhalten prägt. Es ist zu erwarten, dass die Abscheiderate  $R$  mit der Temperatur zunimmt. Ebenso führen im Allgemeinen die Erhöhung von Druck oder Silanfluss zu einer stärkeren Abscheidung.

Der Prozess wird in einem sogenannten Heißwand LPCVD-Reaktor durchgeführt. Durch spezielle Injektoren innerhalb des Reaktionsraumes und ein sogenanntes Deckelboot wird beim LTO-Verfahren eine gute Uniformität erreicht.

Der bisherige Prozess für das Gateoxid bei der SME-Ge-MISFET-Technologie besitzt folgenden Parametersatz:

$$\text{SiH}_4 = 45 \text{ sccm}, \text{O}_2 = 120 \text{ sccm}, p = 200 \text{ mTorr}, T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$$

Die Abscheiderate beträgt dabei ca. 7 nm/min, was für die Herstellung von Gatedielektrika ein sehr hoher Wert ist. Dieser Wert ist um so kritischer, wenn man bedenkt, dass bei den hier verwendeten LPCVD-Prozessen eine minimale Abscheidezeit von ca. 1 min nicht unterschritten werden sollte. Diese Zeit ist nach eigenen Beobachtungen notwendig, um stabile Gasflüsse und einen abgeschlossenen Druckausgleich zu gewährleisten.

In den Vorversuchen ergibt sich wie erwartet ein deutlicher Zusammenhang zwischen Abscheiderate und Silanfluss. Aber auch die Temperatur und der Druck ergeben eine positive Korrelation mit der Rate. Der Brechungsindex der Filme variiert dagegen uneinheitlich um 1,458. Aus den Vorversuchen wird ein Parametersatz mit geringerer Abscheiderate ausgewählt:

$$\text{SiH}_4 = 10 \text{ sccm}, \text{O}_2 = 50 \text{ sccm}, p = 80 \text{ mTorr}, T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$$

Diese Prozessvariante ergibt eine Rate von ca. 1 nm/min bei einem Brechungsindex von  $n(633 \text{ nm}) = 1,457$ . Bei Nachtemperung erfolgt eine Dickenreduktion der Filme von 1,4 %.

### 5.1.2 PACVD-Abscheidung von Siliziumoxiden mittels TEOS

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Siliziumdioxid bei niedrigen Temperaturen ist die CVD-Abscheidung mittels TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Dieser bei Raumtemperatur flüssige Precursor ist relativ unkritisch in der Handhabung [64] und kann entweder thermisch bei ca. 650 °C [48] oder unter Zuhilfenahme eines Hochfrequenzplasmas bei ca. 350 °C zersetzt werden [65]. Die

Schichten werden vornehmlich als Zwischendielektrikum und Passivierung verwendet, da die Verwendung von TEOS im Vergleich zu  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$ -Prozessen die planarisierende Wirkung der Abscheidung verbessert. In dieser Arbeit wurde aufgrund des geringeren Temperaturbudgets die Plasmaabscheidung gewählt.

Der PACVD-Prozess erlaubt die Abscheidung bei geringer Temperatur, da die Gase durch Hochfrequenzanregung ionisiert und aktiviert werden. Die Energie zur Aktivierung muss daher nicht durch die Wafertemperatur geliefert werden. Die Abscheidung ist im Allgemeinen abhängig von der Entladungsfrequenz und -leistung, dem Elektrodenabstand, dem Gesamtdruck, dem Partialdruck der Edukte, der Pumpgeschwindigkeit, der Wafertemperatur, dem Elektrodenmaterial und der Reaktorgeometrie. Aus diesem Grund ist ein Vergleich der Eigenschaften mittels PACVD hergestellter Schichten aus verschiedenen Reaktoren schwierig.

Die Plasmaabscheidung von TEOS basiert auf der Anlagerung von im Plasmaraum erzeugten TEOS-Fragmenten an der Oberfläche des Substrates. Dort können Hydroxylgruppen der Fragmente mit Hydroxylgruppen des bereits vorhandenen Oxides zu  $\text{H}_2\text{O}$  reagieren, wobei weitere stabile SiO-Verbindungen entstehen. Die Kohlenstoffanteile reagieren zum Teil mit dem Sauerstoff im TEOS zu  $\text{CO}_2$  und werden bis auf ca. 5 % aus dem wachsenden Oxidfilm entfernt. Bei zusätzlicher Zugabe von  $\text{O}_2$  entstehen sogar kohlenstofffreie Filme. Bei erhöhten Temperaturen findet eine verstärkte Desorption von Fragmenten statt, so dass sich mit steigender Temperatur eine sinkende Abscheiderate ergibt.

Der Prozess wird in einem sogenannten „parallel plate vertical flow“ Plasmareaktor durchgeführt. Mit dieser Anlage wurde bereits im Rahmen einer Studienarbeit eine Voruntersuchung des Abscheideverhaltens von TEOS-Plasmen mit Zugabe von Ar und  $\text{O}_2$  durchgeführt [66]. Niggemeyer findet dabei heraus, dass die Abscheiderate tendenziell zunimmt, wenn entweder TEOS-Fluss, Sauerstofffluss, Druck oder Plasmaleistung erhöht oder Ar-Fluss oder Substrattemperatur gesenkt werden. In einer weiteren institutsinternen Arbeit von G. Geerdes [67] zeigte sich, dass durch Reduktion des TEOS-Flusses und Erhöhung des  $\text{O}_2$ - bzw. Ar-Flusses eine deutliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaften zu erreichen ist.

Der TEOS-Fluss wird in eigenen Voruntersuchungen zum Erreichen einer möglichst geringen Abscheiderate auf den geringsten noch stabilen Wert von 0,1 g/min eingestellt. Zusätzlich scheint ein möglichst hoher Verdünnungsfluss aus Argon und Helium vorteilhaft zu sein. Allerdings zeigen sich schon bei einem Fluss von 1000 sccm zum Teil instabile TEOS-Flüsse. Ursache dafür ist vermutlich ein zu hoher Druck im Gaseinlass des Reaktors und eine

resultierende Rückwirkung auf den TEOS-Flussregler. Aus diesem Grund werden die Flüsse von Ar und He auf jeweils 400 sccm festgesetzt. Der resultierende Parametersatz

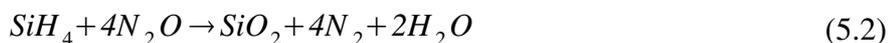
$$TEOS = 0,1 \text{ g/min}, O_2 = 30 \text{ sccm}, Ar = He = 400 \text{ sccm}, p = 600 \text{ mTorr}, P = 100 \text{ W}, T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$$

erzeugt TEOS-Filme mit einer Rate von 25 nm/min, einem Brechungsindex von 1,470 bei 633 nm Wellenlänge. Bei Nachtemperung ergibt sich eine Dickenreduktion von 0,8 %.

Die um den Faktor 25 höhere Abscheiderate gegenüber LTO-Oxiden ist weniger kritisch, da erst mit Zündung des Plasmas die Abscheidung erfolgt. Da sich die physikalischen Verhältnisse im Hochfrequenzplasma dann innerhalb weniger Sekunden (entspricht einigen tausend 13,56 MHz-Zyklen) stabilisieren, ist es möglich, eine Schichtabscheidung im Sekundenbereich durchzuführen. Voraussetzung bei der hier verwendeten Anlage ist allerdings eine jeweils vergleichbare Vorbelegung der Kammerwände sowie eine mehrstündige Aufheizphase vor der Beschichtung, um eine Kondensation des TEOS sicher zu verhindern. Dennoch ist es in Einzelfällen möglich, dass eine nicht reproduzierbare Schichtabscheidung stattfindet.

### 5.1.3 PACVD-Abscheidung von Siliziumoxinitriden

Siliziumoxinitride (SiON) werden mittels der Reaktion von Silan, Stickoxid und Ammoniak bei 700 bis 800 °C thermisch oder unter Plasmaeinfluss bei 200 bis 350 °C abgeschieden [48]. Dabei kann durch Einstellung der Eduktverhältnisse jede Zusammensetzung zwischen Siliziumnitrid und -oxid erzeugt werden. Ein Vorteil, den SiON-Schichten bieten, ist die Möglichkeit, den mechanischen Schichtstress zu eliminieren. Es existiert eine Mischung aus Siliziumnitrid und -oxid, die effektiv stressfrei ist. Die Filmerzeugung erfolgt in der PACVD-Anlage mittels Hochfrequenz-Plasmaanregung der Gasmoleküle, Anlagerung überwiegend von SiH<sub>3</sub> an der Oberfläche und Reaktion mit den anderen angeregten Spezies. Die Abscheidung von SiO<sub>2</sub> bzw. SiNH erfolgt dabei gemäß:



In den Voruntersuchungen zeigt die Abscheiderate eine positive Korrelation mit Druck und Plasmaleistung, wohingegen der Brechungsindex wie zu erwarten mit steigendem NH<sub>3</sub>-Fluss oder sinkendem N<sub>2</sub>O-Fluss zunimmt. Da die Schichten einen möglichst oxidischen Charakter haben sollen, wird basierend auf den Voruntersuchungen folgender Parametersatz ausgewählt:

$$SiH_4=2 \text{ sccm}, NH_3=30 \text{ sccm}, N_2O=150 \text{ sccm}, Ar=He=500 \text{ sccm}, p=0,8 \text{ Torr}, P=10 \text{ W}, T=350 \text{ }^\circ\text{C}$$

Dieser Parametersatz erzeugt SiON-Filme mit einer Rate von 6,7 nm/min und einem Brechungsindex  $n(633 \text{ nm})$  von 1,484. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Schichten nur einen geringen nitridischen Anteil besitzen. Bei Nachtemperung erfolgt eine Dickenzunahme von 0,1 %.

## 5.2 Charakterisierung auf Silizium

### 5.2.1 Probenherstellung

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Schichten sollen ihre Eignung als Gateisolator auch auf Silizium zeigen. Zum einen lassen sich hier die elektrischen Kenngrößen besser einordnen, zum anderen können so mögliche Kandidaten für die Prozessierung auf den beschriebenen SME-Substraten mit MBE-Silizium ermittelt werden.

Als Substrat dieser Versuchsreihe dienen 4-Zoll (100)-orientierte Siliziumwafer mit einer Phosphordotierung von ca.  $2 \cdot 10^{15} / \text{cm}^3$ , die in 2 x 2 cm große Stücke gesägt werden. Der weitere Prozessablauf ist wie folgt:

- Reinigung mit Aceton, Isopropanol, deionisiertem Wasser (DI), HF (1%, 1 min), DI
- Einschleusen in PACVD bzw. LPCVD und Abscheidung von rund 20 nm TEOS, SiON bzw. LTO
- Ellipsometrie
- Einschleusen in eine Elektronenstrahl-Verdampfungsanlage und vorderseitig Abscheidung von 300 nm Aluminium durch eine Schattenmaske
- Einschleusen in eine Sputter-Anlage und rückseitig Abscheidung von 300 nm Aluminium
- Tempern in Formiergas ( $\text{N}_2\text{H}_2$ ) bei 450 °C für 20 min

Die Strukturierung der vorderseitigen Alu-Metallisierung mittels einer Molybdän-Schattenmaske liefert runde MIS-Dioden mit einer Fläche von 0,01 bis 1 mm<sup>2</sup>, die in Teilfeldern, wie in Bild 5.1 zu erkennen, angeordnet sind.

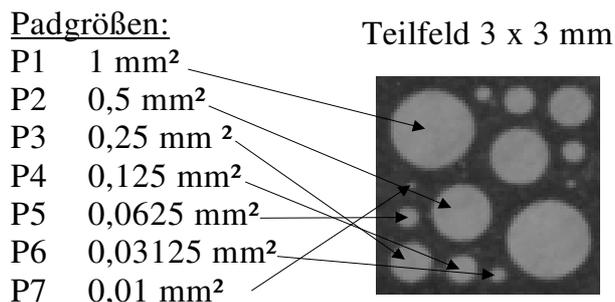


Bild 5.1: Teilfeld der Molybdän-Schattenmaske zur Erzeugung der MIS-Dioden während der Alu-Abscheidung

Auf jedem Probenstück befinden sich insgesamt rund 36 Teilfelder. Durch ein unvermeidbares Abheben der Hartmaske und resultierendem Unterkriechen des Aluminiums kommt es zum Teil zu einer Vergrößerung der Padflächen. Um diese Veränderung zu korrigieren, werden 2 benachbarte Pads mit unterschiedlichem Radius vermessen. Nimmt man nun an, dass der Radienzuwachs bei beiden Pads in etwa gleich ist ( $\Delta r_1 = \Delta r_2$ ), so kann man aus dem Verhältnis der gemessenen Kapazitäten und dem vorher bekannten Flächenverhältnis der Pads den Zuwachs gemäß Gleichung (5.4) berechnen.

$$\Delta r_1 = \frac{r_1 - r_2 C_1 / C_2 + \sqrt{(r_1 - r_2)^2 C_1 / C_2}}{C_1 / C_2 - 1} \quad (5.4)$$

$C_1$  bzw.  $C_2$  bezeichnen hierin die Kapazitäten der Pads mit den Maskenradien  $r_1$  bzw.  $r_2$ . Alternativ wäre die Berechnung der Padfläche anhand der optisch bestimmten Dicke möglich. Diese ist jedoch in vielen Situationen aufgrund der Unsicherheit der Dielektrizitätskonstanten nicht mit der dielektrischen Dicke identisch. Im Mittel ergeben die Korrekturrechnungen für ein Pad P2 mit 0,5 mm<sup>2</sup> einen Flächenzuwachs von rund 20 %.

### 5.2.2 Ergebnisse der CV-Untersuchung an Si-MIS-Dioden

Die CV-Messungen erfolgen in dem in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Messplatz. Die Messungen finden durchweg bei Raumtemperatur statt, wobei die Probenstücke mittels Vakuum am Probenstisch angesaugt werden, um einen guten HF-Kontakt zu gewährleisten. Als HF-Messfrequenz werden stets 100 kHz und als Ersatzschaltbild die Reihenschaltung gewählt. Die Ergebnisse der CV-Messung an den Pads P2 sind in Bild 5.2 dargestellt. Die Messwerte sind auf die jeweilige Isolatorkapazität normiert, um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen.

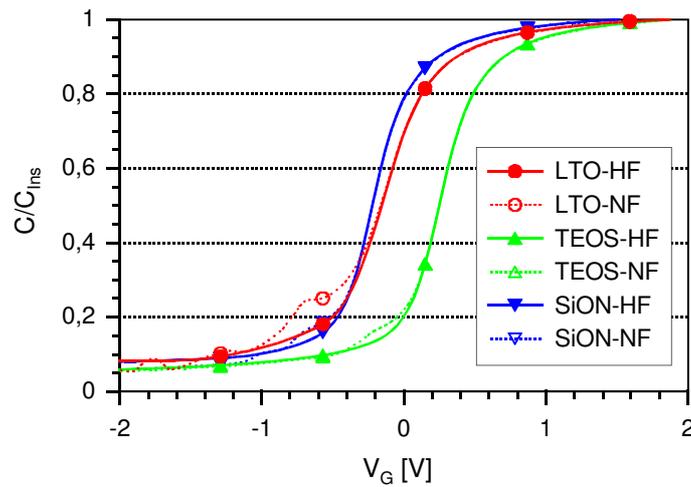


Bild 5.2: Quasistatische NF- und 100 kHz-HF-CV-Kurve der Si-MIS-Dioden mit LTO, TEOS und SiON

Bei den quasistatischen NF-Kurven, insbesondere bei LTO, ist die in Kapitel 4.2.3 angesprochene Überkorrektur der Kennlinien in Inversion gut zu erkennen. Da die Auswertung der CV-Kurven zur Ermittlung der Grenzflächenzustandsdichten nur bis zur schwachen Inversion erfolgen darf, stellt dies jedoch kein Problem dar. Anhand des Vergleichs von NF- und HF-Kurve sowie der Verschiebung ist zudem tendenziell zu erkennen, dass das LTO die höchsten  $D_{it}$ -Werte aufweist.

Aus den um 20 % korrigierten Flächenwerten und den CV-Messungen werden mit Hilfe eines TestPoint-Programmes die Grenzflächenzustandsdichten ermittelt. Die Verläufe sind in Bild 5.3 über dem Oberflächenpotential  $\Psi_s$  dargestellt, so dass bei  $\Psi_s = 0$  der Flachbandfall vorliegt.

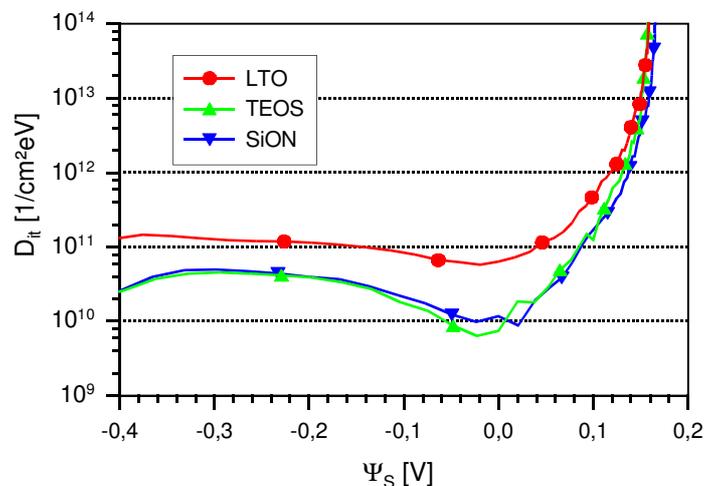


Bild 5.3:  $D_{it}$ -Berechnungen an den Si-MIS-Dioden mit LTO, TEOS und SiON

Der typische Verlauf der Grenzflächenzustandsdichten mit sehr hohen Werten zu den Bandkanten und moderaten in Bandmitte ist deutlich zu erkennen. Insgesamt ergeben sich für die LTO-, TEOS- und SiON-Filme die im Überblick in Tabelle 5.1 dargestellten Werte.

Schicht	Dicke [nm]	$C_{\text{Ins}}$ [nF]	$D_{\text{it}}$ [ $\text{cm}^2\text{eV}^{-1}$ ]	$V_{\text{FB}}$ [V]
LTO	20,8	0,94	$1,2 \cdot 10^{11}$	-0,13
TEOS	20,6	0,95	$3,7 \cdot 10^{10}$	0,27
SiON	20,3	0,98	$4,3 \cdot 10^{10}$	-0,25

Tabelle 5.1: Ergebnisse der CV-Messungen an Si-MIS-Proben

Interessanterweise zeigen die TEOS-Proben eine positive Flachbandspannung, was unter Berücksichtigung der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Aluminium und n-Silizium von rund  $-0,3\text{eV}$  [2(S:397)] und der relativ geringen Grenzflächenzustandsdichte auf eine negative Isolatorladung hindeutet. In der Regel werden aufgrund von eventuellen Verunreinigungen durch Alkaliionen eher positive Ladungen erwartet. Da keine der Proben eine Flachbandspannungshysterese von mehr als 20 mV bei Messung von Hin- und Rücklauf von HF-CV-Kurven zeigt, ist zu vermuten, dass es sich weder um geladene Traps noch um mobile Ionen handelt. Es kommen nur ortsfeste, dauerhaft negative Ladungen in Betracht. Nguyen und Murarka [64] vermuten, dass es sich bei niedrig getemperten TEOS-Filmen vor allem um SiOH-Verbindungen aufgrund von Wasserresten handeln könnte.

### 5.2.3 Ergebnisse der IV-Untersuchung an Si-MIS-Dioden

Zusätzlich zu den CV-Untersuchungen werden auch IV-Untersuchungen durchgeführt. Hierbei werden alle Probenstücke an zwei unterschiedlich großen Pads vermessen. Die Spannung wird dabei bis zum Durchbruch ( $I > 1 \text{ mA}$ ) etwa jede Sekunde schrittweise um 0,1 V erhöht. Durch die Messung an zwei verschieden großen Pads wird die Erkennung von Proben verbessert, die Randeffekte aufweisen, wie z.B. Perimeterleckströme. Außerdem kann eher abgeschätzt werden, ob es sich beim Durchbruch um einen extrinsischen oder einen intrinsischen handelt. Extrinsische Durchbrüche treten in der Regel früher auf und sind auf größere Schwachstellen oder Einschlüsse im Dielektrikum zurückzuführen [54(S:390ff)].

Die Verläufe der IV-Kurven sind exemplarisch für die kleinsten Pads in Bild 5.4 dargestellt.

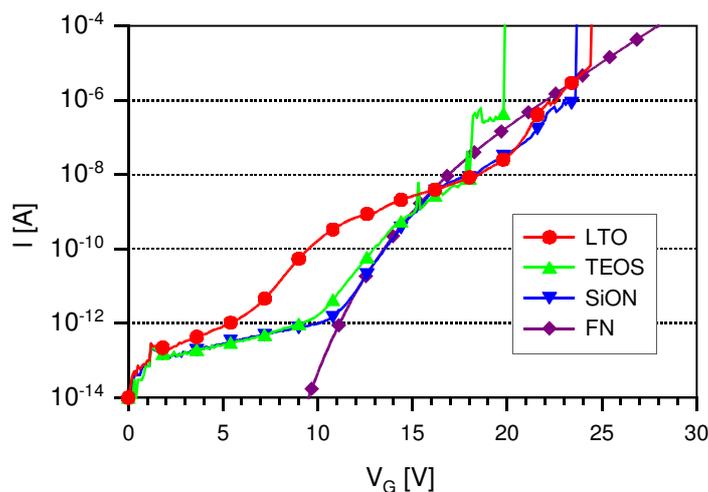


Bild 5.4: IV-Kurven der Si-MIS-Dioden in Akkumulation. Dargestellt sind Verläufe von Proben mit LTO, TEOS und SiON, sowie ein Fowler-Nordheim-Strom zum Vergleich.

Es ist zu erkennen, dass die TEOS- und SiON-Proben bis zu Feldstärken von ca. 5 MV/cm kaum Leckströme zeigen. Ab dort setzt ein starker Stromanstieg ein, der als Fowler-Nordheim-Verhalten charakterisiert werden kann. Die Auswertung der Fowler-Nordheim-Auftragung ergibt nach Gleichung (4.19) jedoch deutlich zu geringe FN-Barrieren von ca. 2 eV. Vermutlich ist die Grenzfläche, wie in Kapitel 4.2.2 erläutert, an einigen Stellen leicht gestört. Gestützt wird dies durch die ebenfalls eingezeichnete Fowler-Nordheim-Kennlinie, die den Strom durch die SiON-Schicht über nahezu vier Dekaden gut beschreibt und sich aus zwei Anteilen errechnet. Der erste Anteil besitzt dabei eine Barriere von 3 eV, wohingegen der zweite nur 2 eV aufweist. Das Flächenverhältnis der Anteile liegt bei 200000 zu 1 und als effektive Elektronenmasse wird  $m^* = 0,42 m_0$  angenommen [68]. Als weitere Möglichkeit kommt Pool-Frenkel-Emission über Störstellen im Isolator in Betracht, da auch diese Auftragung im Bereich zwischen 5 und 8 MV/cm einen guten Fit liefert. Wahrscheinlich sind beide Mechanismen wirksam.

Nach dem steileren Stromanstieg folgt ein Gebiet relativer Sättigung (10-15 V), bevor der Durchbruch eintritt. Dieses ist auf eine durch Injektion vom Substrat erzeugte Isolatorladung und damit verbundene lokale Verringerung der Feldstärke an der injizierenden Elektrode zurückzuführen [69, 70].

Die Durchbruchfeldstärken aller Proben liegen bei rund 10 MV/cm. Der Stromverlauf beim TEOS-Film zeigt allerdings lokale Durchbrüche (Spikes bei 15 und 18 V), die teilweise wieder ausheilen. Bei größeren Pads ist dieses Verhalten noch deutlicher ausgeprägt und zum Teil auch bei den anderen Filmen erkennbar. Dieses deutet darauf hin, dass alle Schichten Defekte

enthalten, die aus einer lokal veränderten Schichtzusammensetzung oder -dicke resultieren. Diese tragen aufgrund der höheren Feldstärke deutlich mehr Strom. Die entstehenden Stromkanäle „brennen“ allerdings bei zu hohen Stromdichten förmlich weg (im Mikroskop des Manipulators als kleine Lichtblitze zu erkennen), weshalb zwischenzeitlich meist wieder das normale Verhalten erreicht wird. Es kommt zu einer Art Selbstaushilung. Ansonsten skalieren die Strom-Spannungskennlinien gut mit der Padfläche, was auf vernachlässigbare Randeefekte hindeutet.

Die LTO-Filme zeigen den höchsten Leckstrom bei geringen Feldstärken, ein Effekt, der bereits bei den SME-Ge-MISFET auffiel. Zudem steigt der Strom sehr früh an. Batey und Tierney [69] führen einen frühen Anstieg auf eventuell auftretende lokale Feldüberhöhungen und Barriereinhomogenitäten zurück. Eine Ursache könnte dabei eine hohe Schichtinhomogenität sein. Ein Indiz hierfür ist die Oberflächenstruktur der LTO-Schichten. Betrachtet man die Oberfläche der LTO-Filme im AFM, so sind diese wesentlich rauer und grobporiger als die anderen Dielektrika. Der Vergleich der AFM-Messungen eines 20 nm dicken LTO- und eines ebenso dicken TEOS-Filmes in Bild 5.5 verdeutlicht dieses.

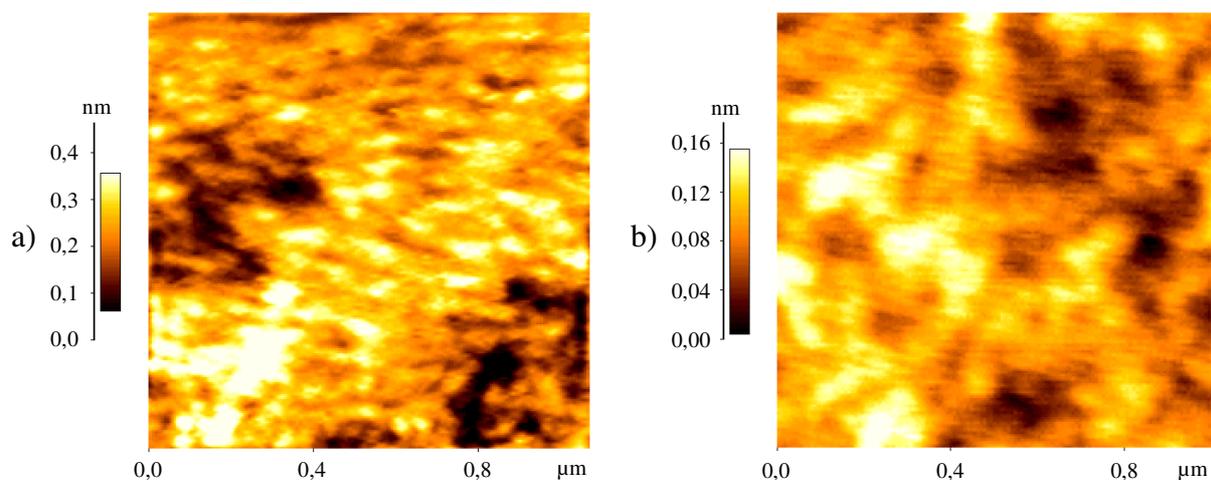


Bild 5.5: Vergleich der AFM-Messungen von a) 20 nm LTO und b) 20 nm TEOS auf Si

Die höhere Rauigkeit und die eher grobporige Art der LTO-Schicht sind, beachtet man die unterschiedliche Höhenskalierung, gut zu erkennen. Die Auswertung der Messungen zeigt einen MSE-Wert der Rauigkeit von 0,67 bzw. 0,29 nm bei LTO- bzw. TEOS-Filmen.

Die Steigung der IV-Kennlinie bei niedrigeren Spannungen kann gut mit der Pool-Frenkel-Emission beschrieben werden. Als Störstellen und Barriereinhomogenitäten kommen bei LTO-Filmen Wassereinlagerungen in Betracht, da diese Schichten bekanntermaßen empfindlich auf Umgebungsfeuchte reagieren [48]. Es ist denkbar, dass die LTO-Schicht auch im Inneren eine

gewisse Porosität aufweist, was die Wassereinlagerung aufgrund des hydrophilen Verhaltens von  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen begünstigen würde.

Für die Wassereinlagerung spricht auch die Dickenreduktion um 1,4 % bei der Nachtemperung in Sauerstoff bei 600 °C. Der höhere Brechungsindex des Wassers von rund 1,4 gegenüber 1 von Luft führt bei der Desorption zu einer optischen Reduktion der Schichtdicke, wenn die Bestimmung der Ellipsometerwerte im n-fix-Modus erfolgt. Ebenso deutet das optische Aufquellen der LTO-Schichten bei Lagerung auf erneute Wassereinlagerung hin.

Bei TEOS-Filmen ist die Dickenreduktion bei Nachtemperung weniger ausgeprägt und bei SiON-Schichten überhaupt nicht vorhanden. In Verbindung mit den Stromkennlinien lässt sich folgern, dass in diesen Schichten deutlich weniger Wasser eingebaut ist. Dies gilt insbesondere für die Siliziumoxinitride. Vermutlich reicht der geringe nitridische Anteil in den Schichten aus, um das Eindringen von Wasser effektiv zu unterbinden.

Die Ergebnisse der Messungen an den nominell 0,01 mm<sup>2</sup> großen Pads P7 sind für alle Proben in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Dabei wird nach (5.4) eine Vergrößerung der Padfläche um den Faktor 3 berücksichtigt.

Schicht	$J_L$ [nA/cm <sup>2</sup> ] ( $E = 2$ MV/cm)	$E_{bd}$ [MV/cm]
LTO	1,8	10,3
TEOS	0,7	10,1
SiON	0,8	11,8

Tabelle 5.2: Ergebnisse der IV-Messungen an Si-MIS-Proben

Insgesamt zeigt das Gros der Ergebnisse eine gute Eignung zumindest der TEOS- und SiON-Schichten auf Silizium. Trotz offensichtlich einiger Inhomogenitäten innerhalb der Schichten sind vor allem die Substrateigenschaften der Plasmafilme hervorzuheben. Diese äußern sich in Leckstromdichten von ca. 1 nA/cm<sup>2</sup> und Durchbruchfeldstärken von über 10 MV/cm. Aber auch die bereits zuvor ermittelten relativ geringen Grenzflächenzustandsdichten im Bereich von  $4 \cdot 10^{10}$  /cm<sup>2</sup>eV verdeutlichen die gute Eignung als Gateisolator. Im Vergleich zu thermischen Siliziumdioxiden ist ein Unterschied im Bereich der Barrieren und Zustandsdichten zwar noch erkennbar, bedenkt man aber die maximale Temperaturbelastung der hier verwendeten Prozessführung von 450 °C, überzeugen die Plasmaschichten umso mehr. Die Plasmafilme sollten zumindest auf den SME-Substraten mit MBE-Silizium gute Ergebnisse liefern und stellen somit eine sinnvolle Alternative zu den bisher verwendeten LTO-Schichten dar.

## 5.3 Charakterisierung auf Substratgermanium

### 5.3.1 Probenpräparation

Nachdem die bekannten Niedertemperatur-Siliziumoxide ihre Eignung als Gateisolator auf Siliziumsubstraten bewiesen haben, werden die gleichen Filme auf Germaniumsubstraten eingesetzt. Zur Verfügung stehen dabei 4-Zoll Ge(100) Wafer mit einer Antimondotierung von  $N_D < 2 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ . Das Ablaufschema bei der Probenpräparation ist ähnlich dem der Siliziumproben. Nach Beschichtung mit Photolack zum Schutz der Vorderseite werden die Wafer ebenfalls in 2 x 2 cm große Stücke gesägt. Anschließend wird der Photolack wieder entfernt und eine Oberflächenreinigung gemäß Kapitel 5.3.2 durchgeführt. Die Handhabung der Proben ist dabei aufgrund ihrer geringen Dicke von rund 150  $\mu\text{m}$  nicht ganz unproblematisch.

Die gereinigten Proben werden zwecks Untersuchung des Grenzflächeneinflusses unterschiedlich weiterbehandelt. Bei je vier Proben werden die Filme direkt nach der Reinigung abgeschieden. Je zwei weitere erhalten eine Zwischenschicht vor dem eigentlichen Isolator. Bei den TEOS- und SiON-Filmen sind dies, in Anlehnung an die Silizium-Deckschicht, dünne amorphe Siliziumschichten ( $\alpha\text{-Si}$ ) gemäß Kapitel 5.3.3. Im Fall der LTO-Filme wird zuvor ein dünnes, extrem hoch phosphordotiertes Siliziumoxid (PSG) abgeschieden, um die Theorie des Glasbildners [9] zu verifizieren. Darüber hinaus werden je zwei Proben vor der Filmabscheidung im RTP, wie in Kapitel 5.3.4 beschrieben, thermisch oxidiert, um den Einfluss des Germaniumoxides an der Grenzfläche untersuchen zu können.

Um eventuelle Auswirkungen der Nachbehandlung zu erkennen, werden die vier direkt abgeschiedenen Filme vor der Metallisierung unterschiedlich getempert (POA = Post Oxidation Anneal). Dabei wird je eine Probe mit 600 °C, 0,5 slm O<sub>2</sub>, 10 min behandelt, um speziell die Nachoxidation der Grenzfläche untersuchen zu können.

Wie bei den Siliziumstücken werden abschließend 300 nm Aluminium durch die Schattenmaske auf die Vorderseite aufgedampft, und die Rückseite wird ganzflächig mit Aluminium besputtert.

Der gesamte Parameterraum mit allen Schritten ist in Tabelle 5.3 dargestellt. Die Zieldicke der TEOS-, SiON- und LTO-Filme beträgt jeweils 20 nm.

optische Messung		↓	↓		
elektische Messung				↓	↓
Nr.	Herstellung	POA	Metall	PMA	
1	direkte Abscheidung, ca. 20 nm	ohne	Alu	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
2	direkte Abscheidung, ca. 20 nm	Ar, 500 °C, 1 min	Alu	N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	
3	direkte Abscheidung, ca. 20 nm	O <sub>2</sub> , 500 °C, 1 min	Alu	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
4	direkte Abscheidung, ca. 20 nm	O <sub>2</sub> , 600 °C, 10 min	Alu	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
5	vorher 2-3 nm α-Si bzw. PSG	ohne	Alu	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
6	vorher 2-3 nm α-Si bzw. PSG	Ar, 500 °C, 1 min	Alu	N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	
9	vorher 4 nm thermisches GeO <sub>2</sub>	ohne	Alu	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
10	vorher 4 nm thermisches GeO <sub>2</sub>	Ar, 500 °C, 1 min	Alu	N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )	

Tabelle 5.3: Herstellungsparameter für die Charakterisierung von LTO, TEOS und SiON auf Germanium. PMA-Gase in Klammern gelten für den letzten Tempersschritt.

Nach der Herstellung werden die Filme elektrisch charakterisiert. Dies geschieht vor der Metallisierungstemperatur (PMA = Post Metallization Anneal) zwischen den einzelnen Tempersschritten mit sukzessiver Erhöhung der Temperatur sowie nach einem abschließenden Tempersschritt bei 400 bis 450 °C.

### 5.3.2 Substratreinigung

Um zu hinreichend aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen, müssen die Oberflächen der Germaniumproben möglichst frei von Verunreinigungen sein und sollten keine Rauigkeit aufweisen. In der Literatur werden mehrere Reinigungsverfahren vorgeschlagen. Von Young und Rosenberg [71] werden folgende Schritte und Chemikalien verwendet:

- Trichlorethylen/Acetone/Methanol zur Entfernung organischer Reste, je 5 min; Spülen in Deionisiertem Wasser (DI-Rinse)
- HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 4 zur Entfernung metallischer Verunreinigungen, 4 min; DI-Rinse
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) zur Erneuerung der Oberfläche (Ge-Ätze), 3 min; DI-Rinse
- HF (5 %) zur Wasserstoffpassivierung der Oberfläche, 2 min; DI-Rinse; N<sub>2</sub>-Trocknung

Andere Autoren verwenden ähnliche Prozeduren, wobei auch HNO<sub>3</sub>-HF- [40] oder NH<sub>4</sub>OH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gemische [42] benutzt werden.

