

# **Untersuchungen zu Schichtwachstum und Grenzflächen an Ta-basierten Dünnschichten mittels XPS**

Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Physiker Michael Zier  
geboren am 12. Juli 1976 in Rochlitz

Datum der Verteidigung: 2. November 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Wetzig
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Laubschat
3. Gutachter: Prof. Dr. R. Szargan

*„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Möglichste getan hat.“*

*Johann Wolfgang von Goethe*





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>10</b>
2.1	Röntgenstrahlungsangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS) . . . .	10
2.1.1	Prinzip des XPS-Experiments . . . . .	10
2.1.2	Quantifizierung von XPS-Messungen . . . . .	14
2.1.3	Peakformanalyse . . . . .	15
2.2	Zerstörungsfreie Tiefenprofilanalyse - ARXPS . . . . .	15
2.2.1	Fehlerquellen . . . . .	16
2.2.1.1	Rauigkeit . . . . .	16
2.2.1.2	Abschattung . . . . .	17
2.2.1.3	Informationsgehalt . . . . .	17
2.2.1.4	Kenntnis genauer Abklinglängen . . . . .	17
2.3	Schichtabscheidung über Magnetron-Sputtern . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methodik</b>	<b>20</b>
3.1	Apparative Bedingungen . . . . .	20
3.2	Untersuchte Materialsysteme . . . . .	21
3.3	Substratreinigung . . . . .	21
3.4	Schichtabscheidung . . . . .	21
3.4.1	Tantal . . . . .	22
3.4.2	Tantalnitrid . . . . .	22
3.5	Literaturübersicht zu Peakformen und -lagen . . . . .	24
3.6	Quantifizierung von ARXPS-Daten . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Voruntersuchungen</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>Untersuchungen des Schichtwachstums</b>	<b>34</b>
5.1	Tantal auf Silizium . . . . .	34
5.1.1	Beschichtungsreihe mit variierter Zeit . . . . .	34
5.1.2	Schichtmodell und winkelaufgelöste Messungen . . . . .	37
5.1.3	Quantifizierung von ARXPS-Messungen . . . . .	38
5.1.4	Zusätzliche Untersuchungen . . . . .	40
5.1.4.1	Querschnittsuntersuchungen mit analytischer TEM . . . . .	40

5.1.4.2	in situ Untersuchungen mit RTM . . . . .	42
5.2	Tantal auf Siliziumoxid . . . . .	46
5.2.1	Beschichtungsreihe mit variiert Zeit . . . . .	46
5.2.2	Schichtmodell und winkelaufgelöste Messungen . . . . .	48
5.2.3	Quantifizierung von ARXPS-Messungen . . . . .	48
5.3	Tantalnitrid auf Silizium . . . . .	52
5.3.1	Beschichtungsreihe mit variiert Zeit . . . . .	52
5.3.2	Winkelaufgelöste Messungen und Quantifizierung . . . . .	54
5.4	Tantalnitrid auf Siliziumoxid . . . . .	56
5.4.1	Beschichtungsreihe mit variiert Zeit . . . . .	56
5.4.2	Winkelaufgelöste Messungen . . . . .	56
5.4.3	Zusätzliche Untersuchungen . . . . .	58
5.4.3.1	Analyse des inelastischen Untergrunds (QUASES) . . . . .	58
5.4.3.2	Untersuchungen zum Schichtwachstum mit AFM . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Zusätzliche Untersuchungen</b>	<b>67</b>
6.1	Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Schichten . . . . .	67
6.1.1	Ta auf Si-Substrat . . . . .	68
6.1.2	TaN auf Si-Substrat . . . . .	69
6.2	Analyse vergrabener Grenzflächen mit Vorsputtern . . . . .	75
6.2.1	Tiefenprofil an TaN auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	75
6.2.2	Ta-Modellschicht auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	76
6.3	Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>81</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>83</b>
A.1	Bestimmung der Transmissionsfunktion des SCIANTA-Analysators/BESSY-II . . . . .	83
A.2	Berechnung der Photoelektronenintensität aus einer beliebigen Probe . . . . .	84
A.3	Betrachtungen zur geometrischen Abschattung im ARXPS-Experiment . . . . .	85

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Symbole

$E_{ph}$	Energie eines Photons
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$\nu$	Frequenz
$E_{kin}, KE$	kinetische Energie
$E_B$	Bindungsenergie eines Elektrons
$W_A$	Austrittsarbeit
$E_P$	Passenergie des Analysators
$A_0$	Querschnittsfläche des Analysatorspots
$x, y, z$	Raumkoordinaten
$\Theta$	Winkel zwischen Spektrometerachse und Probennormale
$I_X$	Intensität eines Photoelektronenpeaks
$\sigma_X$	Photoionisationsquerschnitt
$D$	Detektionswahrscheinlichkeit
$T(E)$	Analysatortransmission
$L$	Winkelanisotropie der Photoemission
$n_X$	Atomdichte
$c_X$	Stöchiometrie, Atomkonzentration
$a^3$	mittleres Atomvolumen
$\lambda_{X,m}$	Abklinglänge für Photoelektronen $X$ in der Matrix $m$
$S_X$	Elementspezifischer Empfindlichkeitsfaktor
$U$	Spannung
$I$	Stromstärke
$d$	Dicke
$F$	Bedeckungsgrad
$p_{Base}$	Basisdruck
$\phi$	Röntgenfluss

## Abkürzungen

XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ARXPS	Angular Resolved XPS
PVD	Physical Vapour Deposition
UHV	Ultrahochvakuum
AL	Attenuation Length
CS-2	Modell zur Berechnung effektiver AL nach CUMPSON und SEAH[1]
DC	Direct current
MFC	Mass Flow Controller
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
PC	Principal Component
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
FIB	Focussed Ion Beam
RTM, STM	Rastertunnelmikroskopie, Scanning Tunneling Microscopy
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
REELS	Reflective Electron Energy Loss Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
RMS	Root Mean Square
AZ	Ausgangszustand

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Analyse von Oberflächen und dünnen Schichten hat in den letzten Jahren stetig steigendes Interesse erfahren. Viele Eigenschaften moderner Funktionsschichten hängen von deren Oberflächen oder oberflächennahen Bereichen ab. Daraus erwächst die Notwendigkeit, detaillierte Informationen aus diesen Gebieten zu erhalten.

Mit der konventionellen Tiefenprofilanalytik durch Sputterabtrag [2] (typischerweise mit 1...10 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen) sind diese ultra-dünnen Bereiche nicht mehr zugänglich, da ionenstrahlinduzierte Reaktionen, Aufrauung und atomic mixing die interessierenden Bereiche der Probe verändern.

Der Drang in der Mikroelektronik immer schnellere und kleinere Bauelemente zu fertigen, führte in den vergangenen Jahren zur Ablösung des Aluminiums als Metallisierungsmaterial durch Kupfer. Dieses besitzt eine im Vergleich zu Al höhere Beständigkeit gegen Elektromigration [3] und einen geringeren elektrischen Widerstand (Al:  $2.65\mu\Omega\text{cm}$ , Cu:  $1.6\mu\Omega\text{cm}$ ), der sich günstig auf die Signalverzögerung (RC delay) auswirkt.

Kupfer hat an dieser Stelle den Nachteil, dass es schnell in Silizium diffundiert und Kupfersilizide [4, 5] und in der Bandlücke des Siliziums tiefe Störstellen bildet. Außerdem driftet es unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes als Ion auch in Siliziumdioxid [6, 7], was zur Reduktion des Isolationsvermögens und damit dem Versagen des jeweiligen Bauelements führt.

Daraus ergibt sich die Forderung nach einer Barrierschicht zwischen Leitbahnen und ihrer Umgebung, welche die Kupferdiffusion effektiv verhindert. Tantal und Tantalverbindungen sind als Barrierematerialien sehr aussichtsreiche Kandidaten [8, 9]. Tantal selbst ist nicht mit Kupfer mischbar und bildet keine Verbindungen mit diesem. Damit ist der Bulk-Diffusionskoeffizient von Cu in Ta sehr niedrig, was für eine Barrierewirkung nötig ist. Um unerwünschte rasche Diffusion entlang von Korngrenzen zu verhindern, ist ein nanokristallines bis amorphes Gefüge der Barriere besonders bei sinkenden Schichtdicken anzustreben[10].

Die weiter abnehmenden lateralen Dimensionen auf höchstintegrierten Schaltkreisen machen es erforderlich, die Dicke der Diffusionsbarrieren im gleichen Maße zu reduzieren. Die SIA-Roadmap von 1999[11] gibt bis zum Jahr 2005 einen Wert von 10 nm

vor. Je weiter diese Dicke abnimmt, desto stärker ist ein Einfluss der Grenzflächen zwischen Barriere und Umgebung auf die Eigenschaften der gesamten Funktionsschicht zu erwarten.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Ausbildung dieser Grenzflächen und dem Schichtwachstum bei technologienaher Abscheidung mittels PVD-Verfahren, in diesem Fall Magnetron-Sputtern. Die Untersuchung von Grenzflächenreaktionen erfolgt dabei mittels röntgenstrahlungsangeregter Photoelektronenspektroskopie (XPS), die zum Einen chemische Zustände und zum Anderen auch Konzentrationsverhältnisse im oberflächennahen Bereich zugänglich macht. Weiterhin können mit der XPS auch isolierende Proben untersucht werden, was hier für den Fall des Siliziumoxids wichtig ist.

Da Tantal und Tantalverbindungen sehr reaktiv sind, ist es nötig, die Untersuchungen an diesen Schichten in situ ohne Vakuumunterbrechung durchzuführen, da sonst bei Transport durch die Atmosphäre die abgeschiedenen Filme oxidiert und damit zerstört würden. Die Schichtherstellung wurde daher in einer an die XPS-Analysenkammer angeschlossenen Ultrahochvakuumkammer durchgeführt und die Proben direkt nach der Abscheidung untersucht.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Röntgenstrahlungsangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

#### 2.1.1 Prinzip des XPS-Experiments

Die Photoelektronenspektroskopie mittels Röntgenstrahl-Anregung ist als oberflächenanalytisches Verfahren besonders geeignet, Elementzusammensetzung und chemische Zustände in dem zu analysierenden Material zu erfassen. Nach HÜFNER[12] lässt sich der Messprozess an Festkörpern in drei voneinander unabhängigen Schritten beschreiben:

1. Photoionisation eines Probenatoms
2. Transport des Photoelektrons durch den Festkörper
3. Austritt des Elektrons durch die Oberfläche und dessen Detektion.

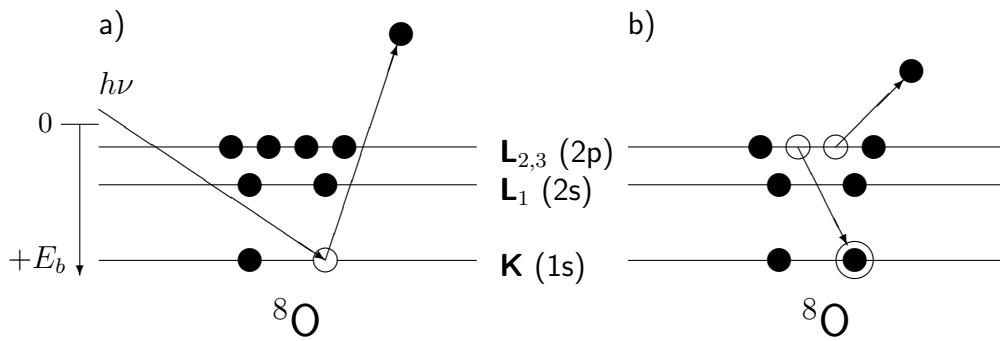
In Schritt 1 absorbiert ein Atom der Probe ein einfallendes Röntgenquant der Energie

$$E_{ph} = h\nu \quad (2.1)$$

wobei  $\nu$  die Frequenz der Strahlung ist. Durch diese Wechselwirkung kann aus dem Atom ein Photoelektron ausgelöst werden, dessen kinetische Energie  $E_{kin}$  durch die Beziehung

$$E_{kin} = E_{ph} - E_B - E_R \quad (2.2)$$

gegeben ist.  $E_R$  bezeichnet die Rückstoßenergie, die auf das Atom übertragen wird. Diese ist nur für sehr leichte Elemente relevant und wird im Allgemeinen vernachlässigt[13, 14]. Mit  $E_B$  wird die Bindungsenergie eines Elektrons im Atom bezeichnet, und soll im folgenden positiv definiert sein (s. Abb 2.1a). Die Bindungsenergie ist sowohl abhängig vom betrachteten Orbital als auch von der Ordnungszahl des Atoms, wodurch eine Elementspezifik gegeben ist. Weiterhin haben die nächsten Nachbarn des



Abbildungung 2.1: Energieniveauschema und Prinzip der Photoionisation am Beispiel eines Sauerstoffatoms

a) Auslösung eines Photoelektrons aus der K-Schale (1s-Orbital), Endzustand ist einfach ionisiert b) Auslösung eines Augerelektrons aus der  $L_{2,3}$ -Schale durch Auffüllen eines Photoloches in der K-Schale. ebenfalls aus der  $L_{2,3}$ -Schale, daher die Bezeichnung KLL-Augerelektron

Atoms im Festkörper einen Einfluss auf die Bindungsenergie (chemische Verschiebung, Oberflächen-Rumpfniveaushiftung [15, 16]), was die XPS-Methode empfindlich für Analysen chemischer Zustände macht. Für weitere Betrachtungen dazu sei auf [13] verwiesen.

In Schritt 2 bewegt sich das ausgelöste Photoelektron mit der Energie  $E_{kin}$  durch den Festkörper und kann durch inelastische Stoßprozesse Energieverluste erleiden. Diese Wechselwirkungen können sowohl mit Elektronen als auch Phononen erfolgen, wobei die Streuung an Elektronen dominiert. Die wahrscheinlichste Verlustenergie eines Einzelstoßes beträgt 10...30 eV und entspricht einer Plasmonenanregung. Mit zunehmender Weglänge des Elektrons werden die Verlustenergien jedoch strukturloser und gehen in ein Kontinuum mit einem breiten Maximum über[17].

Andererseits kann ein Elektron durch Wechselwirkung mit Atomkernen auch elastisch gestreut werden. Dabei verliert es zwar keine Energie, jedoch ändert sich seine Bewegungsrichtung. Dieser Effekt spielt bei winkelaufgelösten Messungen eine Rolle und soll im Abschnitt 2.2 diskutiert werden.

In Schritt 3 verlässt das Elektron den Festkörper, falls seine kinetische Energie größer ist als die Austrittsarbeit, die typisch im Bereich von 2...5 eV liegt[18]. Sind leitfähige Proben elektrisch mit dem Spektrometernaufbau verbunden, so fließen Elektronen zwischen Probe und Spektrometer bis die Fermienergie angeglichen sind. Als Fermienergie bezeichnet man das höchste mit Elektronen besetzte Niveau im Festkörper. Aus Abbildung 2.2 lassen sich folgende Beziehungen ableiten:  $h\nu = KE_1 + W_{A,P} + E_B$  und  $KE_1 + W_{A,P} = KE_2 + W_{A,S}$ .  $W_{A,P}$  und  $W_{A,S}$  bezeichnen die Austrittsarbeiten der Probe, beziehungsweise des Spektrometers. Die im Spektrometer gemessene kinetische Energie des Photoelektrons ist  $KE_2$ , die Energie des Elektrons im Moment des Austrittes aus der Oberfläche ist  $KE_1$ . Kombiniert man beide Gleichungen, so erhält man einen Ausdruck für die gemessene kinetische Energie:

$$KE_2 = h\nu - W_{A,P} - E_B + W_{A,P} - W_{A,S} = h\nu - E_B - W_{A,S} \quad (2.3)$$



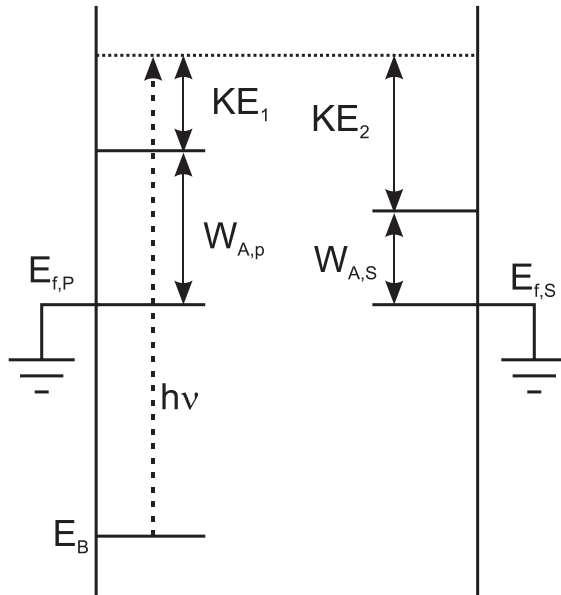


Abbildung 2.2: Energieverhältnisse beim XPS-Experiment, Erläuterung im Text

Dies zeigt, dass die im Spektrometer gemessene Energie des Elektrons unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe bestimmt wird. Einzig die Austrittsarbeit des Spektrometers muss bekannt sein. Diese Kalibrierung erfolgt an bekannten Standards, zum Beispiel  $\text{Au}4f_{7/2}$ :  $E_B = 84,00$  eV. Für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer ergab sich  $W_{A,S} \approx 4,2$  eV.

Abbildung 2.3 zeigt die Größen, die die Geometrie eines XPS-Experiments bestimmen. Die Intensität  $I_X$  für einen gegebenen Peak eines Elements  $X$ , die vom Spektrometer registriert wird, lässt sich nach SEAH[19] schreiben als:

$$I_X = \sigma_X(h\nu)D(E_X) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\Phi=0}^{2\pi} L_X(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} \phi_0(x, y) \sec \delta T(x, y, \gamma, \Phi, E_X) \times \int_{z=0}^{\infty} n_X(x, y, z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{E_X, m} \cos \Theta}\right) dz dx dy d\Phi d\gamma \quad . \quad (2.4)$$

Dabei sind  $\sigma_X(h\nu)$  die Photoionisationswahrscheinlichkeit für die betrachtete Schale des Elements  $X$  bei einer Anregung mit Photonen der Energie  $h\nu$ .  $D(E_X)$  gibt die Detektionswahrscheinlichkeit eines Elektrons der Energie  $E_X$  an, das durch den Analytator transportiert wurde. Für den in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Modus der konstanten Passenergie  $E_P$  treffen alle Photoelektronen mit  $E_P$  auf den Detektor, womit  $D(E_X)$  zu  $D(E_P)$  wird und für alle Messungen mit der selben Passenergie zu einer Konstanten wird.  $L_X(\gamma)$  bezeichnet die Winkelanisotropie der Photoemission.  $\phi_0(x, y)$  gibt die Photonflussdichte am Ort  $(x, y)$  auf der Probenoberfläche an.

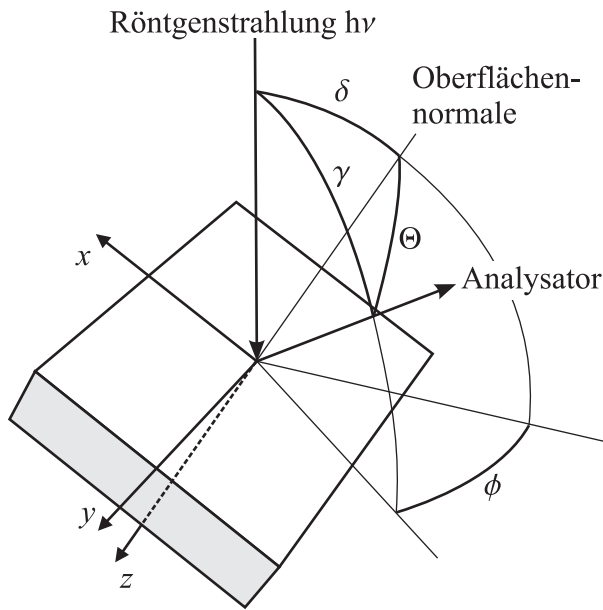


Abbildung 2.3: Geometrie des XPS-Experiments,  $\delta$  - Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Probennormale,  $\Theta$  - Winkel zwischen Analysator und Normalen,  $\gamma$  - Winkel zwischen Analysator und einfallender Strahlung

$T$  bezeichnet schließlich die Transmission des Analysators für bestimmte Elektronenenergien und Trajektorien (gegeben durch  $x, y, \gamma$  und  $\Phi$ ). Die Integrale über  $x$  und  $y$  bestimmen damit die analysierte Fläche. Mit  $n_X(x, y, z)$  wird die Atomdichte des Elements  $X$  am Ort  $(x, y, z)$  in der Probe bezeichnet. Diese ist über die Relation

$$n_X(x, y, z) = c_X(x, y, z) \frac{1}{a^3(x, y, z)}$$

mit dem mittleren Atomvolumen  $a^3$  verknüpft, das sich durch

$$a^3 = \frac{M}{\rho N_A} \quad (2.5)$$

mit dem Molgewicht  $M$  der Verbindung, deren Dichte  $\rho$  und der Avogadro-Konstanten  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  und gegeben ist. Der Faktor  $c_X$  bezeichnet den Anteil des Elements  $X$  an der gesamten Matrix.

Der Exponentialterm  $\exp(\dots)$  gibt die Abschwächung des Signals aus der Tiefe  $z$  durch inelastische Streuung an. Diese ist charakterisiert durch die Abklinglänge (attenuation length, AL)  $\lambda_{E_X, m}$  für Elektronen der Energie  $E_X$  in der Matrix  $m$ , welche der Tiefe entspricht, aus der noch der Bruchteil  $1/e$  der emittierten Primärintensität aus der Probenoberfläche austritt. Die inelastische freie Weglänge (inelastic mean free path, IMFP) gibt dagegen die mittlere Strecke an die ein Elektron mit bestimmter Energie in der Matrix ohne Wechselwirkung zurücklegt. Diese Schwächung des Signals kommt dadurch zustande, dass Elektronen, die durch inelastische Stoßprozesse in der

Probe Energieverluste erleiden, nicht mehr zur Fläche des betrachteten Photoelektronenpeaks, sondern zum inelastischen Untergrund beitragen.

Der Faktor  $L_X(\gamma)$  beschreibt die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen für isolierte Atome und lässt sich als

$$L_X(\gamma) = 1 + \frac{1}{2}\beta_X\left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma - 1\right)$$

schreiben[20], wobei  $\beta_X$  eine Konstante für eine gegebene Schale eines Elements  $X$  und eine Photonenenergie  $h\nu$  ist. Für den so genannten „magic angle“ von  $\gamma = 54,7^\circ$  wird der Klammerausdruck zu Null und die Elementabhängigkeit verschwindet.

Mit der Annahme, dass die Probe großflächig und homogen beleuchtet wird, der Eintrittsspalt des Analysators klein gegenüber dem Abstand Probe-Analysator ist und der Analysator mit konstanter Passenergie  $E_P$  betrieben wird, vereinfacht sich die Gleichung 2.4 zu

$$I_X = \sigma_X(h\nu)D(E_P)L_X(\gamma)\phi_0 \sec\delta A_0 \sec\Theta T(E_A) \int_z n_X(x, y, z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{E_X, M} \cos\Theta}\right) dz \quad (2.6)$$

Dabei wurde die Integration über die Probenoberfläche ausgeführt und durch die analysierte Fläche  $A_0 \sec\Theta$  ersetzt.  $A_0$  gibt die Querschnittsfläche des Analysator-Spots an, die bei dem in dieser Arbeit verwendeten System (Physical Electronics OmniFocus III) im Minimum-Spot-Modus ein Kreis mit einem Durchmesser von  $800 \mu\text{m}$  ist. Für eine homogen zusammengesetzte Probe ergibt sich für die Integration über  $z$  einfach  $n_x \lambda_{E_X, M} \cos\Theta$ , so dass sich Gleichung 2.6 zu

$$I_X = \sigma_X(h\nu)D(E_P)L_X(\gamma)\phi_0 \sec\delta A_0 \sec\Theta T(E_A) n_X(x, y, z) \lambda_{E_X, M} \cos\Theta \quad (2.7)$$

vereinfacht. Die Berechnung der Photoelektronen-Intensität aus einem Schichtstapel ist ausführlich in Kapitel A.2 im Anhang dargestellt.

## 2.1.2 Quantifizierung von XPS-Messungen

Um Aussagen über die Elementzusammensetzung einer Probe zu bekommen, ist es nötig, die aus der Messung erhaltenen Intensitäten in Atomkonzentrationen umzurechnen. In der Praxis wird zumeist das Verhältnis der  $I_X$  verwendet, wobei die element- und gerätespezifischen Faktoren in Gleichung 2.6 zu einem elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktor  $S_X$  zusammengefasst werden

$$\frac{I_X}{\sum_i I_i} = \frac{S_X c_X}{\sum_i S_i c_i} \quad , \quad (2.8)$$

wobei die Probe die Elementzusammensetzung  $c_1, c_2 \dots c_i$  besitzt, mit  $\sum_i c_i = 1$ . Für das in dieser Arbeit benutzte XPS-System liegen für  $S_X$  tabellierte Werte vor [21], die an Standards bestimmt wurden und zur Atomkonzentrationsbestimmung mit der

dazugehörigen Analysesoftware (PHI ACCESS) unter Berücksichtigung der energieabhängigen Transmissionsfunktion  $T(E_X)$  verwendet werden.

Die Empfindlichkeitsfaktoren  $S_X$  gelten streng genommen nur für das Stoffsystem, an dem sie experimentell bestimmt wurden. Für andere Proben ist eine so genannte Matrix-Korrektur notwendig. Damit wird berücksichtigt, dass Atomdichten  $n_X$  und Dämpfungslängen<sup>1</sup>  $\lambda_{E_X}$  in verschiedenen Systemen unterschiedlich sein können. Durch Messungen an Standards konnte deren Zusammensetzung unter Nutzung der tabellierten Empfindlichkeitsfaktoren jedoch mit Abweichungen von maximal 10% reproduziert [21, 22].

### 2.1.3 Peakformanalyse

Besonders bei Messungen an heterogen zusammengesetzten Proben wie Schichtstrukturen können die Photoelektronenpeaks als Überlagerung verschiedener Einzelkomponenten auftreten. Zur quantitativen Analyse ist es nötig, diese voneinander zu trennen. Die gebräuchlichste Methode ist das Peakfitten, üblicherweise mit zusammengesetzten Gauß-Lorentz-Peaks [23], im Anschluss an einen geeigneten Untergrundabzug [24].

Der Lorentz-Anteil beschreibt dabei die natürliche Peakform und -breite, bedingt durch die begrenzte Lebensdauer des ionisierten Zustands, während der Gauß-Anteil die Verbreiterung des Peaks durch die Messung, die Anregungsbreite und struktureller Unordnung der Probenatome beschreibt. Bei Metallen ist weiterhin zu beachten, dass durch inelastische Wechselwirkung der ausgelösten Photoelektronen mit Elektronen des Valenzbandes die natürliche Linienform asymmetrisch ist [25]. Die Wahl der Modellfunktionen und deren Anzahl unterliegt einer gewissen Willkür. So sollte versucht werden, die Anzahl an Fit-Komponenten, die das Spektrum beschreiben möglichst gering zu halten, um keine die Wahrscheinlichkeit von Artefakten in der Interpretation des Experiments zu minimieren.

## 2.2 Zerstörungsfreie Tiefenprofilanalyse - ARXPS

Um aus einer Probe mittels XPS Informationen über die Elementverteilung in der Tiefe zu erhalten, werden verschiedene Verfahren angewandt. Die wohl am häufigsten eingesetzte Methode ist die Tiefenprofilierung durch Sputterabtrag. Dabei handelt es sich um ein zerstörendes Verfahren, da die Probe schichtweise abgetragen wird. Der zugängliche Tiefenbereich ist dabei prinzipiell unbegrenzt, jedoch wird durch Ionenstrahlflüsse wie Aufrauung und atomic mixing [26, 27] der praktisch nutzbare Bereich eingeschränkt. Speziell für ultradünne Schichten ( $d < 2 \dots 3$  nm) führt die Durchmischung der Probenatome zur völligen Zerstörung der Probenstruktur. Ein weiterer Nachteil der konventionellen Ionenstrahlprofilierung ist in der Induzierung von chemischen Reaktionen zu sehen. Damit tritt ebenfalls eine Veränderung des Probenzustands auf,

---

<sup>1</sup>Die Begriffe „Abklinglänge“ und „Dämpfungslänge“ werden in dieser Arbeit synonym verwandt und bezeichnen den englischen Begriff „attenuation length“.

so dass chemische Zustandsinformationen aus Peakformen und -lagen nicht zwingend charakteristisch für den Ausgangszustand der Probe sind [28–30].

Aus diesen Gründen ist die Sputter-Tiefenprofilierung für die Untersuchungen der Anfangsstadien des Schichtwachstums ultradünner Schichten nicht anwendbar. In dieser Arbeit wurde daher ein zerstörungsfreies Verfahren zur Tiefenprofilanalyse angewandt: die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARXPS) [22, 31–36]. Die austretenden Photoelektronen werden dabei nach ihrem Austrittswinkel zur Oberfläche getrennt analysiert. Dabei wird ausgenutzt, dass Elektronen, die am gleichen Ort erzeugt wurden, aber unter verschiedenen Winkeln aufgenommen werden, unterschiedlich lange Wegstrecken durch die Probe zurückzulegen haben und daher mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten inelastisch gestreut werden.

Das Ziel ist die Rekonstruktion der Elementverteilung der Probe aus den experimentell bestimmten Photoelektronenintensitäten. Die Intensitäten für einen bestimmten Peak ergeben sich dabei aus der Verteilung der emittierenden Atome und die Abschwächung des Signals durch inelastische Streuung der Photoelektronen. Nach der in dieser Arbeit angenommenen Gültigkeit des Drei-Schritt-Modells nach HÜFNER berechnet sich die gemessene Intensität eines Peaks für ein Element  $X$  wie folgt:

$$I_X(\Theta) = \int_0^\infty c_X(z) \sigma_X T_X D_X \phi A \exp\left(-\int_0^z \frac{dz'}{\lambda(z') \cos \Theta}\right) dz \quad (2.9)$$

Dabei lassen sich der Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_X$ , die Transmission  $T_X$ , die Detektoreffizienz  $D_X$  und die Analysenfläche  $A$  zu einer Konstanten zusammenfassen. Eine analytische Lösung des umgekehrten Problems, nämlich aus  $I_X(\Theta)$  auf  $c_X(z)$  zu schließen, ist nur in sehr einfachen Fällen wie einer einzelnen homogenen Schicht auf einem homogenen Substrat möglich. Im allgemeinen Fall ist eine Lösung nur mit numerischen Methoden zu erreichen.

In dieser Arbeit wurde die Rekonstruktion des Tiefenprofils mittels eines nichtlinearen Minimierungsalgorithmus (Microsoft Excel Solver) durchgeführt. Nähere Erläuterungen dazu finden sich im Abschnitt 3.6 dieser Arbeit.

## 2.2.1 Fehlerquellen

### 2.2.1.1 Rauigkeit

Die vorangegangenen Betrachtungen gelten streng genommen nur für atomar glatte Oberflächen und Schichtstapel ohne Grenzflächenrauigkeit. In der Realität sind solche Proben eher selten. Damit stellt sich das Problem, welchen Einfluss die Rauigkeit auf die Ergebnisse der ARXPS-Analyse hat. In der Literatur sind einige wenige Versuche bekannt, Rauigkeit durch eine spezielle Oberflächengeometrie anzunähern und die Auswirkungen auf das ARXPS-Signal zu untersuchen [37–39].

### 2.2.1.2 Abschattung

Betrachtet man eine Modellprobe, aufgebaut aus ideal ebenen Schichten, so ergibt sich eine Oberflächenrauigkeit schon, wenn die oberste Schicht unvollständig in Form von In-

seln vorliegt. Im oben beschriebenen Algorithmus wird eine unvollständige Deckschicht als eine gewichtetes Mittel aus zwei Modellen behandelt. Diese Betrachtung lässt allerdings geometrische Abschattungseffekte außer Acht, die einen starken Einfluss auf die Winkelverteilung der Photoelektronenintensität haben können. Simulationsrechnungen und Überlegungen dazu sind in Abschnitt A.3 dargelegt.

### 2.2.1.3 Informationsgehalt

Auch der begrenzte Informationsgehalt einer winkelaufgelösten Messung darf nicht außer Acht gelassen werden. CUMPSON beschreibt in [35] sehr detailliert, welchen Einfluss Messungenauigkeiten der Peakintensitäten auf die Rekonstruktion des Tiefenprofils haben können. Die Tiefenauflösung wird mit

$$\frac{\Delta z}{z} = 2 \sinh \left( \frac{\pi^2}{2 \cosh^{-1} \left( \pi(n-1) \left( \frac{I}{\sigma_I} \right)^2 \right)} \right) \quad (2.10)$$

angegeben, wobei hier  $\sigma_I/I$  die Messunsicherheit der Peakflächen und  $n$  die Anzahl der gemessenen Winkel angibt. Für ein typisches ARXPS-Experiment ( $\sigma_I/I = 2\%$ ,  $n = 5$ ) ergibt sich daraus  $\Delta z/z = 0,92$ . Gleichung 2.10 gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass über die Elementtiefenverteilung  $c_X(z)$  keinerlei Informationen bekannt sind. In den meisten Fällen sind aber solche a priori Informationen vorhanden, welche die Menge der möglichen Konzentrationsverläufe stark einschränken. Es ist zu beachten, dass das rekonstruierte Tiefenprofil nicht mehr Information enthalten kann, als die winkelaufgelöste Messung beinhaltet. CUMPSON gibt als Maß dafür 3 Freiheitsgrade pro Element an. Jeder Fit mit einem parametrierbaren Modell, das ein bis zwei veränderbare Parameter pro Element besitzt, gibt danach genauere Werte, als eine allgemeine Rekonstruktion. Eine Betrachtung zur erreichbaren Genauigkeit einer ARXPS-Quantifizierung findet sich in Abschnitt 3.6.