Da in der Literatur keine vergleichende Bewertung der Reinigungsschritte erfolgt, werden eigene Untersuchungen zu verschiedenen Reinigungsmethoden durchgeführt. Interessant sind dabei vor allem Standardprozeduren der Si-Technologie. Hierzu zählen die bereits erwähnten

$\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{HCL-H}_2\text{O}_2$ -Gemische aber auch  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ -Gemische, die insbesondere organische Verunreinigungen beseitigen.

Die Versuche zeigen bei Verwendung von 30 %-iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung eine Ätzrate in SME-Germanium von ca. 120 nm/min, was für die im SME-Ge-MISFET-Prozess verwendeten SME-Substrate mit nur 600 nm Germanium viel zu hoch ist. Wie weitere Untersuchungen zeigen, greift sogar DI-Wasser die SME-Substrate an. Die Ätzrate beträgt, gemessen an einer Photolackstufe bei 60 °C, allerdings nur ca. 2 nm/h. Der dabei zugrundeliegende Mechanismus ist vermutlich wie beim  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Oxidation von Ge zu  $\text{GeO}$  oder  $\text{GeO}_2$  und das anschließende In-Lösung-Gehen.

Bei dem Versuch, einige mit Photolackresten stärker verschmutzte Proben im Ultraschallbad zu reinigen, zeigt sich nach einiger Zeit sowohl bei den Ammoniak- als auch bei den Schwefelsäureätzmischungen eine deutliche optische Veränderung der Oberfläche. Sie wird matt und scheint mit Partikeln belegt zu sein. Aufnahmen mittels Raster Elektronen Mikroskopie (REM) zeigen bei den Ammoniakversuchen eine Nadelstruktur, die nach [72] für ein Germaniumnitrid ( $\text{GeN}$ ) in  $\alpha$ -Phase spricht.

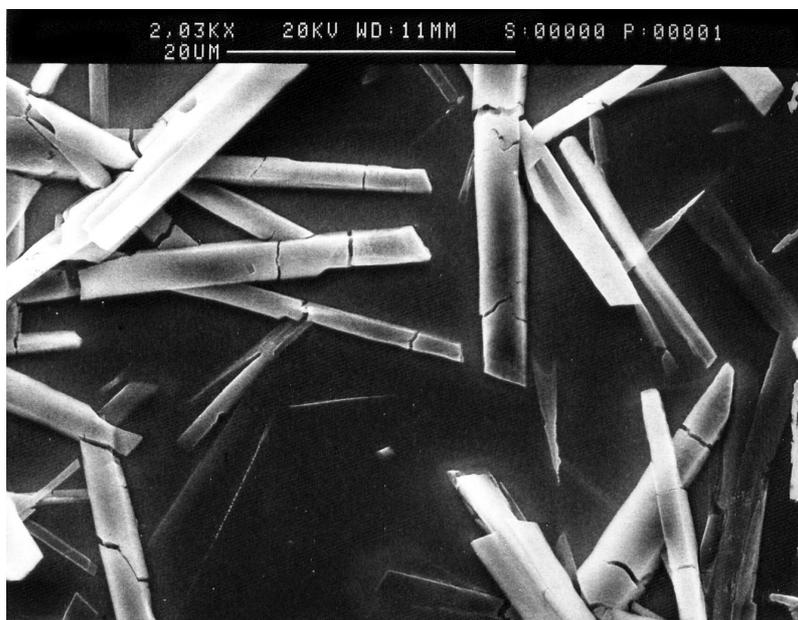


Bild 5.6: REM-Aufnahme einer mit  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$  für 10 min im Ultraschallbad gereinigten Germaniumprobe

Nach der Reinigung mit Schwefelsäure werden dagegen eher kugelförmige Oberflächenstrukturen beobachtet, die aufgrund der beteiligten Chemikalien nur auf ein Germaniumsulfid zurückgeführt werden können.

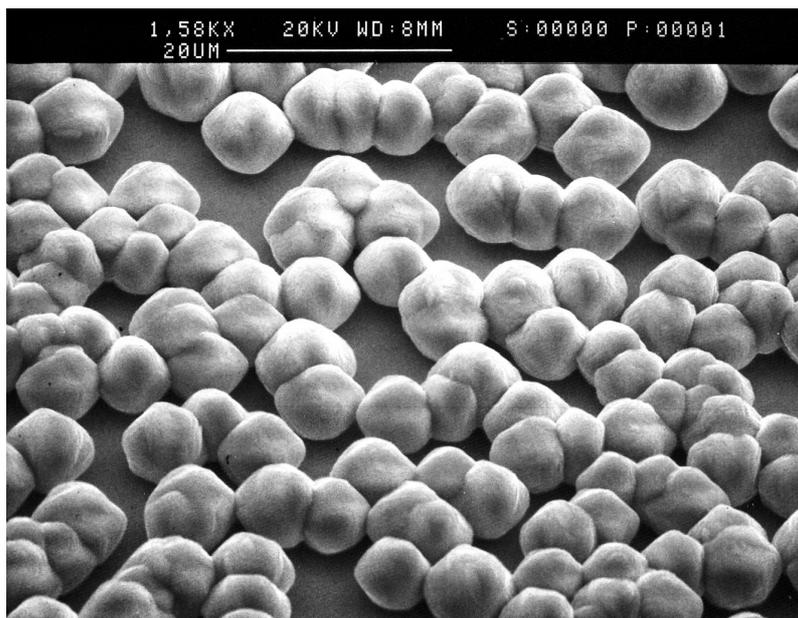


Bild 5.7: REM-Aufnahme einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$  für 10 min im Ultraschallbad gereinigten Germaniumprobe

Da die hohen Konzentrationen der Siliziumverfahren eher zu unerwünschten Effekten führen, wird als Standardreinigung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HF-Ansatz nach Young und Rosenberg weiterverfolgt, wobei leichte Modifikationen eingeführt werden.

Die Vorreinigung und Entfernung des Photolacks erfolgt mit:

- AZ-100-Remover bei 80 °C im Ultraschallbad für 10 min
- Isopropanol im Ultraschallbad für 1 min
- DI-Rins

Anschließend wird die Reinigung mit unterschiedlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen sowie einer vergleichsweise schwachen  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung gemäß Tabelle 5.4 durchgeführt und die Oberflächen mittels spektroskopischer Ellipsometrie und zum Teil auch AFM charakterisiert.

Nr.	Parameter	$d_{\text{GeO}_2}$ [nm]	MSE	AFM [nm]
1	$\text{H}_2\text{O}_2$ (30 %) 30 s + DI + HF (1 %) 1 min + DI	0,8	0,07	0,14
2	$\text{H}_2\text{O}_2$ (3 %) 1 min + DI + HF (0,5 %) 1 min + DI	0,8	0,08	-
3	$\text{NH}_4\text{OH}$ (2,5 %) 1 min + DI + HF (0,5 %) 1 min + DI	0,8	0,06	-

Tabelle 5.4: Vergleich verschiedener Reinigungsschritte

$d_{\text{GeO}_2}$  bezeichnet die optisch bestimmte Dicke eines nach der Reinigung vorhandenen natürlichen Germaniumdioxides. Die Ermittlung der optischen Konstanten erfolgt im n-fix-Modus mit dem Cauchy-Layer für thermisches  $\text{GeO}_2$  des Programmes mit einem Brechungsindex von

1,61 bei 633 nm. Der sehr geringe MSE-Wert gibt die gute Übereinstimmung von Modell und Experiment wieder. Der AFM-Wert bezeichnet zum Vergleich den mittels des AFM ermittelten Root Mean Squared (RMS) Wert der Oberflächenrauigkeit. Die rund 1 nm dicken Schichten sind aufgrund der Werte vermutlich keine Oberflächenrauigkeit, sondern eher schnell wachsende natürliche Germaniumoxide. Hierfür spricht auch die Beobachtung von Gregory und Crisman [7], die binnen einer Minute nach HF-Dip die Bildung eines Germaniumdioxides beobachten.

Allgemein ist bei den Reinigungsverfahren zu beobachten, dass gelegentlich wesentlich dickere „Restfilme“ auf den Substraten zurück bleiben, als dies in Tabelle 5.4 der Fall ist. Ob die Ursache hierbei in einer starken Zunahme der Rauigkeit oder in organischen Oberflächenschichten (z.B. Photolackreste) begründet liegt, kann mittels Ellipsometrie nicht einwandfrei geklärt werden. Entsprechende Proben werden daher nicht für die weitere elektrische Charakterisierung verwendet.

Da alle Verfahren ähnliche Ergebnisse liefern, wird im Folgenden, sofern nicht anders angegeben, Reinigungsschritt Nr. 1 verwendet, weil hier die AFM-Messung die resultierenden glatten Oberflächen bestätigt.

### 5.3.3 Zwischenschichten aus $\alpha$ -Si- und PSG

Wie in Kapitel 5.3.1 angedeutet, werden einige Germaniumproben mit Schichten aus amorphem Silizium ( $\alpha$ -Si) bzw. Phosphorsilikatglas (PSG) vorbelegt. Für die  $\alpha$ -Si-Schichten werden dabei Voruntersuchungen durchgeführt. PSG-Filme werden der Einfachheit halber wie LTO abgeschieden, da das Phosphin, das diesem Prozess beigesetzt wird, in einem Gemisch mit 95 % Silan vorliegt.

Zur ersten Charakterisierung der  $\alpha$ -Si-Abscheidung in der Oxford-PACVD-Anlage werden Schichten auf oxidierten Si-Wafern abgeschieden. Dieses erleichtert die optische Charakterisierung im n-float-Modus, da die direkte Abscheidung auf Silizium nur einen geringen optischen Kontrast liefert. Die numerische Anpassung ist aufgrund der geringen Unterschiede in den optischen Konstanten meist instabil. Als Simulationsmodell für  $\alpha$ -Si wird das Forouhi-Bloomer-Modell verwendet, das für amorphe Halbleiter empfohlen wird [51].

Die Abscheidetemperatur beträgt bei allen Versuchen 350 °C. Des Weiteren wird ein Silanfluss von 5 sccm und Verdünnungsflüsse von Argon und Helium von je 250 sccm gewählt. Bei diesen Flüssen ist ein Kammerdruck von 600 mTorr gut regelbar.

Die Variation der HF-Leistung von 5, 10 und 20 W zeigt eine zunehmende Abscheiderate, wie in Bild 5.8 zu erkennen ist. Die Linien zwischen den Messwerten dienen dabei der einfacheren Orientierung.

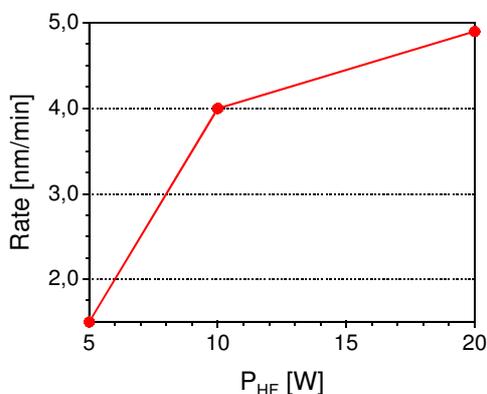


Bild 5.8: Abscheiderate der  $\alpha$ -Si-Schichten über der HF-Leistung

Die zu den jeweiligen Schichten ermittelten Verläufe von  $n$  und  $k$  über der Wellenlänge sind in den Bildern 5.9 und 5.10 dargestellt. Zum Vergleich sind  $n$ - $k$ -Verläufe von amorphem und kristallinem Silizium eingetragen, die aus Veröffentlichungen von Jellison stammen und dem Simulationsprogramm beiliegen.

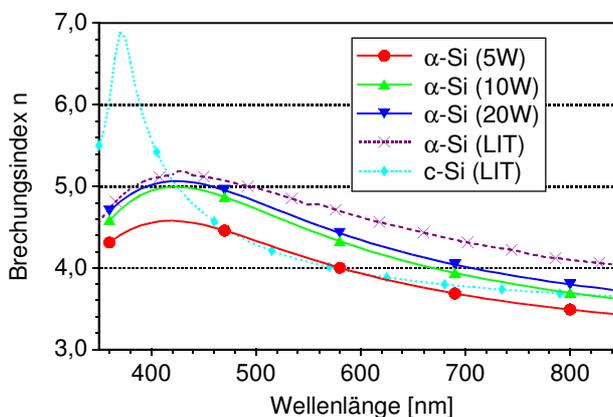


Bild 5.9: Brechungsindex der  $\alpha$ -Si-Schichten im Vergleich zu Literaturwerten von c- und  $\alpha$ -Silizium

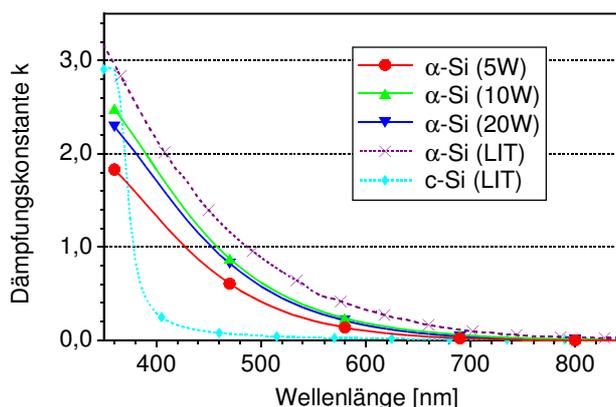


Bild 5.10: Dämpfungskonstante der  $\alpha$ -Si-Schichten im Vergleich zu Literaturwerten von c- und  $\alpha$ -Silizium

Die ermittelten Verläufe der Brechungsindizes und Dämpfungskonstanten liegen in der Nähe der Literaturwerte für  $\alpha$ -Silizium. Dies gilt zumindest für die Leistungen ab 10 W. Wie bei der Abscheiderate fällt der Unterschied zwischen 5 W und den anderen Leistungen am deutlichsten aus. Vermutlich ist eine HF-Leistung von 5 W nicht ausreichend, um das Silan unter den verwendeten Rahmenbedingungen effektiv in schichtbildende Radikale zu zerlegen. Hierdurch wird wahrscheinlich mehr Wasserstoff in die Filme eingebaut und ihr Brechungsindex fällt geringer aus.

Zugunsten der Abscheiderate wird für die folgenden Untersuchungen eine Leistung von 10 W gewählt. Als Dicke der  $\alpha$ -Si-Filme sind 2-3 nm vorgesehen, um den direkten Kontakt zwischen den Siliziumoxiden und dem Germanium ausschließen zu können. Demzufolge beträgt die Abscheidedauer rund 40 s.

#### 5.3.4 Zwischenschichten aus thermischen Germaniumoxiden

Die Oxidation von Germanium wird im RTP-Ofen untersucht. Hierbei kann bei Temperaturen um 600 °C der von Bernstein et. al. [23] beobachtete Effekt bestätigt werden, dass GeO während der Oxidation abdampft und sich als GeO<sub>2</sub> an anderer Stelle niederschlägt. Auf dem Siliziumwafer, der als Träger für die 2 x 2 cm großen Ge-Plättchen verwendet wird, bildet sich ein schillernder Film, der mit Wasser entfernt werden kann. Die Untersuchung der thermischen Oxidation von Germanium erfolgt daher bei 500 °C, wo dieser Effekt nicht zu beobachten ist. Der Sauerstofffluss wird dabei auf 0,5 slm festgesetzt. Die Schichtdickenbestimmung mittels spektroskopischer Ellipsometrie erfolgt auf Grundlage des n-fix- und n-float-Modus mit dem vom Programm vorgegebenen Cauchy-Polynom für GeO<sub>2</sub>.

Die ermittelten Schichtdicken der Oxidationsversuche eines Substratgermanium-Stückes (B-Ge) und eines SME-Germanium-Stückes (SME-Ge) auf Basis des n-fix-Modus sind in Bild 5.11 dargestellt. Die Linien in diesem Bild sind die Ergebnisse eines Leastsquarefits mit der Funktion  $a \cdot t^b$ . Die Standardabweichung (MSE) des Fits ist zusammen mit den Werten für die Koeffizienten  $a$  und  $b$  in der Legende angegeben.

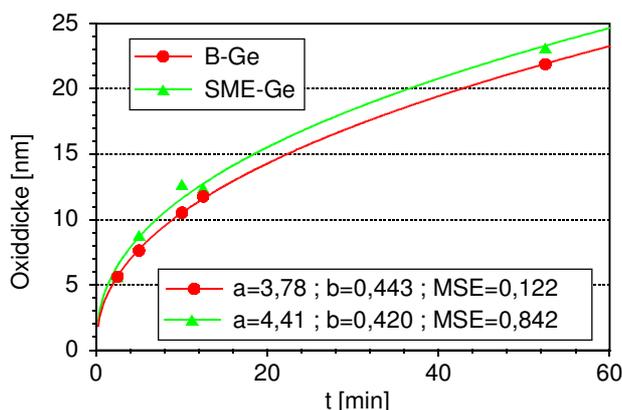


Bild 5.11: Ergebnisse der thermischen Oxidation von Substrat- und SME-Germanium, durchgeführt im RTP-Ofen bei 500 °C und 1 slm O<sub>2</sub>

Wie zu erkennen ist, oxidiert das SME-Germanium geringfügig schneller. Beide Verläufe sind in erster Näherung wurzelförmig, wofür auch die Werte des Fit-Exponenten  $b$  von ca. 0,43 sprechen. Das anscheinend begrenzte Wachstum bei 500 °C steht allerdings im Widerspruch zu den Beobachtungen von J. Sladkova [21], der bis mindestens 525 °C ein lineares Wachstumsverhalten sieht. Der Unterschied lässt sich wahrscheinlich mit der Prozessierung im RTP-Ofen erklären. Im Lampenheizer wird die Probenoberfläche vermutlich effektiver erhitzt und somit ist ein Abdampfen von GeO bzw. ein Diffundieren von O<sub>2</sub> eher möglich. Welcher der beiden Effekte das Wachstum hemmt, kann hier nicht geklärt werden.

Der Brechungsindex der Germaniumoxide, ermittelt im n-float-Modus, liegt insgesamt zwischen 1,58 und 1,67, weshalb gefolgert werden kann, dass es sich primär um amorphes GeO<sub>2</sub> handelt.

Für die elektrischen Untersuchungen werden mindestens 4 nm GeO<sub>2</sub> angestrebt, womit sich eine Oxidationsdauer von rund 2 min ergibt.

### 5.3.5 Optische Charakterisierung vor der Metallisierung

Nach der Definition der Reinigungsschritte und Zwischenschichten werden die Proben gemäß Tabelle 5.3 hergestellt. Wie dort angedeutet, werden alle Schichten vor und nach Temperung

der Dielektrika (POA) ellipsometrisch vermessen. Die Modellrechnungen erfolgen jeweils im n-fix-Modus, wobei die in den Vorversuchen bestimmten optischen Konstanten der beteiligten Schichten verwendet werden. Zusätzlich wird bei den Proben Nr. 1 bis 6 im Simulationsmodell ein zusätzliches  $\text{GeO}_2$  an der Grenzfläche zum Germanium angesetzt. Damit sollen die Beobachtungen bei der Vorreinigung berücksichtigt werden, die gezeigt haben, dass sich nach der Reinigung schnell ein dünnes natürliches Germaniumoxid bildet.

Die optischen Auswertungen zeigen, dass die direkt abgeschiedenen TEOS-Schichten der Proben Nr. 1 bis 3 (siehe Tab. 5.3 Seite 44) dünner sind als angestrebt. Es werden nur ca. 14 nm ermittelt. Ansonsten liegen die restlichen TEOS- sowie die SiON-Filme mit 17-21 nm bzw. die LTO-Filme mit 19-22 nm im Rahmen dessen, was aufgrund der unterschiedlichen Vorbehandlung zu erwarten ist. Die Dicke der abgeschiedenen  $\alpha$ -Si-Schichten wird zu 2,3 bis 2,8 nm bestimmt, und die vor der Abscheidung thermisch erzeugten Germaniumoxide sind im Mittel 5 nm dick.

Die Argontemperung zeigt optisch keine Unterschiede zu den ungetemperten Proben, die abgeschiedenen Filme selbst verändern sich durch die Nachtemperung wie zu erwarten kaum, und die vergrabenen natürlichen Germaniumoxide sind vor und nach Temperung ca. 1 nm dick. Nur bei den Proben mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht nimmt die Dicke des vergrabenen Germaniumoxides beim Tempern in Argon auf unter 1 nm ab. Die Nachbehandlung in  $\text{O}_2$  bei 500 °C zeigt ebenfalls keinen signifikanten Unterschied zu den ungetemperten Proben. Erst die zehnmünütige Oxidation bei 600 °C ergibt mit 4, 8 und 22 nm für SiON-, TEOS- und LTO-Probe eine deutliche Zunahme der vergrabenen  $\text{GeO}_2$ -Schichten. Die extreme Zunahme bei der LTO-Probe spricht dabei für einen porösen Film, da die Diffusion von Sauerstoff durch  $\text{SiO}_2$  bei 600 °C eher gering ausfallen sollte. Dieses bestätigt wiederum die schon bei der elektrischen Charakterisierung auf Silizium vermutete Porosität.

### 5.3.6 Elektrische Charakterisierung direkt nach der Metallisierung

Die elektrischen Messungen werden analog zu den Siliziumproben durchgeführt. Die CV-Messungen werden an den 0,5 und 0,25 mm<sup>2</sup> großen Pads P2 und P3 (siehe Bild 5.1) durchgeführt, und die IV-Messungen werden an den 0,25 und 0,01 mm<sup>2</sup> großen Pads P3 und P7 durchgeführt. Bei der Ermittlung der Ergebnisse werden die Flächenkorrekturrechnungen für die Aluminiumpads gemäß Gleichung (5.4) berücksichtigt. Im Mittel ergibt sich dabei eine Vergrößerung des Pads P2 um rund 20 % und des Pads P3 um rund 30 % gegenüber dem Maskenmaß.

### CV-Messungen an Germanium-MIS-Proben:

Während der CV-Messungen wird wie bei den Siliziumproben eine quasistatische und eine 100 kHz-HF-Kurve aufgenommen. Ausgewählte Ergebnisse dieser Messungen direkt nach der Metallisierung sind in Bild 5.12 wiedergegeben. Dargestellt sind der Übersichtlichkeit halber nur die Verläufe der LTO-Probe Nr. 1, der TEOS-Proben Nr. 1 und 4 sowie der SiON-Probe Nr. 4, jeweils gemessen an den Pads P2.

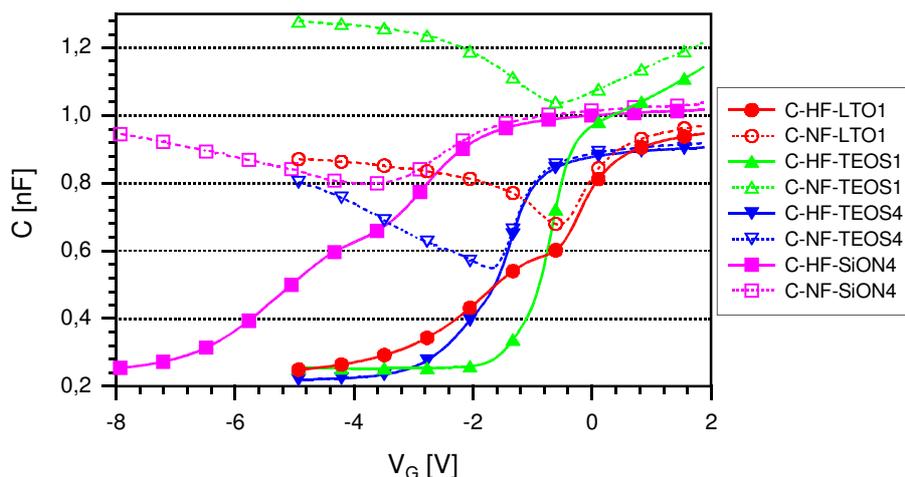


Bild 5.12: CV-Kurven ausgewählter Proben direkt nach der Metallisierung. Dargestellt sind Verläufe der Proben mit direkt abgeschiedenen Filmen: Nr. 1 ohne POA und Nr. 4 mit POA (600 °C / 10 min / O<sub>2</sub>).

Es ist gut zu erkennen, dass die direkt abgeschiedene, ungetemperte LTO-Probe Nr. 1 bei ca. -1 V sowie die 10 min in O<sub>2</sub> getemperte SiON-Probe Nr. 4 bei ca. -4 V einen Absatz in der 100 kHz-HF-Kurve zeigen. Der gleiche Effekt wird bei vielen LTO- und einigen SiON-Proben beobachtet. Zudem ist bei vielen CV-Kurven der direkt abgeschiedenen Plasmaschichten, wie z.B. der TEOS-Probe Nr. 1, eine nur geringe Variation in der NF-Kapazität zu beobachten. Die Ausbildung von Plateaus in der HF und der geringe Hub in der NF sprechen für eine hohe Dichte schneller Grenzflächenzustände. Nur bei den Proben mit thermischem Germaniumoxid (Nr. 4, 9 und 10) ergibt sich in etwa der bekannte Verlauf. Dabei fällt auf, dass der Wiederanstieg der quasistatischen Kurve deutlich schleppender verläuft als erwartet.

Die in Kapitel 4.2.1 angesprochene Differenz zwischen NF- und HF-Isolatorkapazität ist bei diesen Messungen zum Teil deutlich zu erkennen. Sie ist bei den direkt abgeschiedenen TEOS- und SiON-Proben sowie den LTO-PSG-Proben am stärksten ausgeprägt. Bei den HF-Kurven der SiON-Proben 2 und 3 zeigt sich zudem ein Wiederanstieg der Kapazität im Inversionsbereich.

Die nicht dargestellten CV-Kurven der mit einer  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht versehenen TEOS- und SiON-Proben Nr. 5 und 6 sind im Messbereich von +5 bis -5 V zu waagerechten Linien entartet. Bei diesen Proben sind die Grenzflächenzustandsdichten mittels des CV-Verfahrens nicht mehr auswertbar.

Bei der Auswertung der CV-Messungen an den real 0,6 mm<sup>2</sup> großen Pads P2 ergeben sich im Mittel die in Tabelle 5.5 bis 5.7 dargestellten Werte für Schichtdicke,  $D_{it}$  und  $V_{FB}$ . Die Grenzflächenzustandsdichten sind dabei aufgrund der teils starken Entartung der CV-Kurven und der teils zu geringen Messfrequenz nur als Anhaltswert zu betrachten.

LTO-Proben	Dicke [nm]	$D_{it}$ [cm <sup>2</sup> eV] <sup>-1</sup>	$V_{FB}$ [V]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	21,8	$2 \cdot 10^{12}$	-0,5
Ge-Oxid (Nr. 4, 9 & 10)	44,2 (Nr. 4); 25,5 (Nr. 9 & 10)	$5 \cdot 10^{11}$	-1,2
PSG (Nr. 5 & 6)	21,5	$3 \cdot 10^{12}$	-0,2
POA	kein signifikanter Einfluss		

Tabelle 5.5: Mittelwerte der CV-Messungen an LTO-Proben vor dem PMA

TEOS-Proben	Dicke [nm]	$D_{it}$ [cm <sup>2</sup> eV] <sup>-1</sup>	$V_{FB}$ [V]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	17,5	$3 \cdot 10^{12}$	-0,5
Ge-Oxid (Nr. 4, 9 & 10)	23,1	$4 \cdot 10^{11}$	-0,9
$\alpha$ -Si (Nr. 5 & 6)	20,2	XXX	XXX
POA	kein signifikanter Einfluss		

Tabelle 5.6: Mittelwerte der CV-Messungen an TEOS-Proben vor dem PMA

SiON-Proben	Dicke [nm]	$D_{it}$ [cm <sup>2</sup> eV] <sup>-1</sup>	$V_{FB}$ [V]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	20,5	$2 \cdot 10^{12}$	0,4 (Nr. 1); -0,1 (Nr. 2 & 3)
Ge-Oxid (Nr. 4, 9 & 10)	22,4	$3 \cdot 10^{12}$	-3 (Nr. 4 & 10); 0,2 (Nr. 9)
$\alpha$ -Si (Nr. 5 & 6)	20,7	XXX	XXX
POA	$V_{FB}$ wird negativer		

Tabelle 5.7: Mittelwerte der CV-Messungen an SiON-Proben vor dem PMA

Die unterste Zeile der Tabellen berücksichtigt Unterschiede aufgrund der Nachtemperatur bei 500 °C. In den meisten Fällen sind allerdings wie schon bei den optischen Messungen kaum signifikante Veränderungen zu beobachten.

Die LTO- und TEOS-Proben mit thermischem Germaniumoxid (Nr. 4, 9 und 10) liefern jeweils die geringsten Zustandsdichten. Eine Ausnahme stellen nur die SiON-Proben dar. Der

Zeitpunkt der Oxidation ist bei den Proben von untergeordneter Bedeutung. Bei den mit XXX markierten Feldern konnte, wie bereits erwähnt, keine Auswertung erfolgen.

Die Flachbandspannungen liegen bei den Proben ohne thermisches Germaniumoxid im Bereich von 0 bis -1 V. Im Gegensatz zu den Siliziumversuchen weisen hierbei jedoch nicht die TEOS-Filme, sondern die SiON-Filme den stärksten Versatz zu positiven Spannungen auf. Bei den thermisch oxidierten Proben zeigen sich dagegen zum Teil hohe positive Isolatorladungen, die sich in Flachbandspannungen von bis zu  $V_{FB} = -3$  V äußern.

#### IV-Messungen an Germanium-MIS-Proben:

Während der IV-Messungen wird die Spannung jede Sekunde um 0,1 V erhöht. Die Ergebnisse der Messung ausgewählter Proben, durchgeführt an den Pads P3, sind in Bild 5.13 dargestellt. Hierbei handelt es sich um Ergebnisse der LTO-Probe Nr. 1, der TEOS-Proben Nr. 1 und Nr. 5 sowie der SiON-Proben Nr. 5 und Nr. 9 (siehe Tab. 5.3 Seite 44).

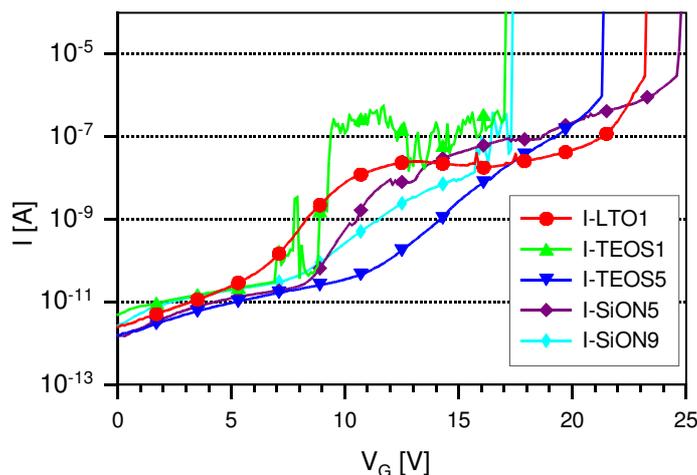


Bild 5.13: IV-Kurven ausgewählter Proben direkt nach der Metallisierung.

Dargestellt sind Verläufe von Proben ohne POA: Filme bei Nr. 1 direkt, bei Nr. 5 auf  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht und bei Nr. 9 auf zuvor oxidiertem Germaniumsubstrat abgeschieden.

Wie bei den Siliziumproben in Kapitel 5.2.3 fällt vor allem bei den LTO-Kurven der relativ steile Stromanstieg bereits bei Feldstärken von 2 bis 5 MV/cm auf. Dabei existieren qualitativ nur geringe Unterschiede im Stromverlauf. Oberhalb von 15 V zeigen die LTO-Proben noch deutlicher eine Sättigung, die für eine Feldabschwächung durch Injektion von Ladungsträgern ins Oxid spricht. Weiterhin fällt auf, dass die direkt abgeschiedenen TEOS-Filme wie bei den Siliziumproben zu lokalen dielektrischen Durchbrüchen mit Selbstausheileneffekt neigen. Dies kann insbesondere bei größeren Pads festgestellt werden. Der starke Stromanstieg findet

ansonsten erst bei rund 5 MV/cm statt und ist bei Proben mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht am deutlichsten ausgeprägt. Ähnliches lässt sich auch für die SiON-Filme sagen, wobei die Proben mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht sogar einen noch steileren Stromanstieg ab 5 MV/cm aufweisen, der dem der Siliziumproben sehr ähnlich ist.

Die Parameterextraktion der IV-Kurven der real 0,33 mm<sup>2</sup> großen Pads P3 ergibt im Mittel die in Tabelle 5.8 bis 5.10 dargestellten Werte für  $J_L$  und  $E_{bd}$ .

LTO-Proben	$J_L$ [nA/cm <sup>2</sup> ] (E = 2 MV/cm)	$E_{bd}$ [MV/cm]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	4,7	9,6
Ge-Oxid (Nr. 4, 9 & 10)	2,8	8,3 (Nr. 4); 11,7 (Nr. 9 & 10)
PSG (Nr. 5 & 6)	11	7,5
POA	kein signifikanter Einfluss	

Tabelle 5.8: Mittelwerte der IV-Messungen an LTO-Proben vor dem PMA

TEOS-Proben	$J_L$ [nA/cm <sup>2</sup> ] (E = 2 MV/cm)	$E_{bd}$ [MV/cm]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	4,2	8,7
Ge-Oxid (Nr. 4, 9 & 10)	2,4	10,3
$\alpha$ -Si (Nr. 5 & 6)	1,9	10,3
POA	kein signifikanter Einfluss	

Tabelle 5.9: Mittelwerte der IV-Messungen an TEOS-Proben vor dem PMA

SiON-Proben	$J_L$ [nA/cm <sup>2</sup> ] (E = 2 MV/cm)	$E_{bd}$ [MV/cm]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	12,1	11,3 (Nr. 1 & 2); 8,9 (Nr. 3)
Ge-Oxid (Nr. 4, 9 & 10)	5	11 (Nr. 4); 8,4 (Nr. 9 & 10)
$\alpha$ -Si (Nr. 5 & 6)	2,5	11,5
POA	Zunahme lokaler Durchbrüche	

Tabelle 5.10: Mittelwerte der IV-Messungen an SiON-Proben vor dem PMA

Die LTO-Proben mit der phosphorhaltigen Zwischenschicht und die direkt abgeschiedenen Plasmaschichten zeigen eine deutlich höhere Leckstromdichte als die anderen des jeweiligen Probenraumes. Die hohe Leckstromdichte geht dabei meist einher mit einer geringen Durchbruchfeldstärke. Der Glasbildner Phosphor und die direkte Plasmaeinwirkung scheinen die erwähnten Barriereinhomogenitäten eher zu verstärken. Dies erklärt auch die gerade bei diesen Filmen beobachtete Differenz der Isolatorkapazitäten bei HF- und NF-Messung. Vermutlich verursacht die starke Störung der Grenzfläche eine laterale Leitfähigkeit, die als RC-Glied in Reihe zur Isolatorkapazität wirkt.

### 5.3.7 Einfluss der Metallisierungstemperatur auf die elektrischen Eigenschaften

Wie in Tabelle 5.3 angedeutet, werden alle Proben mehrfach für je 10 min im RTP getempert. Die Temperatur wird dabei in 100 °C Schritten sukzessive von 200 °C auf 400 °C erhöht. Nach jeder Temperung werden mittels des Hewlett Packard LCR-Meters HP 4284A bei 100 kHz CV-Kurven mit Hin- und Rücklauf im Bereich von -7 bis +7 V aufgenommen. Es findet dabei keine Auswertung nach Grenzflächenzuständen statt.

Bei den Messungen zeigen sich zum Teil erhebliche Effekte, allerdings gibt es kaum Unterschiede bei Variation des Tempergases ( $N_2$  oder  $N_2H_2$ ). Unabhängig von der Gasart zeigt sich das gleiche Verhalten. Bei den LTO-Filmen ist dies, wie in Bild 5.14 zu erkennen, eine kontinuierliche, deutliche Zunahme der Hysterese. Dies gilt vor allem bei den Proben mit thermischem Germaniumoxid. Außerdem zeigt sich mit steigender Temperatur eine deutliche Zunahme der Isolatorkapazität.