### 2.2.1.4 Kenntnis genauer Abklinglängen

Die absoluten Schichtdicken, die ermittelt werden, hängen direkt von der verwendeten Abklinglänge der gemessenen Photoelektronen in den einzelnen Schichten der Probe ab. Gerade für diesen kritischen Parameter sind nur in wenigen Fällen gesicherte experimentelle Daten verfügbar. Für eine Quantifizierung eines ARXPS-Experiments ist man daher auf berechnete Dämpfungslängen angewiesen. Dafür stehen verschiedene Theorien zur Verfügung [1, 40], die jedoch immer nur Näherungen der Wirklichkeit sind. In dieser Arbeit wurden die Abklinglängen nach CUMPSON und SEAH[1] berechnet. Mit dieser Vorschrift ist die angenäherte Bestimmung der  $\lambda$ 's auch für isolierende Materialien, zum Beispiel für Oxidschichten, möglich.

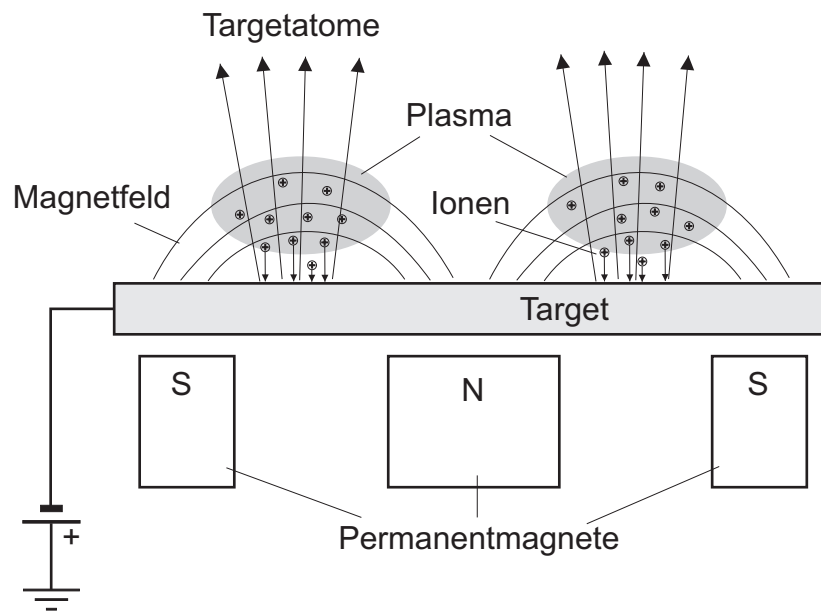


Abbildung 2.4: Prinzip einer Magnetron-Sputterquelle, Erläuterungen im Text

## 2.3 Schichtabscheidung über Magnetron-Sputtern

Die Schichtabscheidung mittels Magnetron-Sputtern zählt zu den „Physical Vapor Deposition“-Verfahren. Das heißt, das zu deponierende Material wird über eine physikalische Methode in die Gasphase überführt, und auf den zu beschichtenden Oberflächen abgeschieden. Beim Magnetron-Sputtern geschieht dies durch Kathodenzerstäubung, auch Sputtering genannt. Das Prinzip einer Magnetron-Sputterquelle ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Mit Anlegen einer negativen Hochspannung in einer Gasatmosphäre (typischerweise ein Edelgas) an das Target, welches aus dem zu deponierenden Material zusammengesetzt ist, wird eine Gasentladung gezündet. Aus dieser werden positive Ionen auf die Oberfläche des Targets beschleunigt, die Atome aus der Targetoberfläche herausschlagen. Der Prozess der Kathodenzerstäubung soll hier nicht weiter im Detail behandelt werden[41]. Durch die Anwendung von geeigneten Magnetfeldern über der Targetoberfläche (Magnetron-Sputtern) wird erreicht, dass die durch den Ionenaufprall erzeugten Sekundärelektronen auf Schraubenbahnen zur Anode gezwungen werden. Damit wird deren Weg durch die Sputteratmosphäre und damit die Ionisationsrate deutlich erhöht, und die Gasentladung kann bei niedrigeren Drücken aufrecht erhalten werden als bei konventioneller Gasentladung.

Die zerstäubten Targetatome bewegen sich durch den mit dem Arbeitsgas gefüllten Raum zwischen Target und Probenoberfläche. Dabei können sie durch Stöße mit den Gasteilchen Energie verlieren. Die mittlere freie Weglänge hängt von der Gasdichte und damit vom Gesamtdruck ab. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Druck von  $10^{-1}$  Pa beträgt die mittlere freie Weglänge etwa 5-7 cm[42]. Die Streuung der gesputterten

Atome im Arbeitsgas führt zu einer Veränderung der Einfallrichtungen auf dem Substrat, was insbesondere bei Abscheidung auf strukturierten Oberflächen eine wichtige Rolle spielt. Da in dieser Arbeit ausschließlich planare Substrate verwendet wurden, wird dies hier nicht weiter beschrieben.

Auf der Probenoberfläche lagern sich die Targetatome an. Dabei können, je nach Substrat- und Schichtmaterial, chemische Reaktionen auftreten, die zu einer veränderten Zwischenschicht führen. Außerdem können sich die deponierten Atome in Form von Clustern oder Inseln anlagern[43–45].

Werden der Sputteratmosphäre weitere reaktive Gase hinzu (z.B.  $O_2$ ,  $N_2$ ), so können diese Atome in den wachsenden Film integriert werden[46]. Man spricht dabei vom reaktiven Sputtern. Durch Veränderungen der Sputterparameter (z.B. Gasflüsse und Sputterleistung) können Verbindungen unterschiedlicher Stöchiometrie von einem elementaren Target abgeschieden werden. Als Ort der Verbindungsbildung kommen prinzipiell drei Bereiche in Frage: auf der Target-Oberfläche, im Gasraum oder auf der Substratoberfläche. Nach [47, 48] ist die Reaktionsrate in der Gasphase bei niedrigen Drücken vernachlässigbar gering. Mit der verwendeten Magnetron-Anordnung und den damit verbundenen niedrigen Arbeitsdrücken lässt sich die Verbindungsbildung in der Gasphase ausschließen, zudem die mittlere freie Weglänge der gesputterten Teilchen in der Größenordnung des Abstands Quelle-Substrat liegt.

Speziell bei reaktivem Sputtern in Sauerstoffatmosphäre tritt die Verbindungsbildung am Target auf. Dies wird auch als „Target-Vergiftung“ (target poisoning) bezeichnet, da die Sputterausbeute für viele Oxide sehr viel geringer ist, als für die entsprechenden metallischen Substrate und damit die Abscheiderate drastisch sinkt. Allerdings kann dieser Effekt auch bei reaktivem Sputtern in stickstoffhaltiger Atmosphäre auftreten, obwohl  $N_2$  unter Normalbedingungen als inert angesehen werden darf. Durch die Anregung des Stickstoffs im Plasma kann es durchaus zu einer Reaktion mit der Targetoberfläche kommen[49]. Dies macht sich ebenfalls in einer Änderung der Abscheiderate bemerkbar. Unter den Abscheidebedingungen in dieser Arbeit ist die Verbindungsbildung am Substrat am wahrscheinlichsten.



# Kapitel 3

## Experimentelle Methodik

### 3.1 Apparative Bedingungen

Alle Experimente wurden, sofern nicht anders beschrieben, im Ultrahochvakuum (Basisdruck  $p_{Base} < 10^{-7}$  Pa) durchgeführt ohne die Proben zwischenzeitlich an die Atmosphäre zu bringen. Die XPS-Messungen erfolgten in einem PHI 5600CI-System (Physical Electronics), ausgestattet mit einem Halbkugelanalysator mit 150 mm Radius. Die Messungen fanden bei einem Restgasdruck von  $10^{-8}$  Pa oder besser statt. Die Spektren wurden bei einer konstanten Passenergie von 29 eV und nicht-monochromatisierter Mg-K $\alpha$ -Anregung aufgenommen. Der Analysenbereich bei senkrechter Abnahme hatte einen Durchmesser von etwa 800  $\mu\text{m}$ .

Zur in situ Reinigung der Substratoberflächen stand eine an die XPS-Messkammer angeflanschte Ionenquelle der Firma SPECS zur Verfügung, die mit verschiedenen Gasarten betrieben werden kann. In dieser Arbeit kamen Ar<sup>+</sup>-Ionen zur Reinigung von Si-Substraten und O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen für die Reinigung von SiO<sub>2</sub>- Substraten zur Anwendung. Der fokussierte Ionenstrahl wurde dabei über eine Fläche von  $5 \times 5$  mm<sup>2</sup> gerastert. Die Ionenquelle kommt außerdem für die Sputter-Tiefenprofilanalyse zum Einsatz, was hier aber nur im Abschnitt 6.2 Bedeutung hat. Der Schwerpunkt liegt auf der zerstörungsfreien Tiefenprofilanalyse.

Winkelaufgelöste XPS-Messungen konnten mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur durch Kippen der Probe relativ zur optischen Achse des Analysators durchgeführt werden. Die Kippung erfolgte dabei programmgesteuert, so dass diese Messungen automatisiert durchgeführt werden konnten.

Die Beschichtungen für Untersuchungen zum Wachstum der Schichten erfolgten in einer an die Analysenkammer angeflanschten Präparationskammer. Diese ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die Methode der Schichtabscheidung ist in Abschnitt 3.4 genauer beschrieben. Zur Untersuchung der Restgaszusammensetzung wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer des Typs Quadstar 421 der Firma Balzers eingesetzt. Nach der Schichtabscheidung wurden die Proben unmittelbar in die XPS-Messkammer transferiert. Durch diese Anordnung war es möglich, die abgeschiedenen Filme zu analysieren, ohne diese an Atmosphäre zu bringen. Damit wurde zum Einen

Kohlenwasserstoffkontamination vermieden, zum Anderen konnte so eine vollständige Oxidation der dünnen Ta-basierten Filme verhindert werden.

## 3.2 Untersuchte Materialsysteme

In dieser Arbeit wurde die Grenzflächenausbildung und das Wachstum von Ta-basierten Dünnschichten auf verschiedenen Substraten untersucht. Dabei wurden die Materialkombinationen auf folgende vier eingeschränkt:

- Tantal auf Silizium
- Tantal auf Siliziumoxid
- Tantalnitrid auf Silizium
- Tantalnitrid auf Siliziumoxid

Als Substrate fanden entweder p-leitendes Si oder thermisch oxidiertes SiO<sub>2</sub> mit einer Oxid-Schichtdicke von ca. 130 nm Verwendung. Als besonders für die Halbleiterindustrie relevant werden die Kombinationen mit SiO<sub>2</sub> als Substrat angesehen, da zur Zeit dieser Arbeit die direkte Kontaktierung der Kupfermetallisierung mit den aktiven Siliziumbereichen noch nicht implementiert ist.

## 3.3 Substratreinigung

Als Substratmaterial kam entweder Si oder SiO<sub>2</sub> zum Einsatz. Alle Substrate wurden zunächst in Ethanol gereinigt und in das Vakuumsystem eingeschleust und der Präparationskammer mittels Elektronenstoßheizung auf ca. 1000...1100°C geheizt und rund eine Minute auf dieser Temperatur belassen. Bei einer anschließenden XPS-Analyse der Substratoberfläche konnte festgestellt werden, dass die Kohlenstoffkontamination durch die Behandlung zum Großteil entfernt wurde. Die eventuell noch vorhandene Restkontamination wurde im Anschluss durch Ionenbeschuss auf einer Fläche von 5 × 5 mm<sup>2</sup> entfernt. Auf den Si-Substraten war die verwendete Ionenart Ar<sup>+</sup>, auf den SiO<sub>2</sub>-Substraten O<sub>2</sub><sup>+</sup> jeweils mit 3,5 keV Ionenenergie. Die Reinigung der Substratoberflächen wurde immer mit XPS kontrolliert und der Ionenbeschuss bei Bedarf wiederholt.

## 3.4 Schichtabscheidung

Die Schichtabscheidung erfolgte mit einer Magnetronspalterquelle des Typs „Mighty-Mak“ der Firma Advanced Energy. Diese besitzt ein zylindrisches Target, in diesem Fall ein metallisches Ta-Sputtertarget der Reinheit 99,95%, von 50,8 mm Durchmesser. Das Arbeitsgas (Argon oder Ar/N<sub>2</sub>-Gemisch) wurde durch Masseflussregler (MFC) in die

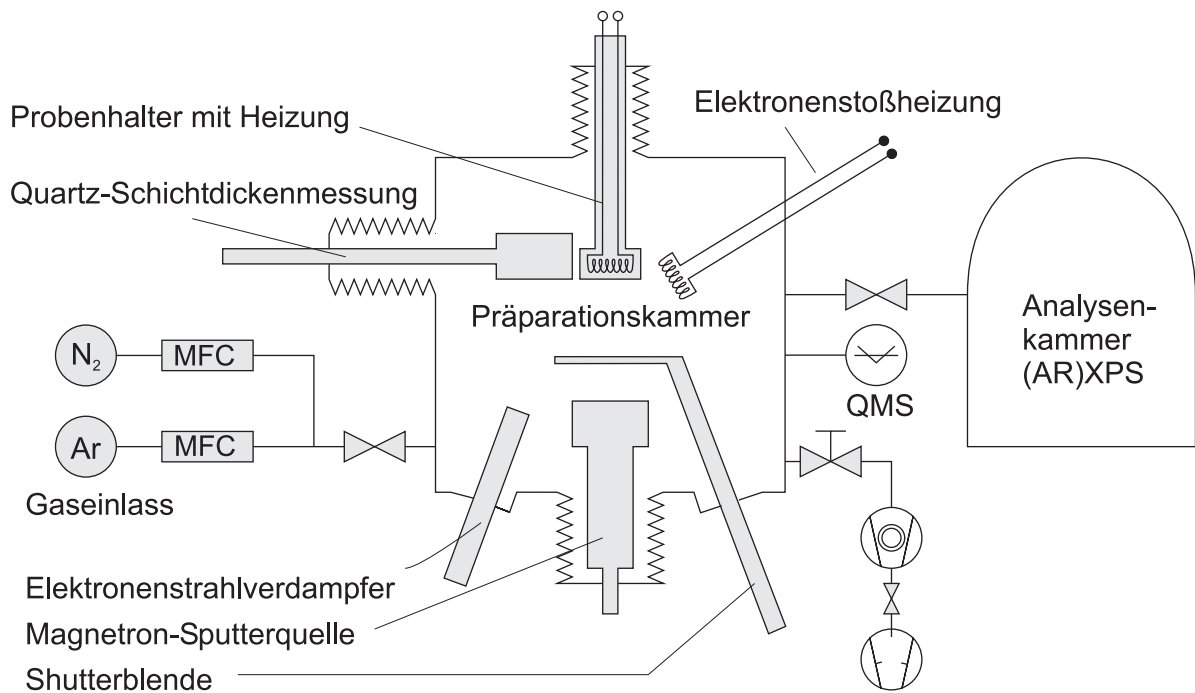


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Präparationskammer mit Verbindung zur XPS-Analysenkammer

Präparationskammer eingelassen und der Arbeitsdruck durch Drosselung der Pumpleistung der Turbomolekularpumpe mittels Schieberventil eingestellt. Der Maximalfluss durch die MFCs betrug 10 sccm  $N_2$  und 27,8 sccm Ar. Die Gasversorgung erfolgte aus Laborgasdosens mit einer Reinheit 99,99%.

### 3.4.1 Tantal

Mittels der Schichtdickenmesseinrichtung wurde die Abscheiderate für verschiedene Sputterleistungen gemessen. Dabei ergab sich der in Abbildung 3.2a gezeigte lineare Zusammenhang. Außerdem wurde der Abstand der Sputterquelle zur Quarzwaage variiert und die in Abb. 3.2b gezeigte  $1/r^2$ -Abhängigkeit festgestellt. Für die in dieser Arbeit verwendete Leistung von 100 W und den gewählten Quelle-Probe-Abstand von 170 mm ergibt sich damit eine Abscheiderate von 0,1 nm/s.

### 3.4.2 Tantalnitrid

Die Abscheidung von TaN-Filmen erfolgte mittels reaktivem Magnetron-Sputtern unter  $Ar/N_2$ -Atmosphäre. In Vorversuchen wurden die Abscheideparameter zur TaN-Abscheidung experimentell ermittelt. Dazu wurde untersucht, wie sich die  $Ar/N_2$ -Flussverhältnisse und die Sputterleistung auf die Zusammensetzung der Schichten und die Peaklagen der Photoelektronenspektren auswirken. Die Beschichtungszeit lag bei

### 3. Experimentelle Methodik

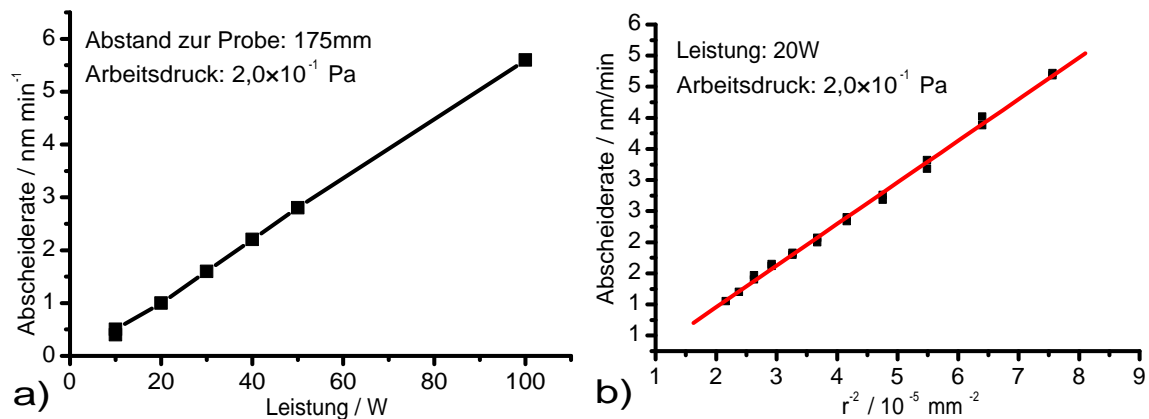


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Abscheiderate von a) der Sputterleistung und b) dem Abstand Quelle-Probe

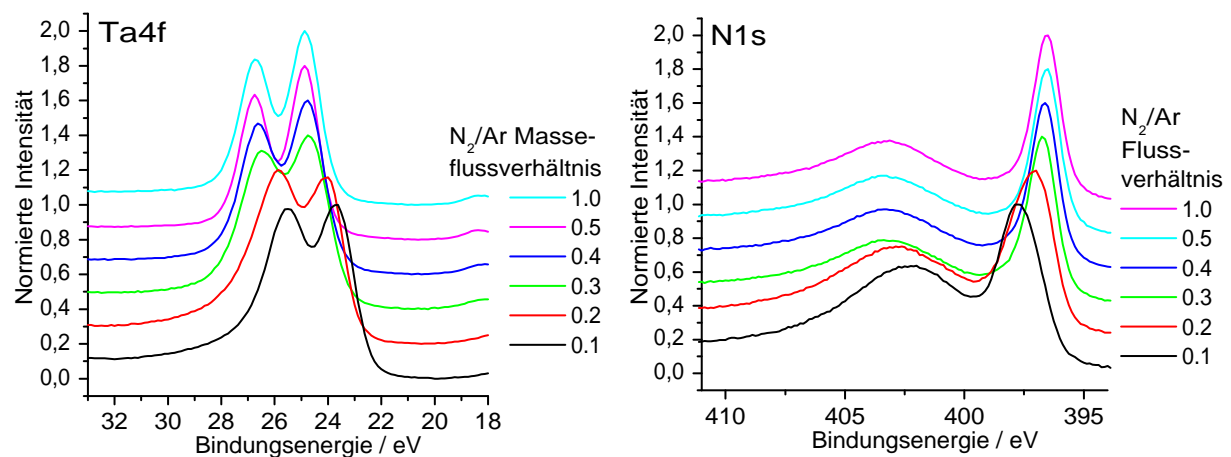


Abbildung 3.3:  $\text{Ta4f}$ - und  $\text{N1s}$ -Spektren für variiertes  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -Masseflussverhältnis

jeweils 4 min pro Probe. Danach war in der XPS-Messung kein Signal vom Substrat nachzuweisen, und die Messungen sind damit für das Schichtmaterial und nicht für den Grenzflächenbereich repräsentativ.

Abbildung 3.3 zeigt die  $\text{Ta4f}$ - und  $\text{N1s}$ -Spektren für das variierte Flussverhältnis von Ar und  $\text{N}_2$  bei einer konstanten Sputterleistung von 100 W und einem konstanten Arbeitsdruck von 0,6 Pa. Es ist für geringe Stickstoffanteile in der Sputteratmosphäre eine Peakverschiebung für beide Peaks zu beobachten. Ab einem  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -Verhältnis von 0,4 tritt keine weitere Verschiebung auf, und auch die Stöchiometrie, gemessen am Intensitätsverhältnis der  $\text{Ta4p}$ - und  $\text{N1s}$ -Peaks, ändert sich nicht weiter. Für die späteren Wachstumsuntersuchungen wurde daher ein  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -Verhältnis von 0,5 bei einer Sputterleistung von 100 W und einem Arbeitsdruck von 0,6 Pa gewählt, um  $\text{TaN}$  abzuscheiden.

Abbildung 3.4 zeigt, dass auch die Sputterleistung einen Einfluss auf die Zusammensetzung des abgeschiedenen Films hat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass konstanter

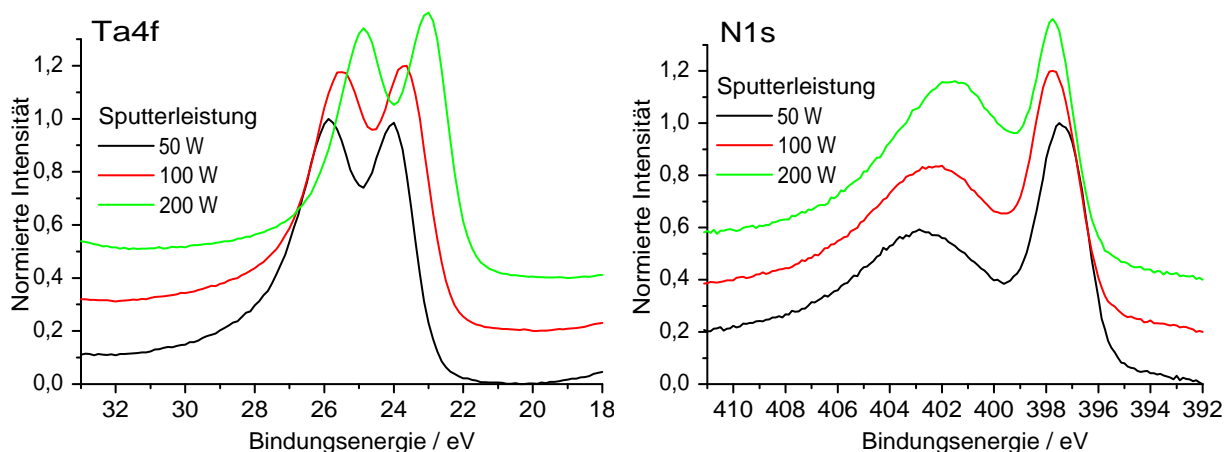


Abbildung 3.4: Ta4f- und N1s-Spektren variierte Sputterleistung,  $N_2/Ar$ -Verhältnis 0,1

Arbeitsdruck und Masseflussverhältnis auch eine konstante Adsorptionsrate der reaktiven Gasteilchen sowohl auf dem Sputtertarget als auch auf der Probenoberfläche zur Folge hat, während der Fluss der gesputterten Teilchen linear von der Sputterleistung abhängt. über Quarz-Schichtdickenmessungen wurde für die gewählten Bedingungen eine Abscheiderate von 0,04 nm/s bestimmt.

### 3.5 Literaturübersicht zu Peakformen und -lagen

In den verwendeten Tabellen zur chemischen Peakverschiebung in Verbindungen [19, 50] findet sich für die Lage des Ta4f<sub>7/2</sub>-Peaks<sup>1</sup> im metallischen Zustand ein Wertebereich von 21,6... 22,0 eV. [51] und [52] geben für metallisches Ta eine Ta4f-Bindungsenergie von 21,8 eV an, [53] gibt 21,9 eV an.

Für Tantaloxide sind in der Literatur stark schwankende Werte für die Ta4f-Bindungsenergie zu finden. [54] gibt für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 26,2... 26,5 eV an. [55] hat Peakfits an Ta-Oxiden durchgeführt, und gibt für die Ta4f<sub>7/2</sub>-Komponente in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine Verschiebung gegenüber dem metallischen Anteil von 5,4 eV an, was mit den oben angeführten Werten 27,2 eV ergibt. In [52] wird eine Bindungsenergie von 26,1 eV angegeben.

Für Ta-Suboxide (TaO<sub>x</sub>) gibt [56] eine Ta4f-Bindungsenergie von 26,1 eV an. In [55] werden durch Peakfit zwei Suboxidkomponenten identifiziert und deren energetische Lage mit einer Verschiebung von 1,7 eV beziehungsweise 4,1... 4,3 eV gegenüber dem metallischen Anteil angegeben. Dies entspricht mit den oben genannten Werten 22,6 eV beziehungsweise 26,0... 26,2 eV. [57] gibt für zwei Suboxidkomponenten 22,4 eV und 26,5 eV an. Eine Suboxidbildung zeigt sich nach [58, 51, 59] auch in einer Schulterbildung bei höherer Bindungsenergie und Verbreiterung des Ta4f-Peaks.

<sup>1</sup>Sofern nicht explizit angegeben, soll mit der Bezeichnung „Ta4f“ immer die 7/2-Komponente gemeint sein.

## 3.6 Quantifizierung von ARXPS-Daten

Zur Ermittlung des Probenaufbaus aus den ARXPS-Daten wurde ein numerischer Optimierungsalgorithmus eingesetzt. Kernstück ist dabei die Simulation der  $I_X(\Theta)$  für eine gegebene Modellprobe. Als Ausgangspunkt diente ein Programm nach PAYNTER [60], welches von KOZŁOWSKA weiterentwickelt wurde [61, 62]. Der Algorithmus zur Rekonstruktion ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Die Probe wird dabei durch homogene, ebene Schichten ohne Grenzflächenrauigkeit beschrieben.

Die Berechnungen erfolgen in einer Microsoft Excel-Tabelle, die in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Zur Anpassung der Messwerte sind die Parameter mittleres Atomvolumen für jede Schicht („a3 corr.“), die Abklinglängen für die betrachteten Peaks in jeder Schicht, die Korrektur der verwendeten Empfindlichkeitsfaktoren („AL corr.“) und die Winkel des ARXPS-Experiments nötig.

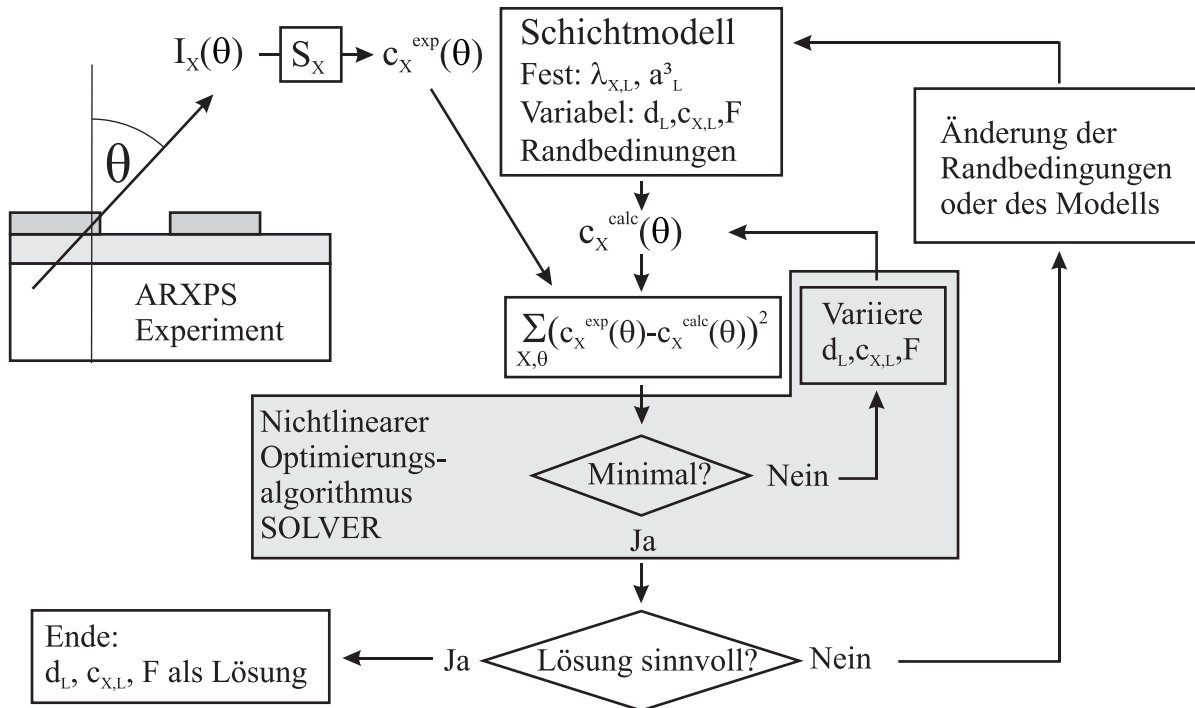
Da die Empfindlichkeitsfaktoren  $S_X$  die matrixabhängigen Größen Atomdichte und Abklinglänge enthalten und in der Berechnung der Intensitäten bereits die einzelnen  $\lambda$ 's eingehen, muss die berechnete Intensität für einen Peak durch ein „mittleres“  $\lambda$  dividiert werden, um die berechneten mit den gemessenen Atomkonzentrationen vergleichen zu können. Falls bekannt ist, an welchen Standards die tabellierten  $S_X$  ermittelt wurden, können diese  $S_X$  mit dem für den jeweiligen Standard gültigen  $\lambda$  korrigiert werden. Für Ta und Si werden die Dämpfungslängen für die reinen Elemente verwendet.

Diese Parameter sind für eine Messung konstant und werden während der Anpassung nicht verändert. Die experimentell ermittelten Atomkonzentrationen („exp.“) werden ebenfalls als feste Werte in das Blatt eingetragen.

Die Beschreibung der Probe erfolgt durch die Parameter Stöchiometrie der Schichten, Schichtdicken und Bedeckungsgrad der Deckschicht. Diese werden im Verlauf der Anpassung variiert, wobei die Grenzen, innerhalb derer die Variation liegen darf, durch die Wahl geeigneter Nebenbedingungen beliebig gewählt werden kann. Zum Beispiel können Verhältnisse von Elementkonzentrationen in einer Schicht konstant oder Schichtdicken kleiner oder größer als ein bestimmter Wert gehalten werden.

Aus diesen Parametern werden auf der Basis der Gleichung 2.7 die sich aus der aktuellen Probenbeschreibung ergebenden Photoelektronenintensitäten berechnet und für jeden Winkel auf 100% normiert, so dass die geräte- und geometrieabhängigen Größen nicht berücksichtigt werden müssen. Um zu einer Lösung zu kommen, werden die Probenparameter automatisch durch den nichtlinearen Optimierer so variiert, dass die mittlere quadratische Abweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Atomkonzentrationen minimal werden. Um einen schnellen Eindruck der Anpassungsgüte zu bekommen, werden die experimentellen Daten und die simulierten Werte gemeinsam in einem Diagramm dargestellt. Dabei repräsentieren die Symbole die Messwerte und die durchgezogenen Linien die Simulation. Letzteres gilt auch für alle derartigen Abbildungen in dieser Arbeit.

Für den Fall, dass mehr Gewicht auf einen bestimmten Peak gelegt werden soll, können Gewichtungsfaktoren gesetzt werden, die die Abweichungen des jeweiligen Peaks stärker oder schwächer in die Gesamtabweichung einfließen lassen. Dies kann zum Bei-



- $I_X(\theta)$  gemessene Intensität für Element X und Winkel  $\theta$   
 $S_X$  "Sensitivity factor" für Element X  
 $c_X^{\text{exp}}(\theta)$  experimentelle Atomkonzentration für Element X und Winkel  $\theta$   
 $c_X^{\text{calc}}(\theta)$  berechnete Atomkonzentration für Element X und Winkel  $\theta$   
 $l_{X,L}$  mittlere Abklinglänge für Photoelektronen aus Element X in Schicht L  
 $a_L^3$  mittleres Atomvolumen in Schicht L  
 $d_L$  Dicke der Schicht L  
 $c_{X,L}$  Stöchiometrie für Element X in Schicht L  
 $F$  Bedeckungsgrad der obersten Schicht

Abbildung 3.5: Algorithmus zur Rekonstruktion von Tiefenprofilen aus ARXPS-Messungen

### 3. Experimentelle Methodik

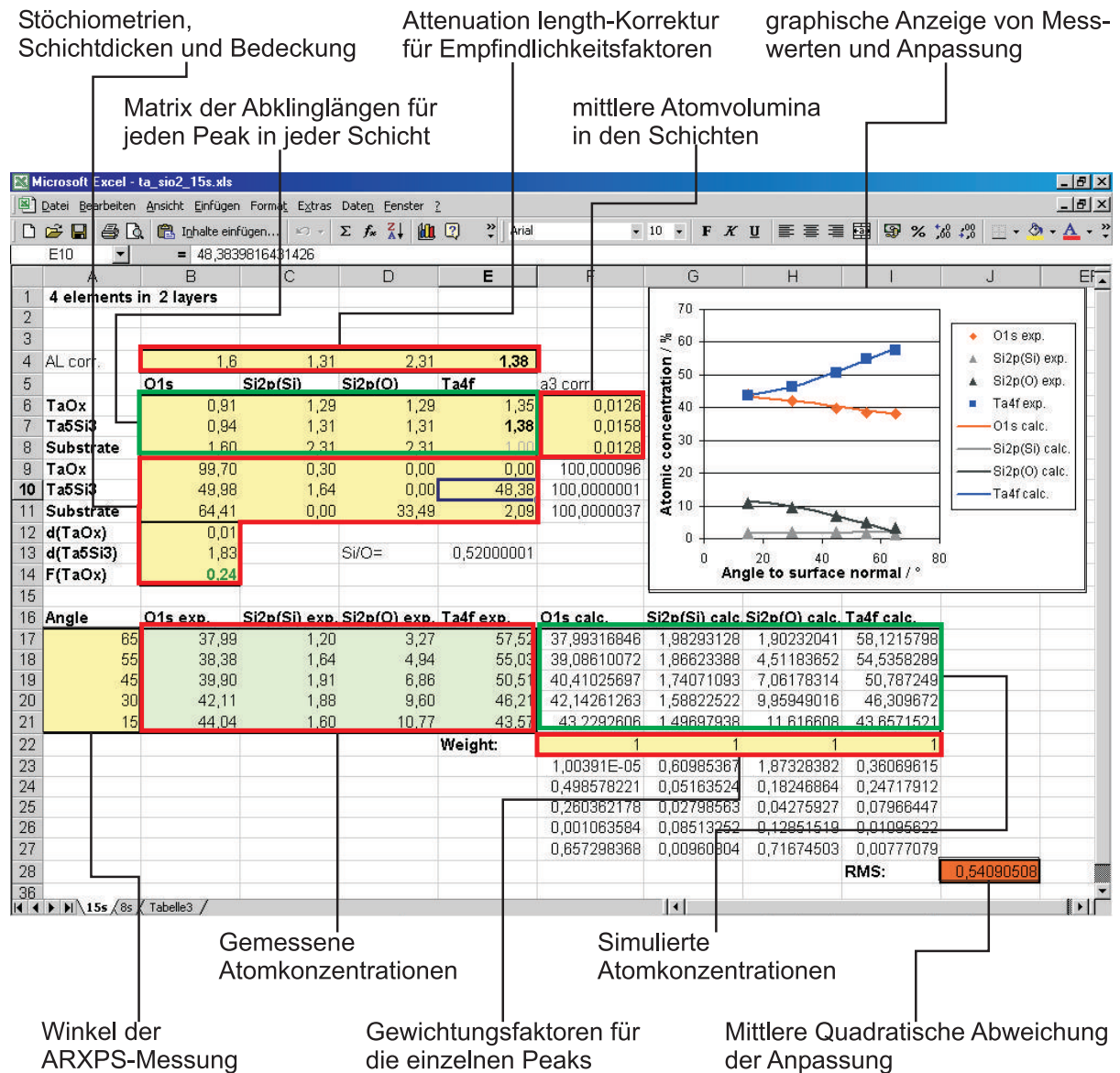


Abbildung 3.6: Tabellenblatt zur Quantifizierung von ARXPS-Messung in Microsoft Excel



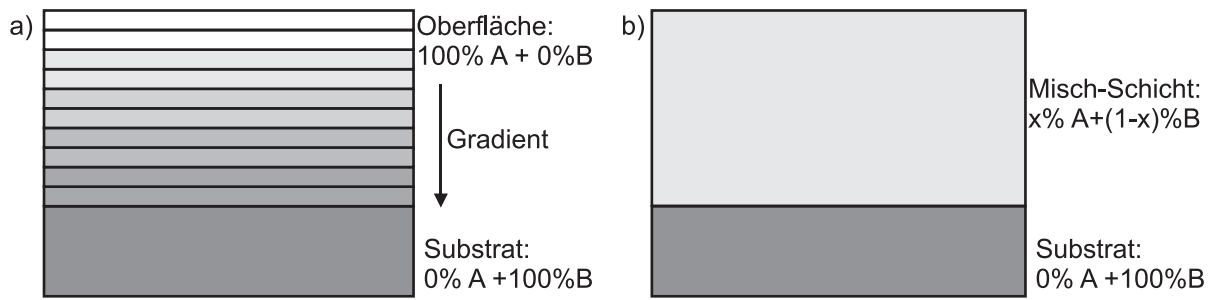


Abbildung 3.7: Modellproben zum Test der möglichen Genauigkeit von ARXPS-Quantifizierungen: a) angenäherter Konzentrationsgradient, b) Misch-Schicht

spiel wünschenswert sein, wenn ein gemessener Peak einen sehr großen Empfindlichkeitsfaktor hat, das betreffende Element aber nur in sehr geringer Konzentration in der Probe vorhanden ist und gerade die Verteilung dieses Elements von Interesse ist (Segregationsschichten).

Um die Quantifizierung von ARXPS-Messungen zu vereinfachen, wurde ein Visual-Basic-Script erstellt, mit dem es möglich ist, Excel-Tabellen zur Anpassung für Schichtstrukturen mit bis zu 10 Elementen in 9 Schichten automatisch zu erzeugen. Dies erlaubt ohne großen Aufwand für eine Messung verschiedene Strukturen anzunehmen und über die Güte der Anpassung auf die wahre Struktur der Probe zu schließen.

Um einen Eindruck der Unterscheidbarkeit verschiedener Probenstrukturen zu bekommen, wurden mit dem Rechenmodell die Atomkonzentrationen für ein künstliches ARXPS-Experiment an einer Probe mit einem angenäherten Konzentrationsgradienten an der Oberfläche, dargestellt in Abbildung 3.7a, simuliert. Dabei wurde keinerlei Rauschen hinzugefügt. Die Quantifizierung dieser künstlichen Intensitäten mit dem selben Modell ergab daher auch eine perfekte Anpassung ohne Abweichungen.

Diese Intensitäten wurden danach mit einem einfacheren Modell quantifiziert, in dem der Konzentrationsgradient durch eine homogene Misch-Schicht ersetzt wurde, wie in Abbildung 3.7b gezeigt. Die Anpassung lieferte in diesem Fall eine Lösung, deren mittlere quadratische Abweichung in der Größenordnung von  $10^{-5}$  lag. Das bedeutet, dass die Genauigkeit der gemessenen Peakflächen weniger als  $10^{-5}$  oder 0,001% betragen müsste, um in einem realen ARXPS-Experiment deutlich zwischen beiden Modellen unterscheiden zu können. Dies ist in der Praxis jedoch nur mit unpraktikabel langen Messzeiten möglich.

# Kapitel 4

## Voruntersuchungen

Es wurden Voruntersuchungen zur Ta-Abscheidung und zum Oxidationsverhalten von Ta-Oberflächen durchgeführt. Die Abscheidung erfolgte durch thermische Verdampfung eines Ta-Stäbchens durch Elektronenstoßheizung „mini e-beam“ (Oxford Applied Research) im UHV. Als Substrat kam in diesem Fall Si zum Einsatz. Die Leistung des Verdampfers wurde auf 30 W eingestellt ( $U=2$  kV,  $I=15$  mA). Mittels Schwingquarzschichtdickenmessung wurde eine sehr geringe Abscheiderate von 0,5 nm/min gemessen.

Auf ein sputtergereinigtes Si-Substrat (3,5 keV  $Ar^+$ ,  $2 \times 2$  mm<sup>2</sup> gerastert,  $I \approx 1$   $\mu A$ ) wurde eine erste Schicht Ta in zwei Schritten aufgedampft ( $P=30$  W,  $t=2+10$  min). Der Druck in der Präparationskammer stieg dabei bedingt durch die Erwärmung des Verdampfers auf über  $10^{-5}$  Pa an (Basisdruck  $p_{Base} < 10^{-7}$  Pa).

Abbildung 4.1 zeigt XPS-Übersichtsspektren für die Beschichtung. Deutlich zu beobachten sind hier ein deutliche O1s- und C1s-Signale. Die gemessenen Atomkonzentrationen für die Schicht ergeben einen Sauerstoffgehalt von 40 at% und einen Kohlenstoffgehalt von 26 at%!

Da die Erwärmung des Verdampfers und der damit verbundene Druckanstieg für die stark verunreinigten Schichten verantwortlich sein kann, wurde die Abscheidung in kurzen Intervallen von 2-4 min mit anschließenden Abkühlphasen durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt eine Serie von Übersichtsspektren für diese Intervallbedampfung. Auch hier ist eine Verunreinigung der Schicht mit ansteigender Bedampfungsdauer zu beobachten. Jedoch ist diese mit 27 at% Sauerstoff und 12 at% Kohlenstoff weniger stark als in der ersten Schicht.

Trotz sorgfältiger Prozessführung und weiterer Reduzierung der Intervallzeiten konnte keine saubere Ta-Schicht aufgedampft werden. Dies ist bedingt durch die sehr geringe Abscheiderate. Da Tantal ein sehr reaktives Metall ist, reicht der geringe Restgasdruck in der Präparationskammer aus, um bei der geringen Abscheiderate noch relativ große Mengen an Sauerstoff in die Schicht einzubauen. Die Abscheidungen mittels thermischer Verdampfung hatten hier den Charakter einer Voruntersuchung, für die die erreichbare Reinheit und Abscheiderate ausreichend war. Die späteren Experimente wurden alle per Magnetron-Sputtern durchgeführt, was zu einer deutlichen Verbesserung

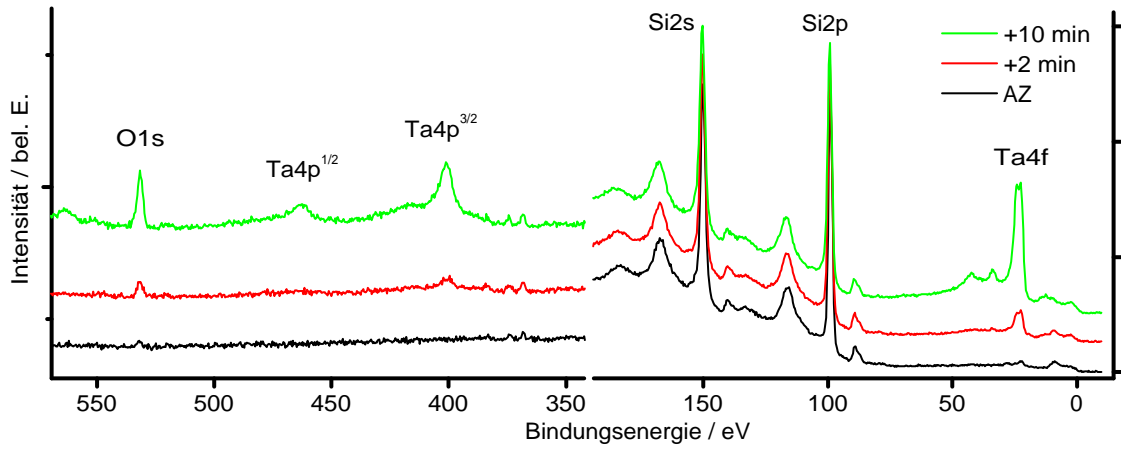


Abbildung 4.1: Übersichtsspektren von aufgedampften Ta-Filmen auf Si

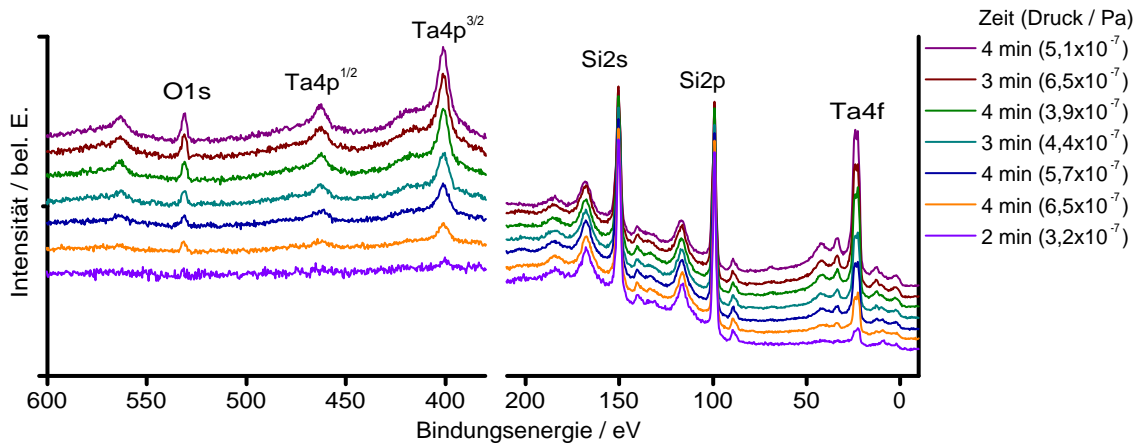


Abbildung 4.2: Übersichtsspektren von in Intervallen aufgedampften Ta-Filmen auf Si

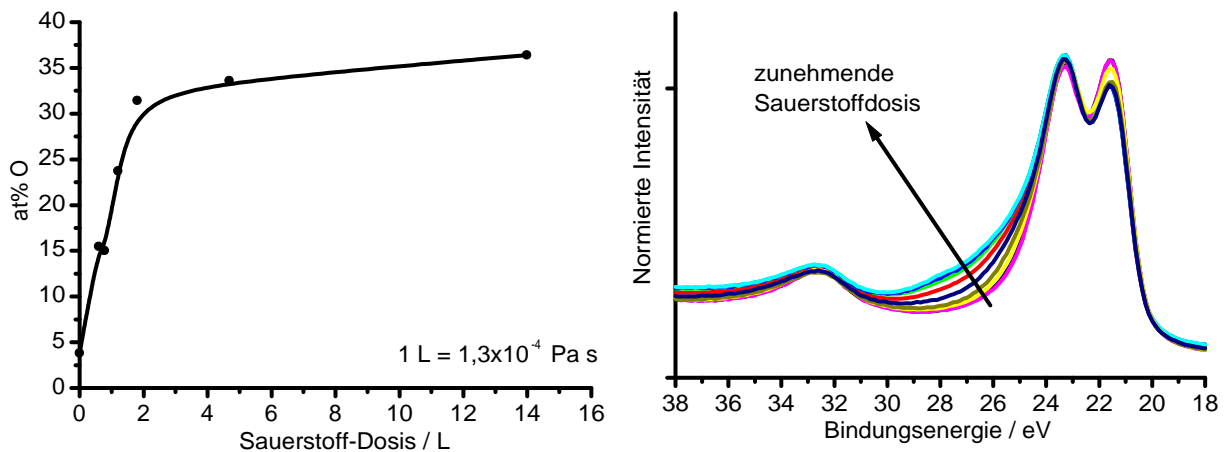


Abbildung 4.3: a) Sauerstoffgehalt einer Ta-Probe nach Gaseinlass, b) Ta4f-Peakformveränderung nach Gaseinlass

der Schichtqualität führte.

Da eine große Rolle des Sauerstoffs für die weiteren Versuche zu erwarten war, wurden einige Oxidationsexperimente durchgeführt. Damit sollten Peakformveränderungen und Peaklagen ermittelt werden, die in späteren Versuchen zur Auswertung und Diskussion der Ergebnisse Verwendung fanden.

Als Referenz wurde ein metallisches Ta-Blech verwendet. Dieses wurde zuerst in der Messkammer sputtergereinigt ( $\text{Ar}^+$ , 3,5 keV), bis XPS-Messungen keine Verunreinigungen mehr zeigten. Danach wurde die Probe in die Präparationskammer transferiert und dort Sauerstoff mit definiertem Druck bis zu  $10^{-5}$  Pa eingelassen. Die Probe wurde dabei auf Raumtemperatur belassen.

Abbildung 4.3a zeigt die gemessene Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit des Sauerstoffangebots. Diese steigt schon bei Sauerstoffdrücken von  $10^{-6}$  Pa sehr schnell an und erreicht im Verlauf der Oxidationsbehandlung einen Wert von ca. 35 at%. Das zeigt, dass für Versuche mit Ta-Schichten praktisch keine sauerstofffreien Oberflächen zu erwarten sind.

Die Ta4f-Spektren für diese Serie sind in Abbildung 4.3b dargestellt. Deutlich zu beobachten ist eine Peakformveränderung während der Oxidation, nämlich der Anstieg der Intensität bei höheren Bindungsenergien. Dies ist auch an der Änderung des Peakhöhenverhältnisses der beiden Dublett-Komponenten zu sehen. Diese Veränderungen werden durch zusätzliche Suboxid-Komponenten hervorgerufen, die aber nicht als einzelne Peaks aufgelöst werden [63, 57, 59]. Gleichzeitig konnte die Lage des O1s-Peaks für Tantal-Oxide mit 531 eV bestimmt werden, vergleichbar mit Literaturwerten [19].

An einem aufgedampften Ta-Film wurden die gleichen Oxidationsversuche durchgeführt. Dabei konnte im Gegensatz zum sputtergereinigten Ta keine Veränderung der Peakform beobachtet werden. Mit einem Sauerstoffgehalt von bis zu 30 at% lag diese Schicht in einem Bereich, in dem die Sauerstoffaufnahme des metallischen Ta-Blechs schon sehr stark verlangsamt ist. Erst bei Atmosphärendruck reichen wenige Sekunden,

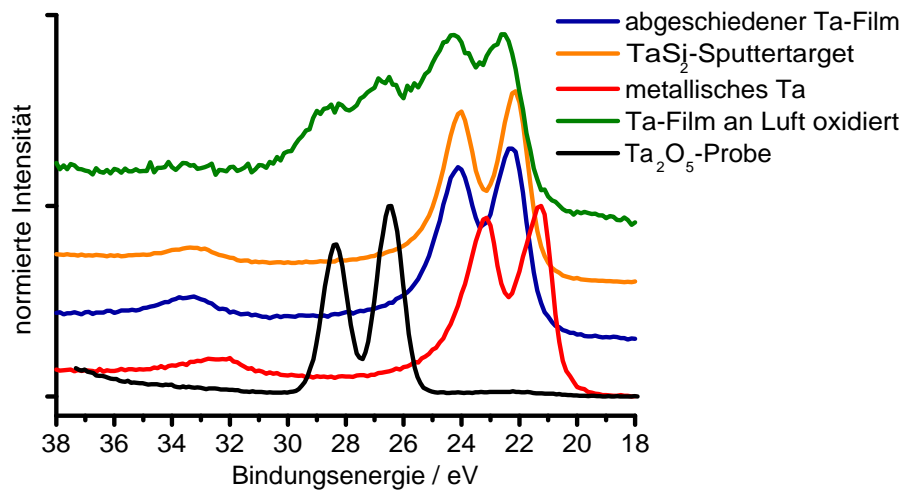


Abbildung 4.4: Ta4f-Spektren für verschiedene Proben

um eine weitere Oxidation des Films herbeizuführen, wie in Abbildung 4.4 gezeigt ist. Dabei handelt es sich allerdings schon um ein vollständig oxidiertes Tantal, wie der Vergleich mit einer  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Probe zeigt.

Es wurden Photoelektronenspektren von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und einem  $\text{TaSi}_2$ -Sputtertarget als Referenz für spätere Messungen aufgenommen. Bei der  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Probe handelte es sich um eine elektrochemisch erzeugte 100 nm dicke Oxidschicht auf einem metallischen Substrat. Diese wurde zunächst mit 3,5 keV  $\text{O}_2^+$ -Ionen gereinigt, um die C-Kontamination zu entfernen. Da sich  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bei Ionenbeschuss zersetzt, wurde im Anschluss die Oberfläche in der Schleuse mit Sauerstoff bei Atmosphärendruck wenige Sekunden nachoxidiert und wieder eingeschleust. XPS-Messungen zeigten dann, dass dadurch keine signifikante Kontamination mit Kohlenwasserstoffen aufgetreten war.

Das Sputtertarget bestand aus  $\text{TaSi}_2$ , wie Röntgendiffraktometrie-messungen zeigten. Die Ta4f-Spektren dieser Messungen sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Wie an den Spektren zu beobachten ist, zeigt der aufgedampfte Ta-Film eine deutliche Peakverschiebung im Vergleich zum sputtergereinigten metallischen Ta, aber eine große Ähnlichkeit zum Spektrum des  $\text{TaSi}_2$ -Targets. Der Grund dafür soll im nächsten Kapitel diskutiert werden.

Die Zusammensetzung der Restgasatmosphäre nach dem Ausheizen der Präparationskammer wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer analysiert. Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf der Gasspezies während des Abkühlens. Nach dem Abkühlen dominiert die Massenzahl 2, also Wasserstoff. Die zweit häufigste Komponente ist Wasser, gekennzeichnet durch seine Massenzahl 18. Dies kann als hauptsächliche Sauerstoffquelle in der Kammer angesehen werden. Jedoch wird in Kapitel 5 deutlich, dass sich über Sputterabscheidung nahezu sauerstofffreie Schichten herstellen lassen.

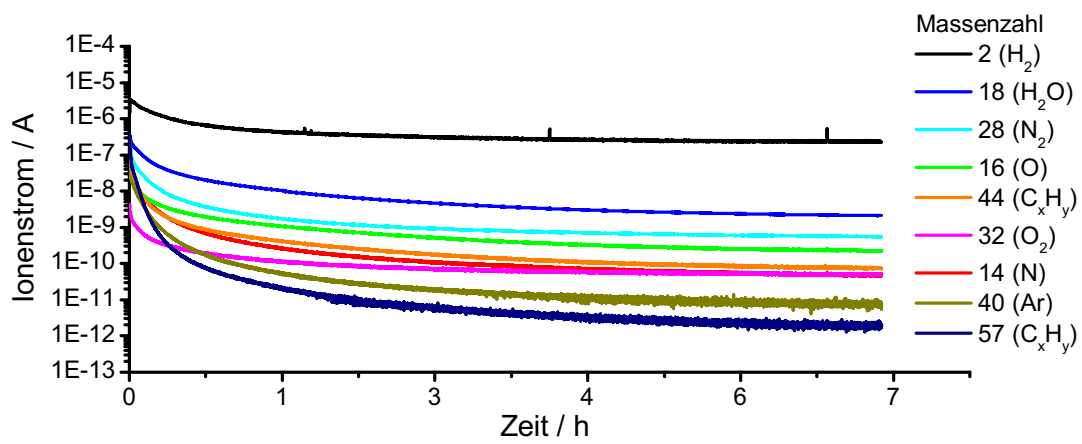


Abbildung 4.5: Verlauf der Restgaszusammensetzung in der Präparationskammer nach dem Ausheizen während des Abkühlens

# Kapitel 5

## Untersuchungen des Schichtwachstums

### 5.1 Tantal auf Silizium

#### 5.1.1 Beschichtungsreihe mit variiertes Zeit

Um das Schichtwachstum zu untersuchen, wurde eine Beschichtungsreihe mit variiertes Abscheidendauer bei sonst konstanten Bedingungen durchgeführt[64]. Dabei wurde jedes Mal ein neues Si-Substrat verwendet, um identische Ausgangsbedingungen zu schaffen. Dabei wurde das Arbeitgas Ar mit einem Durchfluss von 13,9 sccm bei einem Arbeitsdruck von 0,6 Pa in die Präparationskammer eingelassen. Die Sputterleistung der Quelle betrug 100 W. Der Bereich an Schichtdicken wurde von weniger als einer Monolage bis 10 nm variiertes, was einer Zeit von etwa 1...100 Sekunden entspricht.

Die Spektrenserie in Abbildung 5.1 zeigt eine deutlichen Peakverschiebung des Ta4f-Peaks von 0,6 eV zu niedrigerer Bindungsenergie bei großen Schichtdicken. Eine geringere Verschiebung von 0,15 eV lässt sich auch im Si2p-Peak nachweisen.

Bei einer Ta-Dicke von etwa 10 nm, die etwa dem 8-fachen der Dämpfungslänge

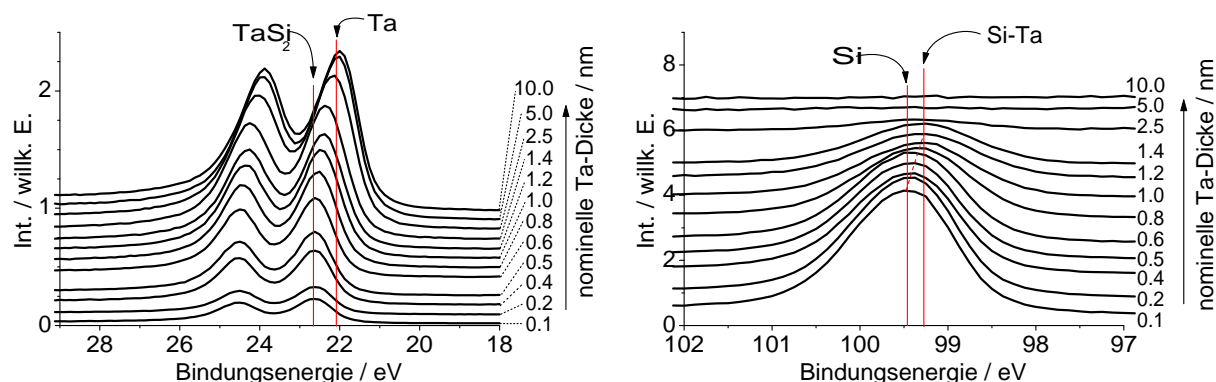


Abbildung 5.1: Ta4f-Spektrenserie für eine Beschichtungsreihe von Ta auf Si-Substrat

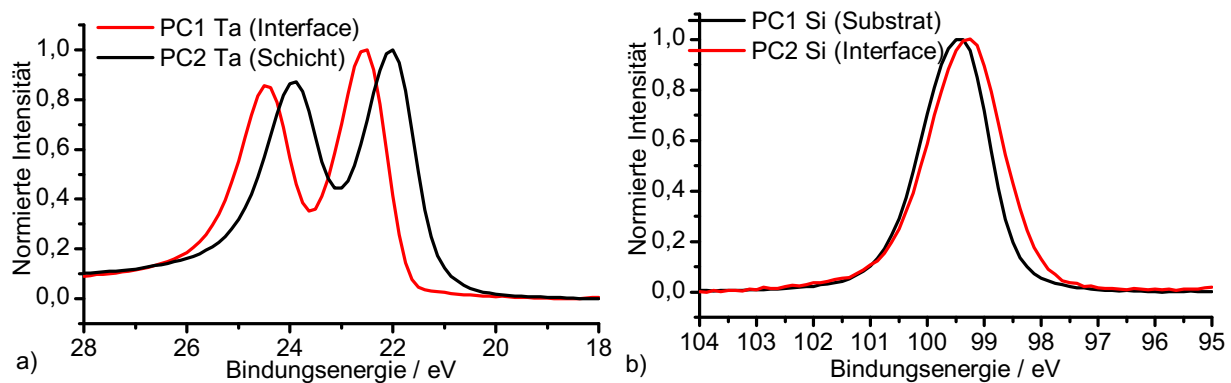


Abbildung 5.2: Aus den Spektren der Beschichtungsserie extrahierte Hauptkomponenten für a) Ta4f und b) Si2p

für die Si2p- und Ta4f-Photoelektronen beträgt ( $\lambda_{Ta}^{Si2p} = 1,22\text{nm}$ ,  $\lambda_{Ta}^{Ta4f} = 1,28\text{nm}$ ) und damit deutlich höher als die Informationstiefe (definitionsgemäß  $3\lambda$ ) liegt, wird eine Bindungsenergie des Ta4f<sub>7/2</sub>-Peaks von 22,0 eV gemessen. Dieser Wert wird in der Literatur für metallisches Tantal angegeben [19].

Einen Spektrenvergleich mit einem TaSi<sub>2</sub>-Sputtertarget zeigt eine gute Übereinstimmung von Peakform und -lage für eine geringe Ta-Bedeckung (s. Abb. 4.4). Es wurde daher an der Grenzfläche eine TaSi<sub>2</sub>-Bildung bei der Abscheidung angenommen. Auch die Peakverschiebung im Si2p-Peak (bei größeren Ta-Schichtstärken stammt das Signal vornehmlich aus Grenzflächennähe) zu niedrigeren Bindungsenergien legt den Schluss eines Elektronentransfers von Ta- zu Si-Atomen und damit einer chemischen Bindung nahe.

Die Anzahl der Spektren machte hier eine Faktorenanalyse [65–68] möglich. Dieses Verfahren ermöglicht die Zerlegung der Spektren in einzelne Komponenten, ohne dass a priori Informationen vorliegen müssen und liefert außerdem die Anzahl der Komponenten, aus denen die Spektren zusammengesetzt sind. Es wird angenommen, dass sich die gemessenen Spektren als Linearkombination der so genannten Hauptkomponenten zusammensetzen.

Die Hauptkomponentenanalyse ergab, dass sich sowohl die Ta4f- als auch die Si2p-Spektren durch jeweils zwei unabhängige Komponenten ausreichend beschreiben lassen, die in Abbildung 5.2 dargestellt sind. Diese liegen jeweils, wie zu erwarten, zum Einen bei sehr dünnen Bedeckungen und zum Anderen bei der maximalen Schichtdicke vor. Für den Ta4f-Peak zeigt die an der Grenzfläche vorliegende PC1<sup>1</sup>-Komponente eine Peaklage, die dem Standard „TaSi<sub>2</sub>“ entspricht, während die PC2-Komponente weit entfernt vom Interface metallischem Tantal entspricht (Abb. 5.3a). Für den Si2p-Peak wird eine Komponente PC1 gefunden, die für das unbeschichtete Substrat vorliegt und daher für das Si im Volumen charakteristisch ist, und eine PC2-Komponente, die auftritt, wenn das Signal aus dem Substratvolumen von der darüber liegenden Ta-Schicht genügend geschwächt wird (Abb. 5.3b).

<sup>1</sup>PC: Principal Component, Hauptkomponente



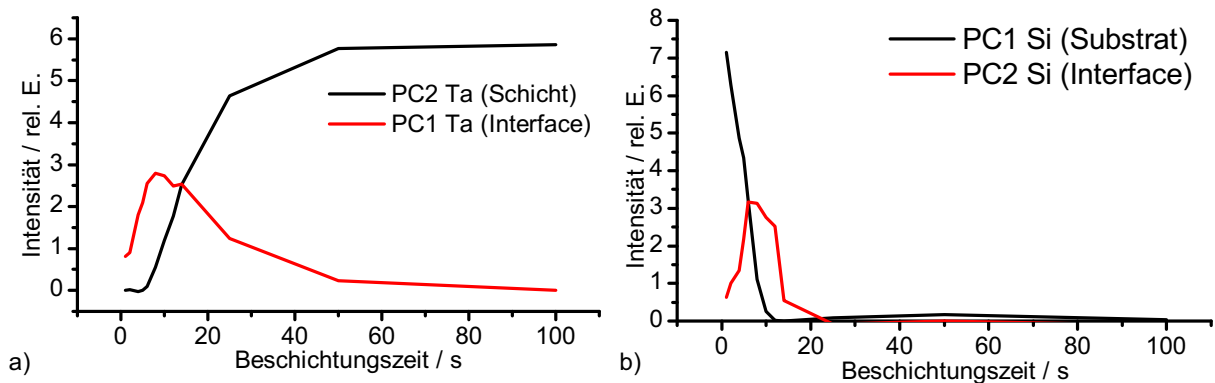


Abbildung 5.3: Anteile der extrahierten Hauptkomponenten an den gemessenen Spektren, a) Ta4f und b) Si2p

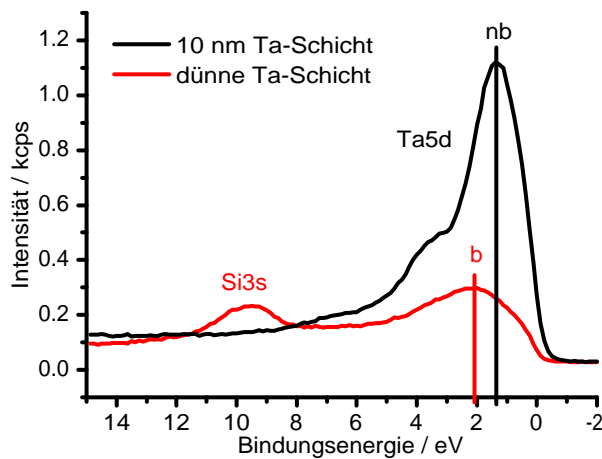


Abbildung 5.4: Valenzbandspektren für eine dünne Ta-Bedeckung auf Si und eine ca. 10 nm dicke Ta-Schicht. Eine Aufspaltung des Ta5d-Peaks in bindenden und anti-bindenden Anteil für die dünne Schicht zeigt eine chemische Bindung.

Damit bestätigt die Faktorenanalyse, dass an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht eine Reaktionsschicht vorliegt, und dass in dem System nur zwei Komponenten vorliegen. Diese Informationen werden im nächsten Abschnitt zur Quantifizierung von winkelaufgelösten Messungen zur Tiefenprofilrekonstruktion verwandt.

Chemische Bindungen waren auch an Veränderungen im Valenzbandspektrum nachzuweisen. Dazu wurden Messungen der Valenzbänder des Substrats, einer dünnen und einer 10 nm dicken Ta-Schicht gemessen. Die Anregung erfolgte hier mit monochromatisierter Al-K $\alpha$ -Strahlung. Der Vorteil gegenüber der Anregung mit UV-Licht besteht darin, dass die Photoelektronen in ein strukturloses Kontinuum angehoben werden, wodurch eine direkte Abbildung der Zustandsdichte erfolgt. Nachteilig ist die geringere Intensität der Spektren, bedingt durch einen geringeren Photoionisationsquerschnitt der Valenzelektronen durch Al-K $\alpha$ - gegenüber UV-Strahlung.

Bei Anregung mit Al-K $\alpha$ -Strahlung wird das Valenzbandspektrum in diesem Fall

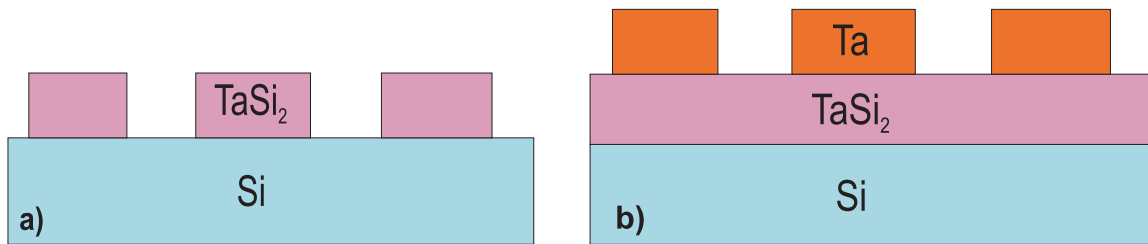


Abbildung 5.5: Mögliche Schichtmodelle zur Quantifizierung der winkelaufgelösten Messungen an Ta auf Si

durch Ta-*d*-Zustände dominiert: Nach Yeh [69] ist bei einer Photonenenergie von 1486,6 eV das Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte von  $\text{Si}3p : \text{Ta}5d = 1 : 22,3$ . In Abbildung 5.4 sind Valenzbandspektren für zwei verschiedene dicke Ta-Filme auf Si gezeigt. Für die dünne Schicht konnte eine Aufspaltung des Ta5d-Peaks in einen bindenden und einen anti-bindenden Anteil [70, 71] gegenüber der dicken Schicht beobachtet werden, wie sie für eine chemische Bindung zu erwarten ist, und auch für andere Systeme (Re-Si, Ir-Si) mit Bandstrukturrechnungen [72] auch theoretisch gezeigt wurde.