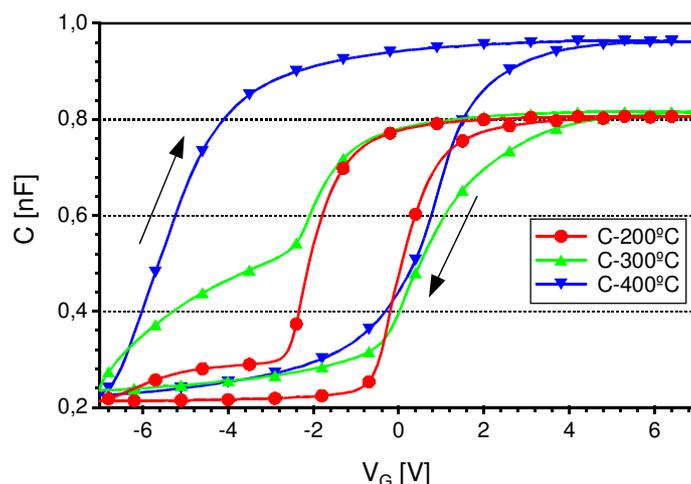


Bild 5.14: CV-Hysteresekurven der LTO-Probe Nr. 9 mit thermischem  $GeO_2$  sowie ohne POA, gemessen an den real  $0,6 \text{ mm}^2$  großen Pads P2 jeweils nach Erhöhung des PMA um  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Der Hinlauf von +7 nach -7 V liegt bei allen Kurven rechts vom Rücklauf. Zudem verschieben sich die Flachbandspannungen aller Rücklauf-CV-Kurven durch die Temperung deutlich ins Negative, während die der Hinläufe in etwa konstant bleibt. Die Form der Hysterese deutet nach [54(S:360ff)] auf Elektroneninjektion vom Substrat her hin, wodurch positive Haftstellen im Dielektrikum nahe der Grenzfläche gefüllt werden. Mit zunehmender Temperatur wird augenscheinlich die Dichte der Haftstellen im Isolator erhöht.

Bei den TEOS- und SiON-Filmen zeigt sich dagegen ein völlig anderes Bild, wie am Beispiel der TEOS-Probe Nr. 1 in Bild 5.15 zu erkennen ist.

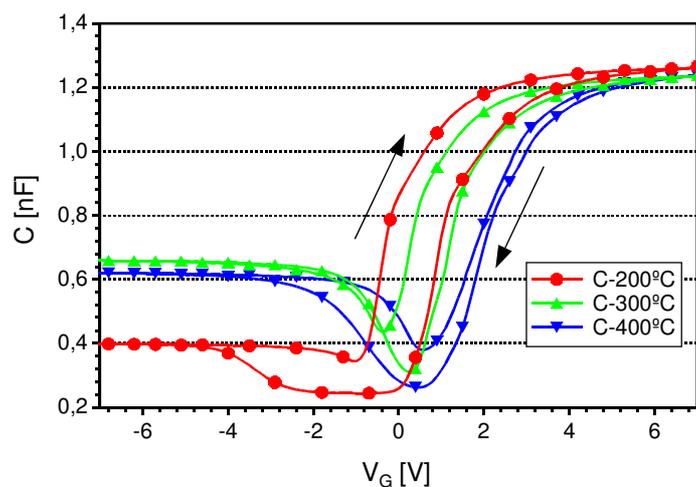


Bild 5.15: CV-Hysteresekurven der direkt abgeschiedenen TEOS-Probe Nr. 1 ohne POA, gemessen an den real 0,6 mm<sup>2</sup> großen Pads P2 jeweils nach Erhöhung des PMA um 100 °C.

Die Hysterese, von der Form her ähnlich derjenigen der LTO-Schichten, nimmt bei allen Plasma-Proben mit zunehmender Temperatur deutlich ab. Bei den Nummern 1, 2, 9 und 10 (siehe Tab. 5.3 Seite 44) findet zudem eine kontinuierliche Verschiebung aller Flachbandspannungen zu positiven Werten statt. Dies spricht für die Entwicklung einer negativen Isolatorladung. Der Effekt tritt vor allem wiederum bei den Proben mit thermischem GeO<sub>2</sub> auf. Die Probenstücke mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht bilden hier eine Ausnahme. Bei ihnen zeigt sich zwischen dem 300 und dem 400 °C Schritt keine Änderung.

Neben den CV-Kurven zur Bestimmung der Hysterese werden auch zwischen den Tempereschritten Spannungsrampen bis zum Durchbruch gefahren. Die Temperatureffekte sind hier jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt wie im Fall der CV-Messungen. Unterschiede bezüglich des Tempergases treten ebenfalls nicht in Erscheinung. Die Durchbruchfeldstärke verändert sich bei den getemperten Proben kaum. Die LTO-Proben zeigen allerdings eine kontinuierliche Erhöhung des Leckstromes im Bereich um 2 MV/cm, wie exemplarisch an IV-Kurven der Probe Nr. 9 mit zuvor oxidiertem Germaniumsubstrat in Bild 5.16 zu erkennen ist. Ebenso wird der Bereich mit dem steileren Anstieg zu niedrigeren Spannungen hin verschoben.

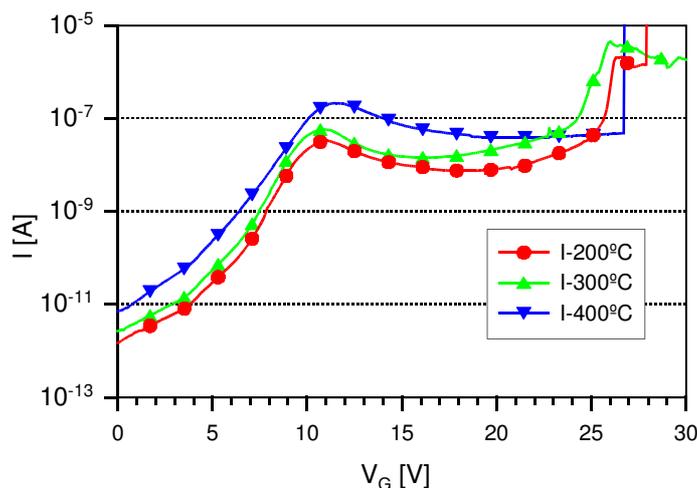


Bild 5.16: IV-Kurven der LTO-Probe Nr. 9 mit thermischem  $\text{GeO}_2$  und ohne POA, gemessen an den real  $0,33 \text{ mm}^2$  großen Pads P3 jeweils nach Erhöhung des PMA um  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die zuvor beschriebene Injektion von Ladungen ins Dielektrikum und das Füllen der Haftstellen ist auch bei den LTO-IV-Kurven gut zu erkennen. Sie ist bei den getemperten LTO-Proben so ausgeprägt, dass eine signifikante Abnahme des Stromes, bis zu einer Dekade, mit steigender Spannung zu beobachten ist.

Bei den TEOS- und SiON-Proben ohne  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht ist der Tempereffekt wie schon bei den CV-Messungen genau entgegengesetzt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Leckstrom geringfügig ab und der Stromanstieg im Bereich von  $5 \text{ MV/cm}$  wird etwas steiler. Die Proben mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht (Nr. 5 und 6) zeigen dagegen keine Änderung.

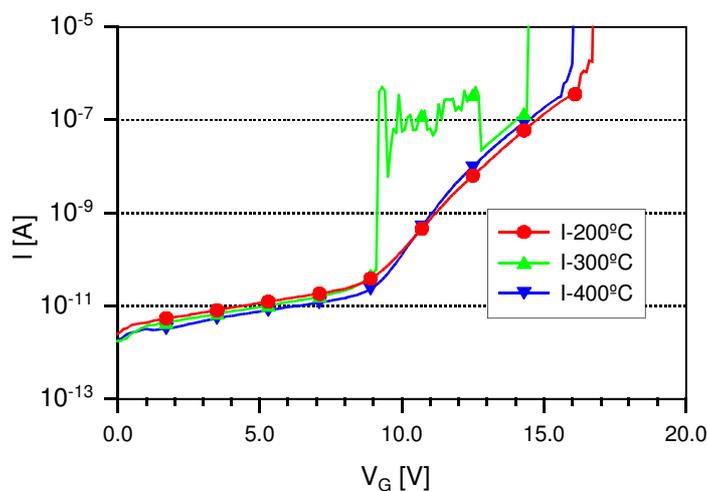


Bild 5.17: IV-Kurven der direkt abgeschiedenen TEOS-Probe Nr. 1 ohne POA, gemessen an den real  $0,33 \text{ mm}^2$  großen Pads P3 jeweils nach Erhöhung des PMA um  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5.3.8 Ergebnisse nach abschließender Temperung bei 400-450 °C

Zum Abschluss der Untersuchungen wird eine Temperung aller Proben mit den Nummern 1, 3, 4, 5 und 9 in  $N_2H_2$  für 30 min bei 450 °C durchgeführt (siehe Tab. 5.3 Seite 44). Die bisher in  $N_2$  getemperten Proben Nr. 2, 6 und 10 werden dagegen abschließend in Sauerstoff für 30 min bei 400 °C getempert. Die niedrigere Temperatur wird hier gewählt, um die Aluminiumoxidbildung so gering wie möglich zu halten.

CV-Messungen an getemperten Ge-MIS-Dioden:

Die CV-Messungen werden bei einer HF-Frequenz von 1 MHz durchgeführt, da die Kurven bei 100 kHz noch deutliche Einflüsse von Grenzflächenzuständen zeigen. Die Ergebnisse der CV-Messungen an den Pads P2 der LTO-Probe Nr. 1, der TEOS-Proben Nr. 4 und Nr. 9 sowie der SiON-Probe Nr. 4 sind in Bild 5.18 dargestellt.

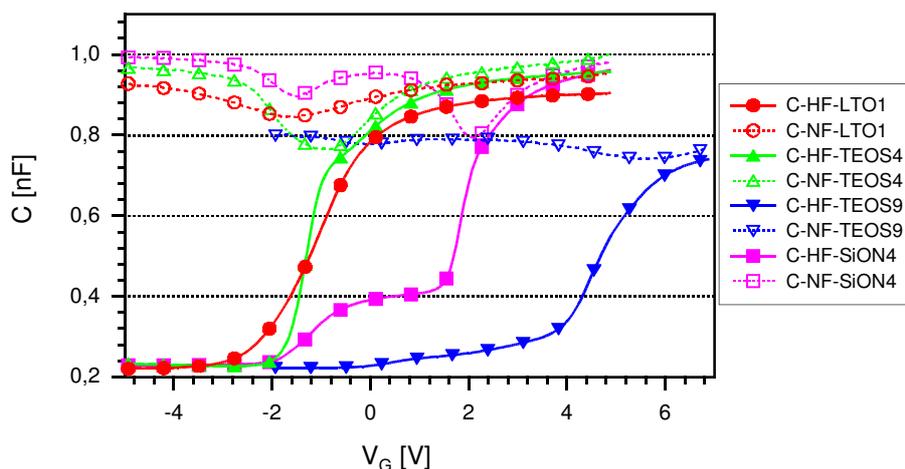


Bild 5.18: CV-Kurven ausgewählter Proben nach dem PMA in  $N_2H_2$ .

Dargestellt sind Verläufe von Proben mit direkt abgeschiedenen Filmen: Nr. 1 ohne POA und Nr. 4 mit POA (600 °C / 10 min /  $O_2$ ), sowie der Probe Nr. 9 mit zuvor gewachsenem  $GeO_2$ .

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen direkt nach der Metallisierung, so wird deutlich, dass zumindest bei allen direkt abgeschiedenen Proben sowie den TEOS-Filmen auf zuvor thermisch oxidiertem Germanium der Hub in der NF-Kurve nochmals abgenommen hat. Auffällig ist zudem die zweimalige Eindellung der quasistatischen Kurve bei der SiON-Probe Nr. 4 sowie der TEOS-Probe Nr. 9. Im gleichen Spannungsbereich zeigt die HF ein ausgeprägtes Plateau. In diesem Bereich werden vermutlich monoenergetische Grenzflächenzustände mit sehr hoher Dichte umgeladen [10]. Hierbei wird das Oberflächenpotential festgehalten, wodurch sich die Raumladungszonentiefe zunächst nicht weiter erhöht und die HF-Kurve ein

Plateau zeigt. Die NF-Kurve steigt in diesem Bereich zwischenzeitlich wieder auf die Isolatorkapazität an, da sehr viele Zustände direkt an der Grenzfläche umgeladen werden.

Bei den hier nicht gezeigten TEOS- und SiON-Proben mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht fällt auf, dass die 100 kHz-HF-Kurve eher wie eine quasistatische verläuft. Nach dem Abfall steigt auch sie in Inversion wieder an.

Die Auswertung der Messungen an den 0,6 mm<sup>2</sup> großen Pads P2 ergibt im Mittel die in Tabelle 5.11 bis 5.13 dargestellten Werte.

LTO-Proben	Dicke [nm]	$D_{it}$ [cm <sup>2</sup> eV] <sup>-1</sup>	$V_{FB}$ [V]	$\Delta V_{FB}$ [V]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	21,3	$4 \cdot 10^{12}$	-0,5	1
Nachoxidation (Nr. 4)	45,3	$1 \cdot 10^{12}$	-0,4	0,3
Ge-Oxid (Nr. 9 & 10)	26,6	$1 \cdot 10^{12}$	0,4	1
PSG (Nr. 5 & 6)	21,8	$3 \cdot 10^{12}$	1,5	2,2
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	bei O <sub>2</sub> -Temperung sind $V_{FB}$ und $d_{ins}$ etwas größer			

Tabelle 5.11: Mittelwerte der CV-Messungen an LTO-Proben nach dem PMA

TEOS-Proben	Dicke [nm]	$D_{it}$ [cm <sup>2</sup> eV] <sup>-1</sup>	$V_{FB}$ [V]	$\Delta V_{FB}$ [V]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	16,3	$9 \cdot 10^{12}$	3,5	0,2
Nachoxidation (Nr. 4)	20,9	$1 \cdot 10^{12}$	0,0	0,3
Ge-Oxid (Nr. 9 & 10)	27,8	$1 \cdot 10^{13}$	4,9	0,2
$\alpha$ -Si (Nr. 5 & 6)	21,4	$2 \cdot 10^{12}$	2,7	0,2
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	bei O <sub>2</sub> -Temperung sind $V_{FB}$ und $d_{ins}$ etwas größer			

Tabelle 5.12: Mittelwerte der CV-Messungen an TEOS-Proben nach dem PMA

SiON-Proben	Dicke [nm]	$D_{it}$ [cm <sup>2</sup> eV] <sup>-1</sup>	$V_{FB}$ [V]	$\Delta V_{FB}$ [V]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	22,2	$9 \cdot 10^{12}$	3,6	0,3
Nachoxidation (Nr. 4)	21,5	$3 \cdot 10^{12}$	2,1	0,6
Ge-Oxid (Nr. 9 & 10)	25,8	$2 \cdot 10^{12}$	0,5	0,9
$\alpha$ -Si (Nr. 5 & 6)	22,1	$3 \cdot 10^{12}$	2,6	0,2
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	bei O <sub>2</sub> -Temperung ist $d_{ins}$ etwas größer			

Tabelle 5.13: Mittelwerte der CV-Messungen an SiON-Proben nach dem PMA

Die unterste Zeile der Tabellen berücksichtigt Unterschiede aufgrund der abschließenden Metallisierungstemperung in Formiergas oder Sauerstoff. Es zeigt sich wie zuvor nur ein schwacher bis nicht vorhandener Einfluss des Tempergases auf die Ergebnisse.

Bei der Auswertung wird der zuvor vermutete Anstieg in den Zustandsdichten sichtbar. Dies gilt vor allem bei den direkt abgeschiedenen Plasmaschichten und den auf  $\text{GeO}_2$  abgeschiedenen TEOS-Filmen. Bei den LTO-Proben ist der Unterschied zu den vorherigen Messungen geringer ausgeprägt. Ebenso existiert bei LTO-Filmen kein deutlicher Unterschied zwischen den Schichten auf zuvor oxidiertem Germanium mit den Nummern 9 und 10 und der nachträglich oxidierten Probe Nr. 4. Im Gegensatz dazu zeigen vor allem die TEOS-Filme eine deutliche Abhängigkeit der Parameter vom Zeitpunkt der Oxidation an. Die vor der Abscheidung oxidierten Germaniumsubstrate besitzen die höchste Grenzflächenzustandsdichte sowie die positivste Flachbandspannung, die nachträglich oxidierten dagegen zeigen die jeweils geringsten Werte.

Die LTO-Proben besitzen im Mittel nach wie vor die höchste Flachbandspannungshysterese, auch wenn sich die Werte im Vergleich zur letzten 10 min PMA-Temperung leicht verbessert haben. Ansonsten zeigen noch die SiON-Proben mit thermisch oxidiertem Ge-Substrat eine deutliche Hysterese.

#### IV-Messungen an getemperten Ge-MIS-Dioden:

Die Ergebnisse der IV-Messungen der LTO-Probe Nr. 1, der TEOS-Proben Nr. 1 und Nr. 5 sowie der SiON-Proben Nr. 5 und Nr. 9, durchgeführt an den Pads P3, sind in Bild 5.19 dargestellt.

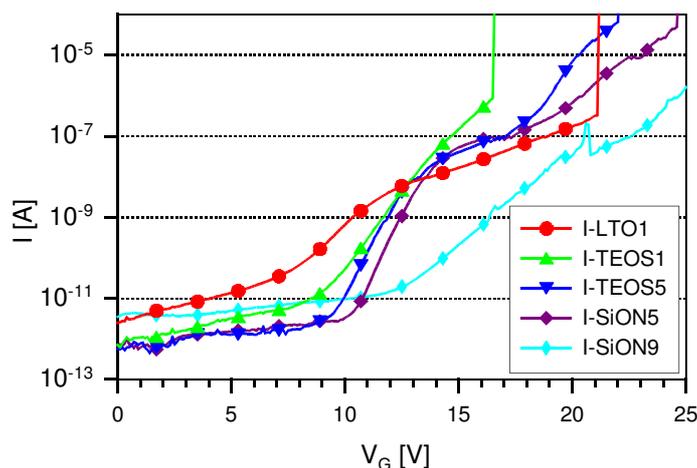


Bild 5.19: IV-Kurven ausgewählter Proben nach dem PMA in  $\text{N}_2\text{H}_2$ .

Dargestellt sind Verläufe von Proben ohne POA: Filme bei Nr. 1 direkt, bei Nr. 5 auf  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht und bei Nr. 9 auf zuvor oxidiertem Germaniumsubstrat abgeschieden.

Die vor der Temperung beobachtete ausgeprägte Stromsättigung ist nur noch bei einer LTO-Probe zu erkennen, was die zuvor angesprochene leichte Verbesserung durch den letzten PMA

bestätigt. Bei den Messungen wird zudem sehr deutlich, dass die Proben mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht den steilsten Stromanstieg haben und den geringste Leckstrom im unteren Feldbereich aufweisen.

Die Parameterextraktion der Werte der real  $0,33 \text{ mm}^2$  großen Pads P3 ergibt im Mittel die in Tabelle 5.14 bis 5.16 dargestellten Werte.

LTO-Proben	$J_L$ [nA/cm <sup>2</sup> ] (E = 2 MV/cm)	$E_{bd}$ [MV/cm]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	4,5	9,7
Nachoxidation (Nr. 4)	1,3	7,8
Ge-Oxid (Nr. 9 & 10)	1,6	9,9
PSG (Nr. 5 & 6)	6,0	9,5
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	kein signifikanter Einfluss	

Tabelle 5.14: Mittelwerte der IV-Messungen an LTO-Proben nach dem PMA

TEOS-Proben	$J_L$ [nA/cm <sup>2</sup> ] (E = 2 MV/cm)	$E_{bd}$ [MV/cm]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	1,9	10,1
Nachoxidation (Nr. 4)	5	9,5
Ge-Oxid (Nr. 9 & 10)	2,7	9,7
$\alpha$ -Si (Nr. 5 & 6)	0,5	10,3
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	bei O <sub>2</sub> -Temperatur ist $E_{bd}$ unwesentlich geringer	

Tabelle 5.15: Mittelwerte der IV-Messungen an TEOS-Proben nach dem PMA

SiON-Proben	$J_L$ [nA/cm <sup>2</sup> ] (E = 2 MV/cm)	$E_{bd}$ [MV/cm]
Direkt (Nr. 1,2 & 3)	1,2	10,3
Nachoxidation (Nr. 4)	1,3	11,1
Ge-Oxid (Nr. 9 & 10)	1,3	9,6
$\alpha$ -Si (Nr. 5 & 6)	0,4	10,8
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	kein signifikanter Einfluss	

Tabelle 5.16: Mittelwerte der IV-Messungen an SiON-Proben nach dem PMA

Im Vergleich zu vorher zeigen vor allem die LTO-Proben nur geringe Veränderungen. Die Proben besitzen dabei nach wie vor nur eine geringe Eignung als Gateisolator. Bei den TEOS- und SiON-Filmen zeigen sich dagegen vor allem im unteren Feldbereich um 2 MV/cm deutliche Verbesserungen. Die Leckströme haben sich zum Teil um rund eine Dekade verringert und die Variationsbreite in den Kenngrößen hat deutlich abgenommen.

## 5.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchung der Niedertemperaturprozesse mit LTO-, TEOS- und SiON-Filmen zeigt auf Silizium zumindest bei den Plasmaschichten eine gute Eignung zur Verwendung im Gatebereich eines MISFET. Beim Einsatz der Verfahren auf Germanium zeigen sich dagegen mehrere Probleme. Diese sind primär auf die Eigenschaften der Isolator/Halbleiter-Grenze zurückzuführen, da die Durchbruchfeldstärken und die dielektrischen Dicken vergleichbar mit denen der Siliziumproben sind. Bei allen Filmen ergeben sich nach einer Metallisierungstemperatur sehr hohe Grenzflächenzustandsdichten im Bereich von  $10^{12}$  bis zu  $10^{14}$  /cm<sup>2</sup>eV. Zusätzlich zeigen die meisten LTO-Proben nach einer Metallisierungstemperatur eine deutliche Flachbandspannungshysterese bis zu 3 V. Die  $D_{it}$ -Werte lassen sich auf hohe Zustandsdichten direkt an der Grenzfläche zum Germaniumsubstrat zurückführen, hohe  $\Delta V_{FB}$ -Werte deuten dagegen eher auf Haftstellen im Isolator in der Nähe der Grenzfläche hin.

Wie von Sedgwick [10] sowie Wang und Joshi [44] berichtet wird, kommen als Ursache für die enorme Zahl an Zuständen schwache Ge-O-Si-Verbindungen (Germanosilikate) in Betracht. Zudem entstehen die gestörten Grenzflächen vermutlich bei der Zersetzung und Umbildung eines dort vorhandenen Germaniumdioxides aufgrund der Einwirkung von in den Filmen eingelagertem Wasser oder Wasserstoff.

Die Zersetzung findet bei den LTO-Filmen offenbar thermisch angeregt unter Einbeziehung von eingelagertem Wasser statt, was sich in zunehmender Erhöhung der Flachbandspannungshysteresen bei Erhöhung der PMA-Temperatur bemerkbar macht. Auch dass im Gegensatz dazu die POA-Argontemperatur vor der Metallisierung kaum einen Einfluss hat, lässt sich durch die bereits bei den Siliziumversuchen vermutete Wassereinlagerung in den Niedertemperaturoxiden erklären. Bei der Argontemperatur kann das Wasser leicht aus den dünnen LTO-Filmen abdampfen. Unter den Alupads ist es bei der Metallisierungstemperatur allerdings eingeschlossen, so dass erst hier der Einfluss zum Tragen kommt. Auch die Einführung eines Glasbildners zeigt deshalb keine Verbesserung.

Bei den Plasmaschichten auf thermischen Germaniumdioxiden, insbesondere beim TEOS, scheint bereits die Plasmaeinwirkung während des Prozesses zu gestörten Grenzflächen zu führen. Die deutlich unterschiedlichen Ergebnisse der TEOS-Proben Nr. 4 bzw. 9 und 10 sind hierfür ein Indiz. Durch die hohe Plasmaleistung beim TEOS-Prozess werden die zuvor thermisch erzeugten Germaniumoxide vermutlich stark gestört. Somit zeigen sich bei TEOS-Filmen erheblich schlechtere Werte bei Belegung von GeO<sub>2</sub> als bei Nachoxidation.

Bei SiON- und LTO-Schichten dagegen sind die jeweiligen Ergebnisse nach dem PMA recht ähnlich, und der Zeitpunkt der Oxidation der Grenzfläche scheint eher irrelevant.

Dass insbesondere die Proben mit direkt abgeschiedenen Filmen hohe Zustandsdichten zeigen, ist vermutlich auf das Vorhandensein eines natürlichen Germaniumoxides vor der Abscheidung zurückzuführen. Optische Messungen deuten darauf hin, dass binnen Sekunden ein ca. 1 nm dünner natürlicher Germaniumdioxidfilm entsteht. Ebenso kommt die Bildung von Germaniumoxiden und Germanosilikaten während der Abscheidung durch sogenannte subkutane Oxidation in Betracht, die von Lucovsky et. al. [73] bei deren Versuchen beobachtet wird. Während der Temperung werden dann die Grenzflächen vermutlich durch Interdiffusion weiter gestört, was zu den sehr hohen Zustandsdichten nach dem PMA führt.

Die nachträglich oxidierten Proben zeigen mit Grenzflächenzuständen von rund  $10^{12} / \text{cm}^2 \text{eV}$  etwas bessere Eigenschaften als die anderen. Hier sind auch nur geringe Anteile an Germanosilikaten direkt an der Grenzfläche zum Substrat zu erwarten. Die POA-Temperung in Sauerstoff führt zumindest bei LTO- und TEOS-Filmen optisch nachweisbar zur Bildung von subkutanem  $\text{GeO}_2$ . Eventuell vorhandene Germanosilikate sollten daher deutlich oberhalb der elektrisch aktiven Grenzfläche lokalisiert sein. Die nach der PMA-Temperung erhöhten Zustandsdichten resultieren bei LTO- und TEOS-Filmen vermutlich aus eingelagertem Wasser oder Wasserstoff, die mit dem Germaniumdioxid reagieren. Bei SiON-Filmen kann man dagegen vermuten, dass die optisch erkennbar schwache Oxidation der Grenzfläche die Ursache für die hohen Zustandsdichten darstellt. Es ist allerdings auch möglich, dass die mit  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  relativ hohe Oxidationstemperatur zu gestörten Germaniumoxiden führt. Zumindest bei Johnson et. al. [74] werden Probleme bei Nachoxidation mit so hohen Temperaturen berichtet.

Die ebenfalls etwas besseren Werte der mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschichten versehenen Proben sind vermutlich auf die langsame Abscheidung des  $\alpha$ -Siliziums zurückzuführen. Der Ionenbeschuss und der hohe Wasserstoffanteil im Plasma dürften eine Art in-situ Reinigung der Germaniumoberfläche bewirken, so dass nur geringe Mengen von Germaniumoxiden und Ge-O-Si-Verbindungen an der Grenzfläche zu erwarten sind. Ein Hinweis auf diese Tatsache sind die optischen Messungen sowie ein AES-Tiefenscan einer analog der TEOS-Probe Nr. 5 hergestellten Vergleichsprobe. Dargestellt sind die Verläufe der Elemente über der Sputterzeit, wobei die zugehörigen Auger-Energien der Legende zu entnehmen sind [75]. Das Sputtern erfolgt mittels eines Argon-Ionenstrahls mit einer Energie von 10 keV auf einer Fläche von  $200 \times 200 \text{ } \mu\text{m}^2$ .

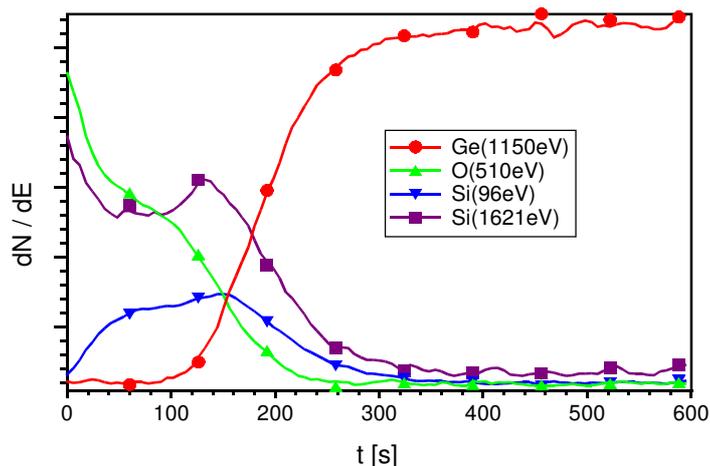


Bild 5.20: AES-Tiefenscan einer TEOS-Probe mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht

Es ist zu erkennen, dass beide Siliziumsignale in der Tiefe deutlich über das Sauerstoffsignal hinausgehen. Zudem ist kein erhöhter Sauerstoffpegel an der unteren Seite der Siliziumschicht zu erkennen. Die Überschneidung von Germanium mit Sauerstoff und Silizium ist zumindest zum Teil auf Artefakte aufgrund des mit 10 keV recht kräftigen Ar-Sputterns zurückzuführen, was zur Verschleppung der Signale führt. Dieses Phänomen ist auch bei Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS) bekannt und wird dort als „knock-on-broadening“ bezeichnet [76]. Es sind also nur geringe Mengen von Oxidverbindungen an der Grenze zum Germanium zu erwarten. Die immer noch relativ hohen Zustandsdichten bei den Plasmaproben Nr. 5 und 6 sind daher auf die mit Sicherheit gestörten  $\alpha$ -Si-Zwischenschichten zurückzuführen.

Die Flachbandspannungen der meisten Proben liegen nach der PMA-Temperung deutlich im positiven Bereich. Dieses ist zumindest zum Teil auf die hohe Grenzflächenladung  $Q_{it}$  zurückzuführen. Die hohen Werte bei einigen TEOS- und SiON-Filmen lassen aber auch auf zusätzliche negative Isolatorladungen schließen. Hierbei ist im Gegensatz zu den Beobachtungen von Sedgwick [10] und Yashiro [40] das Tempermedium ohne Belang. Vermutlich ist hier die negative Ladung auf SiOH- oder GeOH-Verbindungen zurückzuführen, die aus Reaktionen mit dem in den Filmen eingelagerten Wasserstoff entstehen. Ein Effekt, der sich schon bei den TEOS-Filmen auf Silizium in Kapitel 5.2 andeutete.

Die IV-Charakteristiken bestätigen die hohen Zustandsdichten in der Nähe und direkt an der Grenzfläche. Die unterschiedlichen Steigungen der IV-Kennlinien der Plasmaschichten auf Germanium und  $\alpha$ -Silizium im Bereich von 5 MV/cm verdeutlichen, dass der direkte Kontakt von SiO<sub>2</sub> und Germaniumsubstrat zu einer hohen Anzahl geschwächter Barrierenbereiche führt. Für diese Bereiche könnten neben Germanosilikaten und gestörten Germaniumoxiden

allerdings auch die Eigenschaften des  $\text{GeO}_2$  selbst verantwortlich sein. Mit einem optischen Bandabstand von ca. 6 eV [77] dürfte die Barriere von  $\text{GeO}_2$  gegenüber Ge geringer ausfallen, als die von  $\text{SiO}_2$  gegenüber Si. Der Effekt der Stromsättigung, der vor allem bei den IV-Kurven der LTO-Proben beobachtet werden kann, deutet dagegen auf das Vorhandensein von tiefer liegenden Isolatorhaftstellen hin, die nach Füllung mit Elektronen aufgrund des Gegenfeldes einen weiteren Stromanstieg verzögern.

Zieht man ein Fazit, so erkennt man, dass zumindest die TEOS- und SiON-Plasmaprozesse auf Germanium auch bei niedrigen Temperaturen Filme liefern, die sich von ihren Substrateigenschaften her als Dielektrikum im Gatebereich eines Ge-MISFET anbieten. Für gute Grenzflächeneigenschaften muss allerdings die Grenzfläche zum Substrat frei von Germanosilikaten sein, und es darf bei Vorhandensein eines Germaniumoxides keinerlei Eintrag von Wasser in die Schichten auftreten. Da aber eine direkte Abscheidung von Siliziumoxiden auf Germanium oder Germaniumoxid immer die Gefahr der Bildung von Germanosilikaten birgt und Niedertemperaturoxide bei Lagerung zur Feuchtigkeitsaufnahme neigen, ist die Einführung stabiler Zwischenschichten, die kein reines Germaniumoxid enthalten, unabdingbar. Für eine solche Schicht bietet sich nach Hattangady et. al. Silizium an.

Ein Nachteil des Ansatzes mit Siliziumzwischenschichten ist, dass eine hohe Schichtqualität benötigt wird. Zudem ist zu befürchten, dass die Siliziumzwischenschicht einen parasitären Kanal bildet. Der kapazitive Einfluss dieses Kanals kann auch bei den  $\alpha$ -Si-Zwischenschichten wie z.B. bei der TEOS-Probe Nr. 5 beobachtet werden.

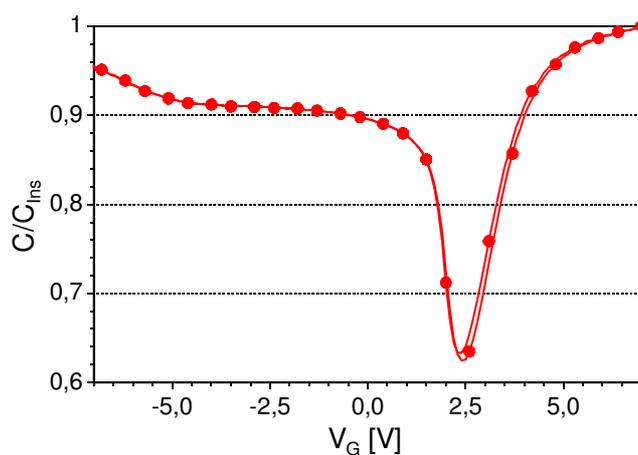


Bild 5.21: CV-Hysteresekurve der TEOS-Probe mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht bei 10 kHz

Im Inversionsbereich der normierten Kennlinien ist nach einer Sättigung bis ca. -5 V deutlich der weitere Anstieg der Inversionskapazität zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass zuerst

das Germanium invertiert wird, so dass im Bereich bis -5 V die verarmte Si-Zwischenschicht virtuell als zusätzliches Dielektrikum wirkt. Jenseits von -5 V wird dann auch das Silizium invertiert. Der Einfluss des zusätzlichen Kanals wird auch in anderen Arbeiten, bei Anwendung von Siliziumzwischenschichten im Bereich der SiGe-MISFET, bei Messungen und Simulationen [78, 79] beschrieben. Bei höheren Schichtdicken kann es in Abhängigkeit der Banddiskontinuitäten auch dazu kommen, dass das Germanium im relevanten Bereich gar nicht invertiert und das Verhalten dann reinen Silizium-Transistoren entspricht. Der Siliziumkanal besitzt dabei eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit. Ansonsten erhöht die Siliziumschicht virtuell die Dicke des Dielektrikums, wirkt aber bezüglich des Durchbruchverhaltens nicht als solches.

Die Siliziumzwischenschicht führt aufgrund der Bandverhältnisse auf jeden Fall zu einer Verarmung der Oberfläche des n-Germanium-Substrates, und es kann bei Vorhandensein von Störstellen zu einer negativen geladenen Raumladungszone (RLZ) innerhalb der Zwischenschicht kommen, wie in Bild 5.22 angedeutet ist.