### 5.1.2 Schichtmodell und winkelaufgelöste Messungen

Zur Quantifizierung von winkelaufgelösten XPS-Messungen wurde in dieser Arbeit ein diskretes Schichtmodell verwendet (vgl. 2.2). Dieses muss jedoch erst an Hand von vorangegangenen Beobachtungen aufgestellt werden. Prinzipiell stehen dazu beliebig viele Möglichkeiten offen, aus denen eine sinnvolle Teilmenge extrahiert werden muss. Dafür sind a priori Informationen nötig, die zum Beispiel bei einer Beschichtungsreihe aus der Experimentführung und den gemessenen Spektren erhalten werden können.

Im Fall dieser Serie „Ta auf Si“ bedeutet dies, dass das Substrat Si vorgegeben ist. Die Parameter mittleres Atomvolumen, Dämpfungslängen und Stöchiometrie stehen dabei fest und werden nicht variiert. Für den weiteren Schichtaufbau existieren verschiedene mögliche Strukturen. Aus der Messreihe ist bekannt, dass sich ein Tantalasilizid an der Grenzfläche zum Substrat bildet. Tantal-Atome treffen auf eine sputtergereinigte Si-Oberfläche. Diese ist durch den Ionenbeschuss gestört und besitzt freie Bindungen („dangling bonds“). Die sehr reaktiven Ta-Atome binden an diese und bilden ein Silizid, dem Bindungszustand nach als  $\text{TaSi}_2$  zu charakterisieren. Damit kann als unterste Schicht auf dem Substrat eine  $\text{TaSi}_2$ -Schicht angenommen werden.

Da aus den vorangegangenen XPS-Messungen auch hervorgeht, dass nach längerer Beschichtung metallisches Tantal vorliegt, wurde dem Modell eine weitere Schicht auf der Silizidschicht hinzugefügt. Der jeweils obersten Schicht wurde die Möglichkeit gegeben

Probe	Sputterleistung	Beschichtungszeit	äquivalente Dicke
TaSi05	50 W	1 s	0,05 nm
TaSi1	100 W	1 s	0,1 nm
TaSi5	100 W	5 s	0,5 nm
TaSi10	100 W	10 s	1,0 nm
TaSi15	100 W	15 s	1,5 nm

Tabelle 5.1: Probenparameter für die winkelaufgelösten Messungen am System Ta/Si

unvollständig als Inseln mit dem Bedeckungsgrad  $F$  vorzuliegen. Dieser kann den Wert Eins annehmen, was eine vollständig geschlossene Schicht anzeigt. Beide möglichen Modelle sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

Es wurden für ausgewählte Proben ARXPS-Messungen für jeweils 5 Detektionswinkel von  $15^\circ$  bis  $65^\circ$  zur Oberflächennormalen durchgeführt. Die Herstellungsparameter der Proben sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die so genannte äquivalente Schichtdicke ergibt sich als Produkt aus der Beschichtungszeit und der mit der Quarz-Schichtdickenmessung erhaltenen Abscheiderate. Die Quantifizierung der einzelnen Spektren erfolgte durch Untergrundabzug nach Shirley[24] unter Anwendung der in der Quantifizierungssoftware MULTIPAK[73] enthaltenen Empfindlichkeitsfaktoren. Die erhaltenen gemessenen Atomkonzentrationen wurden in das Excel-Sheet zur nichtlinearen Anpassung eingetragen (s. Abb. 3.6).

### 5.1.3 Quantifizierung von ARXPS-Messungen

Die Anpassung der Probenparameter an die Messwerte erfolgte zunächst mit dem Modell Si/TaSi<sub>2</sub> (Abb. 5.5a). Dieses ist das einfachste und besitzt die wenigsten freien Parameter. Falls sich eine Anpassung damit nicht mehr durchführen lässt, so muss es erweitert werden, wie in Abbildung 5.5b gezeigt ist.

Für die Proben TaSi05, TaSi1 und TaSi5 ließen sich die experimentellen Messwerte durch das Modell einer TaSi<sub>2</sub>-Inselnschicht sehr gut anpassen. Dabei wurde die Randbedingung gestellt, dass in der TaSi<sub>2</sub>-Schicht das Verhältnis Ta:Si=2:1 sein soll. Die gemessenen und berechneten Atomkonzentrationen sind in Abbildung 5.6 dargestellt, wobei eine gute Anpassung zu erkennen ist.

Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Spalte „RMS“ enthält die mittlere quadratische Abweichung der simulierten Atomkonzentrationen von den Messwerten und stellt ein Maß für die Güte der Anpassung dar. Die Dicke der TaSi<sub>2</sub>-Schicht steigt bei zunehmender Beschichtungszeit leicht an während der Bedeckungsgrad deutlich anwächst und Inselwachstum anzeigt.

Während für die oben genannten Proben eine Beschreibung der Messwerte mit einem Einzelschichtmodell vollkommen ausreichend ist, konnte für die Proben TaSi10 und TaSi15 mit diesem Modell keine Anpassung mehr gefunden werden. Daher wurde das Modell um eine Ta-Deckschicht erweitert. Dieser wird wiederum die Möglichkeit einer unvollständigen Bedeckung eingeräumt. Außerdem kann wieder Sauerstoff ent-

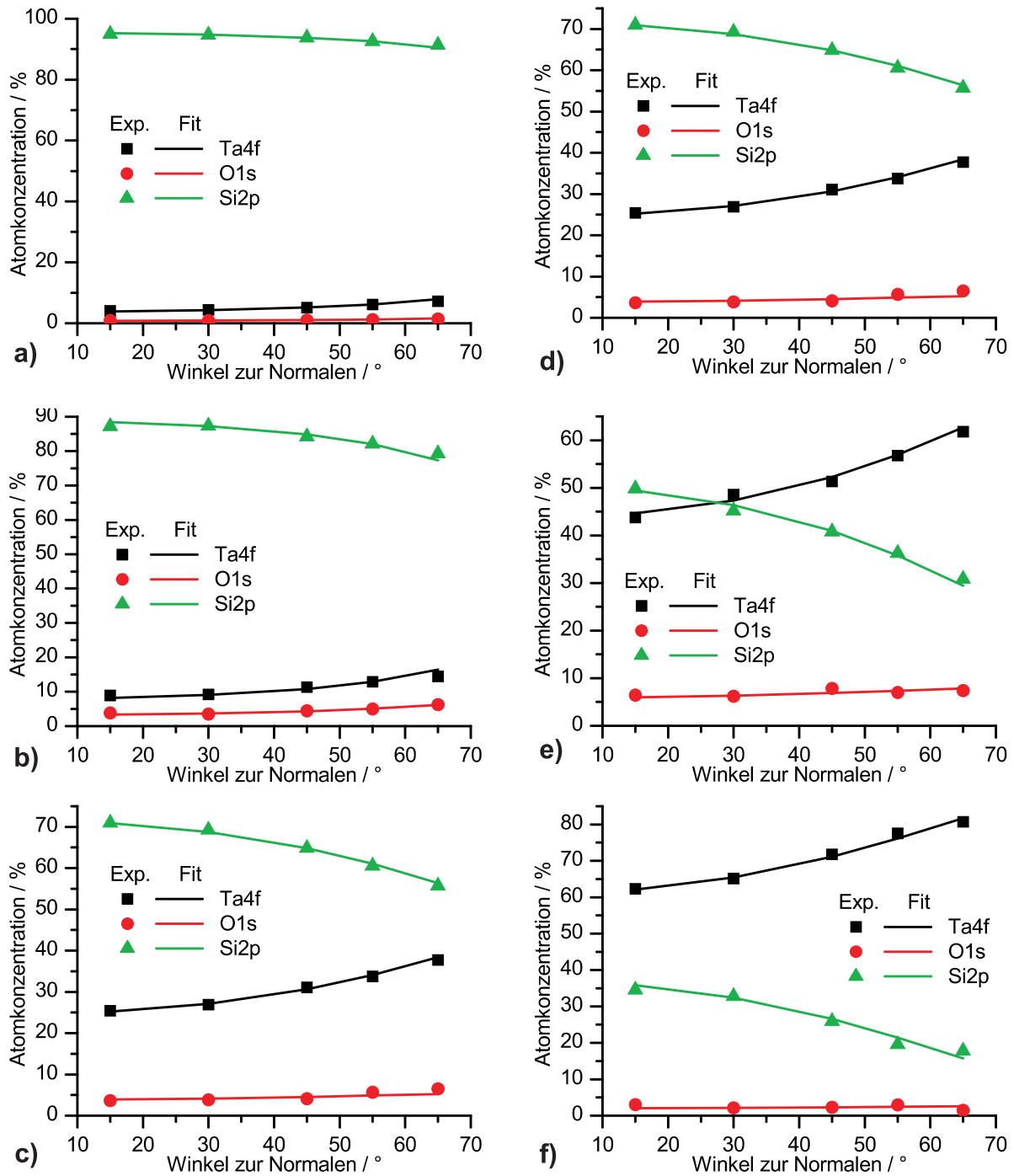


Abbildung 5.6: Experimentelle ARXPS-Messwerte (Symbole) und Anpassung durch die Schichtmodelle in Abb. 5.5 (Linien) für a) 0.5 s, b) 1 s, c) und d) 5 s, e) 10 s und f) 15 s, Teilbilder a)-c) wurden mit Ein-Schicht-Modell 5.5a gefittet, Teilbilder d)-f) mit dem Zwei-Schicht-Modell 5.5b

Probe	TaSi <sub>2</sub> -Schicht			RMS
	Dicke	Bedeckungsgrad	O at%	
TaSi05	0,4 nm	0,5	5	0,2
TaSi1	0,5 nm	0,9	9	0,6
TaSi5	1,6 nm	1,0	4	0,5

Tabelle 5.2: Strukturparameter für die Proben TaSi05, TaSi1 und TaSi5 die durch nichtlineare Anpassung der gemessenen Atomkonzentrationen bestimmt wurden.

Probe	Ta-Schicht				TaSi <sub>2</sub> -Schicht			RMS
	Dicke	Bedeckung	Ta at%	O at%	Dicke	Ta at%	Si at%	
TaSi5	0,9 nm	0,4	87	13	0,4 nm	33	67	0,7
TaSi10	1,1 nm	0,6	89	11	0,8 nm	33	67	0,8
TaSi15	1,4 nm	0,8	97	3	0,8 nm	33	67	0,9

Tabelle 5.3: Strukturparameter für die Proben TaSi10 und TaSi15 die durch nichtlineare Anpassung der gemessenen Atomkonzentrationen bestimmt wurden.

halten sein (Abb. 5.5b).

Mit diesem Modell konnte eine Anpassung der experimentellen Werte gefunden werden. Die Resultate sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Stöchiometrie der TaSi<sub>2</sub>-Schicht wurde dabei konstant gehalten. Die Ergebnisse zeigen eine konstante Schichtdicke der TaSi<sub>2</sub>-Zwischenschicht von 0,8 nm. Die darauf liegende metallische Ta-Schicht wächst sowohl in der Schichtdicke als auch im Bedeckungsgrad. Es liegt also auch hier Inselwachstum vor.

Trotz des guten Vakuums während der Messungen ( $p < 10^{-8}$  Pa) ließ sich eine geringe Sauerstoff-Verunreinigung in der Schicht nicht vermeiden, was auch in den Ergebnissen der Modellrechnung zum Ausdruck kommt. In allen Fällen musste Sauerstoff in die oberste Schicht eingebaut werden, um die gemessenen Werte anzupassen.

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, konnten die Messdaten für die Probe TaSi5 durch beide Modelle angepasst werden. Die Entscheidung, welches Modell hier richtig ist, kann nur durch die Randbedingung gefällt werden, dass die Dicke der TaSi<sub>2</sub>-Schicht mit fortdauernder Beschichtungszeit nur monoton anwachsen kann. Damit lässt sich die Lösung für das Einzelschichtmodell ausschließen.

## 5.1.4 Zusätzliche Untersuchungen

### 5.1.4.1 Querschnittsuntersuchungen mit analytischer TEM

Mittels analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als abbildender Methode wurde versucht, Informationen über die Grenzflächen und die abgeschiedene Schicht zu erhalten. Von besonderem Interesse sind dabei Schichtdicken im Vergleich zu den ARXPS-Resultaten. Als Probe wurde eine 50 nm dicke Ta-Schicht (gesputtert) abgedeckt von einer ca. 5 nm dicken Al-Schicht (aufgedampft) auf einem Si-Substrat

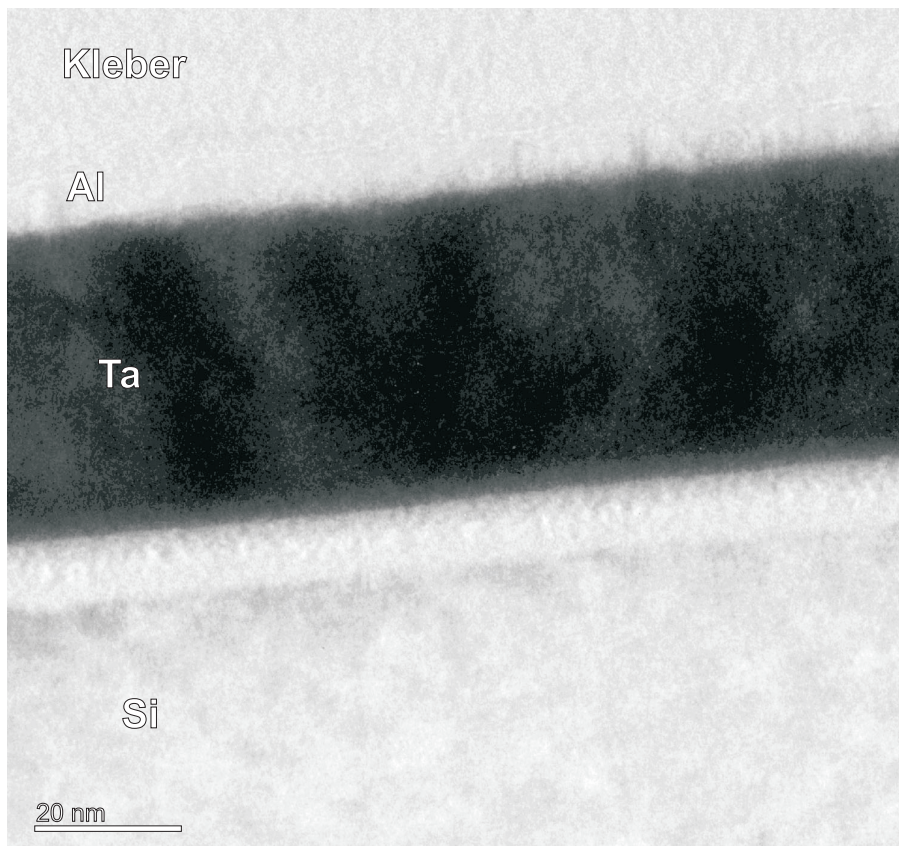


Abbildung 5.7: Querschnittsaufnahme einer nominell 50 nm dicken Ta-Schicht auf Si (Hellfeld). Die Schichtdicke aus dieser Abbildung beträgt rund 44 nm.

hergestellt. Die Schichtdicke wurde nach der experimentell ermittelten Abscheiderate bestimmt, und sollte durch TEM an einem Querschnitt der Probe verifiziert werden. Daher wurde die Al-Schicht als Schutz gegen Ionenstrahlabbau bei der Präparation der durchstrahlbaren Lamelle mittels Focussed Ion Beam (FIB) aufgebracht.

Abbildung 5.7 zeigt eine Übersichtsaufnahme der gesamten Ta-Schicht im Hellfeld. Die Schicht erscheint aufgrund der hohen Ordnungszahl von Ta also dunkel im Gegensatz zum Si-Substrat oder der Al- und Klebstoffdeckschicht. Die Dicke der Ta-Schicht kann in dieser Aufnahme zu 44 nm bestimmt werden. Dieser Wert liegt zwar 12% unter der erwarteten Schichtdicke, zeigt aber, dass die Abscheiderate mit 0,1 nm/s richtig bestimmt worden ist.

Abbildung 5.8 zeigt einen vergrößerten Bildausschnitt an der Grenzfläche zwischen Ta-Schicht und Si-Substrat. Im Substrat ist an der Grenzfläche eine etwa 5 nm dicke amorphe Schicht zu beobachten (gekennzeichnet durch die gepunkteten Linien), während das übrige Substrat einkristallin ist und „lattice fringes“ zeigt. Diese gestörte Schicht ist auf die Sputterreinigung des Substrates vor der Schichtabscheidung zurück-

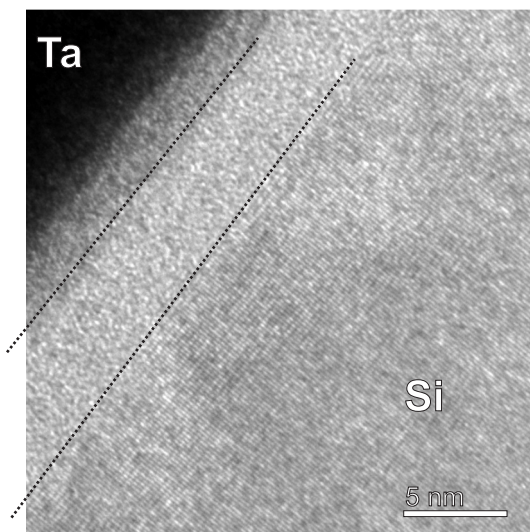


Abbildung 5.8: Hochauflösende TEM-Aufnahme der Grenzflächenregion zwischen Ta-Schicht und Si-Substrat

zuführen, da Si durch Ionenbeschuss amorphisiert. Zu bemerken ist hier die geringe Rauigkeit des Substrats, die eine Voraussetzung für die erfolgreiche Quantifizierung winkelaufgelöster Messungen ist.

Zwischen Ta-Schicht und der amorphen Si-Schicht ist im Hellfeld eine weitere Schicht von etwa 2,5 nm Dicke zu beobachten, die auf eine Durchmischung zwischen Ta und Si hindeutet. Allerdings ist zu beachten, dass das TEM-Bild kein Abbild eines unendlich dünnen Querschnitts durch die Probe zeigt, sondern die Projektion der gesamten durchstrahlbaren Lamelle, deren Dicke durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Probenmaterial vorgegeben ist. Diese beträgt für die in den Aufnahmen genutzten 300 keV Elektronenenergie nach CS-2 in Ta ca. 150 nm und in Si ca. 330 nm. Die Dicke der durchstrahlten TEM-Lamelle (Größenordnung 100 nm) ist damit deutlich größer als die Dicken der interessierenden Interface-Bereiche ( $< 5$  nm). Da die Oberfläche des Substrates mit Sicherheit nicht atomar glatt ist, kann eine Durchmischungszone schon durch die Projektion der Rauigkeit auf den Querschnitt vorgetäuscht werden. Eine tatsächlich vorhandene Reaktionsschicht von etwa 1 nm Dicke ist dadurch nicht eindeutig zu identifizieren. Ebenso sind hypothetische Inseln einer lateralen Ausdehnung von wenigen Nanometern selbst auf einem atomar glatten Substrat nicht nachweisbar, wenn die Probendicke in der Größenordnung von 100 nm liegt.

#### 5.1.4.2 *in situ* Untersuchungen mit RTM

Um eine Überprüfung der mit ARXPS gefundenen unvollständigen Bedeckung zu ermöglichen, wurden Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie (STM, STS) an der Westsächsischen Hochschule in Zwickau durchgeführt. Dort stand ein XPS-System mit angeschlossener UHV-STM-Kammer und der Möglichkeit der Magnetron-Sputterbeschichtung zur Verfügung.



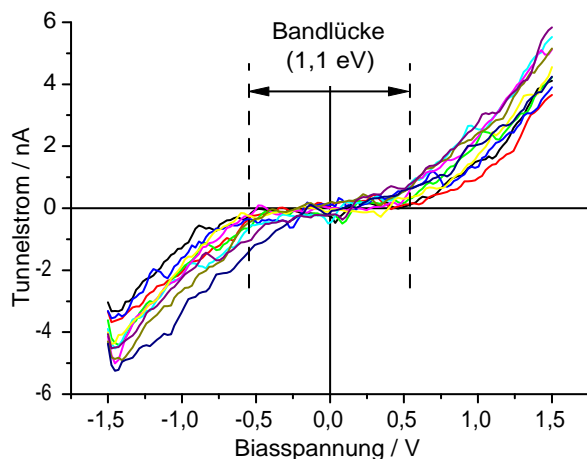


Abbildung 5.9: I-U-Kennlinien aufgenommen am blanken Si-Substrat

Die Si-Substrate wurden nach dem Einschleusen zunächst mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen (3 keV) gesputtert, um Kontamination und Oxidschicht zu entfernen. Dies wurde durch XPS-Messungen kontrolliert. Im Anschluss wurde auf das Substrat eine Ta-Schicht aufgesputtert. Dabei wurde versucht, durch Variation der Sputterleistung die gleichen Abscheideraten zu erzielen, wie bei den vorangegangenen Experimenten. Dies konnte erreicht werden, wie die Intensitätsverhältnisse zwischen Ta4f- und Si2p-Peaks zeigten.

Der Ausgangszustand des Substrates wurde zunächst mit STM/STS charakterisiert. Alle Messungen erfolgten im Modus des konstanten Tunnelstroms von 1 nA. Die Oberfläche war, wie nach Ionenbeschuss zu erwarten, nicht atomar glatt, sondern wies Rauigkeiten im Bereich von 1...2 nm auf. Außerdem wurden an 10 verschiedenen Stellen der Probe I-U-Kennlinien aufgenommen (Abb. 5.9). Diese zeigten ausnahmslos den Charakter einer vorhandenen Bandlücke und damit halbleitendes Verhalten.

Im Anschluss wurde die Probe mit einer Sputterleistung von 25 W 1 s beschichtet (Arbeitsdruck 0,6 Pa) und wieder mit XPS charakterisiert. Diese Beschichtung entspricht den vorangegangenen Experimenten aus Abschnitt 5.1 mit der gleichen Abscheidezeit und verringerter Leistung, um dem veränderten Quelle-Probe-Abstand Rechnung zu tragen. Im Ta4f-Spektrum ist die gleiche Peaklage wie in den vorangegangenen Versuchen zu beobachten ( $\text{TaSi}_2$ ). Außerdem ist ein geringes O1s-Signal zu verzeichnen, da jedoch im Ta4f-Spektrum kein Anzeichen einer signifikanten Oxidation vorlag, wurde dem keine größere Bedeutung beigemessen.

Die Probe wurde danach in die STM-Messkammer transferiert und mittels STM und STS charakterisiert. Es war zunächst keine signifikante Veränderung an den STM-Bildern zu beobachten. Jedoch konnten an I-U-Kennlinien (s. Abb. 5.10b), die in einem Raster über einen Probenbereich aufgenommen wurden, Unterschiede gefunden werden, die auf unterschiedliche elektronische Zustandsdichten an der Oberfläche zurückzuführen sind. Dabei zeigte eine Art Kurven das Verhalten des blanken Si-Substrats (Kurven 2 und 4), während andere einen steilen Anstieg des Tunnelstroms durch den Nullpunkt aufwiesen (Kurven 1 und 3), also ein metallisches Verhalten. Diese unter-



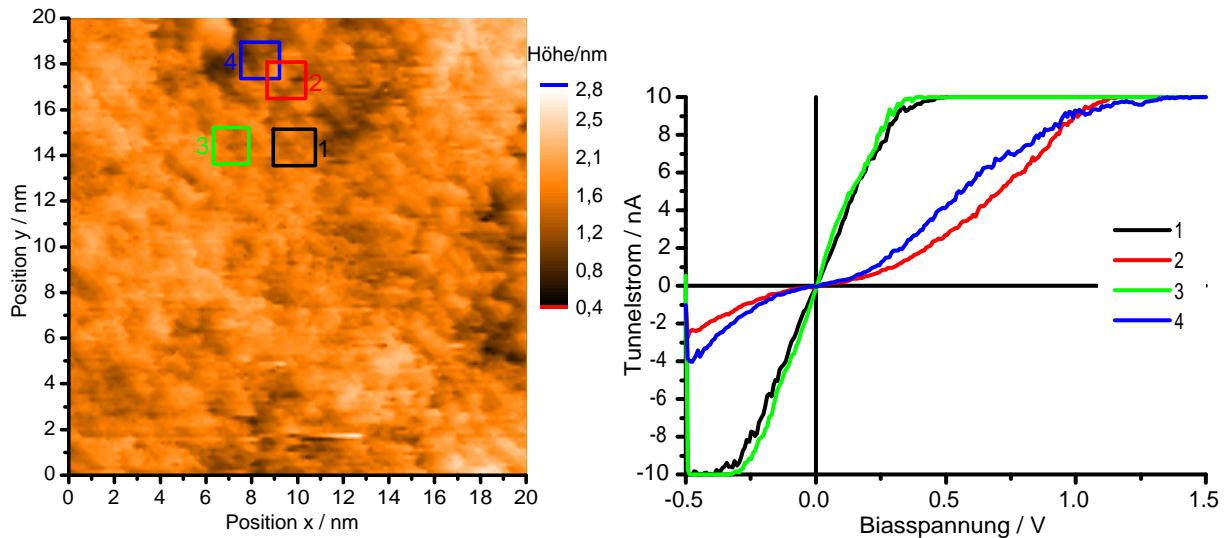


Abbildung 5.10: a) STM-Bild einer Probenstelle nach Beschichten mit Ta (25W 1s). Eingezeichnet sind Bereiche des Rasters in dem I-U-Kurven aufgenommen wurden. b) I-U-Kurven für diese Probe. Kurven 1 und 3 zeigen metallisches, Kurven 2 und 4 halbleitendes Verhalten

schiedlichen I-U-Kurven wurden, wie Abbildung 5.10 zeigt, direkt nebeneinander gefunden. Dies wird hier als Nachweis angesehen, dass nach der Ta-Abscheidung keine vollständige Bedeckung, sondern Inselbildung vorliegt, wie es in ARXPS-Messungen und -Modellrechnungen gefunden wurde.

Aufgrund der Unterschiede der elektronischen Zustandsdichten von  $\text{TaSi}_2$  und Si (vgl. Abb. 5.10) sollte es möglich sein, tantalhaltige Inseln vom blanken Substrat auch bei rauer Oberflächentopographie zu unterscheiden. Da der Tunnelstrom proportional zur Gesamtanzahl der besetzten Zustände zwischen Fermienergie  $E_F$  und  $E_F - U_{Bias}$  ist [74], werden Gebiete mit erhöhter Zustandsdichte als Erhöhung abgebildet. Variiert man die Spitzenspannung  $U_{Bias}$  in einem Bereich, in dem die I-U-Kennlinien unterschiedliche Anstiege haben, so wird sich der Kontrast zwischen Probenstellen unterschiedlicher Zustandsdichte ändern. Auf das konkrete System  $\text{TaSi}_2/\text{Si}$  übertragen heißt das: Bereiche zwischen den  $\text{TaSi}_2$ -Inseln werden mit abnehmender Spitzenspannung (im Bereich von 1000...500 mV) relativ zu den Inseln tiefer abgebildet.

Experimentell wurden Scans der selben Probenstelle mit variiertem Spitzenspannung aufgenommen. Abbildung 5.11 zeigt die selbe Probenstelle, aufgenommen mit drei verschiedenen Spannungen von 600 bis 1000 mV. Alle Bilder sind auf den gleichen Höhenmaßstab skaliert, so dass eine Veränderung des Kontrastes mit variiertem Spannung sofort sichtbar wird. Zusätzlich sind für jedes Bild Rauigkeitsangaben dargestellt. Es lässt sich feststellen, dass die sowohl die Differenz zwischen höchstem und tiefstem Punkt als auch die mittlere quadratische Abweichung aller Punkte vom Mittelwert (RMS) mit abnehmender Spitzenspannung zunehmen, wie durch die Vorstellungen im letzten Absatz vorhergesagt. Auf den Bildern sind zwar keine deutlichen Inseln zu er-

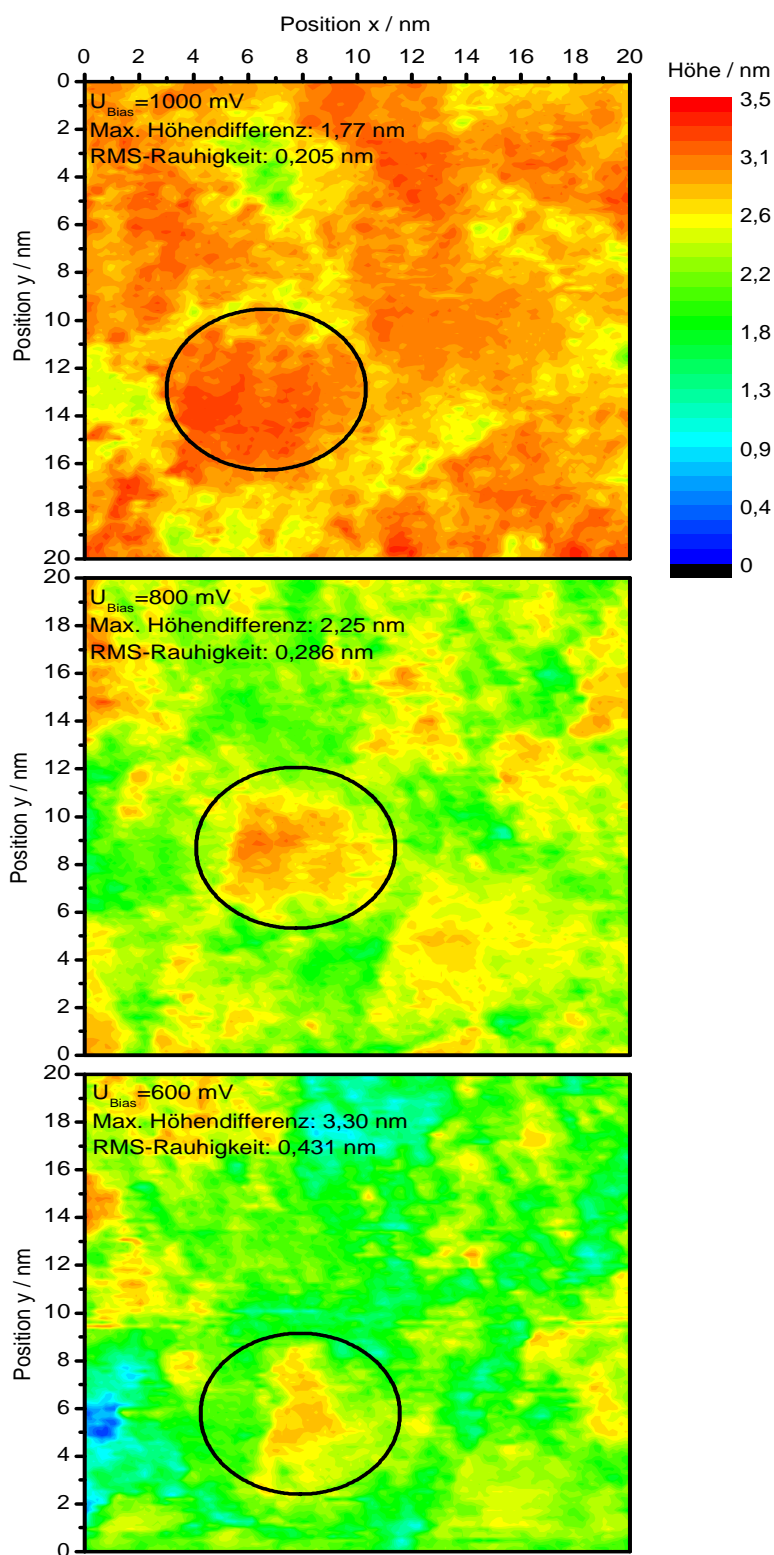


Abbildung 5.11: STM-Abbildungen der Probenoberfläche (25W 1s Ta auf Si) mit variiertem Spitzenspannung, von oben nach unten: 1,0 V; 0,8 V, 0,6 V

kennen, jedoch ist es plausibel, die orange bis rot gefärbten Bereiche ( $> 2,5$  nm) im 600 mV-Scan als TaSi<sub>2</sub>-Inseln zu interpretieren.

## 5.2 Tantal auf Siliziumoxid

Die Untersuchungen zum Wachstum von Tantal auf Siliziumoxid erfolgten analog zu den vorangegangenen Experimenten[75]. Als Substrat wurde ein thermisch oxidiertes Si-Wafer verwendet, dessen Oxid-Schichtdicke ca. 130 nm betrug.

### 5.2.1 Beschichtungsreihe mit variiertes Zeit

In einer Beschichtungsreihe mit variiertes Abscheidezeit wurden Ta-Filme im Schichtdickenbereich von 0,1...3 nm auf SiO<sub>2</sub>-Substraten deponiert. Die Proben zeigten bei geringen Bedeckungen Aufladung die durch eine Verschiebung der Energieachse der einzelnen Spektren kompensiert wurde. Dabei wurde die Position des Si2p-Substratsignals auf den Referenzwert von 103,4 eV [19] für SiO<sub>2</sub> festgelegt. Die Aufladung wurde dabei für ein unbeschichtetes Substrat zu etwa 2 eV bestimmt. Mit steigender Ta-Schichtdicke reduzierte sich dieser Wert bis auf 0,1 eV.

Wie in der Spektrenserie des Si2p-Peaks in Abbildung 5.12 dargestellt ist, lassen sich deutliche Veränderungen während der Beschichtung beobachten. Neben dem Substratpeak des SiO<sub>2</sub> bei 103,4 eV wächst eine zweite Peak-Komponente bei einer Bindungsenergie von etwa 99 eV, die einer elementaren Si-Spezies zugeordnet wird. Dies zeigt, dass das SiO<sub>2</sub> an der Oberfläche durch die auftreffenden Ta-Atome vollständig reduziert wird, die in der Folge an den freiwerdenden Sauerstoff binden und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bilden.

Dies kann auch im Ta4f-Spektrum beobachtet werden: Bei den geringsten Mengen Ta erscheint ein schwacher Peak bei einer Bindungsenergie von 29 eV, die der Position des 4f<sub>5/2</sub>-Peaks von Ta im Ta<sup>5+</sup>-Zustand entspricht. Im zweifach differenzierten Spektrum (Abb. 5.13) lässt sich dies noch besser erkennen. Ähnliche Beobachtungen wurden von YU *et al.* veröffentlicht[76]. Für diese geringen Ta-Bedeckungen ist der Spektralbereich vom O2s-Peak des SiO<sub>2</sub>-Substrates überlagert.

Mit weiterer Ta-Deposition bilden sich sowohl Ta-Suboxid- als auch Ta-Silizid-Bindungen mit den freien Si-Atomen, analog zum System Ta/Si, zu erkennen an den Peaks bei 24 und 26 eV (TaO<sub>x</sub>, [55]) und 22/24 eV (Ta-Si). Bei abgedickten Ta-Dicken von mehr als 3 nm zeigt ein weiterer Peakshift zu geringerer Bindungsenergie an, dass metallisches Tantal aufwächst.

Im O1s-Spektrum ist dies ebenfalls zu beobachten. Auf dem blanken Substrat ist nur eine Peakkomponente bei einer Bindungsenergie von 533 eV vorhanden, die an Silizium gebundenen Sauerstoff zuzuordnen ist. Bei steigender Ta-Deposition wächst eine zweite Komponente bei 531 eV Bindungsenergie, die von O-Atomen, die an Tantal gebunden sind, stammt.

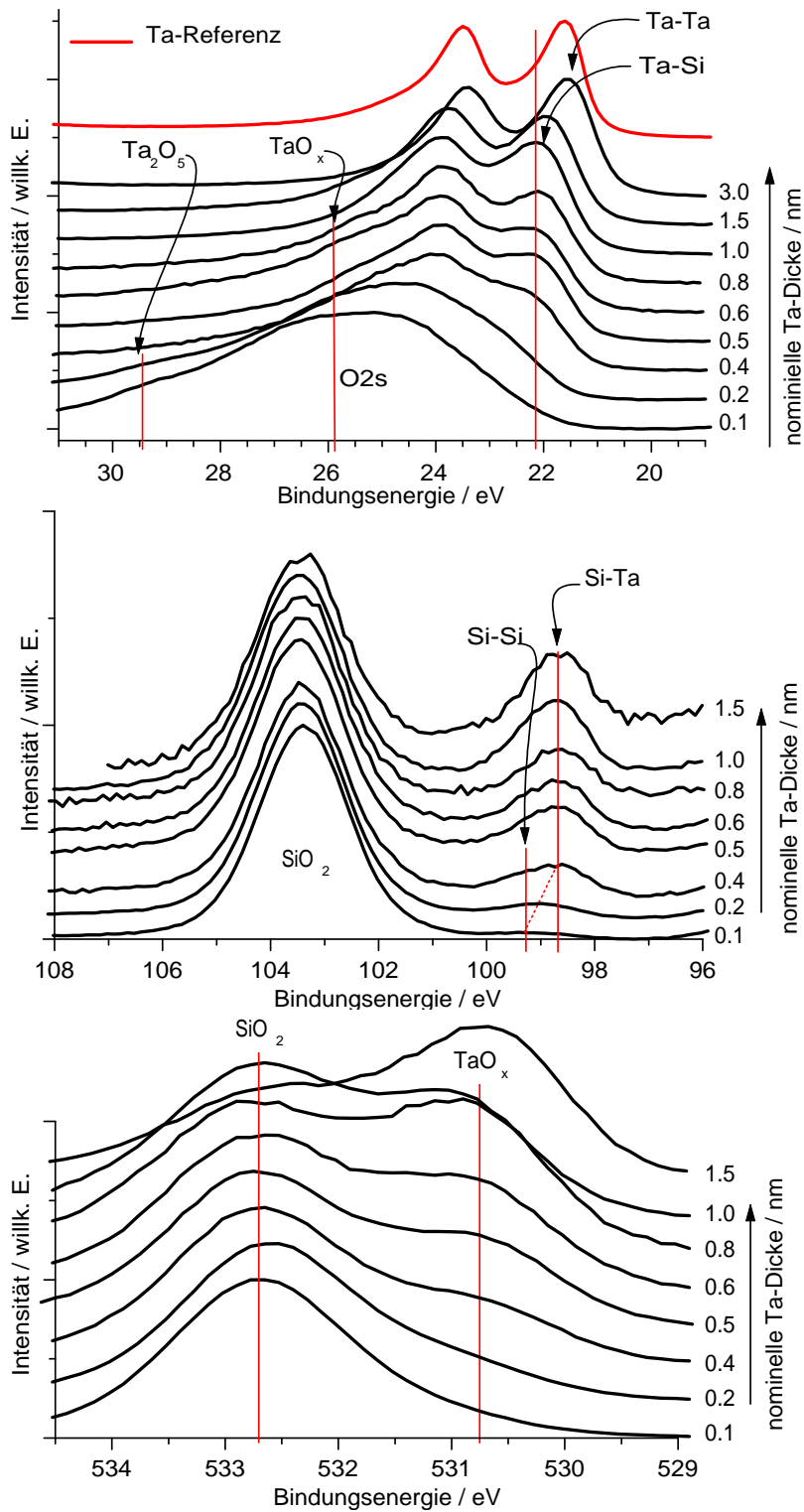


Abbildung 5.12: Spektrenserien für die Beschichtungsreihe Ta auf SiO<sub>2</sub>. Oben: Ta4f-, Mitte: Si2p, unten: O1s-Peaks

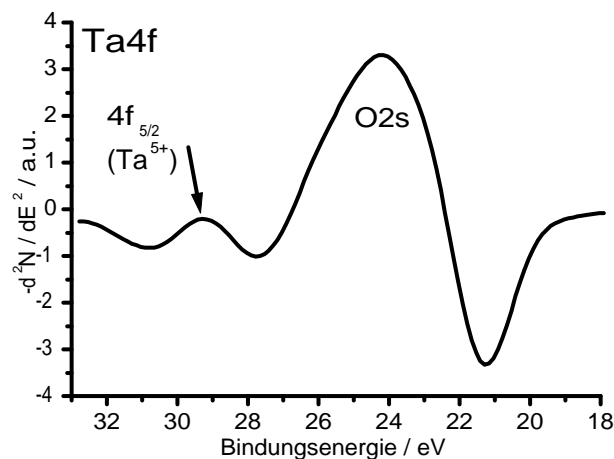


Abbildung 5.13: Doppelt differenziertes Ta4f-Spektrum für Ta auf SiO<sub>2</sub> (0,2 nm äquivalente Ta-Schichtdicke). Ein Peak bei 29 eV deutet auf Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 5.2.2 Schichtmodell und winkelaufgelöste Messungen

Ausgehend von den vorangegangenen Betrachtungen kann ein Wachstums- und Schichtmodell zur Quantifizierung winkelaufgelöster XPS-Messungen abgeleitet werden.

Ankommende Ta-Atome brechen die Si-O-Bindungen auf und werden vollständig oxidiert. Die Si-Atome verbleiben zunächst im Si<sup>0</sup>-Zustand. Weitere Beschichtung führt zur Bildung eines Ta-Silizids, da die kinetische Energie der gesputterten Ta-Atome ausreichend ist, die dünne Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht zu durchdringen und in die Umgebung der freien Si-Atome zu gelangen. Es ist anzunehmen, dass sich zunächst ein Gemisch verschiedener Ta-Si-Bindungen ergibt, aber da hier im Gegensatz zum System Ta auf Si die Menge an reduziertem Si begrenzt ist, wird schließlich ein Ta-reiches Silizid dominieren, hier als Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> angesetzt. Weiterhin wird die Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht mit deponiertem Ta angereichert und bildet ein Suboxid.

Zur Quantifizierung der ARXPS-Messungen ist ein geeignetes Schichtmodell aufzustellen. Aus den XPS-Untersuchungen im letzten Abschnitt ist bekannt, dass für die ersten Stadien des Schichtwachstums sowohl ein Tantalasilizid als auch ein Tantaloxid enthalten sein muss. Unklar ist zunächst, in welcher Morphologie diese vorliegen. Möglich ist eine Doppelschicht, oder eine einzelne Schicht, in der Silizid und Oxid gemischt vorliegen. Im Fall der Doppelschicht ist offen, ob sich das Silizid oder das Oxid in der oberen Schicht befindet. Zuletzt ist die Frage nach der Zusammensetzung des Silizids offen (siliziumreich: TaSi<sub>2</sub>, tantalreich: Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>). Diese Möglichkeiten sind in Abbildung 5.14 zusammengefasst. Der jeweils oben liegenden Schicht wurde wieder die zusätzliche Freiheit gegeben, unvollständig vorliegen zu können.

### 5.2.3 Quantifizierung von ARXPS-Messungen

Es wurden für folgende Proben winkelaufgelöste XPS-Messungen durchgeführt und erfolgreich quantifiziert:

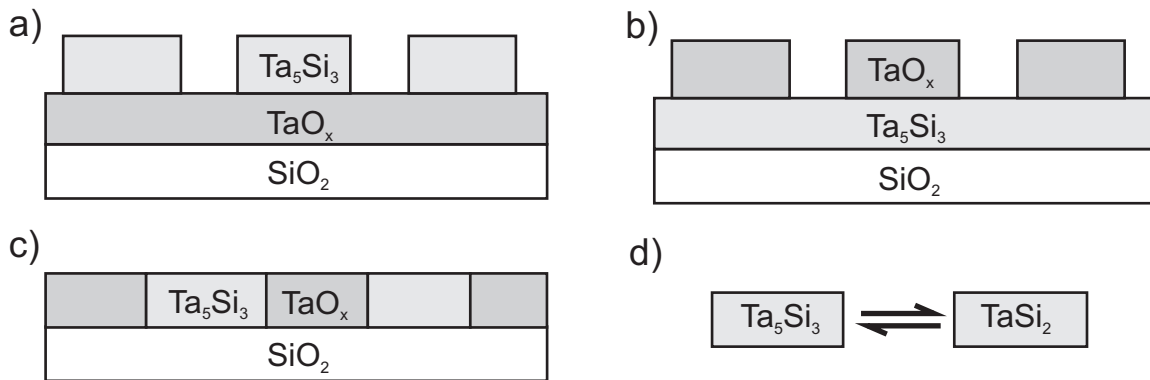


Abbildung 5.14: Mögliche Schichtmodelle zur Quantifizierung der ARXPS-Messungen an Ta auf SiO<sub>2</sub>.

a) Ta-Oxid an der Grenzfläche zum Substrat, Ta-Silizid darauf, b) Ta-Silizid am Substrat, Ta-Oxid darauf, c) Ta-Silizid und Ta-Oxid gemischt auf dem Substrat, d) Entweder TaSi<sub>2</sub> oder Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> als Silizid

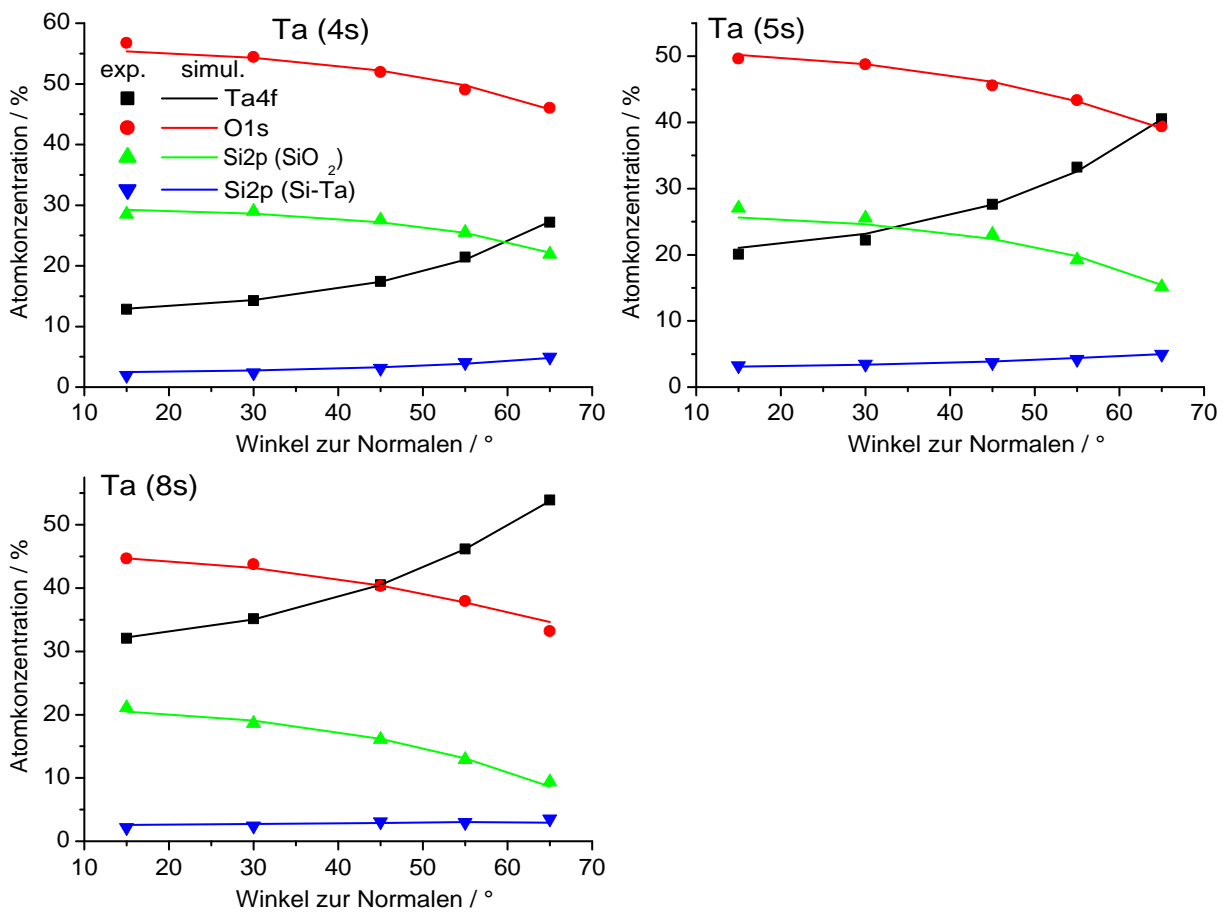
Probe	Sputterleistung	Beschichtungszeit	äquivalente Dicke
TaSi04	100 W	4 s	0,4 nm
TaSi05	100 W	5 s	0,5 nm
TaSi08	100 W	8 s	0,8 nm

Die beste Anpassung der Modellrechnung an die Messwerte gelingt dabei mit Modell b) aus Abbildung 5.14. Das Silizid ist dabei das tantalreiche Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Abbildung 5.15 zeigt die Anpassung an die experimentellen Werte.

Die Entscheidung, welches Modell das korrekte ist, lässt sich allerdings nicht durch eine einzelne Messung treffen. Vielmehr liefern die anderen gezeigten Modellvarianten auch eine gute Anpassung, jedoch muss die gesamte Versuchsreihe betrachtet werden. Die Dicke der Einzelschichten muss monoton ansteigen, ebenso wie der Bedeckungsgrad der Deckschicht. Wenn dies beachtet wird, bleibt die in Tabelle 5.4 dargestellte Lösung als die einzig mögliche bestehen, Anpassungen mit den anderen Modellen verletzen diese Randbedingungen.

Die Resultate der Modellrechnungen sind für diese Proben in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Das Konzentrationsverhältnis in der Ta-Si-Schicht wurde mit 63 at% Ta und 37 at% Si (Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) konstant gehalten. Damit konnte ein besserer Fit erhalten werden, als mit einem Ta/Si-Verhältnis von 1/2, wie im Fall Ta auf Si. Jedoch ist eine Mischung von Siliziden zu erwarten, da verschiedene Ta-Si-Nachbarschaften vorliegen können. Dies kann aufgrund des geringen Informationsgehalts des winkelaufgelösten Experiments hier nicht abgeleitet werden, und auf Grund des begrenzten Si-Vorrats und der Nachlieferung von Ta wird nach hinreichend langer Beschichtung ein Ta-reiches Silizid vorliegen.

Die Deckschicht wurde als unvollständige Ta-Suboxidschicht (TaO<sub>x</sub>) modelliert. Die

Abbildung 5.15: ARXPS-Fits für die Ta-Abscheidung auf SiO<sub>2</sub>

Probe	TaO <sub>x</sub> -Schicht				Ta-Si-Schicht		
	Ta at%	O at%	Dicke	Bedeckungsgrad	Ta at%	Si at%	Dicke
TaSi04	40	60	0,4 nm	0,5	63	37	0,2
TaSi05	41	59	0,4 nm	0,8	63	37	0,4
TaSi08	50	50	0,7 nm	0,8	63	37	0,4

Tabelle 5.4: Resultate der Modellrechnungen für das frühe Stadium des Wachstums von Ta auf SiO<sub>2</sub>

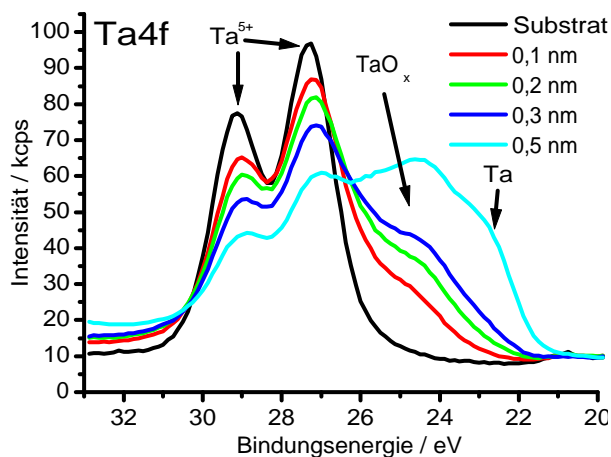


Abbildung 5.16: Ta4f-Spektren für die Abscheidung von Ta auf  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Es ist zu beobachten, dass kein metallisches Ta aufwächst, sondern ein Ta-Suboxid ( $\text{TaO}_x$ ).

Dicke der Ta-Silizidschicht wächst mit andauernder Ta-Deposition bis zu einem Wert von 0,4 nm an, während sowohl der Bedeckungsgrad als auch die Schichtdicke des  $\text{TaO}_x$  ansteigt. Bemerkenswert ist hierbei, dass beide Schichten parallel wachsen, was nur durch Sauerstofftransport durch die Silizidschicht möglich ist und auf eine stark gestörte Grenzfläche in der Probe im Endzustand erwarten lässt.

Wie in Tabelle 5.4 zu erkennen ist, liefert die ARXPS-Modellrechnung eine Anreicherung von Ta in der  $\text{TaO}_x$ -Schicht während der Beschichtung. Dieses Verhalten konnte auch experimentell in einem Modellversuch gezeigt werden, in dem auf eine elektrochemisch erzeugte  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht von 100 nm Dicke geringe Mengen Ta abgeschieden wurden. Die Reinigung des Substrates erfolgte durch Sputtern mit  $\text{O}_2^+$ -Ionen. Nach dem Sputtern konnte mit XPS eine leichte Suboxidbildung beobachtet werden. Die Schicht wurde daher in der Probenschleuse unter Sauerstoffatmosphäre ca. 1 min nachoxidiert. Die dabei hinzugekommene Kohlenstoffkontamination konnte durch einen erneuten  $\text{O}_2^+$ -Beschuss von ca. 10 s Dauer bis auf 2-3 at% entfernt werden. Im Anschluss wurde schrittweise Ta aufgesputtert. Durch Veränderungen am Ta4f-Peak konnte eine Suboxidbildung nachgewiesen werden (s. Abb. 5.16). Für die geringste Ta-Menge ist bei 22 eV Bindungsenergie kein Peak zu beobachten, wie er für metallisches Tantal zu erwarten ist.



## 5.3 Tantalnitrid auf Silizium

### 5.3.1 Beschichtungsreihe mit variiertes Zeit

In einer weiteren Beschichtungsreihe wurde Tantalnitrid auf Si-Substrate abgeschieden [77]. Für TaN wird in der Literatur eine bessere Stabilität im Vergleich zu reinen Ta-Barrieren beschrieben [78–80, 58, 81, 82]. Hier soll dies aus Sicht der Grenzflächenbildung betrachtet werden.

Es wurden folgende Proben hergestellt:

Probe	Sputterleistung	Zeit	äquivalente TaN-Dicke
TaNSi12	100 W	12 s	0,5 nm
TaNSi25	100 W	25 s	1,0 nm
TaNSi37	100 W	37 s	1,5 nm
TaNSi50	100 W	50 s	2,0 nm

Dabei wurde ein Ar/N<sub>2</sub>-Gemisch als Sputteratmosphäre in die Präparationskammer gelassen. Die Masseflüsse der Gase waren 13,9 sccm Ar und 6,95 sccm N<sub>2</sub> bei einem Arbeitsdruck von 0,6 Pa.

In Abbildung 5.17 ist in der O1s-Region ein Peak bei einer Bindungsenergie von 531 eV zu beobachten. Dieser Wert ist charakteristisch für Sauerstoff, der an Ta gebunden ist. Trotz sorgfältiger Versuchsdurchführung ließ sich ein Einbau einer geringen Menge Sauerstoff in die TaN-Schicht nicht verhindern. Jedoch zeigt das Fehlen einer Komponente bei 533 eV, dass der Sauerstoff nicht an Si-Atome des Substrats gebunden ist.

In der Spektrenserie für die Beschichtungsreihe ist im Si2p-Spektrum deutlich ein Anwachsen einer zweiten Komponente bei 101,8 eV zu beobachten, die einem Siliziumnitrid zugeordnet wird. Die Bindungsenergie für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wird in der Literatur mit 102,3 eV angegeben [19]. Es kann geschlossen werden, dass sich eine Siliziumnitridschicht an der Grenzfläche zwischen Si und TaN bildet.

Diese Zwischenschicht kann durch Implantation von Stickstoff durch die auftretenden Ta-Atome erklärt werden. Aus der Sputtergasatmosphäre adsorbiert N<sub>2</sub> auf der Si-Oberfläche. Da auftretende Ta-Atome mit etwa 10-30 eV genügend kinetische Energie besitzen, werden durch Impuls- und Energieübertrag auf die N<sub>2</sub>-Moleküle diese mit den Si-Atomen der Substratoberfläche durchmischt und gehen Si-N-Bindungen ein.

Im N1s-Spektrum zeigt sich folgendes: Bei fortwährender Beschichtung verschiebt sich der N1s-Peak zu niedrigerer Bindungsenergie. Gleichzeitig ist eine Abnahme der Peakbreite von 1,75 eV bis 1,25 eV zu verzeichnen. Dies ist auf zwei Komponenten zurückzuführen, die nicht aufgelöst werden. Dabei ist die Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie der TaN-Schicht zuzuordnen, die bei ansteigender Bedeckung dominiert. Die zweite Komponente bei höherer Bindungsenergie ist dann der Siliziumnitrid-Zwischenschicht zuzuordnen.

Im Ta4f-Spektrum ist keine Veränderung der Peakform während der Beschichtung

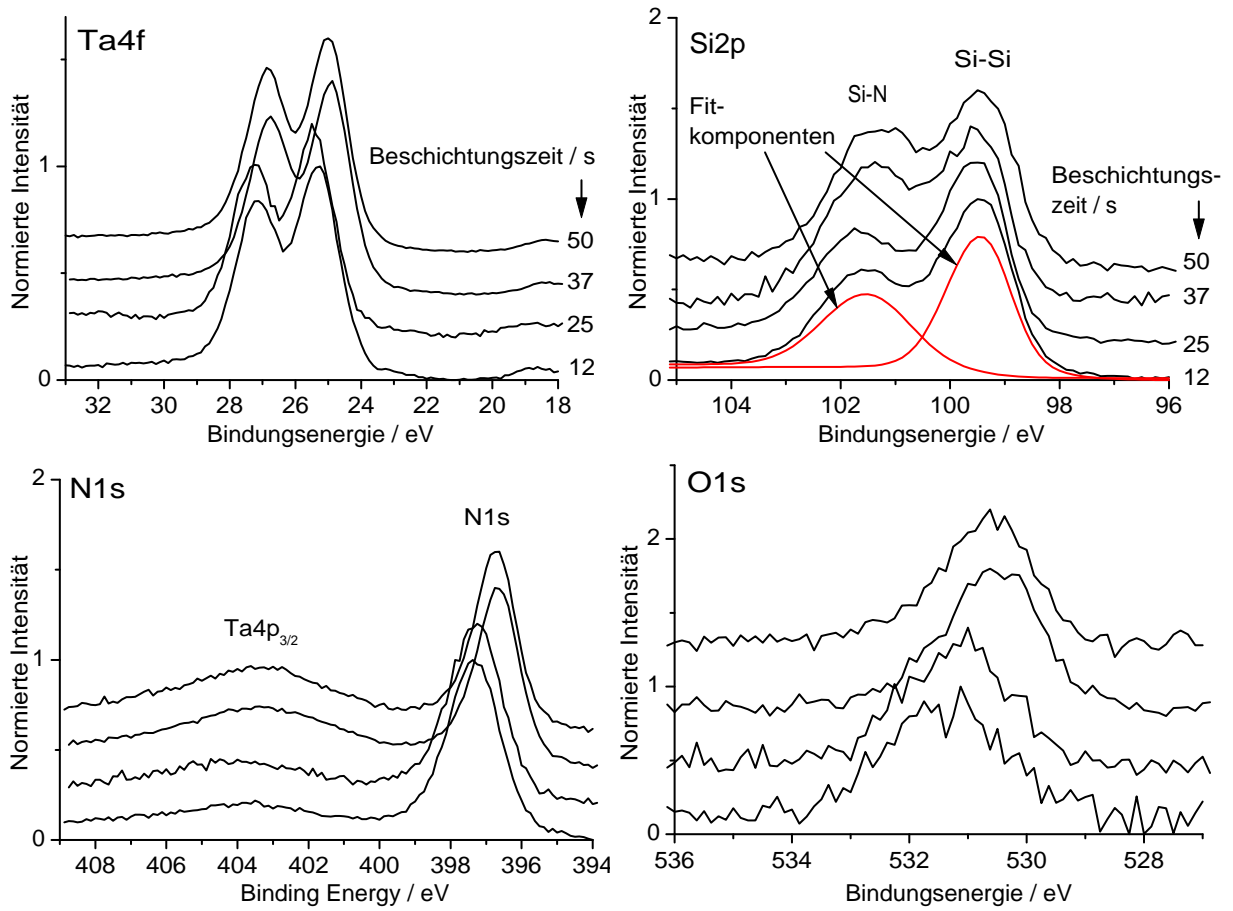


Abbildung 5.17: Ta4f-, Si2p-, N1s- und O1s-Spektrenserie für die TaN-Abscheidung auf Si

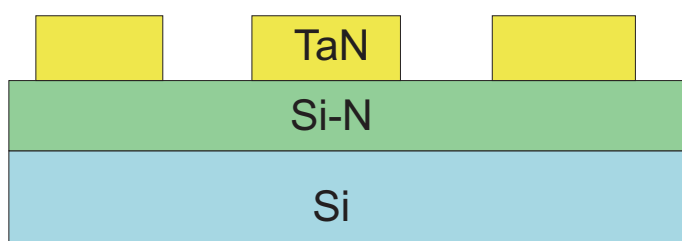


Abbildung 5.18: Schichtmodell zur Quantifizierung von TaN auf Si

bis auf eine geringe gleichmäßige Peakverschiebung zu geringerer Bindungsenergie zu beobachten. Diese Verschiebung wird einem Kleinteilcheneffekt zugeschrieben[13] (surface core-level shift) und deutet auf Inselwachstum hin. Auch der O1s-Peak zeigt die selbe Peakverschiebung. Ein Teil der Peakverschiebung des N1s-Peaks, die im letzten Absatz diskutiert wurde, muss ebenfalls diesem Clusterwachstum zugeordnet werden.

### 5.3.2 Winkelaufgelöste Messungen und Quantifizierung

Aus den vorangegangenen Beobachtungen kann zur Quantifizierung von winkelaufgelösten Messungen das folgende in Abbildung 5.18 dargestellte Schichtmodell abgeleitet werden: Si als Substrat, TaN-Inseln auf einer Siliziumnitrid-Zwischenschicht. Die festen Parameter für der Modellrechnung (Abklinglängen der Photoelektronen und mittleres Atomvolumen) wurden für die Substanz  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bestimmt. Für den Fit der experimentellen Werte wurde die Stöchiometrie der Si-N-Zwischenschicht jedoch als freier Parameter zugelassen.

Für die im letzten Abschnitt beschriebenen Proben TaNSi8 bis TaNSi50 wurden winkelaufgelöste XPS-Messungen durchgeführt. Zur Bestimmung der gemessenen Atomkonzentrationen wurden die Komponenten des Si2p-Peaks gefittet, beide Si-Komponenten gingen getrennt in die Modellrechnung ein.

In Abbildung 5.19 sind die Anpassungen an die experimentellen Atomkonzentrationen dargestellt. In allen Fällen konnte mit dem oben beschriebenen Modell eine gute Lösung gefunden werden. Die Resultate der Modellrechnungen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Zunächst ist zu beobachten, dass die Schichtdicke der Si-N-Zwischenschicht systematisch anwächst und der Stickstoffgehalt leicht ansteigt. Die TaN-Schicht zeigt zunächst eine unvollständige Bedeckung, welche allerdings schon nach 12 s Beschichtungszeit, beziehungsweise 0,3 nm geschlossen ist. Dem entgegen steht allerdings das weitere Anwachsen der Si-N-Zwischenschichtdicke. Nach der oben gegebenen Erklärung

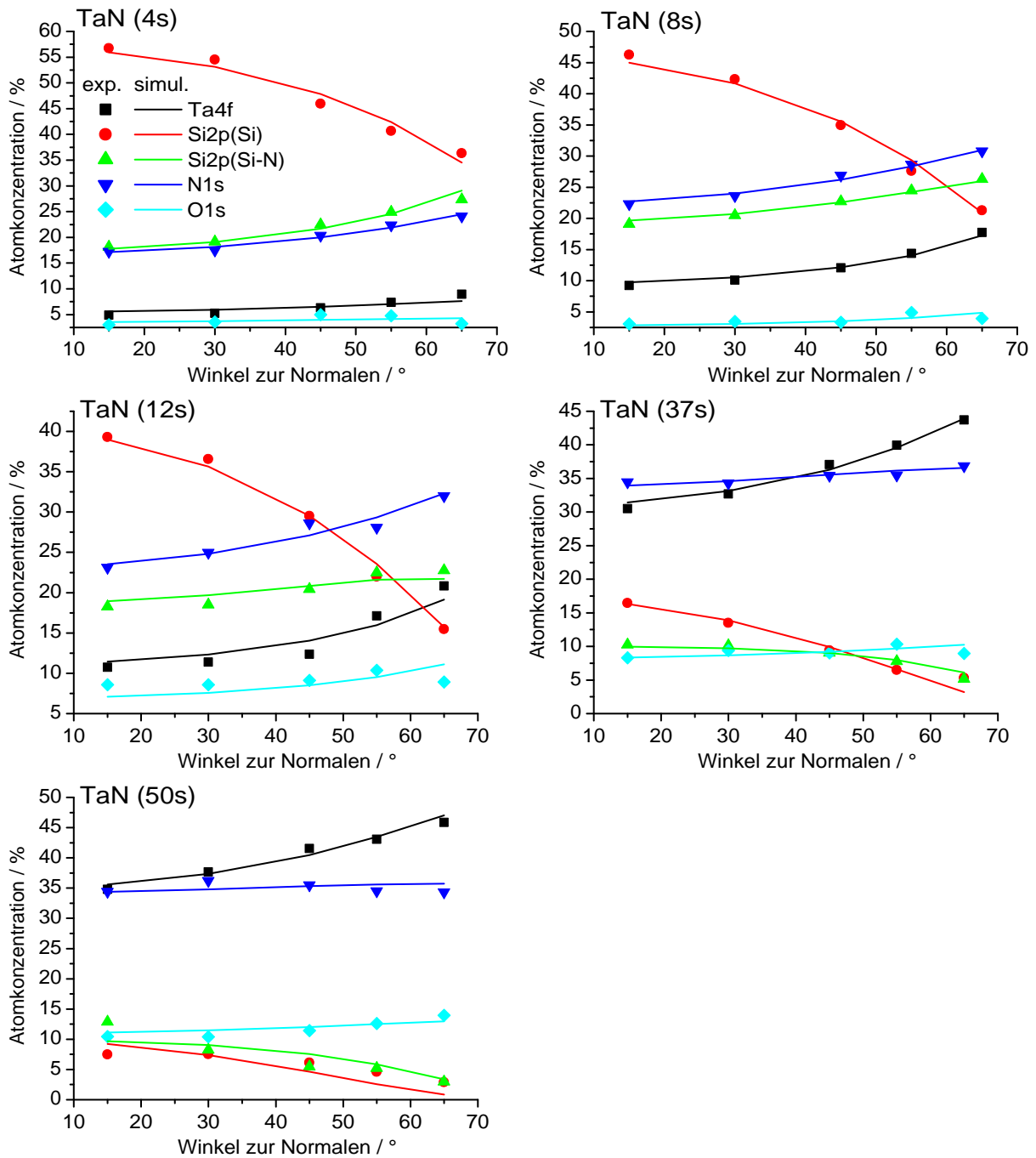


Abbildung 5.19: ARXPS-Fits für die TaN-Abscheidung auf Si

Probe	TaN-Schicht					Si-N-Schicht		
	Ta at%	N at%	O at%	Dicke	Bedeckung	Si at%	N at%	Dicke
TaNSi4	37	44	18	0,9 nm	0,21	83	17	0,4 nm
TaNSi8	45	45	10	0,2 nm	0,86	83	17	0,6 nm
TaNSi12	41	41	18	0,3 nm	1	83	17	0,6 nm
TaNSi37	53	36	11	1,1 nm	0,96	70	30	0,9 nm
TaNSi50	51	36	13	1,4 nm	1	74	26	1,3 nm

Tabelle 5.5: Resultate der Modellrechnungen für die Abscheidung von TaN auf Si

ist eine freie Si-Oberfläche zum weiteren Einbau von Stickstoff erforderlich. Diese Diskrepanz ist auf geometrische Abschattungseffekte zurückzuführen und wird im nächsten Abschnitt für das System TaN/SiO<sub>2</sub> näher beleuchtet.