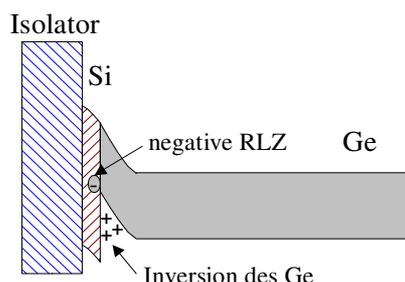


Bild 5.22: Schematisches Bänderdiagramm der Germaniumprobe mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht

Da diese als Isolatorladung wirkt, entsteht ein weiterer Faktor, der zu einer positiven Flachbandspannung führt. Somit wird auch die Bildung von Inversionsrandschichten begünstigt, was ebenfalls an den TEOS-Proben mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht beobachtet werden kann. Wie berichtet, verhält sich die 100 kHz-HF-CV-Kurve in gewisser Weise wie eine Niederfrequenz-CV-Kurve, da sie im Inversionsbereich wieder ansteigt. Dies gilt vor allem an kleinen Pads. Bei Belegung der Proben mit positiven Oberflächenladungen mittels Koronaentladung kann der Effekt deutlich verringert werden. Der Vergleich von 100 kHz-HF- und quasistatischer NF-Kurve vor und nach dem Aufladen der Oberfläche mit positiven Ionen ist in Bild 5.23 dargestellt. Die einzelnen Kurven sind zwecks besserer Vergleichbarkeit mit dem jeweils maximalen Kapazitätswert normiert.

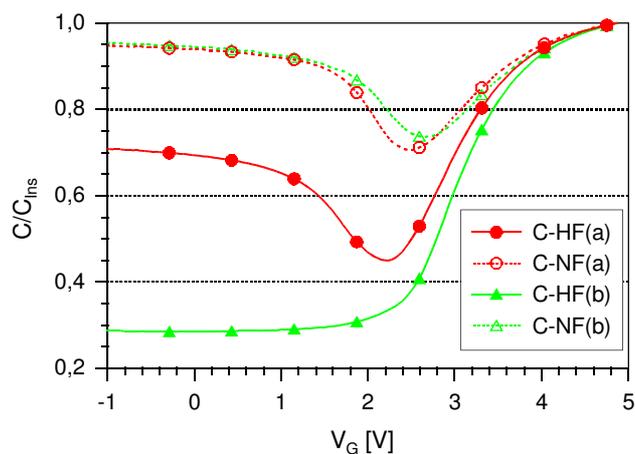


Bild 5.23: CV-HF-NF-Kurven an TEOS-Probe Nr. 5 mit  $\alpha$ -Si-Zwischenschicht, (a) vor und (b) nach Belegung der Oberfläche mit positiven Ionen.

Nach der Belegung mit Ionen zeigt die HF-Kurve den typischen Verlauf. Die Inversionsrandschichten in der Umgebung des Pads werden deutlich abgebaut, weshalb weniger Ladungsträger aus dieser Quelle zur Verfügung stehen.

## 6 Untersuchung neuartiger ECR-Oxid/Nitrid Gatestapel

Die vorherigen Untersuchungen mit bekannten Dielektrika der Siliziumtechnologie haben gezeigt, dass bei Verwendung von CMOS-kompatiblen Niedertemperatur-Siliziumoxiden auf Germanium die Einführung einer chemisch stabilen Zwischenschicht für eine ausreichende Grenzflächenqualität unabdingbar ist. Sollen hierfür Siliziumzwischenschichten verwendet werden, so ist aufgrund der zuvor erwähnten Effekte eine sorgfältige Auslegung der Schichtqualität und -dicke unbedingt notwendig. Alternativ zu den problematischen Siliziumschichten kann man sich die Verwendung von stabilen Germaniumoxinitriden nach Rosenberg et. al. [4, 36 - 38] vorstellen, die die oben genannten Nachteile nicht besitzen sollten. Bei der Verwendung von GeON bietet sich zudem der Vorteil, dass die elektrisch aktive Grenzfläche unterhalb der ehemaligen Substratoberfläche entsteht. Nach Gregory und Crisman [7] zeigt die Nitridierung von Germaniumoxiden zudem eine deutliche Verbesserung der CV-Charakteristik, selbst wenn das Startoxid nur eine geringe Qualität aufweist.

Aufgrund der guten Grenzflächeneigenschaften des Materials auf Germanium wird im folgenden Teil der Arbeit die Herstellung von GeON-Zwischenschichten verfolgt. Um hierbei die problematisch hohe Temperaturen bei der Nitridierung von 600 °C zu umgehen, werden allerdings nicht thermisch erzeugte Germaniumoxinitride, sondern Verfahren der Plasmaoxidation und -nitridation zugrunde gelegt. Auf Germanium konnten von Sun und Liu [28, 31, 80] bereits anodische Germaniumoxide und -nitride in einem konventionellen Plasmareaktor mittels O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> Plasmen bei ca. 550 °C hergestellt werden. In dieser Arbeit steht dafür ein alternatives Hilfsmittel, eine sogenannte Electron Cyclotron Resonance (ECR)-Plasmaanlage, zur Verfügung, die sich durch hohe Ionisationsgrade auszeichnet [81]. In dieser Anlage ist zudem die Abscheidung stabiler Deckschichten auf Siliziumoxidbasis möglich, ohne das Vakuum brechen zu müssen.

### 6.1 Eigenschaften der ECR-Anlage

Die Verwendung von ECR-Plasmen bietet nach D.W. Hess [81] den Vorteil der relativ hohen Ionendichte bei niedrigem Druck und gleichzeitig geringer Ionenenergie, wodurch eine Schädigung des Substrates und des wachsenden Filmes minimiert wird.

### 6.1.1 Grundlagen des ECR-Plasmas

Ein Plasma besteht im Allgemeinen aus Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, die alle jeweils einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung unterliegen. Durch äußere Anregung und vergleichsweise schwache Energieübertragung durch Stoßprozesse sind die Energien nicht im Gleichgewicht. Die Energie der Elektronen liegt höher als die der anderen Teilchen, man schreibt ihnen eine höhere Temperatur  $T_E$  zu. Aufgrund ihrer geringeren Masse  $m_E$  bei höherer kinetischer Energie verlassen die Elektronen das Plasma anfänglich schneller als die anderen Teilchen. Da sich dadurch das Plasma positiv gegenüber der Umgebung auflädt, wird der Elektronenfluss gebremst und ein gerichteter Ionenfluss etabliert. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, so dass die Gesamtverluste von Elektronen und Ionen gleich sind. Berechnungen [82] zeigen, dass gerichtete Ionengeschwindigkeiten oberhalb der sogenannten Bohm-Geschwindigkeit  $v_B$

$$v_B = \sqrt{kT_E / m_I} \quad (6.1)$$

dazu führen, dass die Dichte der Elektronen  $N_E$  in den Plasmarandschichten schneller abnimmt als die der Ionen  $N_I$  mit der Masse  $m_I$ . Es entstehen lokale Raumladungszonen um alle Oberflächen, die sogenannten Randschichten. Der Potentialabfall zwischen Plasma und Umgebung findet aufgrund der Schichten nicht kontinuierlich statt, vielmehr steigt das Potential innerhalb der Schichten von dem Wert an der Oberfläche auf nahezu das Plasmapotential  $V_P$  an. Der restliche Raum ist daher fast feldfrei, und in ihm sind  $N_E$  und  $N_I$  gleich. Deshalb wirkt das Plasma nach außen elektrisch neutral [83]. Im Inneren jedoch existieren aufgrund der Ionen elektrische Störungen, die aber innerhalb weniger Debye-Längen  $\lambda_D$  durch die Elektronen ausgeglichen werden.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_E}{N_{E0} q^2}} \quad (6.2)$$

Hierin ist  $N_{E0}$  die Elektronenkonzentration im ungestörten Plasma. Als typische Randschichtdicke werden bei kollisionsfreien Plasmen ebenfalls einige wenige  $\lambda_D$  angegeben [83, 84].

In ECR-Anlagen werden die Plasmen mit Hilfe von Mikrowellen (MW) angeregt. Diese besitzen üblicherweise eine Frequenz von 2,45 GHz und werden vom Magnetron über Hohlleiter in den Plasmaraum eingekoppelt. Durch Überlagerung eines statischen Magnetfeldes innerhalb des Plasmarumes werden die freien Elektronen auf kreisförmige Bahnen um die Magnetfeldvektoren gezwungen.

Die Frequenz der Rotation, die Zyklotronfrequenz, beträgt dabei:

$$\omega_{CE} = \frac{qB}{m_E} \quad (6.3)$$

Hierin stellt B die magnetische Induktion und  $m_E$  die Elektronenmasse dar. Um die Elektronen-Zyklotron-Resonanz herzustellen, muss die Induktion senkrecht auf dem MW-E-Feld stehen und an die Mikrowellenfrequenz angepasst werden, so dass gilt:  $\omega_{CE} = \omega_{MW}$ . Es sind also B = 875 Gauß erforderlich.

### 6.1.2 Aufbau der ECR-Anlage

Der schematische Aufbau der hier verwendeten ECR-PACVD-Anlage mit Ringspaltmagnetfeld ist in Bild 6.1 dargestellt.

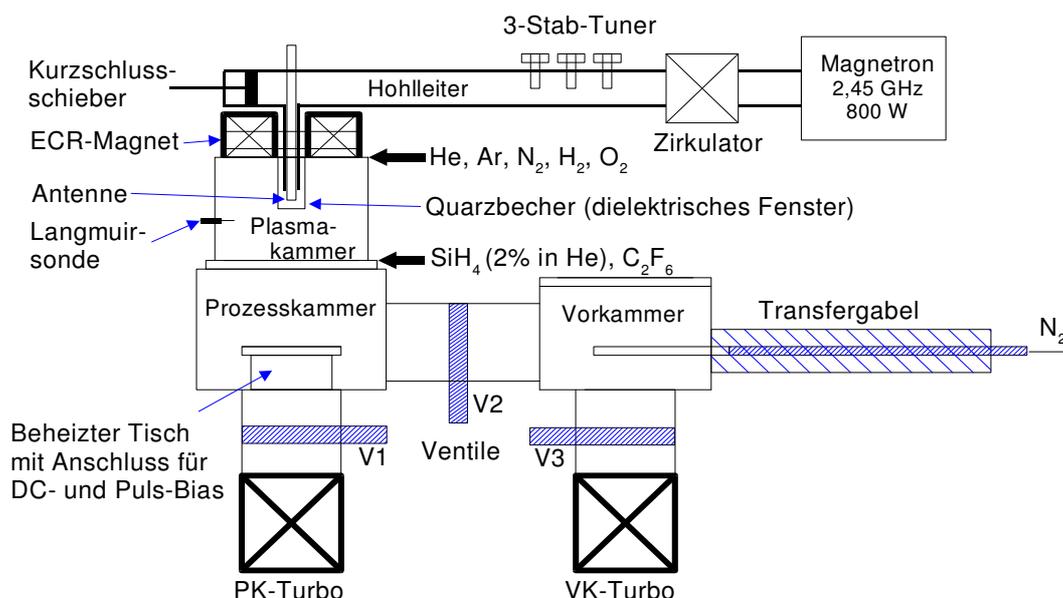


Bild 6.1: Schematischer Aufbau der verwendeten ECR-PACVD-Anlage

In dieser ECR-Quelle, Typ RR 160 PQ der Firma Roth & Rau, wird das statische Magnetfeld des Elektromagneten dem am dielektrischen Fenster austretenden MW-E-Feld senkrecht überlagert. Zur Einspeisung der maximal 800 W starken Mikrowelle dient eine Koaxialantenne, die die MW vom Hohlleiter in den Plasmaraum leitet. Zwecks Leistungsanpassung werden Kurzschlusschieber und 3-Stab-Tuner verwendet. Ein Zirkulator schützt das Magnetron vor Reflexion bei Fehlanpassung und erlaubt gleichzeitig die Messung der reflektierten Leistung. Steuerung und Überwachung der Mikrowelleneinheit erfolgen über einen PC. Die Mikrowelle kann in einem kontinuierlichen oder alternierenden Modus (Pulsbetrieb) betrieben werden, wobei

Puls- und Periodendauer der Rechteckzyklen vorgegeben werden können. Der Pulsbetrieb wird im Folgenden durch den Index „P“ hinter der Leistungsangabe markiert. Effektivwerte werden mit dem Index „eff“ versehen.

Die Prozess- und die Vorkammer werden mit je einer abtrennbaren Turbomolekularpumpe evakuiert und erreichen jeweils einen Enddruck von ca.  $10^{-6}$  Torr. Die Vorkammer, durch ein Plattenventil (V2) von der Hauptkammer getrennt, kann separat über einen Stickstoffanschluss an der Transfergabel belüftet werden. Weitere Gaseinlässe befinden sich am oberen und unteren Ende der Plasmakammer. Helium, Argon, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff werden dabei zwecks besserer Anregung oberhalb des Plasmarumes eingespeist. Silan und  $C_2F_6$  werden dagegen zwecks Minimierung von Abscheidung und Ätzangriff unterhalb des aktiven Bereiches im oberen Teil der Prozesskammer eingespeist. Die Gaseinspeisung erfolgt mittels Verteiler-Ringe, um eine homogene Gasverteilung über den gesamten Kammerumfang zu gewährleisten. Im ECR-Betrieb wird im Pull-Down-Modus gearbeitet, bei dem der Druck  $p$  durch den Gasfluss  $f$  vorgegeben wird. Der Zusammenhang ist bei den verwendeten Gasen im Allgemeinen linear gemäß:

$$p[mTorr]=0,07 * f[sccm]+0,5 \quad (6.4)$$

Die einzige Ausnahme stellt Helium dar, das bereits bei 100 sccm den relativ hohen Druck von 11,5 mTorr liefert. Im ECR-Betrieb kann im Bereich zwischen 1 und 100 mTorr gearbeitet werden.

Die Wände der Prozesskammer und der Probenstisch mit 10 cm Durchmesser sind getrennt temperierbar. Die Prozesskammerwand wird mittels Ölheizung erwärmt, der Tisch lässt sich dagegen elektrisch bis auf ca. 450 °C heizen. Der Deckel und die Wände der Plasmakammer sind wassergekühlt. Der Tisch kann gegen die Plasmakammer elektrisch vorgespannt werden. Zur Einstellung der Bias von maximal 500 V wird eine Konstant-Spannungsquelle oder eine Pulsquelle mit Rechteckspannungsausgang im Bereich von 100 kHz verwendet.

### 6.1.3 Untersuchung von ECR-Plasmen mittels Langmuirsonden

Für die Bewertung von Plasmen bezüglich ihrer Eigenschaften bieten sich mehrere Methoden an. Zum einen kann die Plasmazusammensetzung mittels Massenspektrometer analysiert werden. Dies ist vor allem bei Abscheideverfahren vorteilhaft. Über das Vorhandensein und die Anzahl der zur Reaktionsgleichung gehörenden Edukte und Produkte können die Schichteigenschaften bestimmenden Faktoren, wie Gaszusammensetzung, Druck, Leistung und Temperatur ermittelt werden. Aber auch bei Ätzverfahren lässt sich diese Methode als

Reaktionskontrolle und Endpunkterkennung einsetzen. Alternativ werden häufig optische Verfahren verwendet, die spezielle Spektrallinien der Verbindungen und Elemente auswerten und so über Vorhandensein, Häufigkeit und Ionisationszustand Auskunft geben.

Beide Verfahren bewerten in erster Linie die Anzahl bestimmter Teilchen im Plasma. Für die Beurteilung des energetischen Zustandes ist eine andere Methode prädestiniert, die sogenannte Langmuirsondenmessung. Bei dieser Methode wird der Stromverlauf gemessen, der auftritt, wenn die Langmuirsonde mit einem variablen Potential beaufschlagt wird. Langmuirsonden bestehen dabei in einfachster Form aus einem Draht, der in das Plasma eingebracht wird. Da das Plasma durch das Einbringen der Sonde gestört werden kann, ist die Auswahl der Sonde etwas kritisch. Die Sonde sollte nach Hebner et. al. [85] möglichst klein sein, um das Plasma so gering als möglich zu beeinflussen. Zudem sollte es sich um ein inertes Material handeln, das nicht chemisch mit den Plasmaspezies interagiert.

Bringt man eine Langmuirsonde in das Plasma ein und variiert die Spannung zwischen Sonde und Kammerwand ( $V_S$ ), so erhält man einen Sondenstrom ( $I_S$ ) mit der Charakteristik gemäß Bild 6.2.

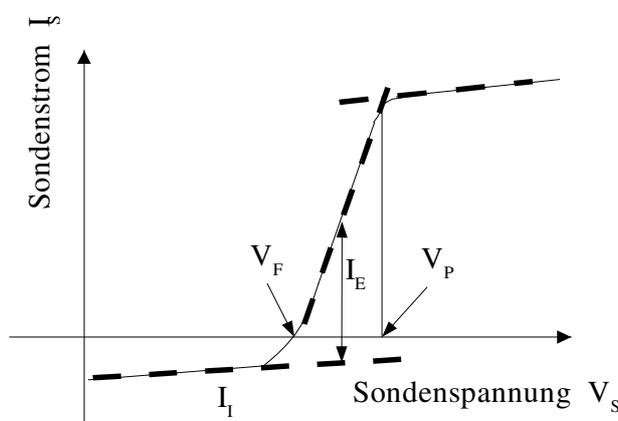


Bild 6.2: Typische IV-Charakteristik einer Langmuirsonde mit Bereichsasymptoten

Im positiven Spannungsbereich oberhalb des Plasmapotentials  $V_P$  misst man im Prinzip die „thermischen“ Elektronen- und Ionensättigungsströme  $I_{ES}$  und  $I_{IS}$ :

$$I_{ES} = q N_E v_E A / 4; I_{IS} = -q N_I v_I A / 4 \quad \text{mit } v_{E,I} = \sqrt{8kT_{E,I} / \pi m_{E,I}} \quad (6.5)$$

wobei  $A$  die Oberfläche der Langmuirsonde ist. Da die thermische Geschwindigkeit der Elektronen  $v_E$  viel höher ist als die der Ionen  $v_I$ , folgt in diesem Sättigungsbereich:  $I_S = I_{ES} \gg I_{IS}$ .

Senkt man nun die Spannung langsam ab, bildet sich um die Sonde die oben erwähnte Randschicht aus. Der Elektronenstrom  $I_E$  sinkt dadurch exponentiell mit der Potentialdifferenz  $V_S - V_P$  und dem Boltzmann-Faktor:

$$I_E = I_{ES} \exp(q(V_S - V_P)/kT_E) \quad (6.6)$$

Bei weiterer Erniedrigung werden zusätzlich Ionen angezogen. Geht man von einer geringen Beeinflussung des Plasmas durch die Langmuirsonde aus, so entsteht ein Ionenstrom, der sich in erster Näherung aus Ionendichte und Bohm-Geschwindigkeit (6.1) errechnet:

$$I_I = -qN_I v_B A \quad (6.7)$$

Bei einer bestimmten Sondenspannung sind  $I_E$  und  $I_I$  gleich, so dass gilt:  $I_S = 0$ . Diese Spannung entspricht dem Floatingpotential  $V_F$ , das sich an allen elektrisch schwebenden Oberflächen einstellt. Mit  $I_E = I_I$ ,  $N_E = N_I$  sowie (6.1) und (6.5) bis (6.7) folgt in erster Näherung:

$$V_P - V_F = \frac{kT_E}{2q} \ln\left(\frac{m_I}{2\pi m_E}\right) \quad (6.8)$$

Bei weiterer Erniedrigung des Potentials ergibt sich in der Regel ein Sättigungsstrom, der ungefähr dem Ionenstrom (6.7) entspricht.

#### 6.1.4 Bestimmung der Plasmaparameter aus einer Langmuirsondenmessung

Nach der Aufnahme der IV-Kurve lässt sich an der Stelle  $I_S = 0$  direkt das Floatingpotential bestimmen. Anschließend kann die Ionendichte aus dem Ionenstrom im linken Bereich der IV-Kurve berechnet werden. Da sich bei Sondenabmessungen im Bereich der Debye-Länge  $\lambda_D$  Fehler ergeben, wird der eindimensionale Ansatz nach Gleichung (6.7) durch folgende Beziehung ersetzt [86]:

$$N_I^2 = -\frac{4\pi m_I}{3A^2 q^3} \left(\frac{dI_I}{dV}\right) \quad (6.9)$$

Nun extrahiert man den Elektronenstrom  $I_E = I_S - I_I$ . Aus der logarithmischen Darstellung von  $I_E$  über  $V_S$  lässt sich dann aus der Steigung im mittleren Teil basierend auf (6.6) die Elektrentemperatur berechnen. Es gilt:

$$kT_E = q \left(\frac{d \ln(I_E)}{dV}\right)^{-1} \quad (6.10)$$

Mit Hilfe der Gleichung (6.8) lässt sich dann das Plasmapotential ermitteln. Unter Berücksichtigung des leichten Potentialabfalls innerhalb des Plasmabereiches (Bohmkriterium) geschieht dies jedoch in etwas abgewandelter Form: der Nenner  $2 \pi m_E$  wird durch  $2,3 m_E$  ersetzt [87].

Die extrahierten Parameter Elektronentemperatur, Ionendichte sowie Floating- und Plasmapotential sollten nur als Richtwerte angesehen werden. Da die Messung nicht rückwirkungsfrei ist, unterliegen die Ergebnisse systembedingten Fehlern. Um die Verhältnisse in einer bestimmten Anlage zu optimieren, können die Langmuirmessungen jedoch sehr gute Dienste leisten.

## 6.2 Wachstum von ECR-GeON-Zwischenschichten

Um das Wachstum der GeON-Zwischenschichten zu untersuchen, werden im folgenden Teil Plasmaoxidations- und -nitridationsversuche mit  $2 \times 2$  cm Stücken aus Germanium (111) mit optischer Qualität durchgeführt. Diese Proben sind deutlich günstiger als die in Kapitel 5 verwendeten „electronic grade“ (100) Germaniumwafer, sollten für die Wachstumsuntersuchungen aber qualitativ gleichwertige Aussagen liefern. Der Einfluss der Orientierung auf das Wachstum kann hier nach stichprobenartigen Vergleichen als irrelevant angesehen werden.

### 6.2.1 Optimierung der Ionenausbeute in der ECR-Anlage mittels Langmuirmessungen

Um eine möglichst effektive Plasmaoxidation und -nitridation des Germaniums zu erhalten, werden die ECR-Plasmen zuvor auf hohe Ionenausbeute hin optimiert. Zur Maximierung der Ionendichten im Plasma wird aufgrund des höheren möglichen Flussbereiches des Mass-Flow-Controllers im Folgenden nur Stickstoff genauer untersucht. Es wird anhand vorheriger stichprobenartiger Langmuirsondenmessungen angenommen, dass Sauerstoffplasmen sich prinzipiell ähnlich verhalten. Dies wird auch durch Messungen von Shatas et. al. [88] gestützt, die ebenfalls ein tendenziell gleiches Verhalten der Kenngrößen von Sauerstoff- und Stickstoffplasmen beobachten.

In dieser Arbeit wird als Langmuirsonde ein 8 mm langer Gold-Draht mit 250  $\mu$ m Durchmesser verwendet. Der Draht wird durch eine BNC-CF-Vakuumdurchführung auf mittlerer Höhe des Plasmarumes, wie in Bild 6.1 zu erkennen, gehalten. Die Strom-Spannungskennlinien werden unter Verwendung eines Tiefpassfilters mit Hilfe eines Hewlett Packard Parameter-Analyzers

HP 4145B aufgezeichnet. Die Spannung der Sonde wird dabei im Bereich von -20 bis +60 V in Schritten von 0,4 V variiert.

Bei den folgenden Versuchen werden jeweils für sich der Stickstofffluss, die MW-Leistung, die Pulsparameter und der ECR-Magnetstrom gemäß Tabelle 6.1 variiert.

N <sub>2</sub> -Fluss [sccm]	MW-Puls-Leistung [W]	Pulsdauer [ $\mu$ s]	Periodendauer [ $\mu$ s]	Magnetstrom [A]
10, 30, 50, 70, 90	100, 200, 300, 400, 500, 600	10, 25, 50, 75	80, 100, 200, 400, 800	2,5, 3,5, 4,5, 5,5

Tabelle 6.1: Parameterraum für die Langmuirmessungen an Stickstoffplasmen

Die Angaben zur Pulsdauer gelten bei einer Periodendauer von 100  $\mu$ s, und bei variabler Periodendauer wird das Pulsverhältnis auf jeweils 50 % festgesetzt. Die effektive Leistung wird bei Veränderung der Puls- und Flusswerte auf 200  $W_{\text{eff}}$  eingestellt, und der N<sub>2</sub>-Fluss beträgt bei Veränderung der restlichen Parameter 30 sccm, was einen Kammerdruck von 2,6 mTorr ergibt.

Die Untersuchungen zum Magnetstrom zeigen, dass alle charakteristischen Größen des Plasmas kontinuierlich mit dem Strom und somit der Induktion um rund 10-20 % ansteigen. Die Pulsdauer zeigt ebenfalls eine positive Korrelation, wobei die jeweiligen Werte für 50 und 75  $\mu$ s fast gleich sind. Die Periodendauer zeigt dagegen nur einen geringen, uneinheitlichen Einfluss. Einzig die Ionendichte fällt oberhalb von 100  $\mu$ s deutlich ab.

Die Ergebnisse über der MW-Leistung sind in Bild 6.3 dargestellt.

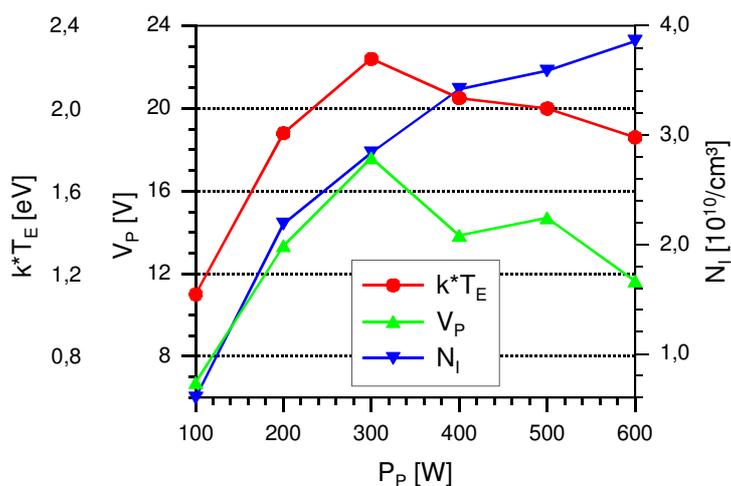


Bild 6.3: Plasmaparameter von Stickstoffplasmen bei Variation der MW-Leistung

Alle Kenngrößen steigen im unteren Leistungsbereich stark an. Ab ca. 300  $W_P$  ist dann eine Sättigung in Elektronentemperatur und Plasmapotential zu erkennen, und bei weiterer Leistungssteigerung nehmen diese Parameter sogar leicht wieder ab. Die Ionendichte steigt dagegen bis 600  $W_P$  an. Ein Ähnliches Verhalten wird auch von Kraft et. al. [89] beobachtet. Auch bei ihren Versuchen steigt die Ionendichte kontinuierlich mit der Leistung an, wohingegen die Elektronentemperatur deutlich weniger und uneinheitlich beeinflusst wird.

Die Einflüsse von Stickstofffluss und somit auch Gasdruck sind in Bild 6.4 dargestellt.

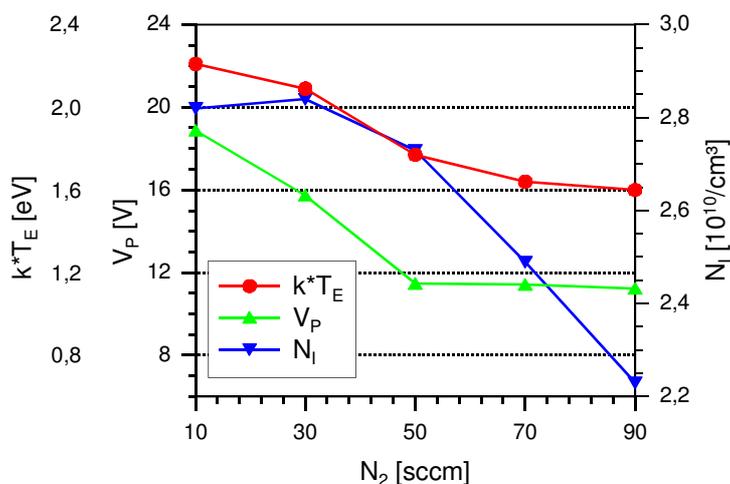


Bild 6.4: Plasmaparameter von Stickstoffplasmen bei Variation des  $N_2$ -Flusses

Bei Variation des Stickstoffflusses fallen Elektronentemperatur und Plasmapotential bis rund 50 sccm deutlich ab und sättigen dann. Die Ionendichte scheint dagegen eher im unteren Fluss- und damit auch Druckbereich zu sättigen und fällt dann zu höheren Flüssen ab. Vermutlich steigt bei höheren Drücken die Rekombinationsrate, das heißt es werden mehr Ionen durch Kollision mit Elektronen wieder neutralisiert, bevor sie die Dunkelfeldzone der Langmuirsonde erreichen können. Ebenso verlieren die Elektronen durch die häufigeren Kollisionen eher an Energie, weshalb alle Kenngrößen mit steigendem Druck im Mittel absinken. Die hier gemachten Beobachtungen gehen einher mit denen von Kraft et. al. [89] sowie Shatas et. al. [88].

Zur effektiven Ionenausbeute scheint es nach obigen Untersuchungen sinnvoll zu sein, eine möglichst hohe Induktion (entspr. Zyklotron-Resonanz) und eine höchstens 100  $\mu\text{s}$  lange Periodendauer bei einem Pulsverhältnis von mindestens 50 % zu wählen. Der experimentell ermittelte Zusammenhang zwischen Puls- und Effektivleistung ist dann in etwa linear gemäß:

$$P_{eff} [W] = 0,77 * P_p [W] - 30 \quad (6.11)$$

Es sollte eine Leistung von rund  $300 W_P$  bzw.  $200 W_{eff}$  eingestellt werden. Berücksichtigt man Bild 6.4, so scheint ein Fluss von ca. 30 sccm bei einem Druck von rund 2,6 mTorr die höchsten Ionendichten zu liefern.

### 6.2.2 ECR-Plasmaoxidation von Germanium

Da ein zuverlässiges Maximum der Ionendichte bei Sauerstoff nicht ermittelt werden kann, jedoch tendenziell eine Ähnlichkeit zu Stickstoffplasmen besteht, wird hier ebenfalls ein Fluss von 30 sccm verwendet. Die Untersuchungen beschränken sich also auf die Einflüsse von MW-Leistung und Substrattemperatur. Bei Variation der MW-Leistung im kontinuierlichen Betrieb beträgt die Substrattemperatur  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , und bei Veränderung der Temperatur beträgt die Pulsleistung der Mikrowelle  $P_P = 420 \text{ W}$ . Die Wachstumsdauer beträgt jeweils 3 min. Die Charakterisierung der gewachsenen Germaniumoxidfilme erfolgt mittels spektroskopischer Ellipsometrie im n-fix- und n-float-Modus auf der Grundlage des Einschichtmodells mit einem Cauchy-Layer für  $\text{GeO}_2$ .

Die Änderung der Mikrowellenleistung bzw. der Temperatur beeinflusst das Wachstum, wie in Bild 6.5 a) bzw. b) zu erkennen ist. Die Linien zwischen den Messwerten dienen der einfacheren Orientierung.

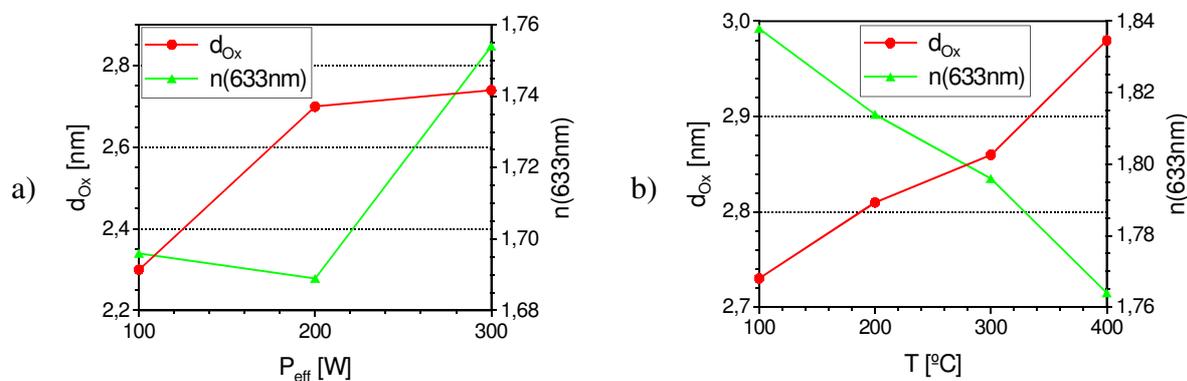


Bild 6.5: Ergebnisse für Dicke- und Brechungsindex bei ECR-Plasmaoxidation von Ge, abhängig von a) effektiver MW-Leistung und b) Substrattemperatur.

Das Pulsen des Plasmas zeigt, gleiche effektive Leistung vorausgesetzt, einen um 0,02 höheren Brechungsindex bei vernachlässigbar höherer Schichtdicke. Mit zunehmender effektiver Leistung nehmen Schichtdicke und Brechungsindex zu, wobei letzteres erst bei höheren Leistungen eintreten scheint. Die Temperatur dagegen beeinflusst Schichtdicke und Brechungsindex unterschiedlich. Mit steigender Temperatur wachsen dickere Filme mit kleinerem  $n$ .

Im Mittel liegen die Brechungsindizes mit 1,75 über dem für amorphes  $\text{GeO}_2$  mit  $n(633 \text{ nm}) = 1,60$ . Sie befinden sich jedoch noch im Literaturbereich für Germaniumdioxid von 1,6-1,9 [5, 22, 7]. Die oxidische Eigenschaft wird durch die gute Wasserlöslichkeit der Filme bestätigt. Vermutlich handelt es sich primär um das etwas höher brechende hexagonale  $\alpha$ -quarz  $\text{GeO}_2$ . Zudem muss erwähnt werden, dass bei so dünnen Schichten die Ergebnisse der Ellipsometrie im n-float-Modus je nach simuliertem Wellenlängenbereich relativ stark streuen. Allerdings zeigen sich über die Variation der Parameter immer die gleichen Tendenzen bezüglich Oxiddicke und Brechungsindex. Dies gilt bezogen auf die Oxiddicke auch für n-fix-Simulationen mit Literaturwerten für thermisches Germaniumdioxid.

Das Wachstum scheint insgesamt stark begrenzt zu sein, wie die Variation der Prozessdauer in Bild 6.6 deutlich zeigt.

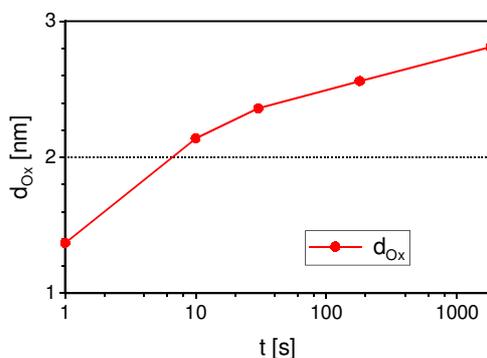


Bild 6.6: Schichtdicke bei ECR-Plasmaoxidation von Ge über der Wachstumsdauer

Beachtet man die logarithmisch skalierte Zeitachse, so wird deutlich, dass die maximale Schichtdicke bei rund 3 nm liegt. Dabei werden die ersten 2 nm Germaniumoxid binnen weniger Sekunden gebildet.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass eine höhere Leistung über die erhöhte Ionenenergie vermutlich zu stärkerem Wachstum und zudem etwas höherer Vermischung der Grenzfläche führt, was sich in dickeren Schichten mit einem etwas höheren Brechungsindex äußert. Hierfür spricht auch das Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur, die die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Germaniumsubstrat beeinflusst. Bei geringer Temperatur reagieren die eingebrachten Ionen vermutlich nicht vollständig durch, und es entstehen germaniumreiche Oxide, wie von Wang et. al. [22] angedeutet. Bei höheren Temperaturen scheint es dagegen, als fände eine vollständige Reaktion zu  $\text{GeO}_2$  statt. Es ist hier nicht feststellbar, ob es sich aufgrund der Sättigungserscheinung um ein diffusionsbegrenztes Wachstum handelt. Im Gegensatz zu ECR-Oxidationsuntersuchungen auf Silizium [81] kann auch das bereits beschriebene Abdampfen

von GeO zu einer veränderten Wachstumscharakteristik führen. Allerdings deuten die Untersuchungen von Hu et. al. [90] bei anodischer Plasmaoxidation in einer ECR-Anlage auf ein thermisch aktiviertes, diffusionsbegrenztes Wachstum mit geringer Aktivierungsenergie hin. Als reagierende und diffundierende Spezies werden negativ geladene Sauerstoffatome ( $O^-$ ) verantwortlich gemacht.