## 5.4 Tantalnitrid auf Siliziumoxid

### 5.4.1 Beschichtungsreihe mit variierter Zeit

Als letztes Materialsystem soll hier TaN auf SiO<sub>2</sub> behandelt werden. Wie in den bisher beschriebenen Untersuchungen wurde hier wieder eine Beschichtungsreihe bei variierter Zeit durchgeführt. Alle Untersuchungen fanden wieder ohne Vakuumunterbrechung statt. Folgende Proben wurden hergestellt:

Probe	Sputterleistung	Zeit	äquivalente TaN-Dicke
TaNSi05	100 W	4 s	0,2 nm
TaNSi08	100 W	8 s	0,3 nm
TaNSi010	100 W	10 s	0,4 nm
TaNSi015	100 W	15 s	0,6 nm

Abbildung 5.20 zeigt die XPS-Spektren für diese Beschichtungsreihe. Im Si2p-Spektrum ist kein Anwachsen einer zweiten Komponente wie in den Systemen Ta/SiO<sub>2</sub> oder TaN/Si zu beobachten. Dies zeigt, dass keine Wechselwirkung des SiO<sub>2</sub>-Substrates mit dem aufgetragenen TaN-Film stattgefunden hat. Die geringe Peakverschiebung des Ta4f-, Ta4p- und N1s-Peaks wird einer Oberflächen-Rumpfniveaushiftung zugeordnet und deutet auf Inselwachstum hin (kleine TaN-Cluster).

### 5.4.2 Winkelaufgelöste Messungen

An den im letzten Abschnitt beschriebenen Proben wurden ARXPS-Messungen durchgeführt. Da aus den Photoelektronenspektren keine Reaktion oder Zwischenschichtbildung an der Grenzfläche abgeleitet werden kann, wurde zur Quantifizierung der winkelaufgelösten XPS-Messungen ein einfaches Einsicht-Modell angesetzt. Für das Substrat wird SiO<sub>2</sub> angenommen, die Deckschicht besteht aus TaN mit der Möglichkeit

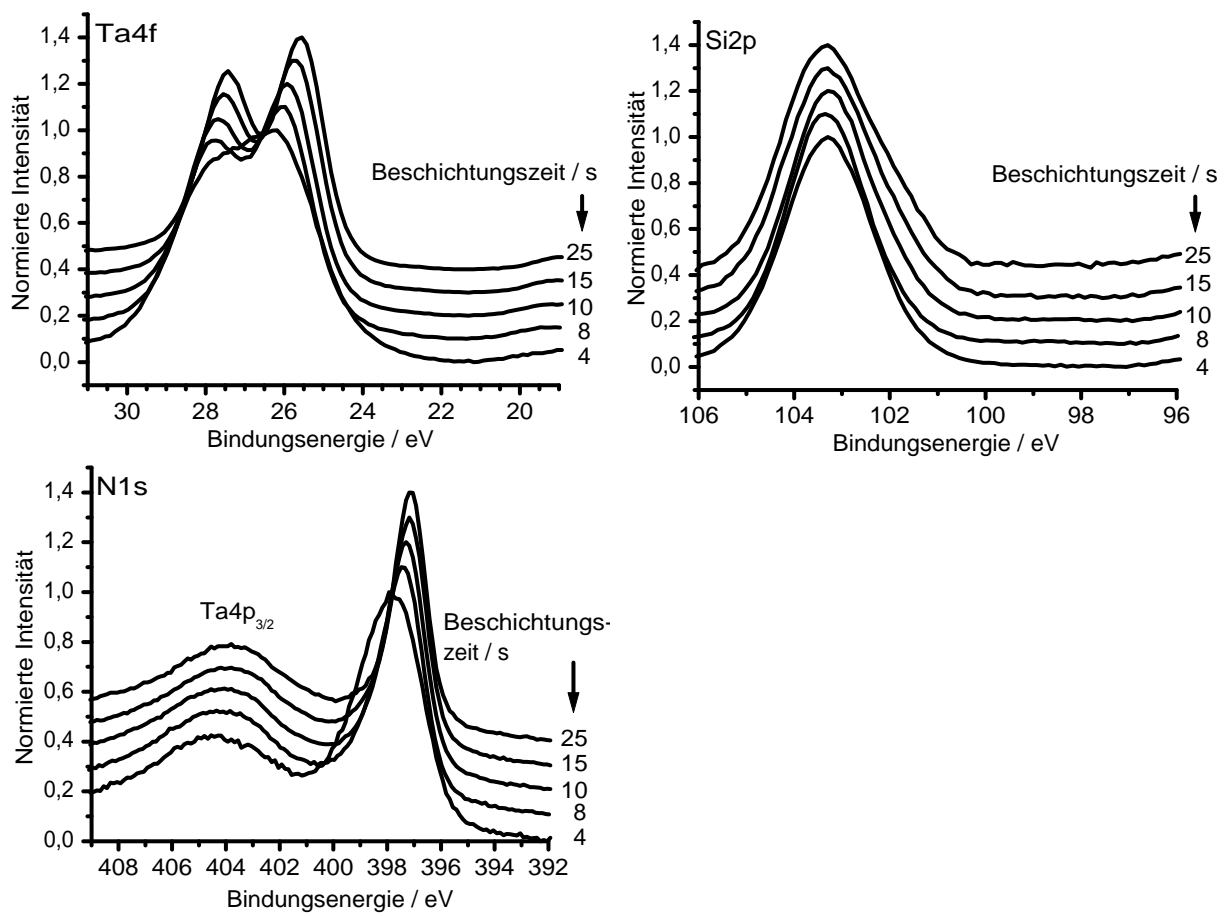
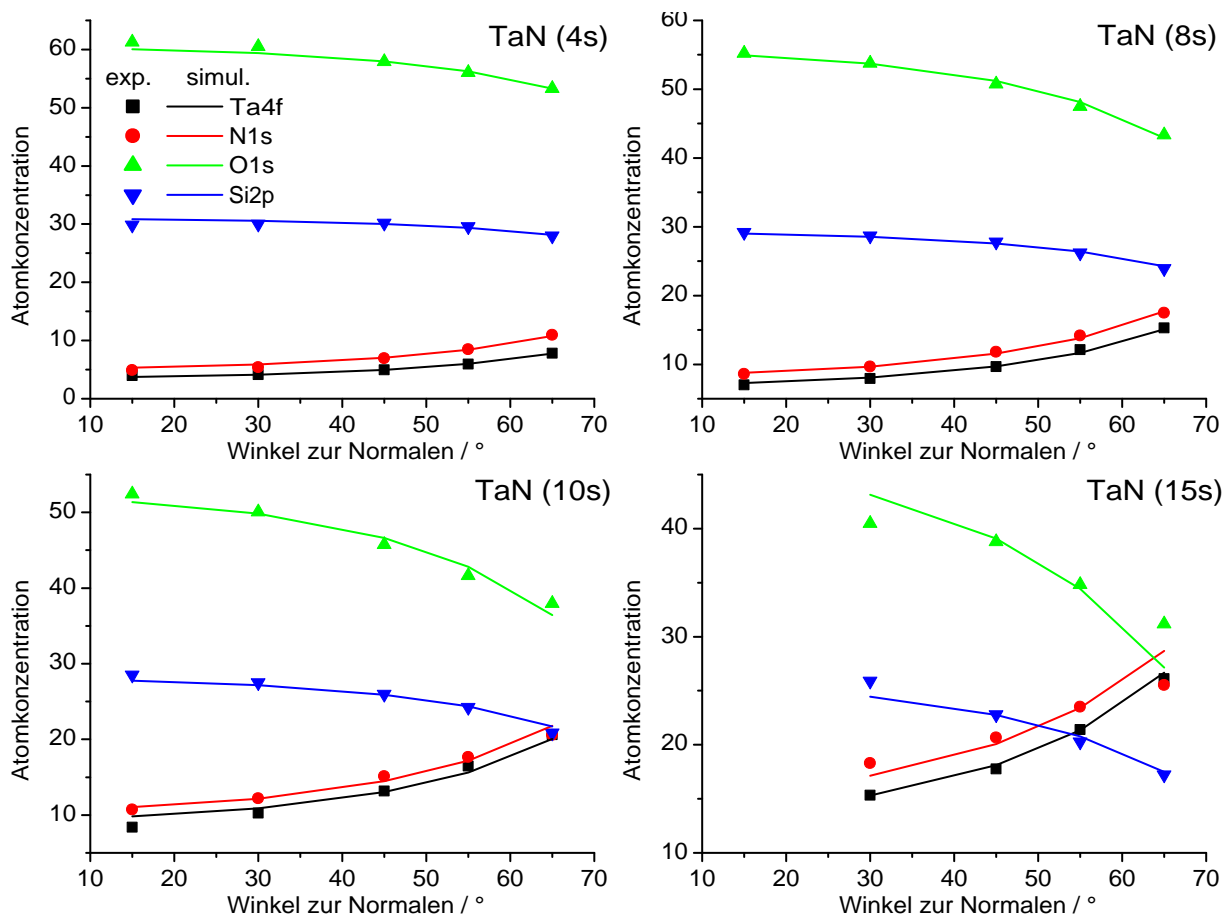


Abbildung 5.20: Spektrenserie für die Abscheidung von TaN auf SiO<sub>2</sub>

Abbildung 5.21: ARXPS-Fits für die TaN-Abscheidung auf SiO<sub>2</sub>

inselförmig vorliegen zu können.

Die experimentellen Atomkonzentrationen konnten durch das einfache Modell sehr gut angepasst werden. Abbildung 5.21 zeigt die Anpassung des Modells an die experimentellen Werte. Die Ergebnisse der Modellrechnung sind in Tabelle 5.6 rechts zusammengestellt. Mit fortschreitender Beschichtung wächst sowohl die Höhe als auch der Bedeckungsgrad der TaN-Schicht (Inselwachstum) bis zu einer recht kleinen Schichtdicke von 0,3 nm. Auch die Stöchiometrie der TaN-Schicht von etwa 1:1 wird durch die Modellrechnungen wiedergegeben.

### 5.4.3 Zusätzliche Untersuchungen

#### 5.4.3.1 Analyse des inelastischen Untergrunds (QUASES)

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Informationen zur Probenmorphologie mit XPS ist die Analyse des inelastischen Peakuntergrundes nach TOUGAARD [83], implementiert im QUASES-Programm [84]. Dieses Verfahren ist allerdings beschränkt auf spezielle Proben mit relativ einfacher Morphologie. Außerdem liefert es keinerlei

chemische Informationen, im Gegensatz zu ARXPS.

Zur Morphologiebestimmung mittels Untergrundanalyse wird angenommen, dass sich das gemessene Spektrum aus zwei Teilen zusammensetzt: den elastisch gestreuten Photoelektronen, die zu dem jeweiligen Peak beitragen, und einem Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen. Der Transport der Photoelektronen vom Ort ihrer Entstehung durch die Probe bis zur Oberfläche wird simuliert und ihre Energieverluste durch inelastische Streuprozesse berechnet. Damit lässt sich ein inelastischer Untergrund ermitteln, dessen genaue Form von der Struktur der modellierten Probe abhängt. Durch Variation der Strukturparameter (Schichtdicken, Bedeckungsgrade) kann dieser Untergrund an die experimentellen Spektren angepasst werden, und so die Struktur der gemessenen Probe bestimmt werden.

Diese Methode ist beschränkt auf den Fall eines homogenen Substrates und einer homogen zusammengesetzten Deckschicht, die allerdings in beliebiger Morphologie vorliegen kann. Außerdem sind keine Aussagen über die Stöchiometrie möglich. Da aus den ARXPS-Messungen bekannt ist, dass keine Reaktionsschichten vorliegen, bietet sich die Möglichkeit, das Wachstumsverhalten von dünnen TaN-Filmen auf SiO<sub>2</sub> mit dieser Methode zu untersuchen.

In diesem Fall wurde der Ta4d-Peak und sein Untergrund zur Analyse herangezogen. Im Bereich bis 100 eV unterhalb seiner kinetischen Energie befinden sich keine weiteren Peaks. Die Spektren wurden mit nicht monochromatisierter Al K $\alpha$ -Strahlung angeregt und unter einem Abnahmewinkel von 45° an mehreren Proben in unterschiedlichen Stadien des Schichtwachstums aufgenommen und der experimentell bestimmte Untergrund des SiO<sub>2</sub>-Substrats abgezogen. (s. Abb. 5.22a).

An dieser Spektrenserie wurde eine Untergrundanalyse mit dem QUASES-Programm durchgeführt. Der inelastische Untergrund wurde dabei durch die universelle Verlustfunktion für inelastische Elektronenstreuung in Metallen modelliert. Die Variation der Morphologieparameter Schichtdicke und Bedeckungsgrad führt zu einem synthetischen Untergrund, der an die experimentellen Spektren angepasst und von diesen subtrahiert werden kann. Diese stellen dann das primär durch die Röntgenstrahlung angeregte Photoelektronenspektrum dar (s. Abb. 5.22b). Wenn die Modellierung der Schichtmorphologie korrekt ist, müssen diese Spektren identisch sein (interne Kontrolle!).

Die so untergrundkorrigierten Spektren sind in Abbildung 5.22c dargestellt. In Tabelle 5.6 sind die dazugehörigen Schichtparameter zusammengefasst. Auch hier lassen die ansteigenden Werte für Schichtdicke und Bedeckungsgrad auf ein Inselwachstum schließen, wie schon mit den winkelaufgelösten XPS-Untersuchungen im letzten Abschnitt gezeigt wurde. Jedoch sind die Bedeckungsgrade deutlich kleiner als die aus den ARXPS-Rechnungen erhaltenen. Gleichzeitig ist die Inselhöhe größer.

Um zu überprüfen, ob diese Abweichung durch den Einsatz der universellen und damit nicht exakten Verlustfunktion zu Stande kam, wurde diese experimentell an einer 50 nm dicken TaN-Schicht mittels REELS bestimmt. Die Primärenergie des Elektronenstrahls betrug dabei 1500 eV und lag damit in der Größenordnung der kinetischen Energie der Ta4d-Photoelektronen ( $E_{kin}^{Ta4d} \approx 1250$  eV bei AlK $\alpha$ -Anregung). Vom so ge-



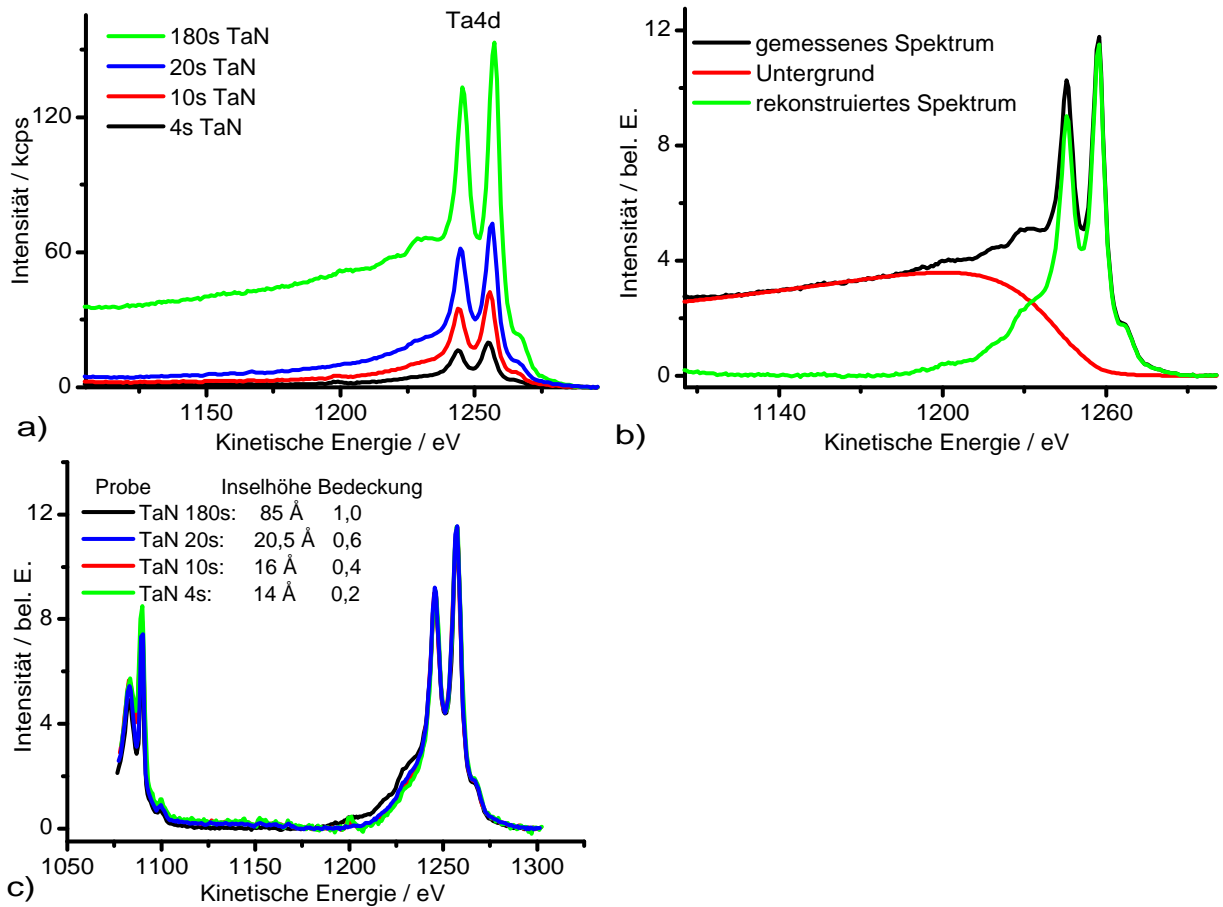


Abbildung 5.22: a) Gemessene Ta<sub>4d</sub>-Spektren nach Abzug des Substratuntergrundes  
 b) Rekonstruktion des Primärspektrums durch Modellierung des inelastischen Untergrundes am Beispiel 180s TaN  
 c) Rekonstruierte Spektren für die Beschichtungsreihe (Universelle Verlustfunktion verwendet)

Probe	QUASES		Probe	ARXPS	
	Inselhöhe	Bedeckungsgrad		Inselhöhe	Bedeckungsgrad
4s 100W	1,0 nm	0,2	4s 100W	0,2 nm	0,5
10s 100W	1,2 nm	0,4	8s 100W	0,2 nm	0,9
20s 100W	1,5 nm	0,6	10s 100W	0,3 nm	0,9
180s 100W	6,0 nm	1,0	15s 100W	0,3 nm	1,0

Tabelle 5.6: Ergebnisse der QUASES-Analyse mit universeller Verlustfunktion (links) und der ARXPS-Analyse (rechts) des Schichtwachstums einer TaN-Schicht auf SiO<sub>2</sub>

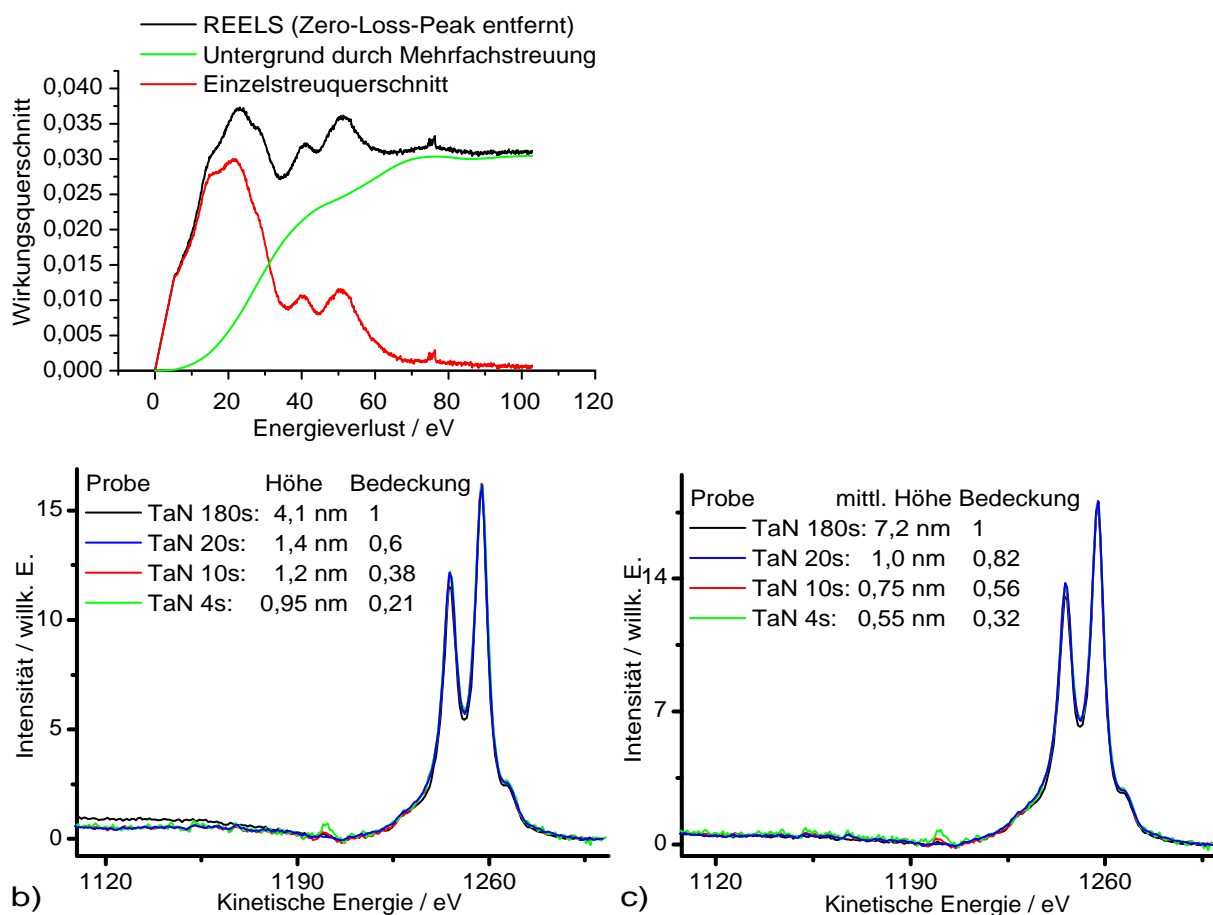


Abbildung 5.23: a) REELS-Messung und differenzieller Wirkungsquerschnitt für Elektronen mit 1500 eV kinetischer Energie in TaN

b) QUASES-Analyse mit Modell Inseln konstanter Höhe und experimentellem Streuquerschnitt

c) wie b), Modell einer exponentiellen Inselhöhenverteilung

Probe	Inselhöhe	Bedeckung
4s 100W	0,95 nm	0,20
10s 100W	1,2 nm	0,38
20s 100W	1,5 nm	0,6
180s 100W	4,1 nm	1,0

Tabelle 5.7: Resultate der QUASES-Analyse mit experimentellem Wechselwirkungsquerschnitt

wonnenen Reflexionsspektrum wurde der Zero-Loss-Peak entfernt und durch ein lineares Segment ersetzt. Weiterhin wurde der Untergrund durch Mehrfachstreuung mittels Untergrundsubtraktion nach TOUGAARD [85] entfernt und der erhaltene differenzielle Wirkungsquerschnitt  $K(T)$  normiert ( $\int_0^\infty K(T)dT = 1$ ).

Unter Verwendung dieses experimentellen Wirkungsquerschnitts konnte eine Verbesserung des Untergrundabzugs erreicht werden, die ermittelten Primärspektren sind identisch. Speziell die diskreten Verluststrukturen werden durch die experimentelle Verlustfunktion gut erfasst. Jedoch hat dies keine drastischen Auswirkungen auf die ermittelten Strukturparameter der TaN-Schicht.

Jedoch lässt sich hier eine Unterscheidung der Inselform treffen, während das unter Verwendung der universellen Verlustfunktion nicht möglich war. Zumindest für die geschlossene Schicht gelingt die Anpassung des Untergrundes mit einer exponentiellen Schichtdickenverteilung besser als durch eine glatte Schicht homogener Dicke. Dies deutet auf eine gewisse Rauigkeitsentwicklung hin.

Die Abweichungen zwischen ARXPS- und QUASES-Analyse werden geometrischer Abschattung zugeordnet: Während zur Analyse mittels QUASES nur ein Spektrum bei einem Winkel aufgenommen werden muss, werden für eine ARXPS-Analyse mehrere Spektren besonders bei kleinen Detektionswinkeln zur Oberfläche benötigt. Liegen nun besonders kleine Inseln mit einem großen Höhe/Breite-Verhältnis vor, werden bei streifender Abnahme zunehmend die Stellen, die nicht bedeckt sind, durch die Inseln abgeschattet, so dass der Analysator nur noch die Deckschicht „sieht“. Somit wird eine höhere Bedeckung vorgetäuscht und eine fast geschlossene Schicht als vollständig gemessen.

Hält man den Bedeckungsgrad in der ARXPS-Modellrechnung fest auf dem Wert aus der QUASES-Analyse, so erhält man eine Lösung, die zwar eine geringfügig schlechtere mittlere quadratische Abweichung aufweist, aber die Inselhöhe der QUASES-Analyse im Rahmen der Messgenauigkeit wiedergibt. Die größten Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Atomkonzentrationen treten bei den flachsten Abnahmewinkeln auf, wie bei der beschriebenen Abschattung zu erwarten.

Jedoch sollten auch die Resultate der QUASES-Analyse nicht als überlegen eingestuft werden. Auch hier bildet ein Modell die Grundlage der Auswertung, ähnlich wie bei der Quantifizierung von ARXPS-Messungen. Die Auswahl des Modells lässt eine gewisse Willkür zu, so dass die Ergebnisse der ARXPS-Modellrechnungen und der QUASES-Analyse gleichberechtigt nebeneinander stehen sollten.

Zum Problem der geometrischen Abschätzung wurden numerische Simulationen durchgeführt, die im Anhang A.3 dargestellt sind.

#### 5.4.3.2 Untersuchungen zum Schichtwachstum mit AFM

Um das Wachstumsverhalten, das sich aus den spektroskopischen Daten ableiten lässt zu überprüfen, wurden Messungen mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) durchgeführt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass es, im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie, auch auf elektrisch nicht leitenden Oberflächen wie  $\text{SiO}_2$  zur Anwendung kommen kann.

Diese Messungen erfolgten ex situ. Dies hat den Nachteil, dass die Proben während der AFM-Messung nicht unbedingt den Zustand direkt nach der Abscheidung widerspiegeln, wie bei den in situ durchgeführten elektronenspektroskopischen Untersuchungen. Sowohl Kontamination mit Kohlenwasserstoffen als auch Oxidation können die Oberfläche verändern.

Die Schichten wurden in der Präparationskammer unter den selben Bedingungen abgeschieden, wie die Proben für die in situ ARXPS-Messungen. Folgende Proben wurden mit AFM untersucht:

Probe	Beschichtung
AFM1	blankes, gereinigtes Substrat
AFM6	5s 100W TaN
AFM8	10s 100W TaN
AFM7	20s 100W TaN
AFM9	80s 100W TaN
AFM10	180s 100W TaN

Auf der Oberfläche dieser Proben wurden jeweils mehrere  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  große Stellen gemessen und die RMS-Rauigkeit bestimmt. Aus diesen Einzelmessungen wurde eine mittlere Rauigkeit und die Standardabweichung berechnet. Eine systematische Änderung der Rauigkeit mit steigender Beschichtungszeit würde auf ein Inselwachstum deuten, wenn die Inseln selbst auch nicht aufgelöst werden können. Die aus den Messungen erhaltenen RMS-Werte sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Die Datenpunkte lassen zwar einen Trend in der Rauigkeitsentwicklung erkennen, jedoch muss den statistischen Fehlern insofern Rechnung getragen werden, dass auch eine konstante Rauigkeit innerhalb der Fehlerbalken möglich wäre. Einen eindeutigen Beweis für oder gegen Inselwachstum liefern diese Messungen daher nicht.

Im Anschluss an die AFM-Messungen wurde exemplarisch die Probe AFM6 erneut mit ARXPS untersucht, um zu prüfen, ob eine unvollständige tantalhaltige Schicht nachzuweisen ist. Das Übersichtsspektrum zeigt, dass erwartungsgemäß ein deutlicher Anteil Kohlenstoff auf der Probe vorhanden ist. An der Energielage des Ta4f-Peaks ist außerdem zu beobachten, dass die TaN-Schicht nahezu vollständig oxidiert ist. Der O1s-Peak weist zwei Komponenten auf, die dem  $\text{SiO}_2$ -Substrat und der oxidierten TaN-Schicht zuzuordnen sind.

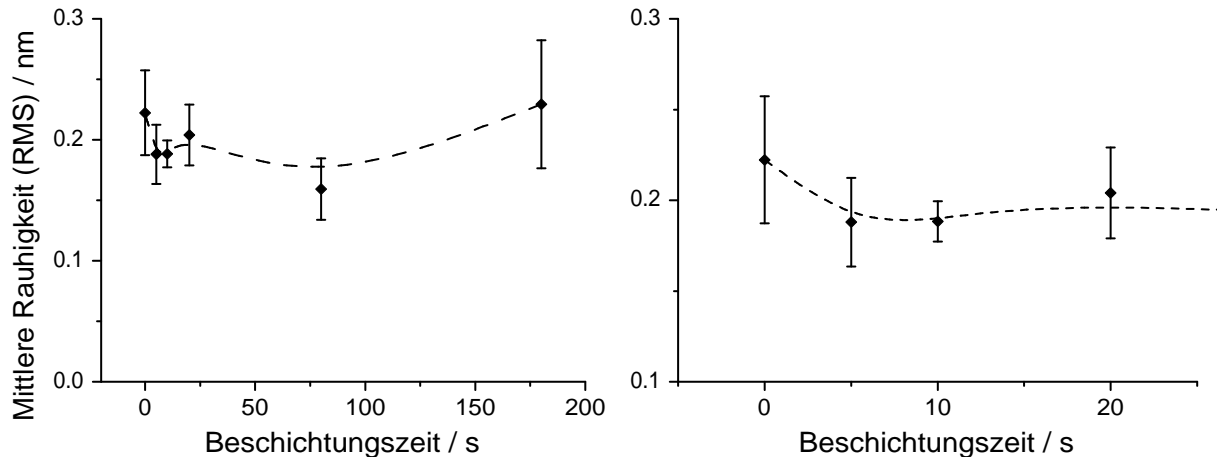


Abbildung 5.24: Mittlere Rauigkeit der TaN-Proben gemessen ex-situ mit AFM; Rechts: Ausschnitt für die Proben AFM1 bis AMF8

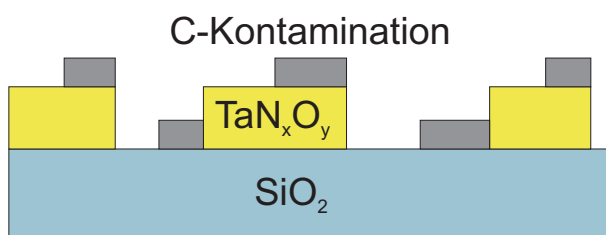


Abbildung 5.25: Probenmodell zur Quantifizierung der ARXPS-Messungen der ex-situ untersuchten TaN-Schicht

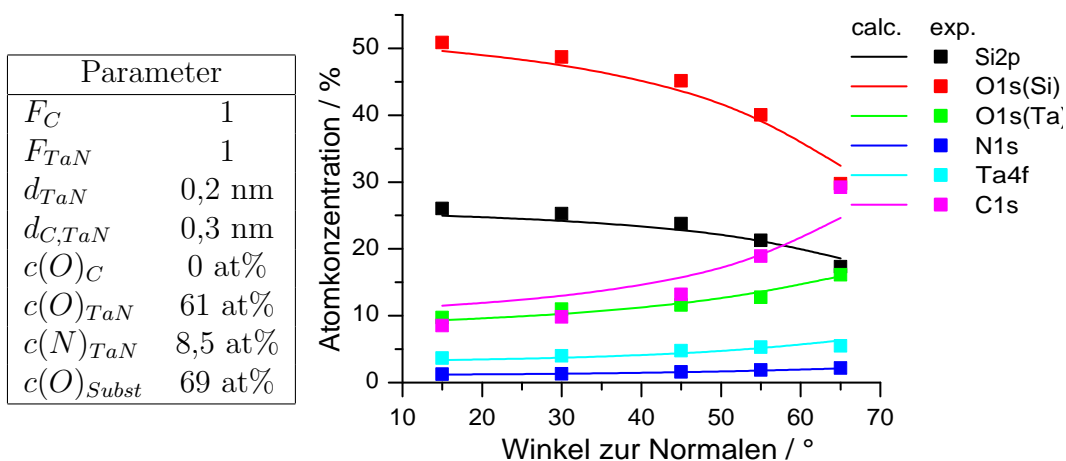


Abbildung 5.26: ARXPS-Fit und Probenparameter einer TaN-Schicht auf  $\text{SiO}_2$  nach Auslagerung an Atmosphäre

Es wurde versucht, diese winkelaufgelöste Messung zu quantifizieren. Die Intensitäten der O1s-Komponenten wurden durch Peakfit getrennt ausgewertet, wie auch der N1s-Peak. Das verwendete Modell ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Eine unvollständige Ta-haltige Schicht wird von einer C-haltigen Kontaminationsschicht bedeckt, die ebenfalls unvollständig sein kann. Die freien Parameter sind dabei die Dicken und die Bedeckungsgrade der TaN- und Kontaminationsschicht, sowie die Zusammensetzung beider Schichten.