### 6.2.3 ECR-Plasmanitridation von Germanium

Nach Untersuchungen von Mukhopadhyay et. al. [91] sind Probleme mit der direkten Plasmanitridation von Germanium zu erwarten. In der dortigen Untersuchung in einer Mikrowellenanlage mit  $NH_3$  als Stickstofflieferant konnte keine Germaniumnitridbildung beobachtet werden; es zeigten sich nur geringe Mengen an Suboxiden.

Erste eigene Versuche mit variablen Stickstoffflüssen zeigen ebenfalls kaum Nitridation an. Erst Versuche mit dem nach Langmuirmessungen optimalen Stickstofffluss von 30 sccm ergeben Schichtdicken von 2,5 nm. Mit einem Brechungsindex von 1,82 sind die Filme allerdings nur unwesentlich höher brechend als die zuvor erzeugten Germaniumoxide. In der Literatur werden für Germaniumnitrid dagegen Werte um 2,1 angegeben [4].

Die hier mittels Langmuirmessungen optimierten Stickstoffplasmen erzeugen allerdings Schichten, die im Gegensatz zu den zuvor erzeugten Germaniumoxiden nicht wasserlöslich sind. Selbst nach rund 1 min Spülen in DI-Wasser werden nach wie vor Schichtdicken um 2,5 nm ermittelt. Dass die erzeugten Schichten eine nachträgliche thermische Oxidation deutlich behindern, ist ein weiteres Indiz der erfolgten Oberflächennitridierung. Versuche, auf den mit Stickstoffplasma behandelten Germaniumstücken thermisches  $GeO_2$  bei 500 °C für 10 min zu wachsen, ergeben nicht die üblichen Schichtdicken von 12 nm; es werden nur ca. 4 nm erreicht.

Zusätzliche Hinweise liefern AES-Analysen einer nitridierten Germanium-Oberfläche. Diese zeigen einen deutlichen Stickstoff-Peak bei 385 nm, wie in Bild 6.7 zu erkennen ist. Der Peak ist bei unbehandelten Vergleichsproben nicht zu sehen.

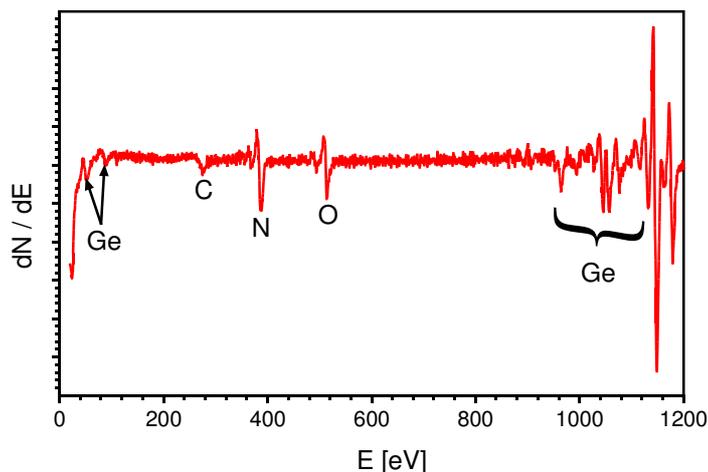


Bild 6.7: AES-Spektrum einer ECR-nitrierten Germaniumprobe

Der Sauerstoffpeak im AES-Spektrum entspricht dem der unbehandelten Probe. Es ist dabei nicht erkennbar, ob der Sauerstoff in einer Nitridschicht eingebaut oder an der Oberfläche angelagert ist.

Bei Zusammenfassung aller Beobachtungen und insbesondere unter Berücksichtigung des geringen Brechungsindex drängt sich allerdings die Vermutung auf, dass es sich bei den gewachsenen Filmen um GeON handeln könnte. Der Sauerstoff könnte dabei aus dem natürlichen Germaniumoxid stammen. Nach Gregory und Crisman [7] stellt  $\text{GeO}_2$  zudem energetisch ein günstiges Startmaterial für die Nitridation dar. Denkbar ist auch ein Sauerstoffeintrag während der Nitridation aus Kammerwandbelägen vorheriger Oxidationsversuche. Ein Versuch mit reinem Argonplasma stützt diese Vermutung. Hierbei werden nach 3 min ca. 2,5 nm Germaniumoxid detektiert, die sich mittels DI-Wasser innerhalb von 10 s wieder entfernen lassen.

Um die Effektivität der Nitridierung besser beurteilen zu können, wird die Untersuchung auf Germaniumoxide ausgedehnt. Durch Löslichkeitsversuche in DI-Wasser kann die Wirksamkeit der Nitridierung in Abhängigkeit der Prozessparameter beurteilt werden. Als Grundlage werden die Germaniumproben dazu vorab bei  $500\text{ °C}$  für 10 min thermisch oxidiert, um eine ca. 12 nm dicke  $\text{GeO}_2$ -Schicht zu erzeugen.

Wie bei den Germaniumoxiden werden die Einflüsse von Substrattemperatur und Plasmaleistung mittels spektroskopischer Ellipsometrie untersucht. Die MW-Quelle wird bei der Nitridierung im Pulsmodus betrieben, und die jeweils nicht variierenden Parameter werden auf  $T = 300\text{ °C}$  und  $P_{\text{eff}} = 300\text{ W}$  festgelegt. Als Ergebnis werden die Änderung der Dicke der thermischen Ge-Oxide  $\Delta d_{\text{Ox}}$  durch das  $\text{N}_2$ -Plasma sowie die Änderung der Dicke der nitrierten Ge-Oxide  $\Delta d_{\text{NO}}$  durch Spülen in DI-Wasser für 30 s ermittelt. Ebenso wird die

Änderung des Brechungsindex durch Nitridation gemessen, auch wenn die Ergebnisse der Ellipsometrie mit einer gewissen Unsicherheit belegt sind.

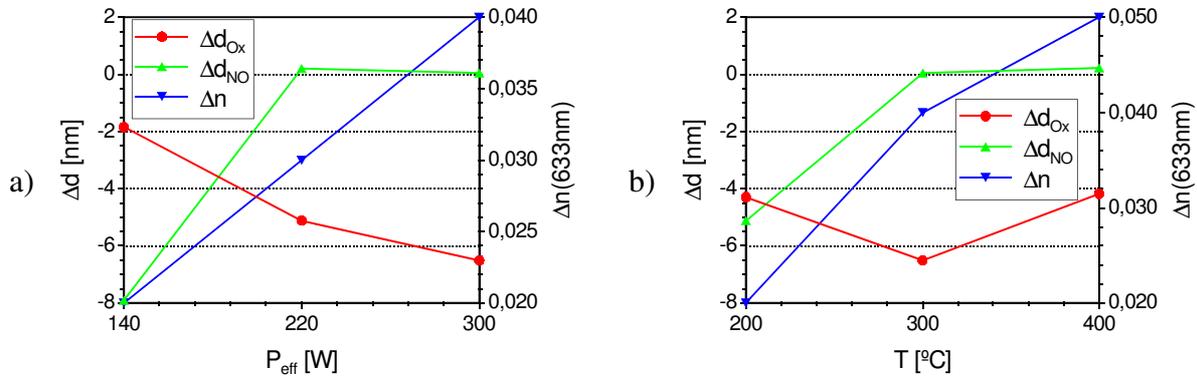


Bild 6.8: Ergebnisse für Dicke- und Brechungsindexänderung bei Plasmanitridierung von thermischen Ge-Oxiden, abhängig von a) effektiver MW-Leistung und b) Substrattemperatur.

Negative Werte in der Dickenänderung zeigen an, dass die Schichten durch die jeweilige Behandlung dünner werden. Analog bedeutet ein positiver  $\Delta n(633 \text{ nm})$ -Wert eine Entwicklung in Richtung höherer Brechungsindizes. Dies ist bei Erhöhung beider Parameter der Fall, was auf eine effektivere Nitridierung mit zunehmender Leistung und Temperatur hindeutet. Anhand von  $\Delta d_{\text{NO}}$  ist deutlich zu erkennen, dass erst bei MW-Leistungen um  $200 \text{ W}_{\text{eff}}$  bzw. Substrattemperaturen um  $300 \text{ °C}$  eine Schutzwirkung der Nitridation auf die Germaniumoxide greift. Die optischen Schichtmessungen scheinen, bezogen auf die Effektivität der Nitridierung, in Abhängigkeit von der Plasmaleistung mit den Langmuirmessungen übereinzustimmen. Und der Temperatureinfluss korreliert mit den Ergebnissen bei den Plasmaoxidationsversuchen. Die Dauer der Nitridierung beeinflusst primär  $\Delta d_{\text{Ox}}$ , da mit zunehmender Dauer immer mehr thermisches Germaniumoxid abgetragen wird. Ursache ist vermutlich ein Sputtereffekt, der die energetisch schwachen Germaniumoxide je nach Leistung mit  $0,2 - 0,7 \text{ nm/min}$  abdünnt. Die insgesamt recht geringen Änderungen der Brechungsindizes deuten auf eine nur wenige Nanometer starke Nitridierung hin. Ähnliches wird auch von Kraft et. al. [89] beobachtet. Bei Untersuchungen der Nitridierung von  $\text{SiO}_2$  in  $\text{N}_2$ -Plasmen ermitteln sie eine nur  $0,5 \text{ nm}$  starke, nitridierte Schicht mit sehr hohem  $\text{N}_2$ -Anteil.

Führt man ECR-Oxidation und -Nitridation bei  $300 \text{ °C}$  und gepulstem Plasma mit einer Leistung von je  $220 \text{ W}_{\text{eff}}$  hintereinander aus, so erhält man Schichten, die in der Regel  $2,5 \text{ nm}$  stark sind und einen Brechungsindex  $n(633 \text{ nm})$  von  $1,78$  aufweisen. Durch die Nitridation wird das Germaniumoxid dabei zum größten Teil wieder zersetzt. Dieses lassen zumindest die  $\Delta d_{\text{Ox}}$ -Werte aus Bild 6.8 vermuten. Es kann hier nicht festgestellt werden, ob sich der Stickstoffanteil

bei den Germaniumoxinitriden gleichmäßig in der Schicht verteilt oder ob nur eine 1-2 nm starke Oberflächennitridierung stattgefunden hat. Auch AES-Messungen können diesbezüglich keine Ergebnisse liefern, da sie keine ausreichende Auflösung in der Tiefe erlauben.

Durch die Plasmabehandlung wird die Germaniumoberfläche nur unwesentlich aufgeraut. Die Rauigkeit nach Plasmaoxidation und -nitridation ist nur unwesentlich höher als die der nasschemisch gereinigten Substrate, wie der Vergleich der AFM-Messungen in Bild 6.9 zeigt.

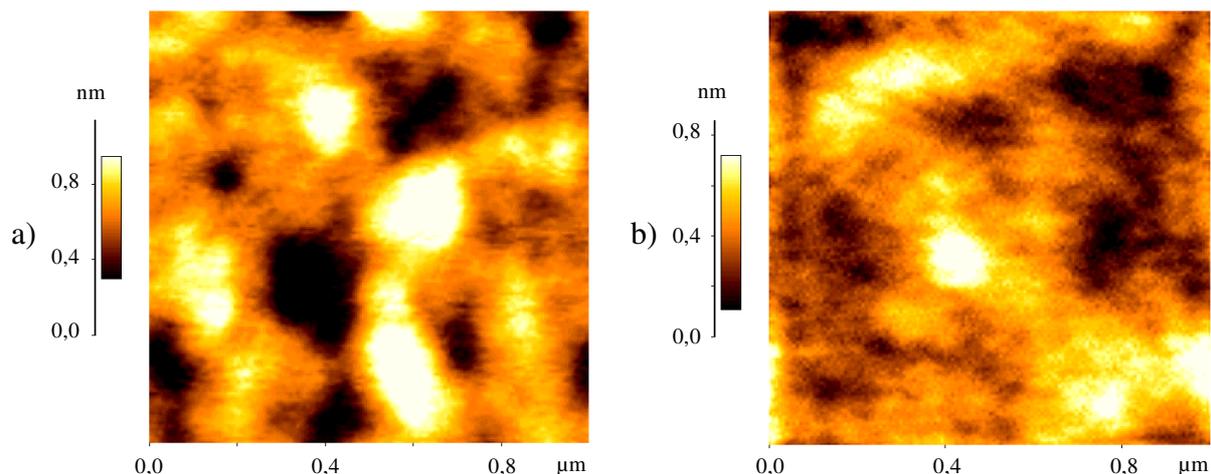


Bild 6.9: Vergleich der AFM-Messungen von a) GeON auf Germanium und b) nasschemisch gereinigtem Germaniumsubstrat

Die Messungen zeigen bei den Germaniumoxinitriden einen RMS-Wert der Rauigkeit von 0,19 nm. Der Spitze-zu-Spitze-Wert liegt dabei im gemessenen Bereich bei rund 1 nm. Geht man von einer Dicke der GeON-Schicht von rund 2,5 nm aus, so lässt sich folgern, dass die erzeugten Filme geschlossen sind.

Es bleibt festzuhalten, dass hier erstmalig Messungen an Germaniumoxinitridschichten gezeigt werden, die nur mit Hilfe von Stickstoffplasmen bei unter 400 °C erzeugt wurden. Erwähnt wird die Bildung von Germaniumnitriden unter ECR-Stickstoffplasmen zwar bereits von Bolmont et. al. [92], jedoch bleiben die Autoren genauere Ergebnisse schuldig.

#### 6.2.4 Anodische Oxidation und Nitridation von Germanium im ECR-Plasma

Nach den bisherigen Untersuchungen ist es nicht möglich, GeON-Filme mit „normalen“ Gateisolatordicken um 10 nm zu erzeugen. Für die Verwendung als Zwischenschicht sollten 2-3 nm jedoch ausreichen. Bei modernsten Verfahren, die Isolatordicken um 3 nm benötigen, stellt die untersuchte Prozessierung zudem auch ohne Silizium-Deckoxid eine vielversprechende Möglichkeit dar.

Zur direkten Verwendung der Germaniumoxinitride als Gateisolator bietet sich als Verfahren die anodische Oxidation und Nitridation von Germanium an. Gemäß den Arbeiten von Sun und Liu [80, 28, 31] zeichnet sich die anodische Variante durch die Möglichkeit aus, auch dickere Schichten ( $> 10$  nm) zu erzeugen. Der Wachstumsmechanismus anodischer ECR-Plasmaoxide bei konstant positiver Substratvorspannung wird dabei nach Untersuchungen an Silizium von Martinet und Devine [93, 94] wie folgt beschrieben: neutrale Sauerstoffatome greifen sich an der Substratoberfläche ein Elektron. Diese Sauerstoffanionen driften dann unter dem Feldeinfluss durch das bereits vorhandene Oxid zur Grenzfläche, wo sie neues  $\text{SiO}_2$  bilden. Dabei tritt zum Teil ein Verlust auf dem Transportweg auf, woraus eine Sättigung des Wachstums bei steigender Dicke resultiert. Im Konstantstrombetrieb ergibt sich ein logarithmisches Wachstumsgesetz. Der Hauptanteil des Stromes bei anodischer Oxidation wird durch die Elektronen des Plasmas gestellt. Das Verhältnis von Elektronen- zu Ionenstrom wird auf über 1000 zu 1 geschätzt. Wie bereits erwähnt, deuten Untersuchungen von Hu et. al. [90] bei Germanium auf den gleichen Mechanismus hin, wobei sie jedoch ein parabolisches Wachstumsmodell annehmen.

Bei eigenen Versuchen zur anodischen Oxidation von Germaniumstückchen wird ein Problem deutlich. Es werden zum Teil extreme Spannungen und hohe Ströme benötigt, um innerhalb einer Stunde Schichtdicken von nur 10 nm zu erreichen. Die dabei auftretenden Ströme führen teilweise sogar zur Beeinträchtigung des Plasmas, was deutlich am Flackern des Plasmaleuchtens erkennbar ist. Erst nachdem die Rückseite der Germaniumstücke mit Aluminium metallisiert wird, zeigt sich eine Besserung, und nach halbstündigem Wachstum wird eine Schichtdicke von rund 30 nm erzielt. Das Ge-Oxid kann jedoch kaum reproduzierbar hergestellt werden; die Dicken schwanken zwischen 20 und 40 nm.

Bei Versuchen, Germaniumoxinitride mittels gleichzeitiger Sauerstoff- und Stickstoffbeigabe herzustellen, wird deutlich, dass bereits geringe Sauerstoffflüsse ausreichen, um reine Germaniumoxide wachsen zu lassen. Die Schichten besitzen einen Brechungsindex von 1,61 und sind wasserlöslich. Eine direkte anodische Nitridierung der Germaniumschichten mit mehr als 3 nm kann in keinem Fall beobachtet werden. Weder  $\text{N}_2$  noch die Verwendung von  $\text{N}_2\text{H}_2$ , wie von Hiroyama et. al. [95, 96] bei Silizium vorgeschlagen, zeitigen hier Erfolg.

Selbst die Verwendung von gepulster Bias zeigt keine Besserung. Erst bei hoher negativer Spannungsamplitude von ca. 400 V werden höhere Schichtdicken bis ca. 5 nm gemessen. Allerdings zeigen die Ellipsometerdaten deutlich Schichtraugigkeit an, was angesichts der hohen Ionenenergien auch logisch erscheint.

Da die Metallisierung von Substraten vor der Prozessierung in keinem Fall CMOS-kompatibel ist und selbst mit diesem Mittel kaum reproduzierbar Germaniumoxinitride hergestellt werden können, wird in dieser Arbeit auf das anodische Wachstum verzichtet.

### 6.3 Optimierung von ECR-Siliziumoxiden

Die Zwischenschichten aus Germaniumoxinitriden sollen mit stabilen Schichten bei niedrigen Temperaturen abgedeckt werden. In der verwendeten ECR-Anlage bieten sich dabei Siliziumoxide auf Basis eines plasmaangeregten Silan-Sauerstoff-Prozesses an. Da das Silan mit 2 % in He hochverdünnt vorliegt und die MW-Anregung primär auf den Sauerstoff wirkt, lässt die Abscheidung ähnlich gute Ergebnisse erwarten, wie sie bei den Remote-Plasma-Prozessen von G. Lucovsky et. al. [97] berichtet werden.

#### 6.3.1 Probenpräparation

Um den Einfluss der Abscheideparameter bestimmen zu können, wird die Untersuchung der Abscheidung mittels der Methode von Taguchi [63] durchgeführt. Als Basis dienen dabei, ähnlich wie bei den Vorversuchen zu den anderen Niedertemperaturverfahren, HF-gedippte 3-Zoll (100)-Siliziumwafer. Die Wachstumseigenschaften werden wie bisher mit spektroskopischer Ellipsometrie ermittelt. Zusätzlich werden elektrische Messungen durchgeführt. Somit ist auch ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.2 möglich. Die optimierten Schichten bieten sich zudem als eine weitere Alternative für die Anwendung auf MBE-Silizium-Zwischenschichten an.

In Voruntersuchungen zeigt sich, dass Flüsse des Silangemisches von mehr als 30 sccm zu über den Wafer inhomogenen Si-Oxidschichten führen. Ebenso beeinflusst ein extremer Unterschied von Sauerstoff- und Silangemischfluss die Schichthomogenität negativ. Ursache ist vermutlich eine ungenügende Durchmischung der Gase vor dem Erreichen der Waferoberfläche. Der Silangemischfluss wird deshalb auf maximal 25 sccm eingestellt.

Für die Taguchi-Versuchsreihe wird eine Temperatur von 300 °C gewählt. Alle Schichten werden zudem im Pulsbetrieb der Mikrowelle mit 50  $\mu$ s Pulsdauer und 100  $\mu$ s Periodendauer bei 5,5 A ECR-Magnetstrom hergestellt. Als variable Parameter werden der Silangemischfluss, das Verhältnis von Sauerstoff zu Silangemisch, die Mikrowellenleistung und die Substratvorspannung  $V_T$  im Pulsbetrieb variiert. Um gleiche Schichtdicken zu erhalten, wird die Dauer der

Abscheidung gemäß Ergebnissen aus Voruntersuchungen an den Fluss des Silangemisches angepasst. Eine Aufstellung des untersuchten Parameterraumes ist Tabelle 6.2 zu entnehmen.

Prozessparameter	Wert			
SiH <sub>4</sub> (2 % in He) [sccm]	10	15	20	25
O <sub>2</sub> /Silangemisch	0,5	0,8	1,1	1,4
P <sub>eff</sub> [W]	100	166	233	300
V <sub>TPP</sub> [V]	-30	-15	0	+15
t [min] (entsprechend SiH <sub>4</sub> in He)	36	21	15	12

Tabelle 6.2: Parameterraum für die Taguchi-Versuche der ECR-Si-Oxid-Abscheidung

### 6.3.2 Optische Charakterisierung der Abscheidung

Die optischen Untersuchungen finden direkt nach der Abscheidung statt. Die Ellipsometer-Simulationen erfolgen im n-float-Modus, wobei als Grundlage ein Einschichtmodell auf Basis des Cauchy-Layers für thermisches Siliziumdioxid dient. Die Ergebnisse für die Abscheiderate bzw. den Brechungsindex bei 633 nm Wellenlänge bewegen sich insgesamt im Bereich 0,8 - 3,9 nm/min bzw. 1,420 - 1,464. Die ermittelten Standardabweichungen nach Taguchi betragen für die Abscheiderate 0,025 nm/min und für den Brechungsindex 0,001. Die Ergebnisse der Abscheidung in Abhängigkeit der variablen Parameter sind in den Bildern 6.10 und 6.11 dargestellt.

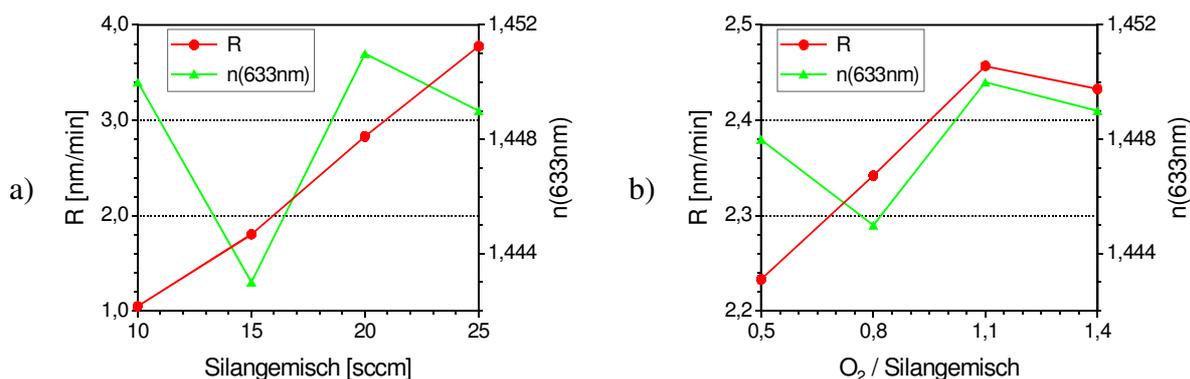


Bild 6.10: Ergebnisse für Abscheiderate und Brechungsindex der ECR-Si-Oxide auf Si gemäß Taguchi-Auswertung, abhängig von a) Silangemischfluss und b) Verhältnis O<sub>2</sub>/Silangemisch.

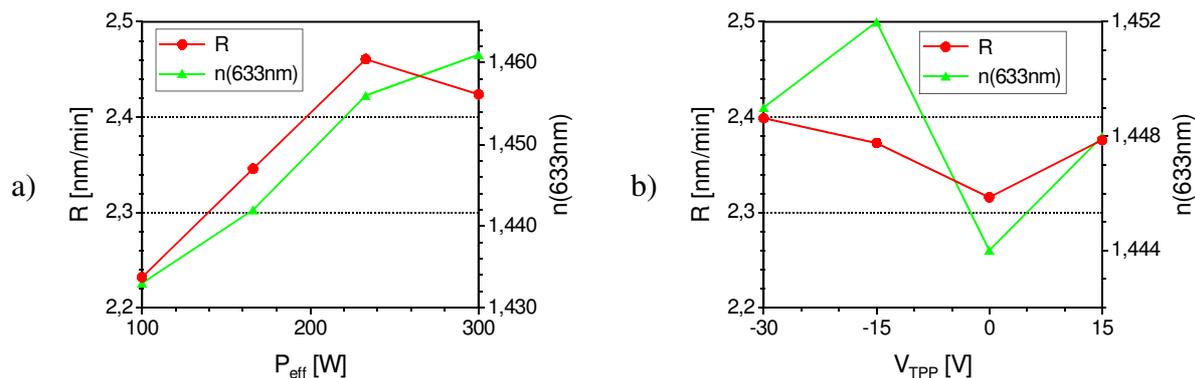


Bild 6.11: Ergebnisse für Abscheiderate und Brechungsindex der ECR-Si-Oxide auf Si gemäß Taguchi-Auswertung, abhängig von a) Mikrowellenleistung und b) Substratvorspannung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass vor allem die Flussrate des Silangemisches und die Mikrowellenleistung Einfluss auf die Abscheidung haben. Das Silangemisch bestimmt die Abscheiderate und die Mikrowellenleistung primär den Brechungsindex. In beiden Fällen besteht eine deutlich positive Korrelation, die allerdings bezüglich des Zusammenhangs zwischen Brechungsindex und Leistung zu hohen Werten leicht zu sättigen scheint. Der zum Teil sehr geringe Brechungsindex spricht für einen erhöhten Einbau von Wasserstoff, aufgrund unzureichender Zerlegung des Silans, was schon bei den  $\alpha$ -Si-Schichten in der Oxford-PACVD-Anlage in Kapitel 5.3.3 vermutet wurde.

Eine Erhöhung des Verhältnisses von Sauerstofffluss zu Silangemisch verursacht, wie die Mikrowellenleistung, nur eine geringe Steigerung der Abscheiderate. Der Einfluss der Substratvorspannung ist hierbei fast ganz zu vernachlässigen. Die Ergebnisse für den Brechungsindex sind, abgesehen von der MW-Leistung, recht uneinheitlich. Allerdings bewegen sich die Schwankungen im Bereich der doppelten Standardabweichung vom Mittelwert. Beachtet man die starke Abhängigkeit von der Leistung, deutet dieses auf nicht signifikante Einflüsse der verbleibenden Parameter hin.

Vergleicht man die Ergebnisse der optischen Messungen mit Langmuircharakterisierungen von Plasmen aus He-O<sub>2</sub>-Gemischen, so fällt auf, dass die Abscheiderate sich über der Parametervariation ähnlich verhält wie die Gesamtionendichte des Gasgemisches ohne Silan. Dies gilt zumindest für die Variation der Plasmaleistung und des Gasflussverhältnisses. Der Einfluss der untersuchten Prozessparameter auf den Brechungsindex ist dagegen eher mit dem Einfluss auf die Elektronentemperatur vergleichbar. In beiden Fällen prägt die Plasmaleistung das Verhalten deutlich stärker als die anderen Parameter.

Nach der Abscheidung werden die Wafer in Sauerstoff bei 650 °C für 30 min getempert, um die Änderung der optischen Schichtdicken zu ermitteln und damit auch einen Anhaltspunkt über die thermische Stabilität und stöchiometrische Qualität zu erhalten. Die optischen Simulationen erfolgen dabei zwecks besserer Vergleichbarkeit im n-fix-Modus.

Interessanterweise liegen die Ergebnisse der relativen Dickenänderung bei diesen Schichten alle im positiven Bereich zwischen 0,7 und 2,5 %, im Gegensatz zum Gros der in Kapitel 5 untersuchten Verfahren. Vermutlich reicht die etwas höhere Temperatur aus, um siliziumreiche Schichten leicht nachzuoxidieren und dadurch aufquellen zu lassen. Es ist aber auch möglich, dass unterhalb der Filme thermisches SiO<sub>2</sub> wächst. Als Standardabweichung nach Taguchi werden für die Dickenänderung 0,1 % ermittelt. Die Zusammenhänge zwischen relativer Dickenänderung und den variablen Parametern sind in Bild 6.12 dargestellt.

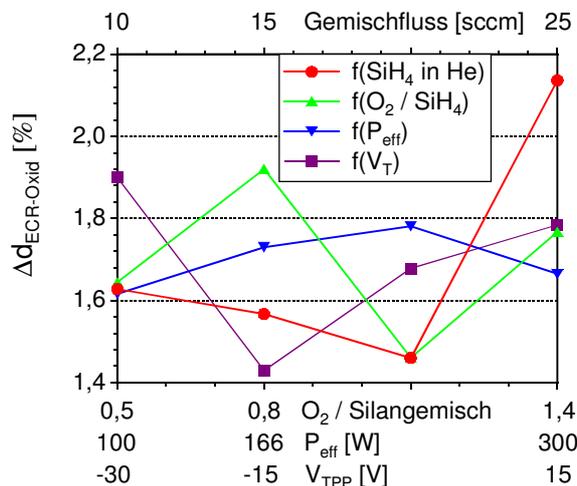


Bild 6.12: Relative Änderung der ECR-Si-Oxid-Schichtdicke in Prozent nach Temperung mit O<sub>2</sub> = 1 slm bei T = 650 °C für 30 min

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Abscheidung hat die Leistung nur einen untergeordneten Einfluss auf die Schichtstabilität. Die dominanten Parameter sind der Fluss des Silangemisches sowie die Substratvorspannung. Der erstgenannte Parameter zeigt bis ca. 20 sccm einen in etwa konstanten Bereich und lässt danach die Dickenzunahme stark ansteigen. Die Substratvorspannung scheint dagegen eher bei leicht negativen Werten ein Minimum der Dickenänderung hervorzurufen. Der Einfluss des Verhältnisses von Sauerstoff zu Silangemisch ist uneinheitlich.

## 6.3.3 Elektrische Charakterisierung der Abscheidung

Nach der Temperung werden die Wafer vorderseitig ganzflächig mit 300 nm Aluminium bedampft. In einem Photolithographieschritt werden anschließend quadratische Padbereiche von 0,1 x 0,1 mm bis 1 x 1 mm definiert. Danach wird das Aluminium nasschemisch mittels Phosphorsäure-Ätzmischung strukturiert und der Photolack wieder entfernt. Die Metallisierung der Waferrückseite mit Aluminium wird wie zuvor mittels Sputtern realisiert. Für die elektrischen Messungen werden die Wafer abschließend in Formiergas bei 450 °C für 30 min getempert.

Wie in Kapitel 5.2 und 5.3 werden CV- und IV-Messungen durchgeführt, um Grenzflächenzustandsdichte, Flachbandspannung, Flachbandspannungshysterese, Leckstrom und Durchbruchfeldstärke der Filme zu ermitteln. Der Spannungsbereich bei den CV-Messungen beträgt +4 bis -4 V.

Die Ergebnisse für  $D_{it}$ ,  $V_{FB}$  und  $\Delta V_{FB}$  gemäß Kapazitätsmessungen an 1 x 1 mm Pads und Auswertung nach Taguchi sind in den Bildern 6.13 und 6.14 dargestellt. Die ermittelten Werte bewegen sich insgesamt bei  $D_{it} = 0,7..4 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2\text{eV}$ ,  $V_{FB} = -1,5..-0,4$  V und  $\Delta V_{FB} = 0,0..-1,2$  V. Als Standardabweichung werden für  $D_{it} = 4 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2\text{eV}$ , für  $V_{FB} = 0,05$  V und für  $\Delta V_{FB} = 0,06$  V ermittelt.

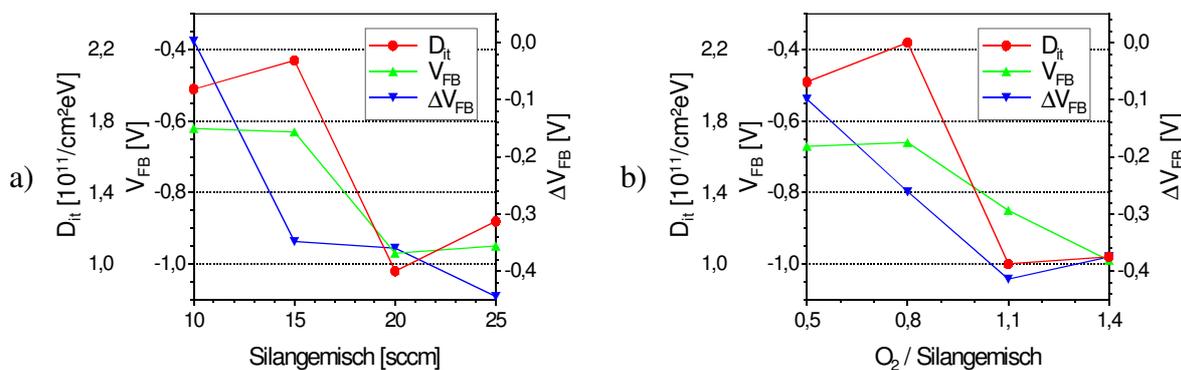


Bild 6.13: Ergebnisse für  $D_{it}$ ,  $V_{FB}$  und  $\Delta V_{FB}$  der ECR-Si-Oxide auf Si gemäß Taguchi-Auswertung, abhängig von a) Silangemischfluss und b) Verhältnis  $O_2$ /Silangemisch.

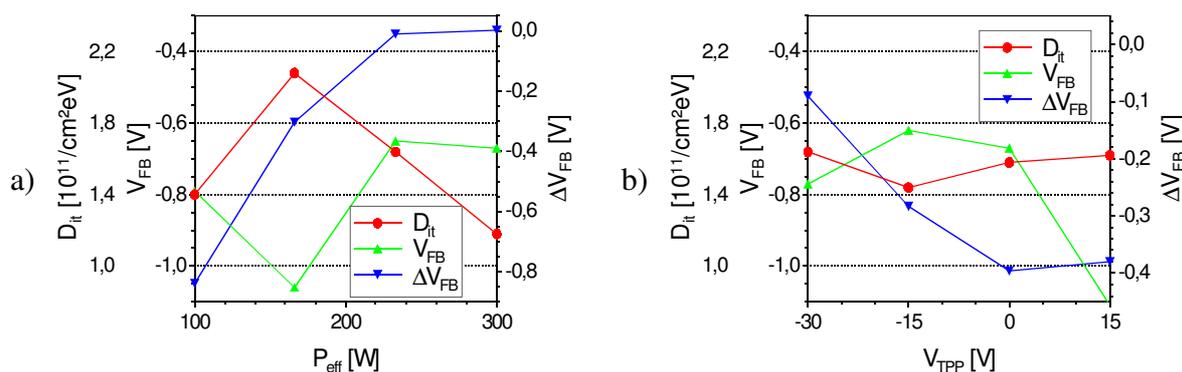


Bild 6.14: Ergebnisse für  $D_{it}$ ,  $V_{FB}$  und  $\Delta V_{FB}$  der ECR-Si-Oxide auf Si gemäß Taguchi-Auswertung, abhängig von a) Mikrowellenleistung und b) Substratvorspannung.

Bei den CV-Hysteresemessungen tritt ein interessanter Effekt auf, der in den Versuchen in Kapitel 5 noch nicht beobachtet werden konnte. Die Rücklaufkurven von -4 nach +4 V liegen zum Teil deutlich rechts von denen der Hinläufe, was sich in den Grafiken in negativen  $\Delta V_{FB}$ -Werten niederschlägt. Das heißt, hier tritt keine Substratmission von Ladungsträgern auf, wie bei den Germaniumversuchen häufig beobachtet, sondern die Ladungsträger werden vom Metall-Gate aus injiziert. Der Effekt ist vor allem bei geringer MW-Leistung zu beobachten. Aber auch hohe Flüsse des Silangemisches, ein höheres Sauerstoffangebot oder positive Substratvorspannung führen zu größeren Flachbandspannungshysteresen. Insgesamt scheint die Leistung bezogen auf den Gesamtfluss ausschlaggebend zu sein, wobei höhere Verhältnisse bessere Schichten liefern. Dies ist ein weiteres Indiz für die bereits bei den  $\alpha$ -Silizium-Schichten vermutete unzureichende Silanzerlegung bei zu geringer Plasmaleistung. Auch hier führt die geringe Leistung zu einer unzureichenden Zerlegung, was wiederum zu gestörten Schichten führt, die zum Einfangen von Ladungsträgern neigen.

Die Veränderung der Flachbandspannung mit den Gasflüssen korreliert gut mit der Grenzflächenzustandsdichte. Dieses spricht wiederum für einen relativ geringen Einfluss der Gasflüsse auf Isolatorladungen.

Die Ergebnisse der IV-Messungen an Pads von 0,1 x 0,1 mm, sind in den Bildern 6.15 und 6.16 dargestellt. Die gemessenen Werte für  $E_{bd}$  bzw.  $I_L$  ( $E = 2$  MV/cm) bewegen sich zwischen 3,6 und 11,8 MV/cm bzw. 1 und 100 pA. Als Standardabweichung werden 0,3 MV/cm bzw. 3 pA ermittelt.

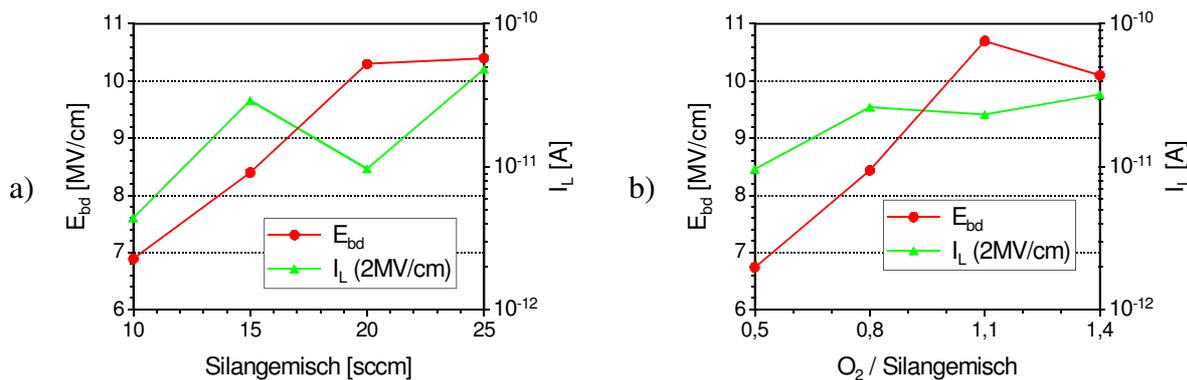


Bild 6.15: Ergebnisse für  $E_{bd}$  und  $I_L$  der ECR-Si-Oxide auf Si gemäß Taguchi-Auswertung, abhängig von a) Silangemischfluss und b) Verhältnis  $O_2$ /Silangemisch.

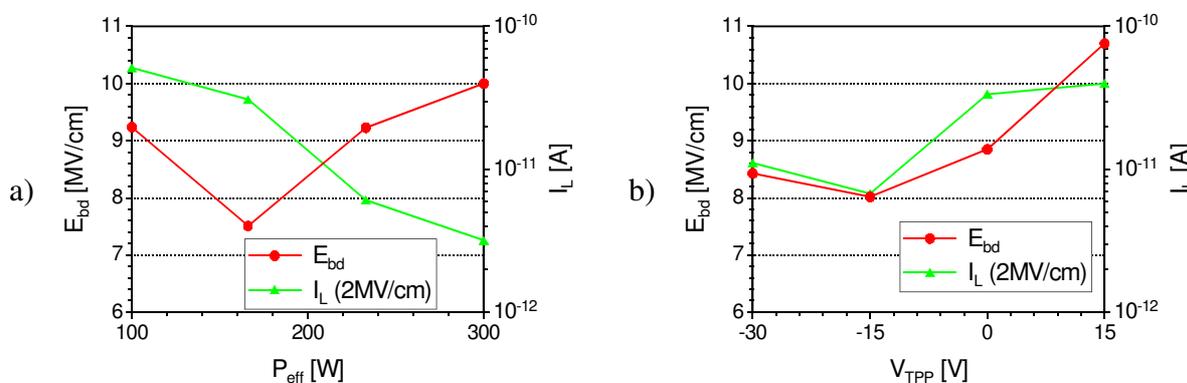


Bild 6.16: Ergebnisse für  $E_{bd}$  und  $I_L$  der ECR-Si-Oxide auf Si gemäß Taguchi-Auswertung, abhängig von a) Mikrowellenleistung und b) Substratvorspannung.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Leckstrom bei steigenden Flüssen und sinkender Leistung zunimmt. Die Durchbruchfeldstärke verhält sich dagegen bezüglich der Leistung eher entgegengesetzt. Der Einfluss der Substratvorspannung ist insgesamt am geringsten.

Vergleicht man die elektrischen Ergebnisse mit denen der optischen Ellipsometrie, so fällt auf, dass sowohl die Flachbandspannungshysterese als auch der Leckstrom wie zuvor der Brechungsindex deutlich durch die Plasmaleistung dominiert werden. Sowohl die Hysterese als auch der Leckstrom nehmen dabei mit steigender Leistung betragsmäßig ab, während der Brechungsindex zunimmt. Alle Faktoren deuten auf mit der Leistung steigende Schichtdichte und -integrität hin. Berücksichtigt man den vermuteten Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Elektronentemperatur, so lassen die Ergebnisse den Schluss zu, dass eine erhöhte Elektronentemperatur (entsprechend höherer Ionenenergie) die Zusammensetzung und Dichte der ECR-Si-Oxidschichten positiv beeinflusst. Ansonsten scheint es sozusagen Mindestflüsse zu geben, die für gute Substrat- und Grenzflächeneigenschaften notwendig sind.

Verwendet man anstelle der Siliziumwafer Stücke von 2 x 2 cm auf einem Aluminiumträger, so sieht man keine auffälligen Änderungen. Weder Abscheideraten noch Schichtbeschaffenheit werden signifikant verändert. Abschließend lässt sich daher zu den ECR-Siliziumoxiden sagen, dass ein Fluss von ca. 20 sccm Silan in Helium, mindestens ebensoviel Sauerstoff und eine Leistung von rund 300  $W_{\text{eff}}$  Filme erzeugen sollten, die vergleichbare elektrische Eigenschaften besitzen wie die TEOS- und SiON-Filme aus Kapitel 5.

Die Abscheiderate beträgt bei diesen Prozessparametern rund 2,8 nm/min, und die Schichten besitzen einen Brechungsindex von 1,459. Die elektrischen Messungen zeigen eine Grenzflächenzustandsdichte von  $7 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2 \text{eV}$ , eine Flachbandspannung von -0,8 V bei nicht erkennbarer Hysterese sowie eine Durchbruchfeldstärke von 9 MV/cm und eine Leckstromdichte von 5 nA/cm<sup>2</sup>.

Eine Verringerung der Tischtemperatur auf 200 °C bei ansonsten gleichen Parametern zeigt eine deutliche Verschlechterung der Substrat- und vor allem Grenzflächeneigenschaften des Siliziumoxides. Eine Erhöhung auf 400 °C bringt dagegen keine weitere Verbesserung gegenüber den 300 °C-Prozessen.

Eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der ECR-Si-Oxide kann allerdings durch einen Plasmaoxidationsschritt vor der Abscheidung erreicht werden. Diese Vorgehensweise wurde in einem ähnlichen Prozess bereits von Lucovsky et. al. [98] beschrieben. Ursachen für die Verbesserung sind eine in-situ Reinigung durch das O<sub>2</sub>-Plasma sowie eine Stabilisierung der Grenzfläche ECR-Si-Oxid/Silizium durch das hochqualitative Plasmaoxid. Dadurch spielt die subkutane Oxidation, die vor allem die Bildung von Suboxiden fördert, nur noch eine untergeordnete Rolle. In eigenen Versuchen wird mittels Voroxidation mit 30 sccm Sauerstoff bei 200  $W_{\text{eff}}$  für 3 min und anschließender Abscheidung von 20 nm des zuvor optimierten ECR-Si-Oxides eine Grenzflächenzustandsdichte von  $D_{\text{it}} = 5 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2 \text{eV}$ , eine Durchbruchfeldstärke von  $E_{\text{bd}} = 10,6 \text{ MV/cm}$  sowie eine Leckstromdichte von nur 0,5 nA/cm<sup>2</sup> erreicht. Das ECR-Si-Oxid ist damit mit den guten Eigenschaften der TEOS- und SiON-Schichten aus Kapitel 5 vergleichbar.

Vergleicht man die elektrischen Ergebnisse mit denen der thermischen Stabilität, so fällt auf, dass das Minimum der Schichtdickenreduktion mit dem Optimum der elektrischen Ergebnisse übereinstimmt. Eine abschließende Bewertung eines möglichen Zusammenhanges kann hier nicht vorgenommen werden. Der Aspekt an sich scheint jedoch für weitere Untersuchungen interessant zu sein.

## 6.4 ECR-Si-Oxide auf Germaniumoxinitriden

Nach der jeweiligen Charakterisierung der Germaniumoxinitride und des ECR-Si-Oxides wird erstmals deren Kombination auf Germaniumsubstraten untersucht. Hierzu werden wiederum Stücke von 2 x 2 cm (111) Germanium optischer Qualität nasschemisch mittels  $H_2O_2$  und HF gereinigt, wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben und anschließend in die ECR-Anlage eingeschleust.

### 6.4.1 Probleme der subkutanen Oxidation

Zur Untersuchung der ECR-Si-Oxide auf Germaniumoxinitriden werden die gereinigten Proben nach folgendem Schema behandelt:

- Nitridation mit  $N_2$  für 5 min => 2,5 nm GeN oder GeON
- ECR-Si-Oxidabscheidung für 4 min => 11 nm ECR-Si-Oxid
- Al-Metallisierung je 300 nm: vorderseitig Aufdampfen mit Schattenmaske, rückseitig Sputtern
- PMA: Formiergastemperatur 450 °C, 20 min

Die elektrische Charakterisierung erfolgt analog den Messungen in Kapitel 6.2.3. Die Ergebnisse liefern bei Annahme eines  $\epsilon_r$  von 3,9 eine Dicke des Dielektrikums von ca. 13 nm. Allerdings deuten die CV-Kurven in Bild 6.17 auf Grenzflächenzustandsdichten im Bereich der direkten Abscheidung von Niedertemperatursiliziumoxiden auf Germanium gemäß Kapitel 5 hin.

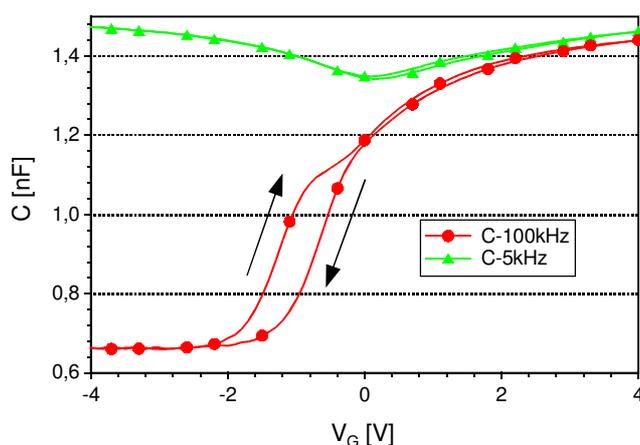


Bild 6.17: CV-HF-NF-Kurven einer ECR-Si-Oxid/GeON-Probe

Eine mögliche Ursache ist die bereits erwähnte subkutane Oxidation [73]. Durch das sauerstoffreiche Plasma wird während der Abscheidung des ECR-Si-Oxides eine Nachoxidation der

dünnen GeON-Schichten verursacht. Diese scheint die Germaniumoxinitride in Germaniumoxide umzuwandeln. Bereits bei Crisman et. al. [5] zeigte sich, dass die Möglichkeit besteht, Germaniumoxide in -nitride reversibel zu konvertieren.

Ob der Effekt auch hier auftritt, wird mit Hilfe eines AES-Scans untersucht, dessen Ergebnis in Bild 6.18 dargestellt ist.

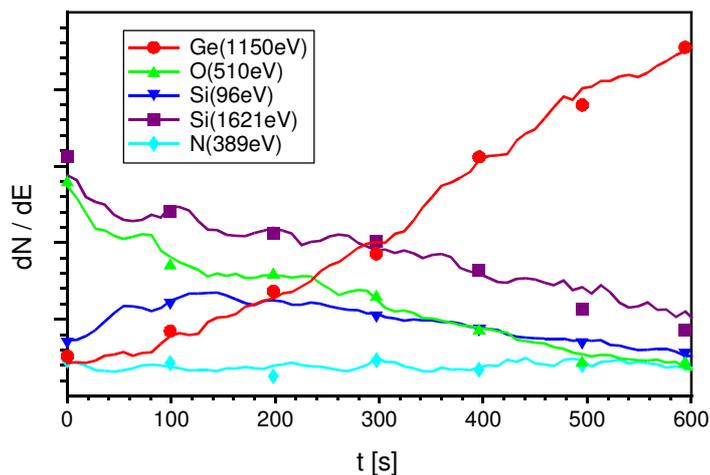


Bild 6.18: AES-Tiefenscan einer ECR-Si-Oxid/GeON-Probe

Es wird deutlich, dass kein abrupter Übergang zwischen Siliziumoxid, Germaniumoxinitrid und Germanium existiert. Selbst unter Berücksichtigung von Sputterartefakten müssten die Verläufe deutlich steiler ausfallen. Es entsteht vielmehr der Eindruck als würde es sich um eine raue, vermischte Grenzfläche handeln. Zudem ist in dem Scan kein Stickstoffsignal erkennbar, was die Vermutung der Nachoxidation der dünnen GeON-Filme durch subkutane Oxidation bestärkt. Eine mögliche Ursache für die starke Vermischung könnte eine Interdiffusion von Silizium und Germanium im Oxidbereich sein. Die AES-Pegel von Silizium und Sauerstoff laufen dabei so weit ins Germaniumgebiet, dass eine hohe Dichte von Germanosilikaten zu befürchten ist. Dies würde wiederum die schlechte CV-Charakteristik der Probe erklären.

#### 6.4.2 Einführung einer zusätzlichen Pufferschicht aus Siliziumnitrid

Bei der Verwendung der Germaniumoxinitride als Grenzflächenschicht zum Germanium ist also eine Schutz vor nachträglicher Oxidation durch das ECR-Si-Oxid notwendig. Als Material kommt dabei Siliziumnitrid in Betracht, das schon im LOCOS-Prozess als Oxidationsbarriere eingesetzt wird. Dadurch bleibt der nitridische Charakter der Grenzfläche zum Germanium auf alle Fälle erhalten.

Die Siliziumnitridschichten werden ebenfalls mit Hilfe des Silan-Helium-Gemisches erzeugt. Als nitridische Komponente wird  $N_2$  verwendet. Der Einfachheit halber werden die gleichen Rahmenbedingungen wie bei den ECR-Si-Oxiden eingestellt. Dies sind eine Substrattemperatur von  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , Gasflüsse von Silangemisch und Stickstoff von je  $20\text{ sccm}$ , ein elektrisch schwebender Substrattisch sowie gepulste Mikrowellenleistung. Nach den Untersuchungen der ECR-Si-Oxide stellt die Plasmaleistung den entscheidenden Parameter für die Schichteigenschaften dar. Daher werden die ECR-Si-Nitridschichten nur hinsichtlich des Einflusses der Plasmaleistung untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 6.19 dargestellt.

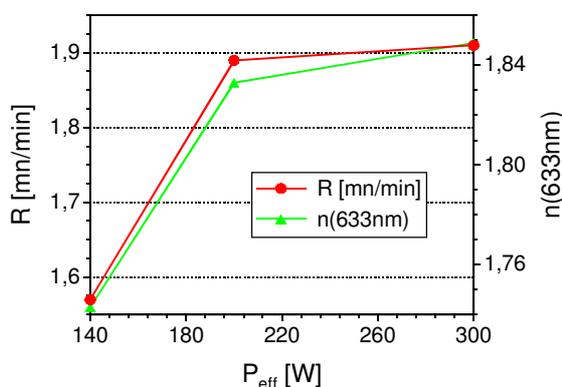


Bild 6.19: Abscheiderate und Brechungsindex der ECR-Siliziumnitrid-Schichten

Es zeigt sich, dass mit steigender Plasmaleistung von  $140$  auf  $300\text{ W}_{\text{eff}}$  der Brechungsindex  $n(633\text{ nm})$  von  $1,74$  auf  $1,85$  steigt. Gleichzeitig nimmt die Abscheiderate von  $1,6$  auf  $1,9\text{ nm/min}$  zu. Wie bei den ECR-Si-Oxiden scheint eine höhere Leistung zu effektiverem Schichtwachstum zu führen. Allerdings sind die Brechungsindizes der hergestellten Filme immer unterhalb des Wertes für stöchiometrisches Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), das mit  $2,05$  in der Literatur [2(S:852)] angegeben wird. Nach Conelly [99] kann dies auf Reste von Wasserstoff im Film zurückgeführt werden. Eine weitere mögliche Ursache ist der Einbau von Sauerstoff aus Kammerwandbelägen, wie bereits bei der Plasmanitridation von Germanium in Kapitel 6.3.3 vermutet. Die Schichten sind daher eher als  $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Filme zu bezeichnen, wobei die Größen von  $x$ ,  $y$  und  $z$  unbekannt sind. Der Einfachheit halber werden dennoch die Begriffe Si-Nitrid oder SiN verwendet.

Der optische Parametersatz der im Folgenden verwendeten Schicht, die mit einer Pulsleistung von  $300\text{ W}_{\text{eff}}$  erzeugt wird, ergibt sich aus einer „chemischen Mischung“ aus Standardwerten für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiO}_2$ . Hierbei beträgt das Verhältnis von Nitrid zu Oxid ca.  $2/3$  zu  $1/3$ .

Für die korrekte Auslegung der Si-Nitridschicht bleibt noch zu klären, inwieweit diese durch subkutane Oxidation umgewandelt wird. Die Messungen erfolgen mittels spektroskopischer Ellipsometrie. Hierzu werden innerhalb von 10 min nominell 30 nm ECR-Si-Oxid auf einen optisch vermessenen 19 nm dicken ECR-Si-Nitrid-Film abgeschieden. Anschließend wird der Stapel erneut mittels Ellipsometrie charakterisiert. Das Ergebnis ist zusammen mit dem Schichtmodell in Bild 6.20 dargestellt.

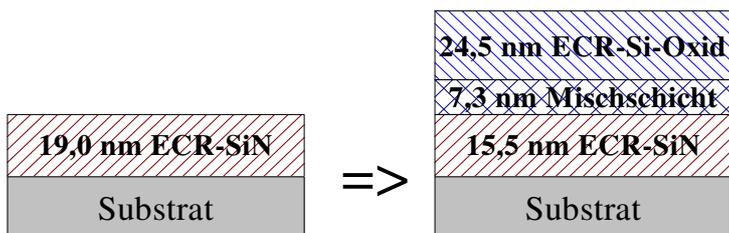


Bild 6.20: Subkutane Oxidation des ECR-Si-Nitrides

Die Veränderung des Schichtstapels zeigt an, dass bei der ECR-Si-Oxidabscheidung rund 3,5 nm des ECR-SiN verbraucht werden. Auch wenn die Aussagekraft der optischen Messungen aufgrund der geringen Unterschiede im Brechungsindex der einzelnen Schichten recht schwach ist, wird in folgenden Untersuchungen eine Zwischenschicht von mindestens 4 nm vorgesehen.

## 6.5 Untersuchung des ECR-Oxid/Nitrid-Stapels auf Germanium

### 6.5.1 Herstellung und optische Charakterisierung des ECR-Oxid/Nitrid-Stapels

Die elektrische Charakterisierung erfolgt analog den Untersuchungen in Kapitel 5.3 an 2 x 2 cm Proben aus Ge(100) hoher Qualität. Hierfür werden die Proben nach folgendem Schema behandelt:

Probe	Vorr. Nr.	GeON (220 W <sub>eff</sub> )	SiN + SiO <sub>2</sub> (300 W <sub>eff</sub> )	POA	Met.	PMA
wm1	2	N <sub>2</sub> / 6 m	SiN, 4 m SiO <sub>2</sub> , 6 m	Ar 500 °C / 10 m	W Al	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 400 °C / 30 m
wm2	3	N <sub>2</sub> / 6 m	SiN, 4 m SiO <sub>2</sub> , 6 m	Ar 500 °C / 10 m	W Al	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 400 °C / 30 m
wm3	3	N <sub>2</sub> / 12 m	SiN, 4 m SiO <sub>2</sub> , 6 m	Ar 500 °C / 10 m	W Al	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 400 °C / 30 m
wm4	3	O <sub>2</sub> / 3 m N <sub>2</sub> / 6 m	SiN, 4 m SiO <sub>2</sub> , 6 m	Ar 500 °C / 10 m	W Al	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 400 °C / 30 m
epin1	2	N <sub>2</sub> / 6 m	SiN, 4 m SiO <sub>2</sub> , 5 m	Ar 500 °C / 10 m	Al	Ar 400 °C / 20 m

Tabelle 6.3: Herstellungsparameter für die elektrische Charakterisierung:  
Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

Die zweite Spalte der Tabelle charakterisiert die nasschemische Vorreinigung der Proben mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. NH<sub>4</sub>OH und HF. Die angegebene Nummer der Vorreinigung bezieht sich dabei auf Tabelle 5.4, Seite 46. Anschließend werden die Germaniumplättchen umgehend in die ECR-Anlage eingeschleust und mit Germaniumoxinitrid, ECR-Si-Nitrid und ECR-Si-Oxid versehen. Danach werden die Proben in 1 slm Argon bei 500 °C für 10 min getempert. Dadurch wird der Einfluss der Implantationsausheilung bei 500-600 °C berücksichtigt, der im SME-MISFET-Prozess notwendig ist.

Mittels spektroskopischer Ellipsometrie werden, unter Vernachlässigung von eventuell vorhandenen Gemischschichten, folgende Schichtdicken ermittelt:

Schicht	wm1	wm2	wm3	wm4	epin1
ECR-SiO <sub>2</sub>	16,8	16,6	16,4	17,2	14,0
ECR-SiN	7,0	7,3	7,2	8,4	7,6
GeON	2,0	1,6	1,7	0,0	1,3

Bild 6.21: Schichtdicken der Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

Wie der Vergleich mit den erwarteten Werten von 2,5 nm Germaniumoxinitrid, 7,6 nm ECR-Si-Nitrid und 14 bzw. 16,8 nm ECR-Si-Oxid zeigt, wird die Dicke des SiN und des GeON meist etwas zu gering wiedergegeben. Darüber hinaus wird bei der Probe wm4 mit vorherigem Oxidationsschritt gar kein Germaniumoxinitrid ermittelt. Allerdings ist hier die ermittelte ECR-Si-Nitridschicht etwas zu mächtig. Die Unterscheidung der beiden Nitridarten ist aufgrund der geringen Unterschiede der optischen Eigenschaften von Germaniumoxinitrid und ECR-SiN recht schwierig. Insgesamt scheint sich vor allem die Gesamtnitriddicke geringfügig

reduziert zu haben, was zum Teil auf die subkutane Oxidation zurückgeführt werden kann. Die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Messergebnis ist aber dennoch sehr gut.

Nach der optischen Messung werden für die elektrische Charakterisierung bei den Proben wm1 bis wm4 20 nm Wolfram und 250 nm Aluminium und bei der Probe epin1 250 nm Aluminium durch die in Kapitel 5 beschriebene Schattenmaske aufgedampft.

Nach dem Aufdampfen werden die Wolfram/Aluminium-Pads in  $N_2H_2$  formiert, wohingegen das reine Aluminiumpad in Argon getempert wird. Die Wolframschicht sowie die Argontemperatur werden hier gewählt, da im Vorfeld ein Problem mit der Formiergastemperatur von Aluminium auf Oxiden auftrat. Die Ursache für das Auftreten des Problems, das sich in blaugelben Aluminiumfilmen und vielen Kurzschlüssen äußert, ist bisher unbekannt. Der Effekt kann durch die Argontemperatur aber leicht verringert werden und durch die Wolfram-Zwischenschicht wird zumindest die Anzahl der Kurzschlüsse deutlich reduziert. Eine reine Wolframschicht mit ausreichender Dicke kann nicht hergestellt werden, da bei der Wolframbedampfung der Stress bei höheren Schichtdicken zur Wölbung der Maske und somit zu einer starken Vergrößerung der Pads führt. Bei Abscheidung von 200 nm Wolfram entsteht ein über mehr als der Hälfte der Probe geschlossener Film.

### 6.5.2 CV-Charakterisierung der Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

An den getemperten Proben werden wie schon bei den Vorversuchen quasistatische und 1 MHz HF-CV-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen an den Pads P3 sind in Bild 6.22 wiedergegeben.

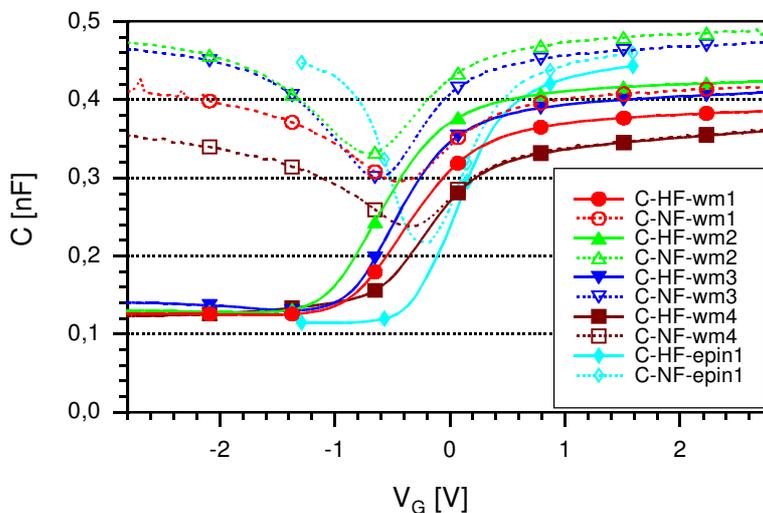
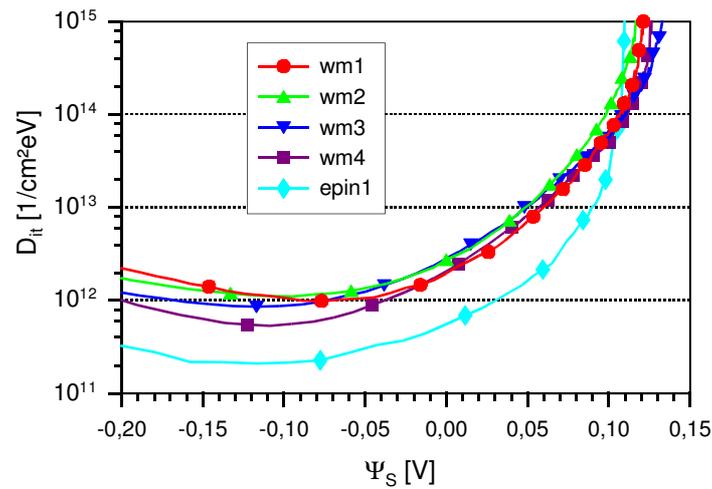


Bild 6.22: CV-HF-NF-Kurven der Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

Bei den Messungen zeigt sich, dass die Probe epin1 am ehesten zu Durchbrüchen neigt und daher nur mit eingeschränktem Spannungsbereich gemessen werden kann. Die Flachbandspannungen liegen im Gegensatz zu den Vorversuchen alle nahe 0 V, was auf relativ geringe Isolatorladungsdichten schließen lässt. Allerdings ist im Akkumulationsast der meisten Proben ein deutlicher Unterschied zwischen HF- und NF-Kurve zu erkennen. Die höhere Akkumulationskapazität ist nur bei quasistatischen oder sehr niederfrequenten CV-Messungen zu beobachten. Als Ursache kommt wie in Kapitel 4.2.1 erläutert ein RC-Glied in Reihe zur eigentlichen Isolator-Kapazität in Betracht. Dieses kann durch eine Leitfähigkeit der Oxinitridschicht verursacht sein. Es ist aber auch denkbar, dass der Effekt zum Teil auf die optisch erkennbar defekten Aluminiumpads zurückzuführen ist. Bei hohen Frequenzen wirken die Padflächen verkleinert, was ebenfalls zu dem beobachteten verringerten Kapazitätswert führen würde.

Die Flächenkorrektur nach Gleichung (5.4) ergibt zudem bei einigen Proben erhebliche Differenzen, die zu unglaublich hohen Schichtdicken führen. Ursache ist vermutlich ebenfalls das blasige Aluminium, das die Flächenkorrektur stark verfälscht. Große Pads sind von der Blasenbildung deutlich stärker betroffen als kleine, so dass die Annahme gleichen Zuwachses, auf der die Flächenkorrekturrechnung basiert, falsch ist. Bei den Proben, bei denen mittels Flächenkorrektur vertrauenswürdige Werte ermittelt werden können, zeigt sich bei Annahme eines  $\epsilon_r$  von 3,9 eine ca. 6 % geringere Gesamtschichtdicke als bei den optischen Untersuchungen. Als Grundlage wird bei den problematischen Proben daher eine um 6 % verringerte, mittels Ellipsometrie bestimmte Schichtdicke verwendet, um die Padfläche zu berechnen. Dieser Wert erscheint recht sinnvoll, berücksichtigt man die mit Sicherheit höheren Dielektrizitätskonstanten von ECR-Si-Nitrid und Germaniumoxinitrid gegenüber  $\text{SiO}_2$ .

Bei Auswertung der Grenzflächenzustandsdichten der Proben ergibt sich über dem Oberflächenpotential der typische Verlauf, wie in Bild 6.23 gezeigt. Die Grenzflächenzustandsdichten in Bandmitte liegen bei ca. 2 bis  $10 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$ . Die Werte sind damit zum Teil deutlich geringer als die Werte, die mit den Niedertemperaturdielektrika in Kapitel 5 erreicht werden konnten. Die Proben wm1 bis wm3 zeigen dabei einen sehr ähnlichen Verlauf. Nur die Kennlinien von wm4 und insbesondere epin1 heben sich deutlich ab.

Bild 6.23:  $D_{it}$ -Verlauf der Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

Um einen Eindruck von der Frequenzabhängigkeit der Zustände zu bekommen, werden Messungen der CV-Charakteristik über einen größeren Frequenzbereich durchgeführt. Die resultierenden normierten Kapazitätsverläufe der Probe epin1 sind in Bild 6.24 dargestellt.

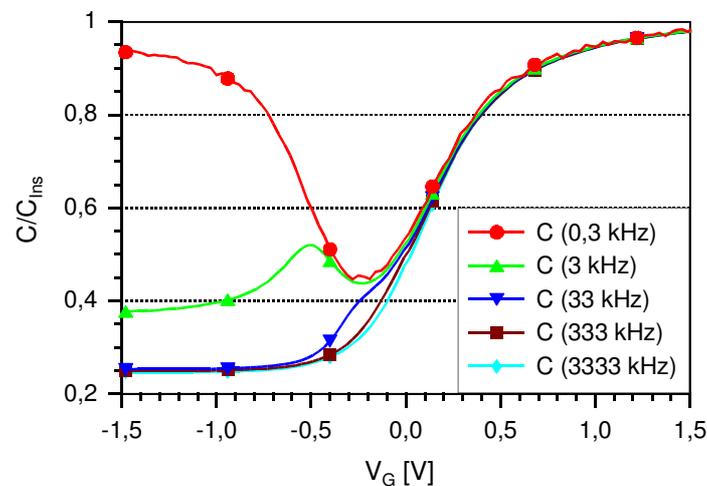


Bild 6.24: CV-Kurven der Probe epin1 mit Oxid/Nitrid-Stapel

Bei 0,3 kHz liegt NF-Verhalten vor. Ab 3 kHz können die Inversionsladungsträger nicht mehr folgen, wohingegen die Grenzflächenzustände im Bereich der Bandmitte selbst bei 33 kHz noch deutlich zu erkennen sind. Im Vergleich zeigen die Proben wm1 bis wm4 noch schnellere Zustände im Bereich der Bandmitte.

Die Ergebnisse der Auswertung der CV-Messungen an Pad P3 sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Probe	$C_{\text{Ins}}$ [nF]	$D_{\text{it}}$ [ $\text{cm}^2\text{eV}^{-1}$ ]	$V_{\text{FB}}$ [V]	$\Delta V_{\text{FB}}$ [V]
wm1	0,42	$1 \cdot 10^{12}$	0,03	0,10
wm2	0,50	$1 \cdot 10^{12}$	-0,21	0,08
wm3	0,48	$8 \cdot 10^{11}$	-0,13	0,09
wm4	0,36	$5 \cdot 10^{11}$	0,03	0,15
epin1	0,46	$2 \cdot 10^{11}$	0,19	0,13

Tabelle 6.4: Ergebnisse der CV-Messungen an den Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

Die Proben wm1 bis wm3 sind sich insgesamt sehr ähnlich. Die Proben wm4 und vor allem epin1 zeichnen sich dagegen durch geringere Grenzflächenzustandsdichten aus. Allerdings ist dafür bei ihnen die Flachbandspannungshysterese unwesentlich größer.

### 6.5.3 IV-Charakterisierung der Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

Die IV-Messungen zeigen aufgrund der aufgequollenen Aluminiumpads sehr häufig frühe Durchbrüche. Nur bei den sehr kleinen Pads kann das für MIS-Dioden zu erwartende Verhalten beobachtet werden. Die Ergebnisse der Messungen an den Pads P7 sind in Bild 6.25 dargestellt.

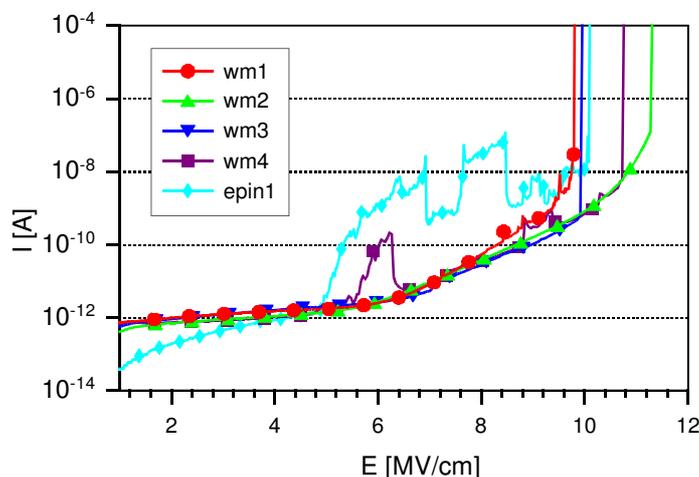


Bild 6.25: Stromcharakteristik der Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

Die lokalen Durchbrüche bei den Proben wm4 und epin1 sind gut zu erkennen. Ebenso zeigen die Charakteristiken meist den typischen Durchbruch bei ca. 10 bis 11 MV/cm. Aufgrund des Schichtstapels mit Schichten mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften ist es schwierig, Aussagen über den Transportmechanismus zu treffen. Im gesamten Bereich könnte es sich aufgrund der recht schwachen Steigung der Kennlinie um dominierendes Pool-Frenkel-Verhalten

handeln. Allerdings deutet der verstärkte Anstieg im Bereich ab 6 MV/cm auf Fowler-Nordheim-Verhalten mit stark gestörter Barriere hin. Vermutlich sind hier, mehr noch als bei den Untersuchungen in Kapitel 5, beide Mechanismen aktiv.