Für dieses Modell lässt sich eine Lösung finden. Die Zusammensetzung der TaN-Schicht zeigt mit 61 at% Sauerstoff und nur noch rund 9 at% Stickstoff, dass diese Schicht an der Atmosphäre nahezu vollständig zu  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oxidiert ist. Diese Lösung weist sowohl die TaN- als auch die Kontaminationsschicht als geschlossen auf. Es lässt sich allerdings auch in jedem Fall eine Lösung finden, wenn der Bedeckungsgrad der TaN-Schicht auf beliebige Werte zwischen 0 und 1 festgehalten wird. Abbildung 5.27 zeigt die mittlere quadratische Abweichung für diese Rechnungen. Das Minimum liegt bei  $F_{TaN} = 1$ , jedoch sind die Unterschiede der einzelnen Simulationen so gering, dass keine eindeutige Entscheidung über den Bedeckungsgrad der TaN-Schicht getroffen werden kann.

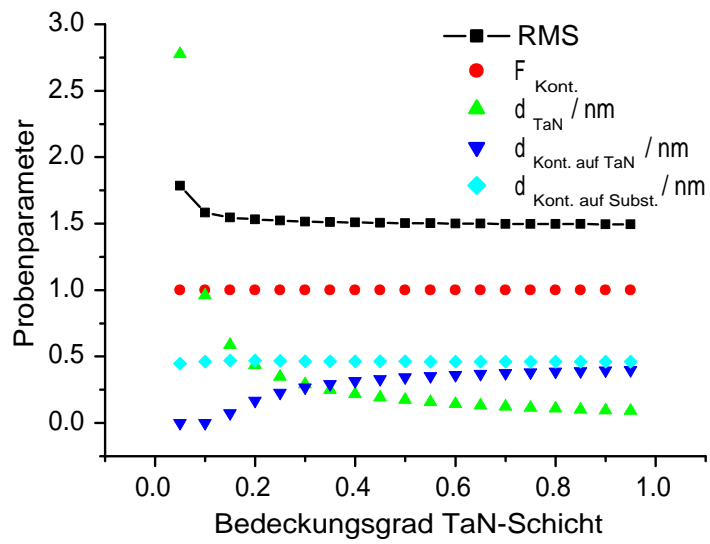


Abbildung 5.27: ARXPS-Fitresultate in Abhängigkeit des (fixen) Bedeckungsgrades der TaN-Schicht

# Kapitel 6

## Zusätzliche Untersuchungen

### 6.1 Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Schichten

Um zu untersuchen, wie sich die Grenzflächen der Ta-basierten Filme bei erhöhter Temperatur verhalten (Interdiffusion, Reaktionen), wurden in situ Heizexperimente durchgeführt. Dazu diente die in Abbildung 6.1 skizzierte Elektronenstoßheizung. Das Filament wird direkt durch eine angelegte Wechselspannung  $U_{Fil.}$  bei einem Filamentstrom von etwa 4 A geheizt und auf eine negative Hochspannung  $U_B$  gelegt. Wird es nahe an die geerdete Probe gebracht (etwa 1 cm), so treffen die Elektronen mit einer Energie von 2...3 keV größtenteils auf die Probe, wo sie ihre Energie in Form von Wärme deponieren. Das Filament befindet sich dabei immer auf der Rückseite des Probenhalters, um direkten Elektronenbeschuss der Probe zu vermeiden. In der hier verwendeten Versuchsanordnung betrug der maximal mögliche Emissionsstrom  $I_E \approx 300\text{mA}$  bei einer Beschleunigungsspannung von rund 2,7 kV. Zu beachten ist, dass der Elektronenstrom nicht ausschließlich zur Probe fließt, sondern ein gewisser (unbekannter) Anteil auf die Wände der Vakuumkammer trifft.

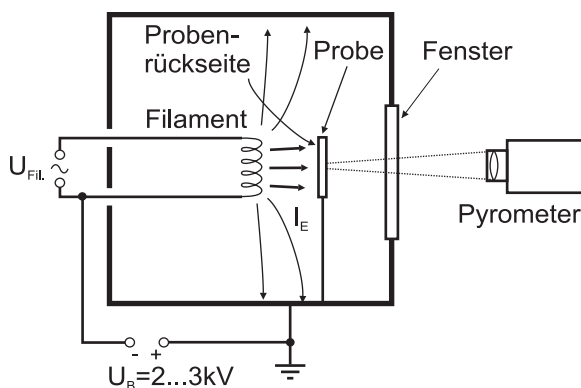


Abbildung 6.1: Prinzipbild der Probenheizung über Elektronenstoß



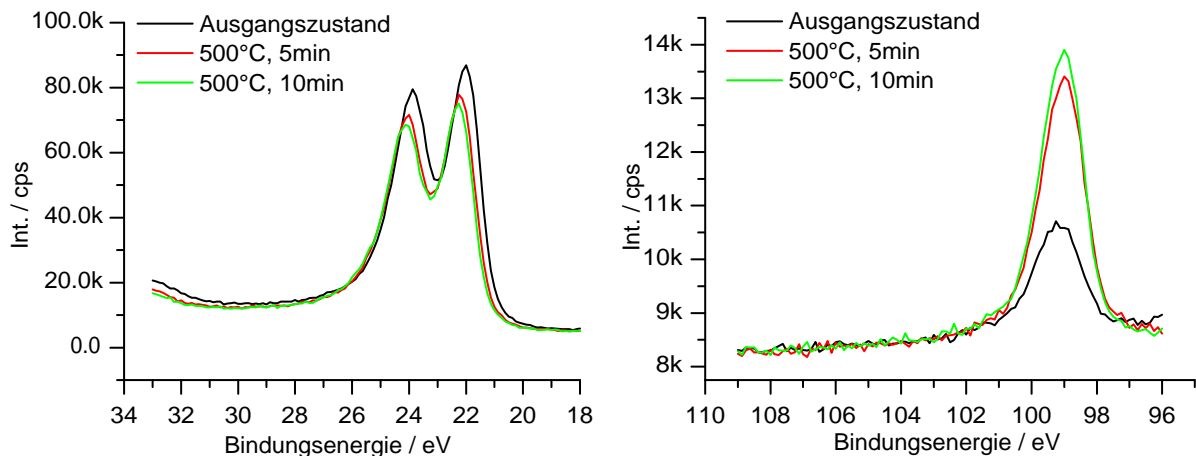


Abbildung 6.2: Spektrenserie des Ta4f- und Si2p-Peaks für das System Ta auf Si nach Wärmebehandlung. Nach 5 Minuten ist ein deutliches Anwachsen des Si2p-Peaks zu beobachten, was auf eine Durchmischung schließen lässt, die Peakverschiebung im Ta4f-Spektrum deutet auf eine Silizidbildung hin.

Die Temperatur der Probe wurde berührungsfrei mittels Pyrometer gemessen. Experimentell wurde mit einer halbseitig geschwärzten Probe der Emissionsgrad einer 50 nm dicken Ta-Schicht auf Si-Substrat bestimmt. Dazu wird die geschwärzte Hälfte als Schwarzer Strahler mit einem Emissionsgrad von  $\epsilon = 1$  angenommen und die Temperatur der Probe damit bestimmt. Die Emissionsgradkorrektur im Pyrometer wird dann so angepasst, dass die gemessene Temperatur auf der nicht geschwärzten Hälfte mit der Solltemperatur übereinstimmt. Im Fall der Ta-Schicht ergab sich ein Emissionsgrad von  $\epsilon = 0,4$ , der im weiteren Verlauf für alle Experimente Verwendung fand.

### 6.1.1 Ta auf Si-Substrat

Als einfachstes System mit nur zwei Komponenten wurden dünne Ta-Schichten einer Wärmebehandlung unterzogen.

Auf ein gereinigtes Si-Substrat wurde mit einer Beschichtungszeit von 30 s bei 100 W Sputterleistung eine nominell 3 nm dicke Ta-Schicht abgeschieden und XPS-Spektren aufgenommen. Im Anschluss wurde die Probe mittels Elektronenstoß auf die Rückseite für  $2 \times 5$  min bei 500°C getempert ebenfalls mit XPS gemessen. Die Spektrenserie ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Es ist ein deutliches Anwachsen des Substratsignals und Silizidbildung zu beobachten. Zwischen 5 und 10 min Temperzeit sind die Unterschiede sehr gering, so dass geschlussfolgert werden kann, dass schon während des ersten Heizzyklus von 5 min die Ta-Schicht größtenteils mit dem Substrat gemischt vorliegt.

Der Ausgangszustand und der Zustand nach 5 min Temperung wurde außerdem mit ARXPS charakterisiert. Zur Quantifizierung der winkelaufgelösten Messungen wurde das in Abbildung 5.5b auf Seite 37 dargestellte Schichtmodell verwendet: Eine Ta-

	Ausgangszustand	5 min/500°C
$d_{Ta}$	2,2 nm	0,4 nm
$c(O)_{Ta}$	6 at%	35 at%
$d_{Ta-Si}$	0	3,6 nm
$c(Si)_{Ta-Si}$	-	51 at%

Tabelle 6.1: Vergleich der ARXPS-Ergebnisse für den Heizversuch an einer 3 nm dicken Ta-Schicht auf Si

Si-Zwischenschicht und eine sauerstoffhaltige Ta-Deckschicht auf einem Si-Substrat. Die Messung des Ausgangszustands konnte mit diesem Modell problemlos angepasst werden. Die Schichtdicke des Ta-Films wurde zu 2,2 nm bestimmt, während eine TaSi<sub>2</sub>-Zwischenschicht für die Anpassung nicht notwendig ist. Der Sauerstoffgehalt der Ta-Schicht ist mit 6 at% sehr niedrig.

Die Messung der behandelten Probe wurde mit dem gleichen Modell wie für den Ausgangszustand quantifiziert. Die Resultate beider Quantifizierungen sind in Tabelle 6.1 gegenübergestellt. Man sieht deutlich, dass sich eine Ta-Si-Mischschicht ausgebildet hat, aber ein Rest Tantal an der Oberfläche noch vorhanden ist. Der Sauerstoffgehalt dieser Rest-Tantalschicht ist mit 35 at% deutlich angewachsen, was jedoch in Anbetracht der hohen Reaktivität des metallischen Ta (vgl. Kapitel 4) bei erhöhter Temperatur zu erwarten ist. Die Resultate zeigen, dass an der Grenzfläche zwischen Ta und Si schon bei 500°C eine Durchmischung einsetzt, was einen Einsatz von reinen Ta-Barrieren auf Si unwahrscheinlich macht.

Für Proben, die mit einer dünneren Ta-Schicht hergestellt wurden, konnte nach der Temperung mit ARXPS keine Schichtstruktur mehr gefunden werden. Vielmehr wird die Messung durch eine vollständig gemischte Ta-Si-Schicht angepasst, deren Dicke ein Vielfaches der Abklinglänge in dieser Schicht beträgt. Das bedeutet nichts anderes, als dass innerhalb der XPS-Informationstiefe beide Elemente vollständig durchmischt vorliegen.

### 6.1.2 TaN auf Si-Substrat

In einer weiteren Versuchsreihe wurde eine TaN-Schicht auf einem Si-Substrat geheizt. Das besondere Interesse lag dabei auf der an der Grenzfläche vorliegenden Siliziumnitrid-Zwischenschicht. Es kann erwartet werden, dass sich deren Schichtdicke im Lauf der Wärmebehandlung durch Diffusion ändert.

Die Schicht wurde wie in Abschnitt 5.3 beschrieben mit einer nominellen Schichtdicke von 2 nm hergestellt.

Anschließend wurde sie mit XPS charakterisiert und eine winkelaufgelöste Messung des Ausgangszustands durchgeführt. Dabei erfolgte die Anregung mit monochromatisierter Al K $\alpha$ -Strahlung. Dies hat den Vorteil der gegenüber Mg K $\alpha$ -Anregung etwas erhöhten mittleren Austrittstiefe der Photoelektronen. In Abbildung 6.3 sind die interessierenden Peaks für den Ausgangszustand dargestellt. Deutlich zu beobachten

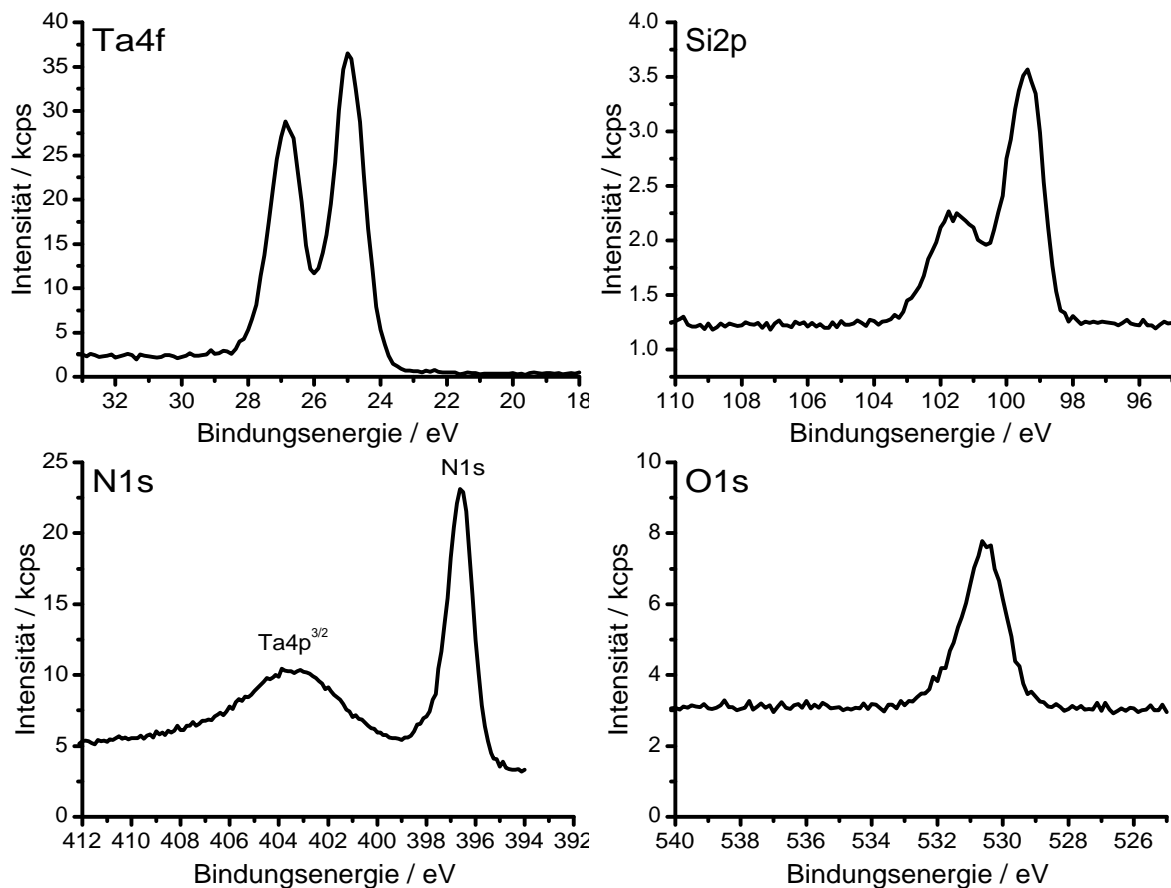


Abbildung 6.3: Ta4f-, Si2p-, N1s- und O1s-Spektren einer TaN-Schicht auf Si (Ausgangszustand, Detektionswinkel  $65^\circ$  zur Normalen)

sind die beiden Si2p-Komponenten, die vom Substrat und der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Zwischenschicht herrühren. Außerdem zeigt sich ein O1s-Peak, dessen Bindungsenergie von 530,5 eV auf an Ta gebundenen Sauerstoff schließen lässt.

Zur Quantifizierung der ARXPS-Daten wurde ein Zweischicht-Modell gewählt: Eine TaN-Schicht mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Zwischenschicht auf einem Si-Substrat. In der TaN-Schicht kann Sauerstoff enthalten sein und alle Schichten sind geschlossen.

Für den Ausgangszustand wurden die winkelaufgelösten Spektren quantifiziert und durch das Schichtmodell angepasst. Die Intensitäten wurden für die Si2p- und N1s-Peaks durch einen Peakfit bestimmt. Beide Si2p-Komponenten wurden dabei getrennt behandelt. Die Anpassung durch die Modellrechnung lieferte folgende Schichtdicken: 1,0 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und 1,3 nm TaN. Die TaN-Schicht setzt sich aus 51 at% Ta, 33 at% N und 16 at% O zusammen.

Die Intervalle der Wärmebehandlung sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Im Anschluss erfolgte je eine winkelaufgelöste XPS-Messung. Die experimentellen Atomkonzentrationen wurden wieder mit dem oben beschriebenen Zweischichtmodell quantifiziert. Die Stöchiometrie der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht wurde dabei konstant gehalten.

Zyklus	Temperatur	Zeit
1	680°C	5 min
2	680°C	5 min
3	680°C	5 min
4	740°C	5 min
5	800°C	5 min
6	680°C	20 min

Tabelle 6.2: Parameter der Heizzyklen für die Wärmebehandlung einer TaN-Schicht auf Si

In der Spektrenserie (Abnahmewinkel  $45^\circ$ ) für die Heizzyklen ist eine deutliche Veränderung des Ta4f-Peaks zu beobachten (s. Abb. 6.4 links). Während im Ausgangszustand noch ein sehr scharfes Dublett zu erkennen ist, kann bereits nach dem ersten Heizzyklus eine Peakverschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie und ein Anwachsen der Peakbreite registriert werden. Diese Verschiebung setzt sich bei den weiteren Wärmebehandlungsschritten fort. Analog lässt sich eine Peakverschiebung des N1s-Peaks zu höherer Bindungsenergie beobachten (s. Abb. 6.4 rechts). Dies kann auf eine strukturelle Umordnung in der TaN-Schicht zurückgeführt werden.

Im Si2p-Spektrum lässt sich eine weitere interessante Beobachtung machen. Während im Ausgangszustand der Substratpeak relativ breit ist, wird nach dem ersten Heizzyklus eine Verringerung der Peakbreite beobachtet (s. Abb. 6.4 und 6.6). Dies lässt sich damit erklären, dass die durch die Sputterreinigung des Substrates entstandene amorphisierte Si-Schicht während der Wärmebehandlung ausheilt.

Die winkelaufgelösten Messungen ließen sich durchgehend mit dem Zweischichtmodell anpassen (Abb. 6.5). Im Resultat ergab sich eine gegenüber dem Ausgangszustand angewachsene Schichtdicke der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Zwischenschicht. Nach weiteren Heizzyklen unter den gleichen Bedingungen konnte ein Anwachsen der Zwischenschichtdicke beobachtet werden, allerdings mit geringerer Geschwindigkeit (s. Abb. 6.7). Gleichzeitig wurde eine Verringerung der TaN-Schichtdicke ermittelt.

Die Zusammensetzung der TaN-Schicht änderte sich während der Temperung, wie in Abbildung 6.7 gezeigt ist. Nach jedem Heizzyklus verringert sich der Sauerstoffgehalt der Schicht. Bei stärkerer thermischer Belastung nach dem 4. Zyklus reduziert sich auch der Stickstoffgehalt. Im winkelaufgelösten Ta4f-Spektrum sind für jeweils einen Heizzyklus zwischen den einzelnen Winkeln keine Unterschiede zu beobachten, was bedeutet, dass die Zusammensetzung der Schicht nach jedem Zyklus homogen in der Tiefe ist.

Da der Fit der Schichtdicke von der Schwächung des Substratsignals bestimmt wird, bedeutet eine verringerte Schichtdicke eine geringere Abschwächung des Substratsignals, bedingt durch eine geringere Anzahl passierter Streuzentren, also der Schichtatome. Da sowohl der Sauerstoff als auch der Stickstoff die Schicht verlässt, tritt genau dies ein. Ebenfalls denkbar wäre eine Glättung einer im Ausgangszustand vorhandenen Oberflächenrauigkeit, die bei großen Abnahmewinkeln zur Oberflächennormalen

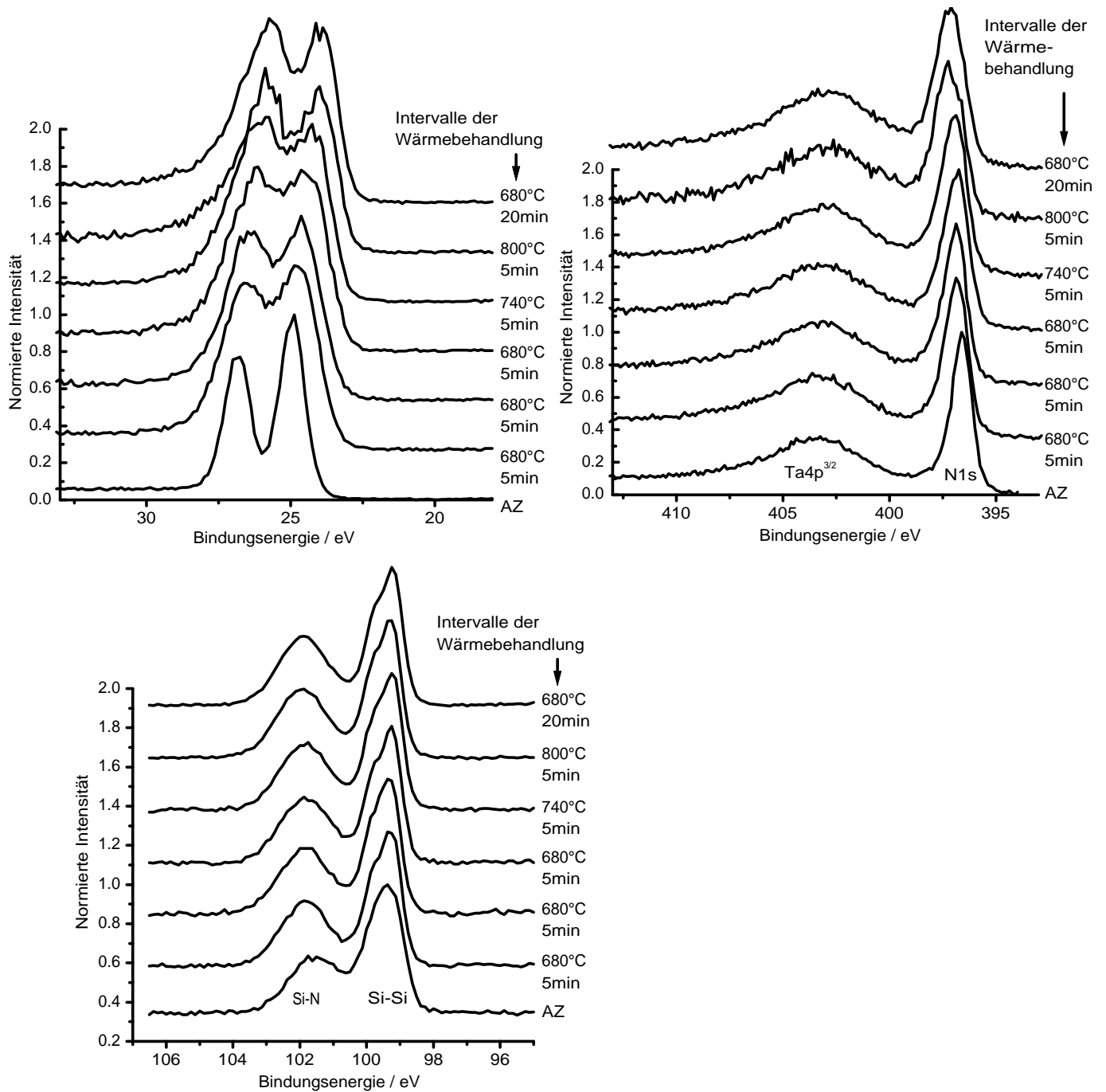


Abbildung 6.4: Spektrenserie für Heizzyklen einer TaN-Schicht auf Si, oben links: Ta4f, oben rechts: N1s und Ta4p, unten: Si2p

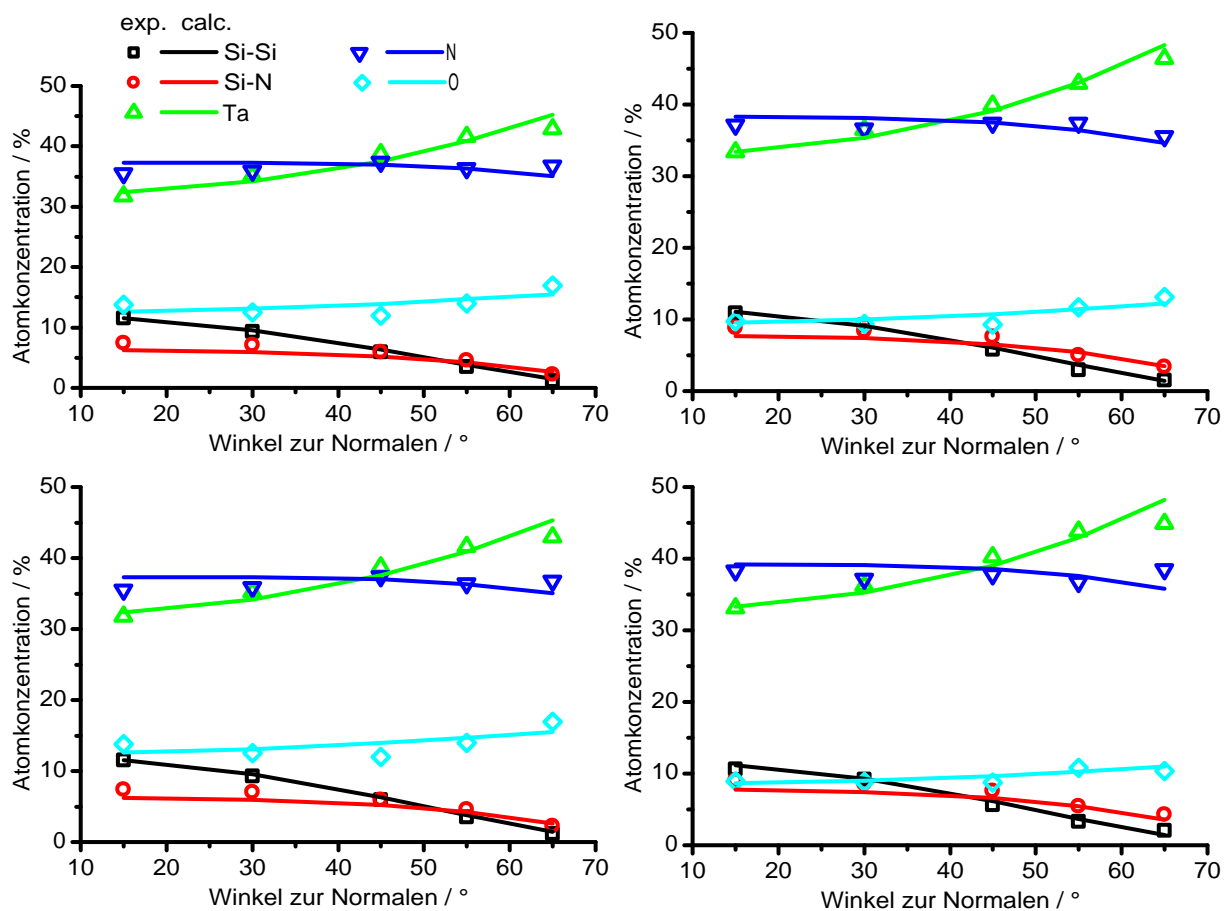


Abbildung 6.5: Anpassung der gemessenen Atomkonzentrationen durch ein Zweisechichtmodell, links oben: Ausgangszustand, rechts oben: 680°C 5 min, links unten: 680°C 10 min, rechts unten: 680°C 15 min

zu einer im Mittel verlängerten Weglänge für die Substrat-Photoelektronen durch die Schicht führt [86]. Für diese These spricht die Tatsache, dass die größte Änderung schon nach dem ersten Heizzyklus auftritt. Da die Modellrechnungen allerdings nur ideal ebene Schichten beinhalten und der Informationsgehalt von ARXPS-Messungen begrenzt ist, kann über die genaue Ursache hier keine Entscheidung getroffen werden.

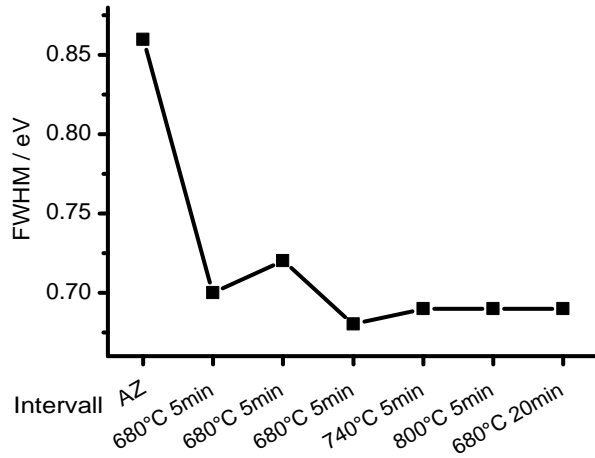


Abbildung 6.6: Halbwertsbreiten des Si2p-Substratpeaks für die Wärmebehandlung einer TaN-Schicht auf Si

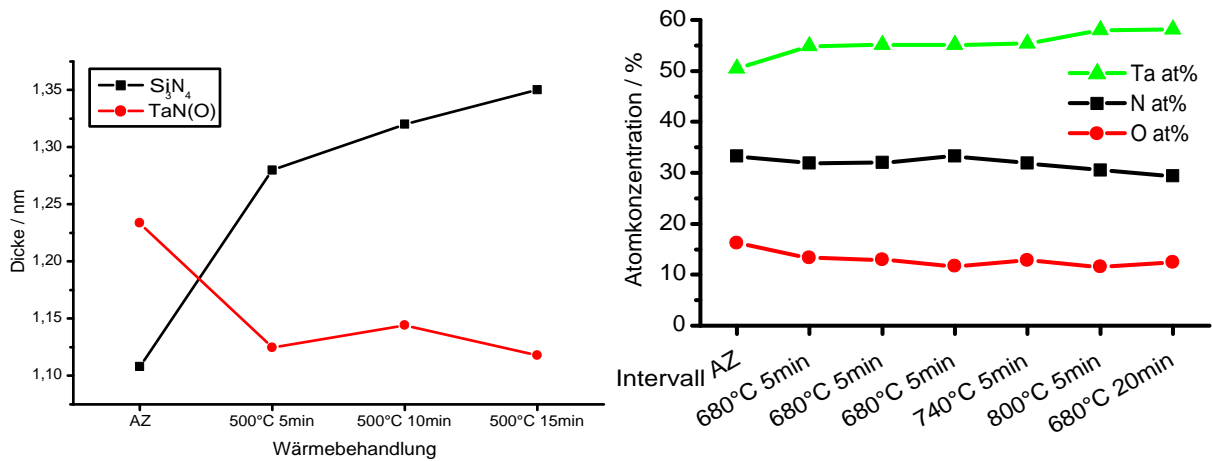


Abbildung 6.7: Links: Schichtdickenentwicklung, rechts: Zusammensetzung der TaN-Schicht nach Wärmebehandlung einer TaN-Schicht auf Si

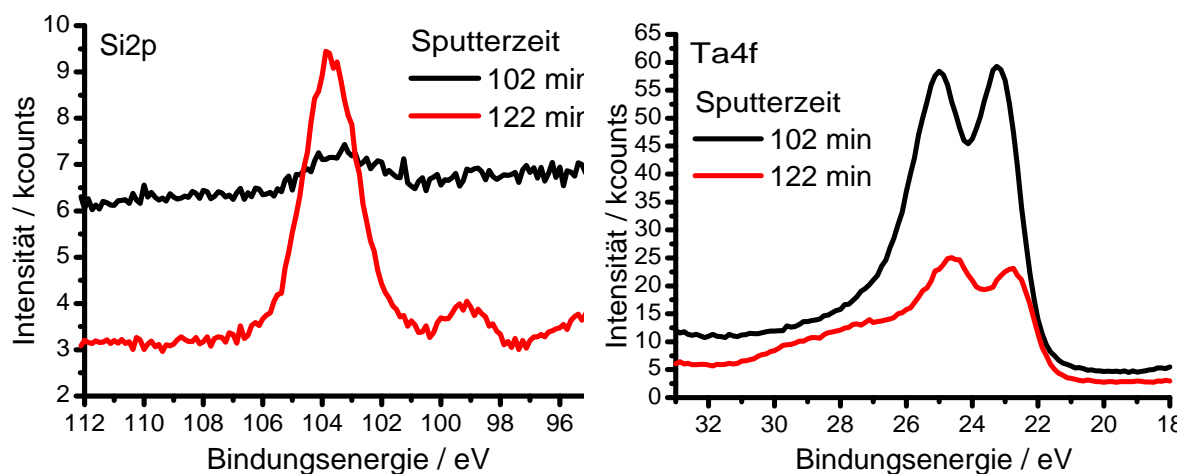


Abbildung 6.8: Si2p- und Ta4f-Peak während des Abdünnens einer TaN-Schicht auf SiO<sub>2</sub>. Gezeigt sind zwei Sputterzyklen.

## 6.2 Analyse vergrabener Grenzflächen mit Vorsputtern

Es wurde untersucht, inwiefern vergrabene Grenzflächen der zerstörungsfreien Tiefenprofilanalyse zugänglich sind. Damit wäre es möglich, beliebige, ex-situ hergestellte Schichtstrukturen durch entsprechend große Schichtdicken oder aufgebrauchte Deckschichten vor Oxidation und Kontamination durch den Transport in Atmosphäre zu schützen. Die dafür notwendigen Schichtdicken überschreiten allerdings die mittlere Informationstiefe, die mit XPS und Laborröntgenquellen (Mg K $\alpha$ , Al K $\alpha$ ) zu erreichen ist. Dies macht einen Abtrag der Deckschichten in der Analysenkammer notwendig. Wichtig ist dabei, dass das über der interessierenden Grenzfläche liegende Material nur soweit abgedünnt wird, dass eine Untersuchung mit ARXPS möglich wird, ohne die Struktur der Grenzfläche durch Ionenstrahlenschäden zu verändern. Es wurde versucht, dies durch Sputterabtrag unter möglichst flachem Einschusswinkel und reduzierter Ionenenergie zu erreichen.