Die Ergebnisse der IV-Messungen an den nominell 0,1 mm<sup>2</sup> großen Pads P7 sind nochmals in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Hierbei wird keine Flächenkorrektur durchgeführt.

Probe	$J_L$ [nA/cm <sup>2</sup> ] ( $E = 2$ MV/cm)	$E_{bd}$ [MV/cm]
wm1	9,9	9,8
wm2	7,2	11,3
wm3	9,0	10,0
wm4	7,5	10,8
epin1	2,1	10,1

Tabelle 6.5: Ergebnisse der IV-Messungen an den Germaniumproben mit Oxid/Nitrid-Stapel

Die starke Abweichung bei den Leckstromdichten der Probe epin1 kann zum Teil auf die schwierige Kontaktierung der defekten Pads zurückgeführt werden. Um den Isolationsstapel beim Kontaktieren nicht zu zerstören, werden die Messnadeln mit extremer Vorsicht aufgesetzt. Hierdurch ist es möglich, dass ein eventuell vorhandener Aluminiumoxidfilm auf den Pads die Messung beeinflusst. Die Reproduzierbarkeit der IV-Messungen an epin1 ist insgesamt recht schwach.

## 6.6 Diskussion der Ergebnisse

Schlussfolgernd lassen die Ergebnisse der CV-Messungen auf eine deutlich weniger gestörte Grenzfläche schließen, als dies bei den meisten Herstellungsverfahren aus Kapitel 5 der Fall war. Der Austausch des Grenzflächenoxides gegen Germaniumoxinitrid und der zusätzliche Einsatz eines Siliziumnitrides zeigen die gewünschte stabilisierende Wirkung. Eine Neigung zur Ausbildung einer Flachbandspannungshysterese ist zwar auch bei diesen Proben vorhanden, aber die Ausprägung ist deutlich geringer als bei den in Kapitel 5 betrachteten Nieder-temperaturoxiden. Die Vorbehandlung und auch die Nachtemperung haben dabei keinen signifikanten Einfluss auf  $\Delta V_{FB}$ .

Bei den Grenzflächenzustandsdichten ist ein Einfluss der Vorbehandlung und des PMA-Mediums dagegen durchaus zu beobachten. Die Werte scheinen bei Vorbehandlung mit Sauerstoffplasma und vor allem bei Vermeidung der Formiergastemperung verringert zu werden.

Das Sauerstoffplasma könnte dabei eine Reinigung der Grenzfläche von Kohlenstoffresten bewirken, was auch bei Untersuchungen von Lucowsky et. al. [98] vermutet wird. Eine „Härtung“ der Grenzfläche wie bei Silizium angenommen ist hier eher unwahrscheinlich, wie die Ergebnisse des Kapitels 6.4.1 zeigen. Zumal auch Untersuchungen von Johnson et. al. [74] keinerlei positiven Einfluss eines Sauerstoffplasmas vor der Abscheidung von Siliziumoxiden auf Germanium erkennen lassen.

Das Vermeiden von Formiergas scheint analog den Beobachtungen von Sedgwick [10] und Yashiro [40] vorteilhaft zu sein, da somit kein Einbau von elektrisch aktiven Wasserstoffzentren erfolgt, die offensichtlich vor allem für schnelle Zustände im Bereich der Bandmitte verantwortlich sind (siehe wm1 bis wm4). Dies konnte bei den Standardverfahren nicht beobachtet werden. Vermutlich waren dort die Zustandsdichten derart hoch, dass der Einfluss des Formiergases nicht deutlich hervortrat.

Die Ursache für die CV-Hysteresis, deren Verlauf auf Substratmission von Elektronen hindeutet, dürfte in diesem Fall primär das Germaniumoxinitrid bzw. ECR-Si-Nitrid sein. Bei Siliziumnitriden ist der Hang zum Elektronentrapping (Pool-Frenkel-Verhalten) bekannt [100]. Ähnliches könnte auch für Germaniumnitride gelten. Auch die rechnerisch sehr geringe Fowler-Nordheim-Barriere spricht für das nitridische Verhalten. Nach Duan et. al. [101] beträgt der Bandabstand für  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  rund 4 eV und ist damit noch geringer als der von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit ca. 5 eV. Analog den Überlegungen beim MNOS-Speicherbauelement mit Metall/Nitrid/Oxid/Silizium-Struktur [2(S:504)] dominiert hier im Germaniumoxinitrid und ECR-Si-Nitrid vermutlich die Pool-Frenkel-Emission, wohingegen das ECR-Si-Oxid den Fowler-Nordheim-Charakter mit offensichtlich reduzierter Barriere verursacht.

Die Endgültigkeit der Ergebnisse ist in gewissen Bereichen unklar. Eine Verbesserung des Systems scheint durchaus noch möglich. Allein die Kombination von Sauerstoffplasma und PMA-Argontemperung sollte hier Wirkung zeigen. Zudem sollte ein gewisses Potential in der Optimierung der Herstellungstemperatur vor allem der ECR-Si-Nitride aber auch der Germaniumoxinitride stecken. Es ist denkbar, dass mit optimierten Prozessen und vorheriger ECR-Wasserstoffreinigung zumindest noch bessere Ergebnisse im Bereich der Grenzflächenzustände möglich sind. Die leichte Flachbandspannungs-Hysteresis, verursacht durch das Germaniumoxinitrid oder ECR-Si-Nitrid, wird sich vermutlich bei dieser Art der Prozessierung nicht vollständig vermeiden lassen. Nur eine Nitridierung dicker thermischer Germaniumoxide kann die Nähe zwischen Substrat und Nitrid verhindern, wodurch das beobachtete Elektronentrapping mit Sicherheit verringert wird.

## 7 Untersuchungen an Ge-SME-Substraten

Die vorangegangenen Untersuchungen basierten auf Substrat-Germanium. Als Maßstab sollen jedoch die im Institut hergestellten SME-Substrate gelten. Deshalb werden die zuvor verwendeten Verfahren zum Teil auch auf SME-Substraten untersucht. Aufgrund von Problemen bei der Herstellung war dies im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur eingeschränkt möglich. Für die Untersuchungen an SME-Substraten standen nur Prozesse analog denen aus Kapitel 5 zur Verfügung. Im Folgenden werden zu Vergleichszwecken SME-Substrate mit und ohne MBE-Silizium-Zwischenschichten verwendet. Erstere werden direkt mit TEOS oder SiON belegt, wohingegen auf den SME-Substraten ohne MBE-Siliziumschicht analog den in Kapitel 5 vermessenen Proben Nr. 5  $\alpha$ -Si sowie TEOS bzw. SiON abgeschieden wird. Hiermit wird zumindest der Vergleich zwischen den MBE-Si-Schichten und den  $\alpha$ -Si-Schichten ermöglicht.

### 7.1 SME-Substrate mit MBE-Silizium Deckschicht

Das 4-Zoll SME-Substrat mit der Silizium-Deckschicht wird in der MBE bei 720 °C gewachsen. Nach optischen Messungen beträgt die Germaniumschichtdicke dabei ca. 600 nm. Die Wafer werden wie zuvor in 2 x 2 cm große Probenstücke gesägt und nach dem Vereinzeln, wie in Kapitel 5.3.2 geschildert, gereinigt. Nach der Reinigung wird die Silizium-Deckschicht zu 2,2 nm bestimmt, wobei als Schichtmodell ein Polysilizium von Jellison die besten Ergebnisse liefert. Die gereinigten Proben werden in die PACVD eingeschleust, und es werden rund 20 nm TEOS bzw. SiON abgeschieden. Dabei kann mittels Ellipsometrie beobachtet werden, dass ca. 0,7 nm der Silizium-Deckschicht verbraucht werden. Nach der TEOS- bzw. SiON-Belegung wird nur noch eine Schichtdicke von 1,5 nm ermittelt.

#### 7.1.1 Charakterisierung bei Raumtemperatur

Die weitere Behandlung mit Metallisierung durch die Schattenmaske und Temperung in Formiergas entspricht den Siliziumproben aus Kapitel 5.2.1. Allerdings zeigt sich hier nach der Formiergastemperung bei 450 °C für 20 min ein leichtes Aufquellen respektive Abplatzen der Aluminiumschichten auf der Probenvorderseite, wie die Mikroskopaufnahme in 625-facher Vergrößerung in Bild 7.1 dokumentiert. Dieses führt zum Teil zu Kurzschlüssen bzw. frühzeitigen Durchbrüchen bei der elektrischen Charakterisierung.

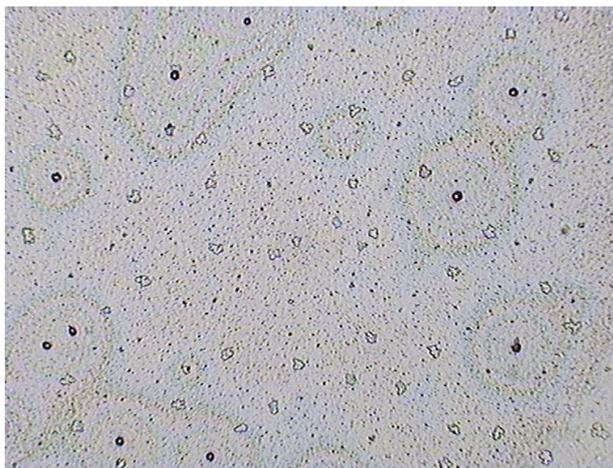


Bild 7.1: Mikroskopaufnahme mit 625-facher Vergrößerung:  
Aluminiumpads nach Temperung in  $N_2H_2$  bei 450 °C für 20 min.

CV-Messungen mittels quasistatischer und 100 kHz-HF-Kurve im Bereich von +3 bis -3 V an Pad P3 der TEOS-Probe ergeben die Kurven in Bild 7.2.

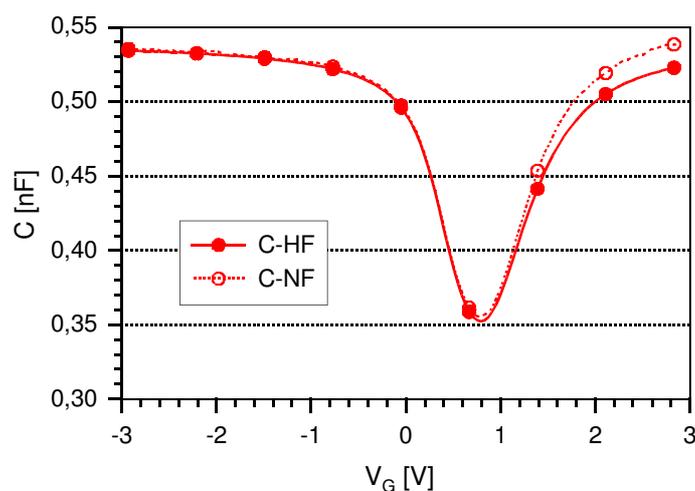


Bild 7.2: CV-HF-NF-Kurven der SME-Germaniumprobe  
mit MBE-Si und TEOS-Oxid

Es zeigt sich, dass die HF-Kurve im Inversionsbereich wie die quasistatische verläuft. Wenn ein Unterschied vorhanden ist, so ist er im eigentlichen Akkumulationsbereich der MIS-Diode zu finden. Nach den Aussagen aus Kapitel 3.1 sollte es sich bei den SME-Substraten um n-dotiertes Germanium handeln. Die Ergebnisse hier deuten allerdings eher auf p-Dotierung hin. Die Messungen an den SiON-Proben zeigen das gleiche Verhalten.

Bei weiteren Messungen fällt auf, dass bei kleinen Pads kaum Unterschiede zwischen HF- und NF-Kurve erkennbar sind. Nur bei größeren Pads treten sie deutlich hervor. CV-Messungen an

dem kleinsten Pad P7 der TEOS-Probe, durchgeführt über einen größeren Frequenzbereich mit Hilfe eines Hewlett Packard LF-Impedance-Analyzers HP-4192A, ergeben das folgende Bild.

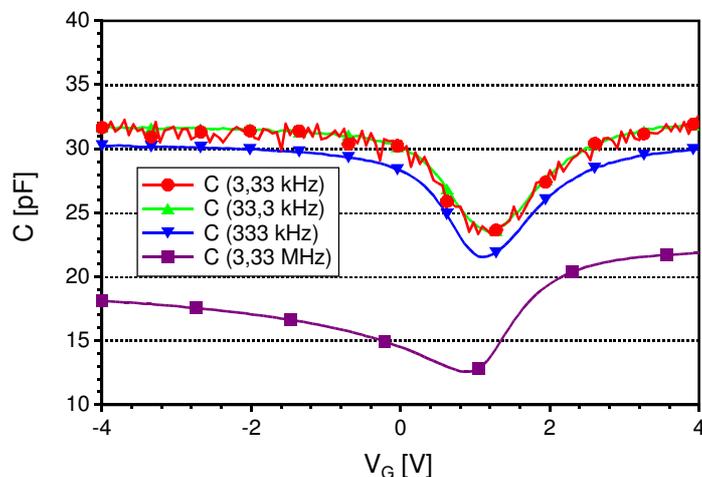


Bild 7.3: CV-Kurven der SME-Germaniumprobe mit MBE-Si und TEOS-Oxid

Die Kapazität wird hierbei im Parallelersatzschaltbild ermittelt, da der Abgleich im Reihenersatzschaltbild nicht durchgeführt werden kann. Es ist zu erkennen, dass erst bei sehr hohen Frequenzen ansatzweise der charakteristische Verlauf für n-dotiertes Substrat erreicht wird. Hierbei sinkt allerdings die Isolatorkapazität auf ca.  $2/3$  der übrigen Werte.

Dieses Verhalten könnte auf das Ersatzschaltbild zurückgeführt werden, da eine Umwandlung des MIS-Netzwerkes aus Bild 4.5 in ein einfaches paralleles RC-Glied für sehr hohe Frequenzen einen verschwindenden Kapazitätswert liefert. Allerdings kann der Effekt bei den Vergleichsproben auf Silizium und Substratgermanium nicht beobachtet werden, so dass der Abfall bei hohen Frequenzen durch das besondere SME-Substrat bedingt sein muss. Da  $G$  im gesamten Bereich kleiner als  $2\omega C$  ist, können auch Messartefakte durch einen gegenüber dem Wirkanteil vernachlässigbaren Blindanteil ausgeschlossen werden.

Es ist denkbar, dass sich die Diffusionskapazität des Heteroüberganges an der Grenzfläche zwischen SME-Germanium und dem Siliziumsubstrat erst bei hohen Frequenzen bemerkbar macht. Bei geringen Frequenzen ist sie so groß, dass sie in Reihe zur MIS-Kapazität die Messung nicht weiter beeinflusst. Bei höheren Frequenzen wird dagegen aufgrund des RC-Verhaltens der SME-Ge-Schicht die effektive Fläche reduziert und der Einfluss der nun sinkenden Reihenskapazität signifikant.

Der relativ geringe Hub der Kapazitätskurve in Verarmung spricht für eine hohe Dotierung oder hohe Zustandsdichten. Der Wiederanstieg in Inversion auch bei hohen Frequenzen kann dagegen auf eine geringe Zeitkonstante der Antwort der eigentlichen Minoritätsladungsträger  $\tau$  zurückgeführt werden.  $\tau$  bestimmt sich dabei gemäß folgender Beziehung [102]:

$$\tau = \frac{2\tau_0 N_D}{n_i} \quad (7.1)$$

Mit abnehmender Lebensdauer  $\tau_0$  wird die Zeitkonstante verringert und somit der Einsatz des HF-Verhaltens zu höheren Frequenzen hin verschoben. Aber auch ein „intrinsisches Verhalten“, dessen Ursache in einer geringeren als in Kapitel 3.1 angenommen Germaniumdotierung liegen könnte, kommt in Betracht [54(S:347)]. Germanium weist ja bei Raumtemperatur ein hohes  $n_i$  von rund  $2 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2$  auf. Allerdings müsste die Dotierung hier wesentlich kleiner sein als bisher bei SME-Schichten beobachtet. Es ist daher wahrscheinlicher, dass die effektive Ladungsträgerkonzentration aufgrund von Störstellen erhöht ist, was auch die geringe Lebensdauer verursachen würde.

Die Auswertung der CV-Messungen kann mit ausreichender Sicherheit nur bezüglich Schichtdicke, Flachbandspannung und Hysterese erfolgen. Die ermittelten Schichtdicken an den nominell  $0,5 \text{ mm}^2$  großen Pads P2 betragen nach einer Flächenkorrektur von rund 20 % dabei sowohl bei den TEOS-Proben als auch bei den SiON-Proben rund 21 nm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den 20 nm TEOS bzw. SiON auf jeweils 1,5 nm Silizium überein. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Isolatorkapazität bestimmt wird. Der Einfluss der Siliziumschicht auf die CV-Kurven ist hier, im Gegensatz zu den Substrat-Germanium-Proben mit a-Si und TEOS (Bild 5.21), nicht zu erkennen. Die an den kleinen Pads ermittelte Flachbandspannung beträgt jeweils ca. 1,3 V und in den CV-Kurven sind nur sehr leichte Flachbandspannungshysteresen mit  $\Delta V_{\text{FB}} < 20 \text{ mV}$  erkennbar.

Bei den IV-Messungen zeigt sich bei SiON-Proben mit kleineren Pads ein ähnliches Verhalten wie bei den gleichen Filmen auf Siliziumsubstrat oder auf Substratgermanium. Die Leckstromdichte, ermittelt mit einer Flächenkorrektur um den Faktor 3, beträgt bei 2 MV/cm rund  $1,5 \text{ nA/cm}^2$ , und die Durchbruchfeldstärke liegt bei knapp 10 MV/cm. Bei größeren Pads treten allerdings fast immer Kurzschlüsse auf. Die TEOS-Proben zeigen ähnliche Ergebnisse, weisen aber eine größere Streuung bei den IV-Kurven auf. Dies kann auf die bereits beobachtete Neigung zu lokalen Durchbrüchen in Verbindung mit den Metallisierungsproblemen zurückgeführt werden.

### 7.1.2 Tieftemperaturmessungen

An den zuvor betrachteten TEOS-Proben werden Tieftemperaturmessungen im  $N_2$ -Kryostaten vorgenommen. CV-Messungen an dem kleinsten Pad P7, durchgeführt mit Hilfe des HP LF-Impedance-Analyzers, zeigen bei einer Temperatur von 75 K tatsächlich das für n-Substrat typische Verhalten, wie in Bild 7.4 zu erkennen ist.

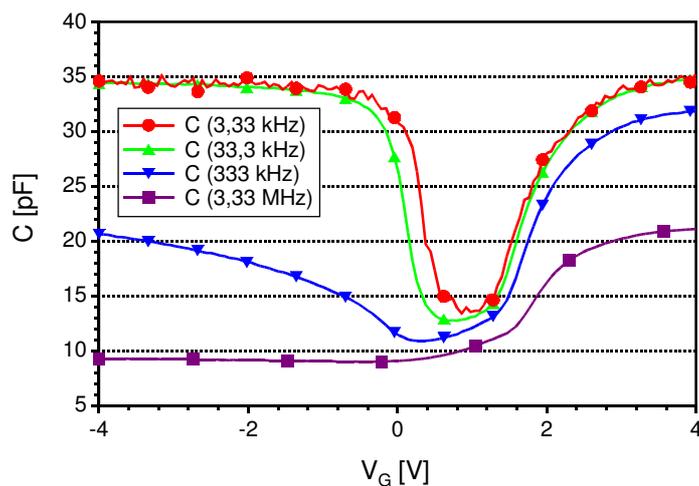


Bild 7.4: CV-Kurven der SME-Germaniumprobe mit MBE-Si und TEOS-Oxid bei 75 K

Auch hier nimmt mit zunehmender Frequenz die Maximalkapazität ab. Allerdings setzt das HF-Verhalten im Vergleich zum Bild 7.3 wesentlich früher ein, und der Hub in der NF-Kurve ist deutlich vergrößert. Ersteres lässt sich über eine zunehmende Ladungsträgerlebensdauer erklären. Der zunehmende Hub in der NF-Kurve lässt sich dagegen auf eine verringerte effektive Ladungsträgerkonzentration zurückführen. Das Ausfrieren des mit 10 meV sehr dicht an der Leitungsbandkante liegenden Donators Antimon ist hierbei kaum anzunehmen. Vermutlich spielen deshalb andere Donatoren oder Zentren in der Bandlücke eine entscheidende Rolle.

## 7.2 SME-Substrate ohne MBE-Silizium-Deckschicht

Das 4-Zoll SME-Substrat ohne Silizium-Deckschicht wird ebenfalls in der MBE bei 720 °C gewachsen, wobei eine Germaniumschichtdicke von ca. 580 nm entsteht. Die Wafer werden wie zuvor gesägt und nach dem Vereinzeln mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gereinigt. Durch einen Fehler bei dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schritt an der TEOS-Probe verbleiben nur rund 460 nm Germanium. Bei der SiON-Probe werden dagegen noch 550 nm gemessen. Die gereinigten Proben werden in die PACVD eingeschleust, und es werden nach der Abscheidung von 2-3 nm  $\alpha$ -Si rund 20 nm TEOS bzw. SiON abgeschieden.

Die weitere Behandlung mit Metallisierung durch die Schattenmaske und Temperung in Formiergas entspricht den SME-Proben mit MBE-Silizium-Zwischenschicht. Wie zuvor zeigt sich hier ein leichtes Aufquellen respektive Abplatzen der Aluminiumschichten auf der Probenvorderseite, dieses führt allerdings seltener zu Kurzschlüssen bzw. frühzeitigen Durchbrüchen.

Nicht ganz unerwartet zeigen die quasistatischen und 100 kHz-HF-CV-Messungen an der TEOS-Probe mit  $\alpha$ -Si ähnliche Ergebnisse wie zuvor die Proben mit MBE-Si. Allerdings ist hier keine Verhaltensabhängigkeit von der Padgröße zu beobachten. Unabhängig von der Padfläche zeigt sich in jedem Fall p-Verhalten. Bei den Mehrfrequenzmessungen analog Bild 7.3 werden dann auch Unterschiede zu der TEOS-Probe mit MBE-Si deutlich, wie das Bild 7.5 zeigt.

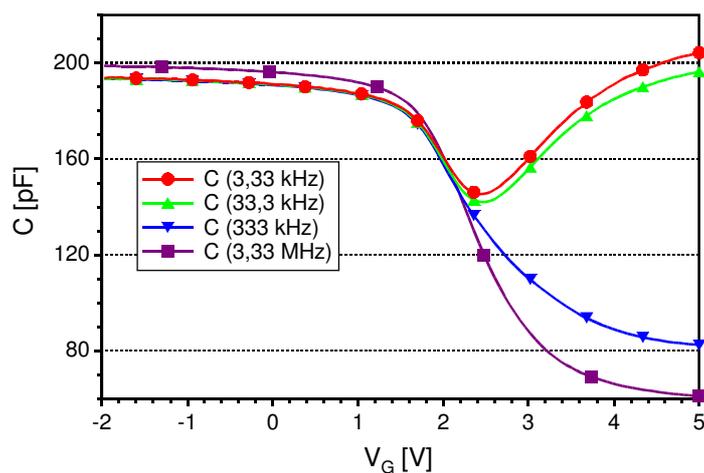


Bild 7.5: CV-Kurven der SME-Germaniumprobe mit  $\alpha$ -Si und TEOS-Oxid

Selbst bei den höchsten Frequenzen von über 3 MHz ist kein typisches Verhalten für n-Substrat zu beobachten. Weiterhin fällt auf, dass die Maximalkapazität in diesem Fall nicht abnimmt. Auch die Bestrahlung mit dem Licht einer Glühlampe zeigt keinerlei Einfluss auf die CV-Kurven.

Die Auswertung der CV-Messungen kann mit ausreichender Sicherheit wiederum nur bezüglich Schichtdicke, Flachbandspannung und Hysterese erfolgen. Die Schichtdicken betragen dabei sowohl bei den TEOS-Proben als auch bei den SiON-Proben rund 18 nm. Die Übereinstimmung mit den optischen Dicken von 16 nm TEOS auf 1,6 nm  $\alpha$ -Si bzw. 19 nm SiON auf 2,5 nm  $\alpha$ -Silizium ist akzeptabel. Es kann also erneut davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Isolatorkapazität bestimmt wird. Der Einfluss der Siliziumschicht auf die CV-Kurven ist hier, wie bei den Proben auf Substratgermanium, anhand der 3,33 kHz-Kurve bei Vergleich der Kapazitäten rechts und links des Minimums zu erkennen. Die Flachbandspannung beträgt jeweils ca. 3 V, und es sind wiederum nur leichte Flachbandspannungshysterese mit  $\Delta V_{FB} < 50$  mV zu erkennen.

Die IV-Messungen an den kleinsten Pads P7 der SiON-Probe zeigen ähnliche Ergebnisse wie alle bisher vermessenen Proben mit SiON/Silizium-Stapel. Die Leckstromdichte liegt wie bei den SME-Proben mit MBE-Si bei 2 nA/cm<sup>2</sup>, und es wird eine Durchbruchfeldstärke von 10 MV/cm ermittelt.

### 7.3 Diskussion der Ergebnisse

Die CV-Messungen an den SME-Proben zeigen keine aussagekräftigen Ergebnisse bezüglich der Grenzflächeneigenschaften. Auffällig ist eine Tendenz zur p-Dotierung vor allem bei größeren Pads. Ursache könnte der bereits erläuterte Kapazitätseffekt des Heteroüberganges sein. Dieser macht sich aufgrund der sinkenden Kapazität bei zunehmender Raumladungszonenweite vor allem bei Sperrpolung des Überganges ( $V_G > 0$ ) bemerkbar. Zudem zeigt sich ein Einfluss eher bei größeren MIS-Kapazitäten. Aber auch die defekte Aluminiummetallisierung könnte einen Beitrag liefern, da diese Metallisierung schon als Emitter-Diffusions-Kontakt in PNP-Transistoren auf Germaniumbasis verwendet wurde [103]. Vermutlich hat das Aluminium bei den großen Pads die Isolatorschicht teilweise durchbrochen. Somit werden Teile der SME-Schicht direkt an der Grenzfläche zum Isolator umdotiert.

Bei kleineren Proben ist die p-Dotierung weniger offensichtlich. Hier dominiert zumindest bei den Proben mit MBE-Silizium eher ein „intrinsisches“ Verhalten, dessen Ursache vermutlich in einer relativ hohen Störstellendichte im SME-Germanium begründet liegt. Bestimmt man mittels CV-Profilierung analog Formel (4.15) (Seite 26) die aktive Ladungsträgerkonzentration bei 75 K, so erhält man hier Werte um  $2 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ , was immer noch recht gut mit der vermuteten Dotierung der SME-Schichten [16] übereinstimmt. Intrinsisches Germanium kann somit ausgeschlossen werden. Berechnet man zudem ausgehend von den CV-Kurven bei verschiedenen Temperaturen die Differenz aus Ladungsträgerkonzentration und obiger Dotierung und trägt diese über der Temperatur auf, so erkennt man im Temperaturbereich zwischen 300 und 100 K ein Arrheniusverhalten. Die Auswertung des Arrheniusplots deutet auf dominante Haftstellenniveaus im Bereich von 50 meV unterhalb der Leitungsbandkante des Germaniums hin. Als wahrscheinlichste Ursache für das Verhalten kann also eine hohe Störstellendichte im Substrat verantwortlich gemacht werden.

Zusätzlich tragen vermutlich Inversionsrandschichten, wie in den Vorversuchen bei den TEOS-Proben mit  $\alpha$ -Si beobachtet, zu der Antwort der eigentlichen Minoritäten bei hohen Frequenzen bei. Sie können den Effekt jedoch nicht dominieren, da im Gegensatz zu den Vorversuchen die Padgröße hier eher eine untergeordnete Rolle spielt. Bei Dominanz der Inversionsrandschichten müsste der Effekt bei zunehmender Padausdehnung deutlich abnehmen, was im Widerspruch zu den hier gemachten Beobachtungen steht.

Spätere mikroskopische Untersuchungen der SME-Proben zeigen auch eine stark aufgeraute Oberfläche. Dies ist ansatzweise in Bild 7.6 anhand der wellenförmigen Muster zu erkennen.

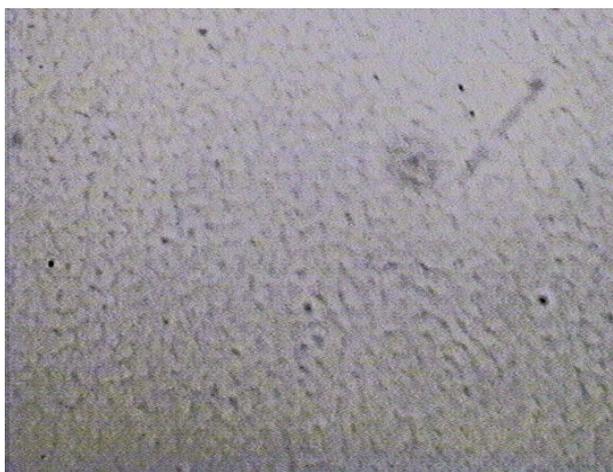


Bild 7.6: Mikroskopaufnahme der SME-Germanium-Oberfläche mit 1250-facher Vergrößerung

Es ist daher durchaus wahrscheinlich, dass die Proben eine hohe Störstellendichte im Substrat aufweisen. Diese ist allerdings für SME-Germanium nicht typisch. Die hier verwendeten Proben stellen eine Ausnahme dar. Bei anderen Wafern, die von Kammler und Reinking [16, 18] verwendet wurden, war der Oberflächeneffekt nicht zu beobachten.

Die Beobachtungen bei den SME-Proben ohne MBE-Siliziumschicht mit TEOS-Isolator lassen sich durch die geringe Dicke der dort verbliebenen Germaniumschicht erklären. Schätzt man nach Sze [2(S:273 & S:78)] jeweils die Verarmungszonentiefe auf der MIS-Seite ( $W_{\text{MIS}}$ ) und die RLZ-Weite des Heteroüberganges innerhalb des Germaniums ( $W_{\text{PN}}$ ) ab und nimmt dabei eine Dotierung von Ge bzw. Si von rund  $2 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$  bzw.  $1 \cdot 10^{15} / \text{cm}^3$  an, so ergibt sich für  $W_{\text{MIS}}$  ein Wert von rund 150 nm und für  $W_{\text{PN}}$  ein Wert von rund 30 nm. Letzterer kann durch Sperrpolung des Heteroüberganges deutlich vergrößert werden. Es ist daher durchaus denkbar, dass bei Sperrpolung des Heteroüberganges ( $V_G > 0$ ) die hier recht dünne SME-Schicht komplett verarmt, so dass die dann sehr kleine Diffusionskapazität in Reihe das Verhalten dominiert. Auf der eigentlichen Inversionsseite wird dagegen die dünne Germaniumschicht aufgrund der Flusspolung des Heteroüberganges mit Löchern überschwemmt, so dass unterstützt durch Inversionsrandschichten und Generations-Rekombinationsvorgänge immer genügend Ladungsträger zur Verfügung stehen, um auch bei hohen Frequenzen in Inversion wieder  $C_{\text{Ins}}$  zu erreichen.

Einen weiteren Beitrag zu den beobachteten Unterschieden zwischen MBE-Si- und  $\alpha$ -Si-Proben können die Silizium-Zwischenschichten selbst liefern. Die wahrscheinlich n-dotierte MBE-Siliziumschicht bildet im Gegensatz zur undotierten  $\alpha$ -Silizium-Schicht keine größere Raumladungszone aus, was sich auch in der deutlich geringeren Flachbandspannung der Proben mit MBE-Silizium bemerkbar macht.

Der Vergleich der IV-Messungen an SiON-Filmen mit  $\alpha$ - oder MBE-Silizium auf Germanium zeigt dagegen eine gute Übereinstimmung. Es werden wie schon in Kapitel 5 sehr geringe Leckstromdichten und akzeptable Durchbruchfeldstärken erreicht. Trägt man die Stromkennlinien aller SiON-Silizium-Stapel über der jeweiligen Feldstärke auf, so ergibt sich das folgende Bild.

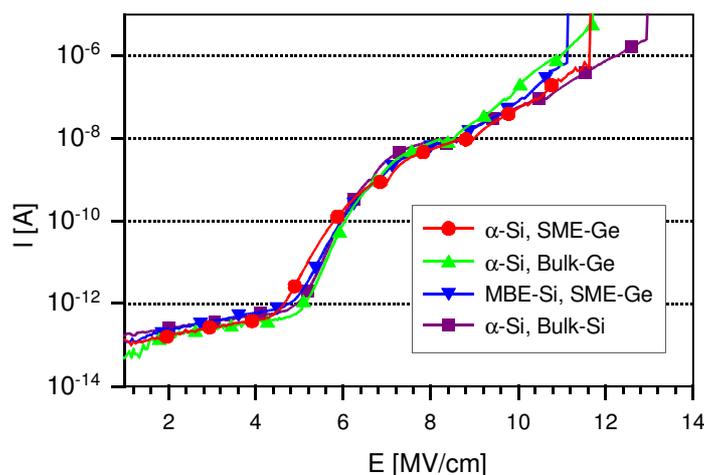


Bild 7.7: Stromcharakteristik aller Proben mit SiON/Silizium-Stapel auf Germanium

Es ist zu erkennen, dass weder das SME-Substrat noch die MBE-Siliziumschicht die Stromkennlinien negativ beeinflussen.

Die bekannten Verfahren mit TEOS bzw. SiON und MBE-Siliziumzwischen-schichten präsentieren sich aufgrund der offensichtlich guten Bulk-eigenschaften der Isolatoren in Verbindung mit der akzeptablen Grenzfläche zwischen Oxid und Silizium als vielversprechende Alternative bei dem bisherigen MISFET-Prozess aus der Arbeit von Dirk Reinking [18]. Sie lassen als Ersatz für das bisher verwendete LTO deutlich günstigere Ergebnisse erwarten.

Weitere Charakterisierungen an SME-Substraten waren im Rahmen der Arbeit nicht möglich. Es wurden zwar weitere Proben, auch mit GeON-Zwischenschichten prozessiert, jedoch wurde dabei aufgrund einer Mesastrukturierung mit Aluminiumkontakt auf dem Germanium, der den Rückseitenkontakt ersetzen sollte, große Teile des Germaniums p-dotiert. Da die Flächenverhältnisse zwischen p- und n-dotiertem Bereich unterhalb der MIS-Diode unbekannt waren, konnten auch hier keine Auswertungen bezüglich der Grenzflächenzustände vorgenommen werden. Aufgrund der Erfahrungen steht zu befürchten, dass die einfache CV-Messung an MIS-Dioden auf den komplexeren Substraten generell zu schwer zu beurteilenden Ergebnissen führt. Erst bei wesentlich dickeren SME-Filmen ist mit aussagekräftigen Ergebnissen zu rechnen. Der Einfluss des rückseitigen Germanium-Silizium-Heteroüberganges wird jedoch stets vorhanden sein und das Messergebnis unter Umständen verfälschen. Erst mit einem exakten Modell des Heteroüberganges scheint eine sichere Auswertung der Kenngrößen der MIS-Diode möglich.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden MIS-Systeme auf Substratgermanium und auf Germanium-SME-Substraten hergestellt und untersucht. Die hier verwendeten SME-Substrate stellen dabei spezielle Anforderungen an die Temperaturbelastung nachfolgender Prozessschritte und begrenzen sie auf ca. 550 °C.

In Untersuchungen zur Herstellung von Niedertemperaturdielektrika auf Silizium, deren maximale Temperaturbelastung bei nur 450 °C liegt, konnten zumindest TEOS- und SiON-Filme ihre gute Eignung als Dielektrikum im Gatebereich eines MISFET unter Beweis stellen. Es wurden gute bis sehr gute elektrische Kenngrößen mit Grenzflächenzustandsdichten um  $4 \cdot 10^{10} / \text{cm}^2 \text{eV}$ , Leckstromdichten um  $1 \text{ nA/cm}^2$  und Durchbruchfeldstärken um  $10 \text{ MV/cm}$  ermittelt. Die ebenfalls untersuchten LTO-Schichten zeigten dagegen deutlich höhere Leckströme, die auf Schichtinhomogenitäten und Wassereinlagerung zurückgeführt werden konnten.

Bei Übergang auf Germaniumsubstrate wurde der teilweise in Veröffentlichungen beschriebene Einfluss des instabilen Germaniumdioxides an der Grenzfläche deutlich. Bei direkter Abscheidung der Niedertemperaturdielektrika auf Germanium oder Abscheidung auf thermisch erzeugten Germaniumoxiden wurden zum Teil extrem hohe Grenzflächenzustandsdichten bis  $10^{14} / \text{cm}^2 \text{eV}$  ermittelt. Als Ursache wurden durch Plasmaeinwirkung sowie durch Wasser oder Wasserstoff gestörte Germaniumoxide und die Bildung von Germanosilikaten verantwortlich gemacht. Etwas günstigere Ergebnisse wurden bei den Standardverfahren nur durch nachträgliche Oxidation zur Erzeugung einer vergrabenen Schicht aus thermischem  $\text{GeO}_2$  und insbesondere durch vorherige Beschichtung des Ge-Substrates mit  $\alpha\text{-Si}$  erzielt.

Aufgrund der Natur der Silizium-Niedertemperaturoxide blieben dennoch Probleme mit Wasseraufnahme bei Lagerung zu befürchten. Ebenso zeigte auch die Verwendung von Siliziumzwischenschichten unerwünschte parasitäre Effekte. Eine Vermeidung der Probleme schien durch Verwendung isolierender Zwischenschichten möglich. Veröffentlichungen von thermischen Germaniumoxinitrid-Isolatoren ließen gute Grenzflächeneigenschaften erwarten. Daher stellten Zwischenschichten aus Germaniumoxinitrid eine gute Alternative zu  $\alpha\text{-Si}$  dar. Aufgrund der hohen Temperatur bei thermischer Nitridation wurde hier die Plasmanitridation in einer ECR-Anlage bevorzugt.

Untersuchungen der ECR-Plasmaoxidation und -nitridation von Germanium zeigten nach Optimierung der Ionenausbeute die stabilisierende Wirkung des Stickstoffplasmas auf

Germaniumoxide. Mittels Sauerstoff- und Stickstoffplasmen bestand die Möglichkeit, ca. 2,5 nm wasserunlösliches Germaniumoxinitrid zu wachsen. Die genaue Schichtzusammensetzung konnte hier nicht ermittelt werden, da keine entsprechenden Analyseverfahren zur Verfügung standen. Mittels AES-Messungen konnte aber zumindest ein nicht geringer Stickstoffanteil nachgewiesen werden. Höhere Schichtdicken waren allerdings auch mittels anodischer Plasmaverfahren kaum reproduzierbar zu erzielen.

Bei der Optimierung der ECR-Si-Oxide, die als Deckisolatoren auf den Plasma-GeON-Filmen Verwendung finden sollten, zeigten sich ähnlich gute elektrische Ergebnisse auf Silizium wie bei den zuvor untersuchten Verfahren mit TEOS oder SiON. Hierbei konnte zudem ein Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften und den Plasmakenngrößen aufgezeigt werden.

Aufgrund der geringen Dicke der GeON-Zwischenschichten wurden diese durch die direkte Abscheidung von ECR-Si-Oxiden allerdings zerstört. Zur Erhaltung des nitridischen Charakters der Grenzfläche wurde daher eine ECR-Si-Nitridschicht eingeführt.

Elektrische Untersuchungen des ECR-Si-Oxid/ECR-Si-Nitrid/GeON-Stapels zeigten bei gleicher Probenpräparation zum Teil deutlich bessere Ergebnisse als die bekannten Verfahren der Si-Technologie. Grenzflächenzustandsdichten von  $2 \cdot 10^{11} / \text{cm}^2 \text{eV}$  bei Leckstromdichten von weniger als  $10 \text{ nA/cm}^2$  und Durchbruchfeldstärken um  $10 \text{ MV/cm}$  wurden erzielt. Die Verwendung von Sauerstoffplasmen vor der Nitridierung schien dabei dem reinen Stickstoffplasma überlegen zu sein, und die Metallisierungstemperatur in Formiergas zeigte erstmals wie in den Veröffentlichungen eine Erhöhung der Grenzflächenzustandsdichte. Alle Proben zeigten jedoch vermutlich aufgrund der nitridischen Grenzfläche eine leichte Flachbandspannungshysterese von rund  $0,1 \text{ V}$ .

Eine Verbesserung der erzielten Ergebnisse scheint bei ausführlicher Optimierung der Herstellungsbedingungen der Germaniumoxinitride insbesondere die Temperatur betreffend möglich. Eine alternative Metallisierung sowie eine verbesserte Formierungsprozedur sollte ebenfalls noch bessere MIS-Systeme auf Basis der ECR-Si-Oxid/ECR-Si-Nitrid/GeON-Stapel liefern.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten an den SME-Substraten nur Messungen mit den bekannten Niedertemperaturoxiden durchgeführt werden. Die CV-Messungen waren zudem bezüglich der Grenzflächeneigenschaften wenig aussagekräftig. Bei Raumtemperatur zeigte sich in der Regel ein „intrinsisches“ Verhalten, und selbst Tieftemperatur-CV-Messungen zeigten nur selten die zu erwartenden Kennlinien einer MIS-Diode auf n-Germanium. Als Ursache konnten Problemen bei der Prozessierung und Einflüsse des rückseitigen Ge-Si-Heteroüberganges

verantwortlich gemacht werden. Mittels der einfachen CV-Methode konnten daher bei diesen Proben keine Grenzflächenzustandsdichten ermittelt werden. Einzig die Leckstromcharakteristika zeigten an, dass sich die SME-Substrate ähnlich verhalten wie Substratgermanium.

Aussagekräftige Ergebnisse können wahrscheinlich nur an MISFETs erzielt werden, bei denen der Oberflächeneinfluss im Kanal von Substrateinflüssen besser zu trennen ist. Gängige Methoden sind hierbei Charge Pumping und Auswertung der Subthreshold-Kennlinie [54(S:379ff)].

Insgesamt liefert der Ansatz mit Germaniumoxinitrid-Zwischenschichten recht vielversprechende Ergebnisse. Allerdings müssen diese Schichten in weiteren Untersuchungen zeigen, ob sie mit MBE-Silizium-Zwischenschichten konkurrieren können. Dies gilt vor allem beim Übergang auf den MISFET. Dort spielt auch die effektive Kanalbeweglichkeit  $\mu_{\text{eff}}$ , die durch die Beschaffenheit der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche stark beeinflusst wird, eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Banddiskontinuität wird bei Silizium-Zwischenschichten der Kanal sowohl im Germanium als auch im Silizium gebildet, so dass hier die Grenzflächen Isolator/Silizium und Silizium/Germanium entscheidend sind. Ob die Grenzfläche zwischen Germaniumoxinitrid und SME-Germanium günstigere Eigenschaften besitzt, ist schwer zu sagen. Germaniumoxinitride zeigen das Problem eines leichten Elektronentrappings durch Isolatorhaftstellen mit resultierender Flachbandspannungshysterese. Die Verfahren mit MBE-Silizium leiden dagegen unter der vermutlich stärker gestörten Siliziumschicht aufgrund des SME-Wachstums in der MBE.

## Anhang

### I. Taguchi-Methode

Häufig ist es bei Halbleiterprozessen notwendig, den Einfluss freier Prozessparameter bezüglich resultierender Eigenschaften zu ermitteln und zu optimieren. Dieses kann mittels der sogenannten „vollständigen Matrizzensuche“ geschehen. Hierbei wird jeweils ein freier Parameter variiert, während alle übrigen fixiert werden. Das Schema wird mit allen freien Parametern und allen möglichen Zuständen dieser Parameter durchgeführt. Bei nur vier Parametern mit drei möglichen Werten ergeben sich bereits  $3^4 = 81$  Versuche. Bei genaueren Untersuchungen mit mehr Parametern und Zuständen wird schnell eine enorme Anzahl einzelner Versuche erreicht.

Die Methode nach Taguchi [63] minimiert die Anzahl notwendiger Versuche. Durch Anwendung der orthogonalen Matrix ist es möglich, das Optimum in einem Raum mit vier freien Parametern mit je drei Zuständen in nur 9 Versuchen zu finden. Die Matrix setzt sich dabei so zusammen, dass jede Spalte einen Parameter repräsentiert und die Zeilen die Zustandskombinationen für die Versuche darstellen. Die Matrix muss dabei bestimmten Regeln gehorchen:

- jeder Zustand muss innerhalb einer Spalte in der gleichen Häufigkeit wie die anderen Zustände desselben Parameters auftreten,
- alle Zeilen mit gleichem Zustand in einer bestimmten Spalte müssen in den anderen Spalten ebenfalls obige Bedingung erfüllen,
- die Matrix, die bei vorgegebener Spaltenzahl obige Bedingungen erfüllt und die kleinste Anzahl von Zeilen aufweist, ist die Lösung.

Als Beispiel sei die sogenannte  $L_9(3^4)$  Matrix für vier Eingangsparameter P1 bis P4 mit jeweils drei Zuständen Z1 bis Z3 gezeigt, wobei zwei Ausgangsparameter O1 und O2 ermittelt werden.

Versuch	P1	P2	P3	P4	O1	O2
1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1	Z1
2	Z1	Z2	Z2	Z2	Z2	Z2
3	Z1	Z3	Z3	Z3	Z3	Z3
4	Z2	Z1	Z2	Z3	Z4	Z4
5	Z2	Z2	Z3	Z1	Z5	Z5
6	Z2	Z3	Z1	Z2	Z6	Z6
7	Z3	Z1	Z3	Z2	Z7	Z7
8	Z3	Z2	Z1	Z3	Z8	Z8
9	Z3	Z3	Z2	Z1	Z9	Z9

Tabelle 8.1: Orthogonale Matrix  $L_9(3^4)$

Die Auswertung der Abhängigkeiten der Ausgangsparameter von den Eingangsparametern erfolgt durch Mittelwertbildung der Ergebnisse bei einem bestimmten Zustand. Das Ergebnis für O1 in Abhängigkeit von P3 ist also:

$$O1(P3_{Z1}) = (O1_{Z1} + O1_{Z6} + O1_{Z8})/3$$

$$O1(P3_{Z2}) = (O1_{Z2} + O1_{Z4} + O1_{Z9})/3$$

$$O1(P3_{Z3}) = (O1_{Z3} + O1_{Z5} + O1_{Z7})/3$$

Analog werden die anderen Abhängigkeiten berechnet. Als Ergebnis folgt die tendenzielle Abhängigkeit aller Ausgangsparameter von den Eingangsparametern. Exakte Ergebnisse sind aufgrund der Mittelwertbildung nicht zu erwarten.

Zusätzlich zu den 9 Versuchen der obigen Tabelle empfiehlt es sich, Versuch Nr. 1 in der Mitte und am Ende der Versuchsreihe zu wiederholen, um eine Aussage über die Standardabweichung des Prozesses zu erhalten. Nur wenn bei Variation eines Parameters die Veränderung des Ergebnisses deutlich über der Standardabweichung liegt, kann von einem signifikanten Einfluss dieses Parameters ausgegangen werden.

Mittels der Taguchi-Methode kann die Stärke des Einflusses einzelner Parameter mit nur wenigen Versuchen abgeschätzt werden, und aus den Tendenzen lassen sich sehr leicht Optima ableiten. Bei Optimierungsversuchen sollte die Eignung des ermittelten Satzes an Eingangsparametern durch einen Kontrollversuch bestätigt werden.

## Literaturverzeichnis:

- [1] D.A. Antoniadis, „MODFET Scalability Limits and "New Frontier" Devices“, IEEE Symposium on VLSI Technology (2002), Digest of Technical Papers, S: 2 ff
- [2] S.M. Sze, „Physics of Semiconductor Technology“, 2<sup>nd</sup> Edition (1981), John Wiley & Sons
- [3] K. Prabhakaran, T. Ogino, „Selective bond-breaking and bond making in oxynitride of Si and Ge: a case of chemical bond manipulation“, Surface Science 1997, B: 387, S: L1068 ff
- [4] D.J. Hymes, J.J. Rosenberg, „Growth and Materials Characterization of Native Germanium Oxynitride Thin Films on Germanium“, Journal of the Electrochemical Society (1988), B: 135, N: 4, S: 961 ff
- [5] E.E. Crisman, Y.M. Ecril, J.J. Loferski, P.J. Stiles, „The Oxidation of Germanium Surfaces at Pressures Much Greater than one Atmosphere“, Journal of the Electrochemical Society (1982), B: 129, N: 8, S: 1845 ff
- [6] E.E. Crisman, J.I. Lee, P.J. Stiles, „Characterization of n Channel Germanium MOSFET with Gate Insulator Formed by High-Pressure Thermal Oxidation“, Electronic Letters (1986), B: 23, N: 1, S: 8 ff
- [7] O.J. Gregory, E.E. Crisman, „Application of Oxides and Nitrides of Germanium for Semiconductor Devices“ ACS Symposium Series (1985), B: 290, S: 178 ff
- [8] D.B. Alford, L.G. Meiners, „Growth of Amorphous Germanium Nitride Films by Indirect-Plasma Enhanced CVD“, Journal of the Electrochemical Society (1987), B: 134, N: 4, S: 979 ff
- [9] R.P.H. Chang, A.T. Fiory, „Inversion Layers on Germanium With Low-Temperature-Deposited Aluminium-Phosphorous Oxide Dielectric Films“, Applied Physics Letters (1986), B: 49, N: 22, S: 1534 ff
- [10] T.O. Sedgwick, „Dominant Surface Electronic Properties of SiO<sub>2</sub>-Passivated Ge Surfaces as a Function of Various Annealing Treatments“, Journal of Applied Physics (1968), B: 39, N: 11, S: 5066 ff
- [11] S.V. Hattangady, G.G. Fountain, R.A. Rudder, M.J. Mantini, D.J. Vitkavage, R.J. Markunas, „Interface Engineering with Pseudomorphic Interlayers: Ge Metal-Insulator-Semiconductor Structures“, Applied Physics Letters (1990), B: 57, N: 6, S: 581 ff

- [12] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, R. M. Tromp, "Surfactants in Epitaxial Growth", *Physical Review Letters* (1989), B: 63, S: 632 ff
- [13] M. Horn-von Hoegen, F.K. LeGoues, M. Copel, M.C. Reuter, R.M. Tromp, "Defect Self-Annihilation in Surfactant-Mediated Epitaxial Growth", *Physical Review Letters* (1991), B: 67, S: 1130 ff
- [14] M. Horn-von Hoegen, „Surfactants: Perfect Heteroepitaxy of Ge on Si(111)“, *Applied Physics A* (1994), B 59, S 503-515
- [15] D. Reinking, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, K. Hofmann, "Enhanced Sb Segregation in Surfactant-Mediated-Heteroepitaxy: High-Mobility, Low-Doped Ge on Si", *Applied Physics Letters* (1997), B: 71, S: 924 ff
- [16] M. Kammler, „Surfactant-modifizierte Epitaxie von Germanium auf Silizium(111): Morphologie und elektrische Eigenschaften“, Dissertation (2001), Universität Hannover, Shaker Verlag
- [17] D. Reinking, M. Kammler, N. Hoffmann, M. Horn-von Hoegen, K. Hofmann, "Fabrication of High-Mobility p-Channel MOSFETs in Relaxed Ge on Si Substrates", *IEE Electronics Letters* (1999), B 35, S 503 ff
- [18] D. Reinking, „Herstellung von p-Kanal-Ge-MOSFETs auf Si-Substraten mittels Surfactant-modifizierter Epitaxie (SME)“, Dissertation (2000), Universität Hannover
- [19] E.H. Nicollian, J.R. Brews, „MOS Physics and Technology“, (1982), John Wiley & Sons
- [20] T.Hori, „Gate Dielectrics and MOS ULSIs“, (1997), Springer Series in Electronics and Photonics 34, Springer Verlag, Heidelberg.
- [21] J. Sladkova, „Thin Oxide Films on Germanium“, *Czech. Journal of Physics B* (1968), B: 18, S: 801 ff
- [22] Y. Wang, Y.Z. Hu, E.A. Irene, „Electron Cyclotron Resonance Plasma and Thermal Oxidation Mechanisms of Germanium“, *Journal of Vacuum Science and Technology A* (1994), B: 12, N: 4, S: 1309 ff
- [23] R.B. Bernstein, D. Cubicciotti, „The Kinetics of the Reaction of Germanium and Oxygen“, *Journal of the American Chemical Society* (1951), B: 73, S: 4112 ff

- [24] D.C. Paine, J.J. Rosenberg, S.C. Martin, D. Luo, M. Kawasaki, „Evaluation of Device Quality Germanium-Germanium Oxynitride Interfaces by High-Resolution Transmission Electron Microscopy“, Applied Physics Letters (1990), B: 57, N: 6, S: 1443 ff
- [25] „Allgemeine Chemie“, Druck A<sup>987</sup> (1987), Schroedel Schulbuchverlag GmbH, Hannover
- [26] National Institute of Standards and Technology, Online Databases, <http://webbook.nist.gov>
- [27] P.-E. Hellberg, S.-L. Zhang, F.M. d'Heurle, C.S. Petersson, „Oxidation of Silicon-Germanium Alloys. I. An Experimental Study“, Journal of Applied Physics (1997), B: 82, N: 11, S: 5773 ff
- [28] Z. Sun, C. Liu, „Preparation and C-V Characteristic of the Ge-MOS Structure Using Plasma-Anodized Film as Gate Insulator“, Journal of Physics D: Applied Physics (1991), B: 24, S: 1624 ff
- [29] W.A. Albers, E.W. Valyocsik, P.V. Mohan, Journal of the Electrochemical Society (1966), B: 113, S: 196 ff
- [30] T.N. Jackson, C.M. Ransom, J.F. DeGelormo, „Gate-Self-Aligned p-Channel Germanium MISFET's“, IEEE Electron Device Letters (1991), B: 12, N: 11, S: 605 ff
- [31] Z. Sun, C. Liu, „Plasma Anodic Oxidation and Nitridation of Ge(111) Surface“, Semiconductor Science and Technology (1993), B: 8, N: 9, S: 1779 ff
- [32] M. Randolph, L.G. Meiners: „Hole Mobilities and Surface Generation Currents of CVD Insulators on Germanium“, Journal of the Electrochemical Society (1988), B: 136, N: 9, S: 2699 ff
- [33] M.D. Jack, J.Y.M. Lee, H. Lefevre, „D.L.T.S. Measurements of a Germanium M-I-S Interface“, Journal of Electronic Materials (1981), B: 10, N: 3, S: 571 ff
- [34] K.L. Wang, P.V. Gray, „Fabrication and Characterization of Germanium Ion-Implanted IGFETs“, IEEE Transaction on Electron Devices (1975), ED-22, S: 353 ff
- [35] K.L. Wang, P.V. Gray, „Relationship of the Chemical and Electrical Interfacial Properties of Germanium-SiO<sub>2</sub> Systems“, Journal of the Electrochemical Society (1976), B: 123, N: 9, S: 1392 ff
- [36] J.J. Rosenberg, S.C. Martin, „Self-Aligned Germanium MOSFET's Using a Nitrided Native Oxide Gate Insulator“, IEEE Electron Device Letters (1988), B: 9, N: 12, S: 639 ff

- [37] S.C. Martin, L.M. Hitt, J.J. Rosenberg, „p-Channel Germanium MOSFET's with High Channel Mobility“, IEEE Electron Device Letters (1989), B: 10, N: 7, S: 325 ff
- [38] S.C. Martin, L.M. Hitt, J.J. Rosenberg, „Germanium p-Channel MOSFET's with High Channel Mobility, Transconductance and k-Value“, IEEE Transaction on Electron Devices (1989), B: 36, N: 11, S: 2629 ff
- [39] L.L. Chang, H.N. Yu, „The Germanium Insulated-Gate Field-Effect-Transistor (FET)“, Proceedings of the IEEE (1965), B: 53, N: 3, S: 316 ff
- [40] T. Yashiro, „Frequency and Temperature Dependence of CV Characteristics at Ge-SiO<sub>2</sub> Interface and BT Treatments“, Japanese Journal of Applied Physics (1970), B: 9, N: 7, S: 740 ff
- [41] G.G. Fountain, R.A. Rudder, S.V. Hattangady, D.J. Vitkavage, R.J. Markunas, „Electrical and Microstructural Characterization of an Ultrathin Silicon Interlayer Used in a Silicon Dioxide/Germanium-Based MIS Structure“, Electronics Letters (1988), B: 24, N: 16, S: 1010 ff
- [42] D.J. Vitkavage, G.G. Fountain, R.A. Rudder, S.V. Hattangady, R.J. Markunas, „Gating of Germanium Surfaces Using Pseudomorphic Silicon Interlayers“, Applied Physics Letters (1988), B: 53, N: 8, S: 692 ff
- [43] Y. Wang, Y.Z. Hu, E.A. Irene, „In Situ Investigation of the Passivation of Si and Ge by Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiO<sub>2</sub>“, Journal of Vacuum Science and Technology B (1996), B: 14, N: 3, S: 1687 ff
- [44] K.L. Wang, A. Joshi, „Auger Electron Spectroscopy of a Stable Germanium Oxide“, Journal of Vacuum Science and Technology (1975), B: 12, N: 4, S: 927 ff
- [45] G.G. Fountain, R.A. Rudder, S.V. Hattangady, R.J. Markunas, „Low Interface State Density SiO<sub>2</sub> Deposited at 300 °C by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition on Reconstructed Si Surfaces“, Journal of Applied Physics (1988), B: 63, N: 9, S: 4744 ff
- [46] N. Hoffmann, „Vorbereitende Untersuchungen von Ge/Si-Heterostrukturen zur Herstellung von Metall-Isolator-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (MISFETs)“ Diplomarbeit (1998), Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover
- [47] N. Hoffmann, persönliche Information, Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Halbleiterbauelemente und Werkstoffe, Universität Hannover

- [48] A.C. Adams, „Dielectric and Polysilicon Film Deposition“, aus S.M. Sze, „VLSI Technology“, 2<sup>nd</sup> Edition (1988), McGraw-Hill
- [49] H.G. Tompkins, „Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry“, (1999), John Wiley & Sons
- [50] G. Lehner, „Elektromagnetische Feldtheorie für Ingenieure und Physiker“, (1990), Springer Verlag
- [51] Handbuch des Simulationsprogramms ADVFIT, Zubehör des Spektrometers SE800 der Firma Sentech
- [52] G.E. Jellison, Jr. and F.A. Modine, „Parameterization of the Optical Functions of Amorphous Materials in the Interband Region“, Applied Physics Letters (1996), B: 69, N: 3, S: 371 ff
- [53] J.A. Woollam, P.G. Snyder, „Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry, VASE“, (1992), Kapitel in „Encyclopedia of Materials Characterization“
- [54] D.K. Schroder, „Semiconductor Material and Device Characterization“, 2<sup>nd</sup> Edition (1998), John Wiley & Sons
- [55] C.N. Berglund, „Surface States at Steam Grown Silicon-Silicon Dioxide Interfaces“, IEEE Transaction on Electron Devices (1966), B: 13, S: 701 ff
- [56] K. Ziegler, „Determination of the Semiconductor Doping Profile right up to its Surface Using the MIS Capacitor“, Solid State Electronics, B: 18, S: 189 ff
- [57] J.C.C. Tsai, „Diffusion“, aus S.M. Sze, „VLSI Technology“, 2<sup>nd</sup> Edition (1988), McGraw-Hill
- [58] S. Prasad, „Elektronische Eigenschaften dünner Gateoxide“, Dissertation (1988), Universität Hannover
- [59] C. Popp, „Elektrische Charakterisierung von MOS-Strukturen nach Ladungsträgerinjektion mit hohen Feldstärken“, Diplomarbeit (1999), Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover
- [60] S. Mier, „Elektrische Charakterisierung von Gateoxiden für elektrisch löschbare Festwertspeicher“, Diplomarbeit (1999), Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover

- [61] T.J. Mego, „Improved Feedback Charge Method for Quasistatic CV Measurements in Semiconductors“, Review of Scientific Instruments (1986), B: 57, N: 11, S: 2798 ff
- [62] L.E. Katz, „Oxidation“, aus S.M. Sze, „VLSI Technology“, 2<sup>nd</sup> Edition (1988), McGraw-Hill
- [63] A. Bendel, J. Disney, W.A. Pridmore, „Taguchi Methods“, (1989), Springer Verlag
- [64] A.P. Nguyen, S.P. Murarka, „Properties of Chemical Vapor Deposited Tetraethylorthosilicate Oxides: Correlation with Deposition Parameters, Annealing and Hydrogen Concentration“, Journal of Vacuum Science and Technology B (1996), B: 14, N: 3, S: 1687 ff
- [65] P.J. Stout, M.J. Kushner, „Monte Carlo Simulation of Surface Kinetics During Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiO<sub>2</sub> Using Oxygen/Tetraethoxysilane Chemistry“, Journal of Vacuum Science and Technology A (1993), B: 11, N: 5, S: 2562 ff
- [66] D. Niggemeyer, „Bestimmung der Eigenschaften von TEOS PECVD-SiO<sub>x</sub>-Schichten in Abhängigkeit von den Prozessparametern“, Studienarbeit (1994), Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover
- [67] G. Geerdes, „Herstellung von Niedertemperatur-Gate-Oxiden für den Einsatz in der Heterobau-elementeherstellung/Nanoelektronik“, Diplomarbeit (1995), Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover
- [68] J. Haase, „Hochfeldeigenschaften dünner Gate-Oxide“, Dissertation (1990), Universität Hannover
- [69] J. Batey, E. Tierney, „Low Temperature Deposition of High-Quality Silicon Dioxide by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“, Journal of Applied Physics (1986), B: 60, N: 9, S: 3136 ff
- [70] B. Balland, G. Barbottin, „Instabilities in Silicon Devices“, VOL II (1988), Nord Holland, Amsterdam
- [71] A.B. Young, J.J. Rosenberg, I. Szendro, „Preparation of Germanium Nitride Films by Low Pressure Chemical Vapor Deposition“, Journal of the Electrochemical Society (1987), B: 134, N: 11, S: 2867 ff
- [72] E.E. Crisman, O.J. Gregory, P.J. Stiles, „The Nitridation of Thick Germanium Oxide Films on Single-Crystal Germanium“, Journal of the Electrochemical Society (1984), B: 131, N: 8, S: 1896 ff

- [73] G. Lucovsky, S.S. Kim, D.V. Tsu, G.G. Fountain, R.J. Markunas, "The Effects of Subcutaneous Oxidation at the Interfaces Between Elemental and Compound Semiconductors and SiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Journal of Vacuum Science and Technology B* (1989), B: 7, N: 4, S: 861 ff
- [74] R.S. Johnson, H. Niimi, G. Lucovsky, „New Approach for the Fabrication of Device-Quality Ge/GeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Interfaces Using low Temperature Remote Plasma Processing“, *Journal of Vacuum Science and Technology A* (2000), B: 18, N: 4, S: 1230 ff
- [75] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, ed. by C.L. Hedberg, Physical Electronics, Inc. Eden Prairie, Minnesota, USA (1995).
- [76] J.Y. Tsai, C. Canovai, C.M. Osburn, Q.F. Wang, J. Rose, A. Cowen, M.S. Denker, „Solid Source Diffusion from Agglomerating Solid Sources. I. Measurement and Modelling“, *Journal of Vacuum Science and Technology B* (1994), B: 12, N: 1, S: 219 ff
- [77] T. Lange, W. Njoroge, H. Weis, M. Beckers, M. Wuttig, „Physical Properties of Thin GeO<sub>2</sub> Films Produced by Reactive DC Magnetron Sputtering“, *Thin Solid Films* (2000), B: 365, S: 82 ff
- [78] J.-O. Weidner, „Elektrische Charakterisierung von Silizium/Germanium Quantum-Well-MOS-Feldeffekttransistoren“, Diplomarbeit (1994), Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover
- [79] M. Wucherpennig, „Simulation von Si/SiGe-MOS-Kapazitäts- und MOSFET-Strukturen“, Studienarbeit (1995), Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover
- [80] C. Liu, Z. Sun, „The Anodic Oxidation of Ge, Si and GaAs in a High-Frequency Oxygen Plasma“, *Advances in Low Temperature Plasma Chemistry* (1991), B: 4, S: 31 ff
- [81] D.W. Hess, „Plasma Assisted Oxidation, Anodization and Nitridation of Silicon“, *IBM Journal of Research and Development* (1999), B: 43, N: 1/2, S: 127 ff
- [82] K.U. Riemann, „The Bohm Criterion and Sheath Formation“, *Journal of Physics D: Applied Physics* (1991), B: 24, S: 493 ff
- [83] J.E. Stevens, „Plasma Fundamentals for Materials Processing“, aus „*Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*“, (2000), Springer Verlag
- [84] I.H. Hutchinson, „*Principles of Plasma Diagnostics*“, (1987), Cambridge University Press

- [85] G.A. Hebner, P.A. Miller, J.R. Woodworth, „Overview of Plasma Diagnostic Techniques“, aus „Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques“, (2000), Springer Verlag
- [86] J.E. Heidenreich, J.R. Paraszczak, M. Moisan, G. Sauve, „Electrostatic Probe Analysis of Microwave Plasmas Used for Polymer Etching“, *Journal of Vacuum Science and Technology B* (1987), B: 5, N: 1, S: 347 ff
- [87] B. Chapman, „Glow Discharge Processes“, (1980), John Wiley & Sons
- [88] A.A. Shatas, Y.Z. Hu, E.A. Irene, „Langmuir Probe and Optical Emission Studies of Ar, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Plasmas Produced by an Electron Cyclotron Resonance Microwave Source“, *Journal of Vacuum Science and Technology A* (1992), B: 10, N: 5, S: 3119 ff
- [89] R. Kraft, T.P. Schneider, W.W. Dostalík, S. Hattangady, „Surface Nitridation of Silicon Dioxide With a High Density Nitrogen Plasma“, *Journal of Vacuum Science and Technology B* (1997), B: 15, N: 4, S: 967 ff
- [90] Y.Z. Hu, Y.Q. Wang, M. Li, J. Joseph, E.A. Irene, „In Situ Investigation of Temperature and Bias Dependent Effects on the Oxide Growth of Si and Ge in an Electron Cyclotron Resonance“, *Journal of Vacuum Science and Technology A* (1993), B: 11, N: 4, S: 900 ff
- [91] M. Mukhopadhyay, S.K. Ray, C.K. Maiti, „Microwave Plasma Nitridation of Si(100), Ge(100), and Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Surfaces: A comparative Study“, *Journal of Vacuum Science and Technology B* (1996), B: 14, N: 3, S: 1682 ff
- [92] D. Bolmont, J.L. Bischoff, F. Lutz, L. Kubler, „Room-Temperature Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> growths by Si and Ge Surface Irradiation with a N<sub>2</sub> Electron Cyclotron Resonance Plasma: An X-Ray Photoemission Study“, *Applied Physics Letters* (1991), B: 59, N: 21, S: 2743 ff
- [93] C. Martinet, R.A.B. Devine, „Low Temperature Oxidation of Si in a Microwave Electron Cyclotron Resonance Excited O<sub>2</sub> Plasma“, *Applied Physics Letters* (1995), B: 67, N: 23, S: 3500 ff
- [94] C. Martinet, R.A.B. Devine, M. Brunel, „Oxidation of Crystalline Si in an O<sub>2</sub> Plasma: Growth Kinetics and Oxidation Characterization“, *Journal of Applied Physics* (1997), B: 81, N: 10, S: 6996 ff
- [95] M. Hiroyama, T. Matsukawa, H. Arima, Y. Ohno, N. Tsubouchi, H. Nakata, „Plasma Anodic Nitridation of Silicon in N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> System“, *Journal of the Electrochemical Society* (1984), B: 131, N: 3, S: 663 ff

- [96] M. Hiroyama, T. Matsukawa, H. Arima, Y. Ohno, H. Nakata, "Growth Mechanism of Silicon Plasma Anodic Nitridation", Journal of the Electrochemical Society (1985), B: 132, N: 10, S: 2494 ff
- [97] G. Lucovsky, D.V. Tsu, S.S. Kim, R.J. Markunas, G.G. Fountain, „Formation of Thin Film Dielectrics by Remote Plasma-Enhanced Chemical-Vapor Deposition (Remote PECVD)“, Applied Surface Science (1989), B: 39, S: 33 ff
- [98] G. Lucovsky, J.J. Wortman, T. Yasuda, X.-L. Xu, V. Misra, S.V. Hattangady, Y. Ma, B. Hornung, „Formation of Si-SiO<sub>2</sub> Stacked-Gate Structures by Plasma-Assisted and Rapid Thermal Processing: Improved Device Performance Through Process Integration“, Journal of Vacuum Science and Technology B (1994), B: 12, N: 21, S: 2839 ff
- [99] P. Conelly, „Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Nitride Using RF-Excited Active Nitrogen“, Easman Kodak (1992)
- [100] K. Kobayashi, H. Miyatake, M. Hirayama, „Conducting in Thin Nitride Films and Oxide/Nitride Films“, Extended Abstracts of the 21<sup>st</sup> Conference on Solid State Devices and Materials (1989), S: 485 ff
- [101] Y. Duan, K. Zhang, X. Xie, „Electronic Structural Properties of  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>“, Physica Status Solidi B (1997), B: 200, S: 499 ff
- [102] Vorlesungsskript der Vorlesung Bauelemente der Mikroelektronik II, Institut für Halbleiterbauelemente und Werkstoffe der Universität Hannover
- [103] H. Salo, H. Beneking, H. Krömer, W.v. Münch, „Der Transistor“, Technische Physik in Einzeldarstellungen Band 15 (1963), Springer Verlag

# Lebenslauf

Name: Kai-Sven Röver

Geburtsort: Hildesheim

Geburtstag: 03.09.1968

## Beruflicher Werdegang:

07/1975 - 07/1979 Grundschule Greifswalder Straße in Hildesheim

08/1979 - 05/1988 Scharnhorstgymnasium in Hildesheim

05/1988 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

10/1988 - 10/1989 Grundwehrdienst

10/1989 - 11/1995 Studium der Elektrotechnik an der Universität Hannover

Studienschwerpunkt: Mikroelektronik

Diplomarbeit: Methoden zur Herstellung ultraflacher S/D-Kontakte für Anwendungen in der ULSI-Mikroelektronik und Nanoelektronik

11/1995 Abschluss: Diplom

02/1996 - 04/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Halbleiterbauelemente und Werkstoffe, Universität Hannover

seit 05/2002 Prozess-/System-Ingenieur bei der Firma centrotherm GmbH

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. K. R. Hofmann danke ich für die Betreuung dieser Arbeit und die häufige Unterstützung in Fragen der Silizium/Germanium- und MOS-Theorie.

Herrn Dr. B. Schwierzi danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit im Institut durch finanzielle Rückendeckung.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Ferretti für zahlreiche Diskussionen und hilfreiche Denkanstöße, insbesondere bei der Interpretation der Messergebnisse.

Ebenso möchte ich Herrn Dr. B. Müller und Herrn Dipl.-Ing. N. Hoffmann für ihre Diskussionsbereitschaft und interessanten Anregungen danken.

Für die anlagentechnische Unterstützung danke ich den Werkstätten des Instituts für Halbleiterbauelemente. Hierbei sei vor allem Herr B. Koch erwähnt.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern des Institutes für Halbleiterbauelemente für die gute Zusammenarbeit und die häufige Unterstützung theoretischer und praktischer Natur. Aber auch die gute Atmosphäre und das kollegiale Verhältnis haben mit Sicherheit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Abschließend danke ich Frau S. Aselmann für die Anregungen hinsichtlich der deutschen Sprache und für die Bekämpfung des Fehlerteufels.