Als Modellproben wurden hier in situ hergestellte Ta- und TaN-Schichten auf SiO<sub>2</sub>-Substraten mit Schichtdicken von 5-10 nm verwendet. Zum einen bilden Ta-Schichten auf SiO<sub>2</sub> eine deutlich ausgeprägte gestörte Schicht am Interface die leicht zu detektieren ist, zum anderen bildet TaN auf SiO<sub>2</sub> keine Reaktionsschicht, wodurch sich der Einfluss von Ionenstrahlenschäden abschätzen lässt.

### 6.2.1 Tiefenprofil an TaN auf SiO<sub>2</sub>

Zunächst wurde eine ca. 5 nm dicke TaN-Schicht auf ein SiO<sub>2</sub>-Substrat abgeschieden. Diese wurde im Anschluss mit Ar<sup>+</sup>-Ionen einer Energie von 1 keV tiefenprofiliert. Damit sollte untersucht werden, ob es durch den Ionenbeschuss zu einer Reaktion zwischen SiO<sub>2</sub> und TaN an der Grenzfläche kommt. Wie im Bild 6.8 zu sehen ist, wird nach etwa



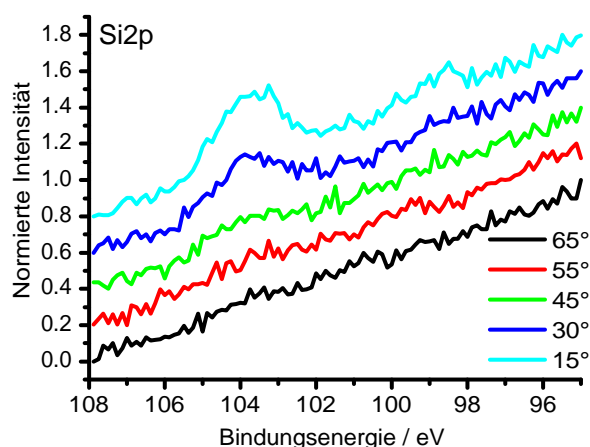


Abbildung 6.9: Winkelaufgelöster Si2p-Peak nach 30 min Abdünnen einer Ta-Schicht auf SiO<sub>2</sub>. Die Winkelangaben beziehen sich auf die Oberflächennormale.

100 min Sputtern ein Signal des Substrates detektiert. Anhand der Peakform lässt sich erkennen, dass es sich tatsächlich um SiO<sub>2</sub> handelt, also noch keine Ionenstrahlsschäden nachzuweisen sind. Allerdings ist die Signalintensität hier noch so schwach, dass in einer winkelaufgelösten Messung bei streifendem Abnahmewinkel keine Quantifizierung möglich war.

Führt man den Ionenbeschuss jedoch weiter, um näher an die Grenzfläche zu kommen, wächst eine zweite Komponente im Si2p-Spektrum an, wie in Bild 6.8 für 122 min Sputterzeit dargestellt ist. Dies lässt auf eine Reduktion des SiO<sub>2</sub> und damit eine Schädigung der Grenzfläche durch den Ionenbeschuss schließen. Dies zeigt sich außerdem im Ta4f-Spektrum, in dem eine deutliche Oxidkomponente zu beobachten ist.

### 6.2.2 Ta-Modellschicht auf SiO<sub>2</sub>

In einem weiteren Versuch wurde eine ca. 10 nm dicke Ta-Schicht (100 s bei 0,1 nm/s) auf ein SiO<sub>2</sub>-Substrat abgeschieden. Diese wurde direkt nach der Abscheidung in die Analysenkammer transferiert und mit Ar<sup>+</sup>-Ionen abgedünnt. Der Einfallswinkel der Ionen betrug etwa 15° zur Probenoberfläche bei einer Ionenenergie von 1,5 keV. Daraus resultierte ein Ionenstrom von 1,25 μA, gerastert über eine Fläche von 5×5 mm<sup>2</sup>. Der Beschuss wurde in Intervallen durchgeführt, wobei nach jedem eine Messung des Substratpeaks unter 15° zur Normalen erfolgte. Die Anregung erfolgte mit nicht-monochromatisierter Al-Kα-Strahlung, um mit der gegenüber Mg-Kα höheren Photonenenergie von 1486 eV die Abklinglänge der Photoelektronen zu erhöhen.

Mit fortdauernder Beschussdauer ist ein anwachsender C1s-Peak zu beobachten, dessen Bindungsenergie von 286,7 eV auf einen karbidischen Bindungszustand schließen lässt. Da in den Untersuchungen an in situ hergestellten dünnen Schichten in keinem Fall Kohlenstoff nachgewiesen wurde, wird vermutet, dass während des Abdünnens aus dem Restgas kohlenstoffhaltige Substanzen auf der Probenoberfläche adsorbieren,

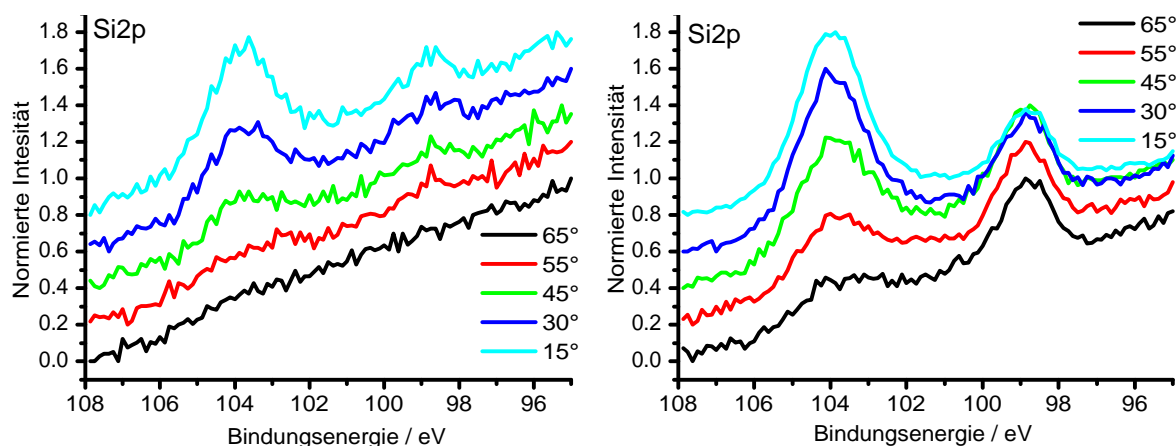


Abbildung 6.10: Winkelaufgelöster Si<sub>2p</sub>-Peak nach 35 min (links) und 45 min (rechts) Abdünnen einer Ta-Schicht auf SiO<sub>2</sub>. Die Winkelangaben beziehen sich auf die Oberflächennormale.

dort durch den Ionenstrahl zersetzt und als Karbid im oberflächennahen Bereich angereichert werden; ein Sputtergleichgewicht zwischen Ta-, N- und C-Atomen stellt sich ein.

Nach 30 min Abdünnzeit konnte ein Si<sub>2p</sub>-Signal von der Grenzfläche detektiert werden, und eine winkelaufgelöste Messung wurde durchgeführt. Allerdings war hier die Signalintensität aus dem Substrat bei Abnahmewinkeln über 45° zu gering, so dass selbst bei einer Messzeit von 50 min pro Winkel das Signal-/Rauschverhältnis zu schlecht war, um diese Messung zu quantifizieren. Qualitativ lässt sich jedoch aussagen, dass zwei Si<sub>2p</sub>-Komponenten zu beobachten sind, wie von der Grenzfläche Ta/SiO<sub>2</sub> zu erwarten ist. Außerdem wächst der Anteil der Si<sup>0</sup>-Komponente relativ zur Gesamtpeakfläche bei Abnahmewinkeln streifend zur Oberfläche, was bedeutet, dass sich diese an der Grenzfläche zwischen SiO<sub>2</sub> und Ta befindet.

Nach weiteren 5 min Ionenbeschuss unter gleichen Bedingungen war keine deutliche Änderung in den Spektren zu beobachten (s. Abb. 6.10 links). Der Si<sub>2p</sub>-Peak zeigt zwar mehr Intensität, jedoch ist sie bei einem Abnahmewinkel von 65° immer noch zu gering, als dass eine Quantifizierung möglich wäre. Nach einem weiteren Beschussintervall von 10 min (45 min Gesamtzeit) war für alle gemessenen Winkel ein Si<sub>2p</sub>-Signal messbar (s. Abb. 6.10 rechts). Deutlich zu erkennen ist immer noch die Änderung des Intensitätsverhältnisses zwischen Si<sup>4+</sup> und Si<sup>0</sup> bei Variation des Abnahmewinkels.

Für diesen Zustand wurde versucht, eine Quantifizierung der winkelaufgelösten Messung über eine Modellrechnung durchzuführen. Dabei wurde die in Abbildung 6.11 links dargestellte Modellstruktur angenommen: Eine Ta/Si-Mischschicht auf dem SiO<sub>2</sub>-Substrat und darauf eine Ta-Suboxid-Schicht mit C-Gehalt. Die gemessenen Atomkonzentrationen konnten durch dieses Modell gut angepasst werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass bei diesem Probenzustand schon erste Ionenstrahlsschäden an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat aufgetreten sind (atomic mixing).

Zusammenfassend lässt sich zur Problemstellung Analyse vergrabener Grenzflächen

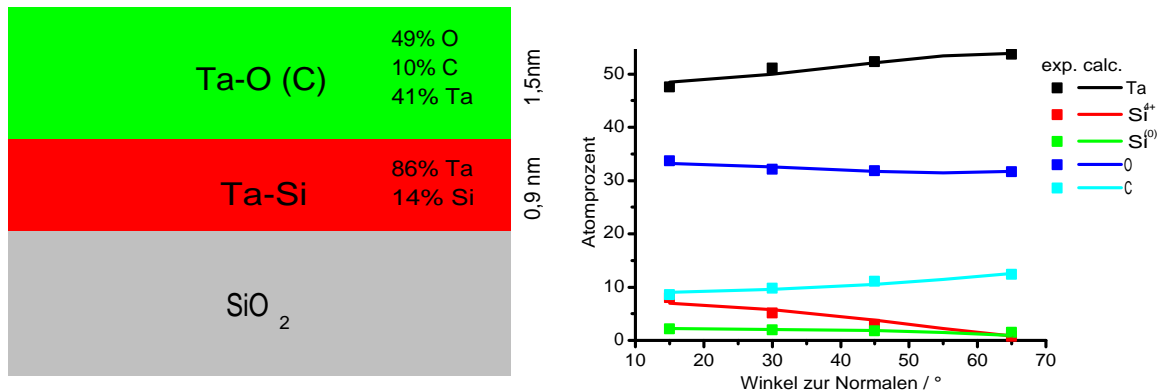


Abbildung 6.11: Ergebnis der ARXPS-Modellrechnung nach 45 min Abdünnen von Ta auf SiO<sub>2</sub>.

folgende Aussage treffen: Die Methode des Abtragens der Schicht durch Ionenbeschuss unter flachem Winkel und vergleichsweise geringer Ionenenergie ist nur bedingt erfolgreich. Nur wenn die Abklinglänge der zur Analyse herangezogenen Photoelektronen deutlich größer ist als die senkrecht zur Probenoberfläche projizierte Reichweite der Rückstoßkaskaden, können Aussagen zur ungestörten Ausgangsstruktur gemacht werden. Dies kann durch Erhöhung der Anregungsenergie, beispielsweise durch andere Anodenmaterialien (z.B. Cr K $\alpha$ : 5414.8 eV, Cu K $\alpha$ : 8047.8 eV) oder Verwendung von Synchrotron-Strahlung erreicht werden.

## 6.3 Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung

Zuletzt sollen hier noch Ergebnisse vorgestellt werden, die mit Hilfe von Synchrotronstrahlung als Anregung gewonnen wurden [87]. Diese Experimente wurden in Berlin bei BESSY-II durchgeführt. Die grundsätzliche Fragestellung war dabei, ob es durch Variation der Anregungsenergie und damit der kinetischen Energie der Photoelektronen möglich ist, ebenfalls über Modellrechnungen zerstörungsfreie Tiefenprofilanalyse an Ta-Si- und Ta-SiO<sub>2</sub>-Grenzflächen zu betreiben. Ähnliche Untersuchungen an anderen Schichtsystemen sind in der Literatur bekannt [88].

Es stand ein Strahlrohr mit Photonenenergien bis 1300 eV (Ue52-PGM) mit einer UHV-Messkammer zur Verfügung, die einen Halbkugelanalysator mit 200 mm Durchmesser (SCIENTA), eine nicht-monochromatisierte Mg-K $\alpha$  Röntgenquelle und eine unfokussierte Ionenquelle zur Oberflächenreinigung besitzt.

Um aus den Peakintensitäten Atomkonzentrationen zu erhalten, ist es nötig, die Transmissionsfunktion des verwendeten Analysatorsystems zu kennen (s. Anhang A.1). Für die Messungen an einer sputtergereinigten Goldfolie ergaben sich der in Abbildung 6.12 gezeigten Werte für  $T(E_{kin})cA$ . Der Verlauf der Messwerte entspricht einem  $1/E_{kin}$ -Gesetz, wie für einen Halbkugelanalysator zu erwarten [19]. Die wahre Trans-

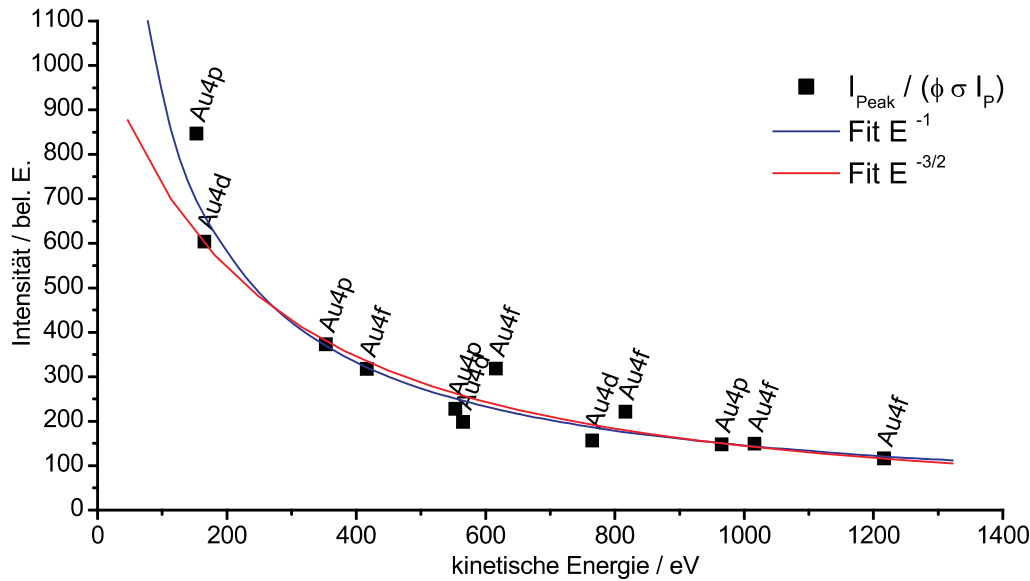


Abbildung 6.12: Transmission des SCIENTA SES200-Analysators am Strahlrohr Ue52-PGM (Bessy-II)

mission des SCIENTA-Analysators folgt nach [89] einem  $E^{-3/2}$ -Gesetz. Der Grund für die Abweichung ist im Einfluss des Linsensystems vor dem Analysator zu suchen. Die beiden durchgezogenen Linien zeigen jeweils einen Fit der Messdaten durch eine  $E^{-1}$ - und eine  $E^{-3/2}$ -Funktion, die beide recht gut angepasst werden. Zur Anwendung kam die  $E^{-3/2}$ -Funktion mit den Fitparametern:

$$T(E) = (2,566 \times 10^{-5} E + 9,67 \times 10^{-3})^{-3/2}$$

Die zur Umrechnung der Peak-Intensitäten in Atomkonzentrationen außerdem erforderlichen Photoionisationsquerschnitte wurden den Tabellen von YEH und LANDAU[69] entnommen.

An einer natürlich oxidierten Ta-Probe (Ta-Schicht, ex-situ hergestellt per Magnetron-Sputtern) wurden bei 350, 500, 700, 900, 1100 und 1300 eV Anregungsenergie XPS-Spektren von den Regionen O1s, C1s und Ta4f aufgenommen. Der Analysator wurde dazu im Fixed Analyser Transmission-Modus betrieben.

Die Messdaten der Ta4f-Region wurden mittels Peakfit in zwei Komponenten  $Ta^{5+}$  und  $Ta^0$  zerlegt. Die Berechnung der simulierten Atomkonzentrationen wurde an die Variation der Anregungsenergie angepasst: Für jede Energie wurde die Berechnung analog zu den ARXPS-Modellrechnungen für nur einen Winkel durchgeführt. Die Modellparameter für Stöchiometrie und Morphologie waren dabei gekoppelt. Außerdem wurde entsprechend der Bildung der experimentellen Atomkonzentrationen die AL-Korrektur im Modell entfernt. Die Abklinglängen für die Simulation wurden wieder nach CS-2 berechnet. Bei einer Anregungsenergie von 500 eV wurde die Berechnung der O1s-Intensität deaktiviert ( $E_b(O1s)=530$  eV). Die Probe wurde durch ein Zwei-

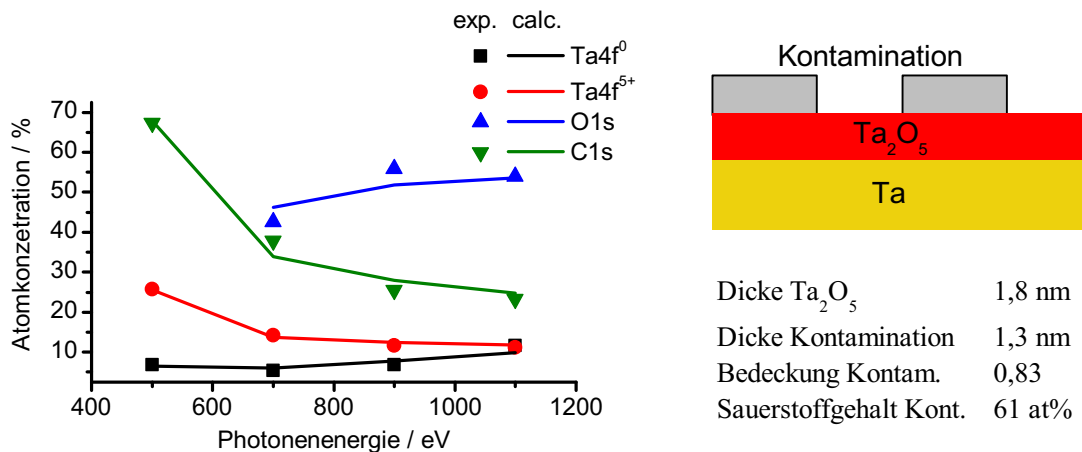


Abbildung 6.13: Ergebnisse der modifizierten Modellrechnung zur Quantifizierung der Messungen mit variierter Anregungsenergie

Links: Fit der experimentellen und simulierten Werte, rechts oben: genutztes Schichtmodell, rechts unten: Probenparameter für die Messung

Schicht-Modell beschrieben: Ta als Substrat, darauf eine Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht und eine unvollständige Kohlenwasserstoff-Kontamination (vgl. Abb. 6.13). Als Modellschicht der Kontamination wurde C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> verwendet [61].

Die Modellrechnung wurde unter Berücksichtigung der gefitteten Ta4f-Komponenten durchgeführt. Dies führt zu einer deutlich stabileren Anpassung. Abbildung 6.13 zeigt die experimentellen und simulierten Werte für diese Messung und die dazugehörigen Probenparameter. Dies zeigt, dass auch durch Nutzung von Synchrotronstrahlung und Modellrechnungen analog zur winkelaufgelösten XPS zerstörungsfreie Tiefenprofilanalyse möglich ist. Vorteilhaft ist diese Untersuchungsmethode besonders bei Pulverproben, die mit winkelaufgelöster XPS nicht zugänglich sind, da hier die Informationstiefe selbst und nicht deren Projektion senkrecht zur Probenoberfläche variiert wird. Des Weiteren lassen sich Abschattungseffekte, wie in Abschnitt A.3 diskutiert, vermeiden, da die Messgeometrie während des Experiments unverändert ist. Dies betrifft Proben, mit Inseln, die ein besonders hohes Höhe/Breite-Verhältnis haben und Proben mit hoher Rauigkeit.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum Wachstum und zur Ausbildung der Grenzflächen von Ta- und TaN-Schichten auf Si und SiO<sub>2</sub> durchgeführt. Erstmals wurden dabei in situ XPS- und ARXPS-Messungen mit Modellrechnungen zur zerstörungsfreien Tiefenprofilanalyse kombiniert. Dazu wurde eine Sputteranlage zur Abscheidung der Ta-basierten Filme aufgebaut und die Abscheidebedingungen optimiert.

Zur Quantifizierung der gemessenen ARXPS-Daten wurde ein Modell auf Basis einer MS-Excel-Tabelle von PAYNTER/KOZŁOWSKA *et al.*[60, 61] verwendet. Dieses Modell wurde optimiert und weiterentwickelt, um vielfältige Modellstrukturen verwenden zu können. Für jede untersuchte Materialkombinationen wurden passende Modellstrukturen entwickelt, und dabei die Informationen über chemische Zustände aus den Photoelektronen-Spektren ausgenutzt.

Im System TaN auf SiO<sub>2</sub> konnte keine Reaktion an der Grenzfläche gefunden werden. ARXPS-Messungen an diesem System konnten mit einem einfachen Schichtmodell über Modellrechnungen quantifiziert werden. Dabei ergab sich eine geschlossene TaN-Schicht schon bei einer Schichtdicke von etwa 0,5 nm. Vergleichende Untersuchungen durch Analyse des inelastischen Peak-Untergrundes ergaben jedoch niedrigere Bedeckungsgrade der Filme und eine vollständige Bedeckung erst bei größerer Schichtdicke. Dies wurde geometrischen Abschattungseffekten in winkelaufgelösten Messungen zugeschrieben.

Als das System mit der am meisten gestörten Grenzfläche stellte sich Ta auf SiO<sub>2</sub> heraus. Hier war eine Reduktion des SiO<sub>2</sub> bei gleichzeitiger Oxidation des Ta zu beobachten. Zusätzlich bildete sich Tantal-silizid, vom Bindungszustand als Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> zu betrachten, wodurch sich eine Doppelschicht aus einem Tantal-silizid und einem Tantal-suboxid ergibt. Anhand dieser Struktur konnten auch winkelaufgelöste XPS-Messungen erfolgreich mittels Modellrechnung quantifiziert werden. Es ergab sich eine Gesamtdicke der Doppelschicht von über 1 nm, was zum Einen die Barrierendicke nach unten begrenzt und zum Anderen auch als Startpunkt für das frühzeitige Versagen der Barriere angesehen wird.

Im System Ta auf Si bildete sich bei der Abscheidung des Films an der Grenzfläche ein Tantal-Silizid, vom Bindungszustand her als TaSi<sub>2</sub> zu charakterisieren. Win-

---

kelaufgelöste XPS-Messungen konnten mit einem Schichtmodell, welches eine TaSi<sub>2</sub>-Zwischenschicht an der Grenzfläche zum Substrat beinhaltet, erfolgreich quantifiziert werden. Die Dicke der Zwischenschicht wuchs dabei bis ca. 0,8 nm in Form von Inseln. Dieses konnte durch Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie bestätigt werden. Durch Heiz-Versuche an einer ca. 2 nm dicken Ta-Schicht konnte festgestellt werden, dass diese thermisch nicht stabil ist, sondern sich bei Wärmebehandlung im Si-Substrat löst.

Schließlich wurde im System TaN auf Si eine Siliziumnitrid-Bildung während der Abscheidung beobachtet, die auf Einbau von adsorbiertem Stickstoff aus der Sputteratmosphäre durch Rückstoßimplantation der gesputterten Ta-Atome zurückgeführt wurde. Auch an diesem System wurden winkelaufgelöste Messungen mit einem Schichtmodell, welches eine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Zwischenschicht beinhaltet, erfolgreich quantifiziert. Die Siliziumnitrid-Zwischenschicht wuchs dabei bis auf eine Dicke von 0.8 nm an.

Vom Standpunkt der Grenzflächenausbildung erscheint daher von den untersuchten Systemen TaN als Barrierematerial zu SiO<sub>2</sub> am geeignetesten. In zukünftigen Arbeiten könnte die hier vorgestellte Untersuchungsmethode bei weiteren technologisch interessanten Materialien Anwendung finden. Für die Halbleiterindustrie sind hier sowohl ternäre Barriersysteme wie Ta-Si-N als auch die Wechselwirkungen der Barrieren mit den so genannten „low-*k*“- und „ultra-low-*k*“-Dielektrika zu nennen. Weitere Anwendungsgebiete für die winkelaufgelöste XPS sind optische Schichten zum Beispiel für die Glasvergütung oder, für XPS besonders prädestiniert, halbleitende und isolierende Oxidschichten wie sie in Sensoren oder Katalysatoren zur Anwendung kommen.

Erweiterungen und Verfeinerungen der Modellrechnung zur ARXPS-Analyse könnten darin bestehen, komplexere Modellsysteme zu beschreiben (zum Beispiel Grenzflächenrauigkeiten, Konzentrationsverläufe) und die Grenzen der Modellierung zu prüfen (begrenzter Informationsgehalt der Messungen). Wichtig ist ebenfalls eine genaue Kenntnis der Abklinglängen für das untersuchte Materialsystem, da sich diese direkt auf die berechneten Schichtdicken auswirken. Hier könnten zukünftige theoretische und experimentelle Arbeiten zur Bestimmung dieser Längen ansetzen.

Aussichtsreich dürfte auch die weitere Anwendung von Synchrotronstrahlung für die zerstörungsfreie Tiefenprofilanalytik sein, wenn der Anregungsenergiebereich so gewählt wird, dass die Austrittstiefen der Photoelektronen im interessierenden Tiefenbereich liegen. Besonders für Pulverproben, deren Geometrie keine winkelaufgelöste XPS sinnvoll macht, wird hier eine Möglichkeit gesehen, über entsprechende Modellrechnungen ebenfalls Informationen über die Elementverteilung in den oberflächennahen Bereichen der einzelnen Pulverteilchen zu erhalten.

# Anhang A

## A.1 Bestimmung der Transmissionsfunktion des SCIENTA-Analysators/BESSY-II

Die Transmissionsfunktion des Analysators  $T(E_{kin})$  ergibt sich aus der von der Probe emittierten Photoelektronenintensität  $I_0(E_{kin})$  und der gemessenen Intensität  $I_{Peak}(E_{kin})$  eines Peaks zu

$$I_{Peak}(E_{kin})/I_0(E_{kin}) = T(E_{kin}) \quad (\text{A.1})$$

Darin enthalten ist auch die Detektoreffizienz.  $T(E_{kin})$  muss zunächst experimentell bestimmt werden, um relative Atomkonzentrationen aus Messdaten zu erhalten. Dazu wurden Messungen an einer Goldfolie bei verschiedenen Anregungsenergien durchgeführt.

Die bei einem Röntgenfluss  $\phi$  aus einer homogenen Probe emittierte Photoelektronenintensität ergibt sich wie folgt:

$$I = \int_0^\infty \phi \sigma c A \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) dz \quad (\text{A.2})$$

wobei  $\sigma$  den Photoionisationsquerschnitt des betrachteten Peaks bei gegebener Anregungsenergie,  $c$  die Atomkonzentration im Probenvolumen (Atome /  $\text{cm}^3$ ),  $A$  die Analysenfläche und  $\lambda$  die Abklinglänge der Photoelektronen in der Probe angibt. Dies gilt unter der Annahme, dass der Röntgenfluss im Bereich der Austrittstiefe der Elektronen nicht nennenswert geschwächt wird. Wird das Integral ausgewertet, so erhält man für die Intensität:

$$I_0 = \phi \sigma c A \lambda. \quad (\text{A.3})$$

Mit Gl. A.1 ergibt sich

$$T(E_{kin}) = \frac{I_{Peak}(E_{kin})}{\phi \sigma \lambda c A} \quad (\text{A.4})$$

Als Maß für den Röntgenfluss  $\phi$  hat sich der Probenstrom  $I_p$  bewährt. Der Photoionisationsquerschnitt wurde nach YEH und LINDAU [69], die Abklinglänge  $\lambda$  nach CUMPSON und SEAH (CS-2) [1] bestimmt.  $c$  und  $A$  sind für ein Experiment Konstanten. Bei der späteren Bildung von relativen Atomkonzentrationen fällt die Konstante  $cA$  wieder heraus.



## A.2 Berechnung der Photoelektronenintensität aus einer beliebigen Probe

Ausgehend von der Annahme der Gültigkeit des Dreischrittmodells der Photoemission ergibt sich die Intensität  $dI$  eines Peaks  $X$  aus einer infinitesimal dünnen Schicht der Dicke  $dz$  in der Tiefe  $z$  der Probe zu

$$dI_{X,\Theta}(z) = \sigma_X \phi A_\Theta T_X D_X c_X(z) A_X(z, \Theta) dz \quad (\text{A.5})$$

Dabei bedeuten

$\sigma_X$	Photoionisationsquerschnitt
$\phi$	Röntgenfluss
$A_\Theta$	Querschnittsfläche des Analysegebiets, ist abhängig von $\Theta$
$T_X$	Transmission des Analysators
$D_X$	Detektoreffizienz
$c_X(z)$	Konzentration des Elements $X$ in der Tiefe $z$
$A_X(z, \Theta)$	Schwächungsfaktor aufgrund inelastischer Streuung

Für die Schwächung des Signals durch inelastische Streuung wird ein einfaches exponentielles Schwächungsgesetz angewandt. Eine durch eine homogene Schicht der Dicke  $d_1/\cos \Theta$  tretende Intensität  $I_0$  wird dabei auf  $I_1$  abgeschwächt:

$$I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_1 \cos \Theta}\right) \quad (\text{A.6})$$

Dabei bezeichnet  $\lambda_1$  eine mittlere Abklinglänge, nach der die einfallende Intensität auf  $1/e$  abgefallen ist. Eine weitere Schicht der Dicke  $d_2$  und der mittleren Abklinglänge  $\lambda_2$  schwächt  $I_1$  auf  $I_2$ :

$$I_2 = I_1 \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_2 \cos \Theta}\right) \quad (\text{A.7})$$

Somit ergibt sich für eine beliebige Anordnung von  $N$  homogenen Schichten die Gesamtintensität  $I'$ :

$$I' = I_0 \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda_i \cos \Theta}\right) \quad (\text{A.8})$$

Dies lässt sich schreiben als

$$I' = I_0 \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{d_i}{\lambda_i \cos \Theta}\right) \quad (\text{A.9})$$

Eine beliebige inhomogene Schicht ( $\lambda = \lambda(z)$ ) der Gesamtdicke  $z$  kann durch  $N$  homogene Teilschichten der Dicke  $\Delta z = z/N$  approximiert werden. Gleichung A.9 schreibt sich dann wie folgt:

$$I' = I_0 \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{\Delta z}{\lambda(z') \cos \Theta}\right) \quad (\text{A.10})$$

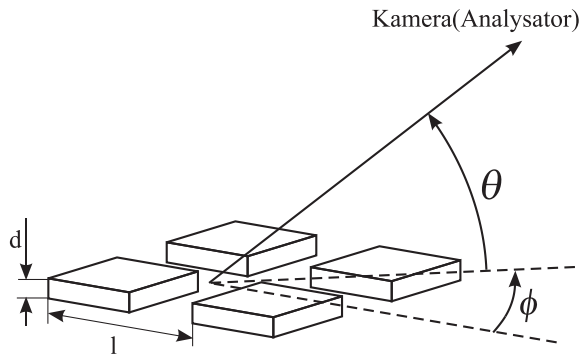


Abbildung A.1: Modell zur Berechnung der Abschattungseffekte im Fall einer unvollständigen Deckschicht

Der Grenzübergang zu unendlich vielen Teilschichten der Dicke  $dz$  führt zu folgendem Integral:

$$I' = I_0 \exp \left( - \int_0^z \frac{dz'}{\lambda(z') \cos \Theta} \right) \quad (\text{A.11})$$

Der Exponentialterm entspricht dem gesuchten Schwächungsfaktor  $A(z, \Theta)$  in Gleichung A.5. Die Gesamtintensität für Element  $X$  ergibt sich durch Integration über die gesamte Tiefe. Damit und durch Einsetzen des Schwächungsfaktors ergibt sich:

$$I_{X,\Theta} = \int_0^\infty \sigma_X \phi A_\Theta T_X D_X c_X(z) \exp \left( - \int_0^z \frac{dz'}{\lambda(z') \cos \Theta} \right) dz \quad (\text{A.12})$$

Da für die Berechnung der experimentellen Atomkonzentrationen die Verhältnisse der Intensitäten der Elemente gebildet werden, können die für einen Winkel und eine Messung konstanten Faktoren ( $\phi, A_\Theta$ ) in Gleichung A.12 zu einer Konstanten zusammengefasst werden, die bei der Verhältnisbildung herausfällt und daher auf 1 gesetzt werden darf.

### A.3 Betrachtungen zur geometrischen Abschattung im ARXPS-Experiment

Zum Problem der Abschattung des Substrates durch die unvollständige Deckschicht wurden einige numerische Simulationen mit dem Programm POVRay [90] durchgeführt. Dieses erzeugt Bilder mittels des so genannten „Ray-tracing“-Verfahrens, bei dem (Licht-)Strahlen in einer dreidimensionalen Umgebung verfolgt werden, und deren Interaktion berechnet werden. Dabei bietet sich auch die Möglichkeit, die Schwächung der Strahlintensität durch ein absorbierendes Medium zu modellieren.

Als Modell für eine unvollständige Deckschicht wurde ein zweidimensionales Gitter aus Quadraten mit quadratischer Grundfläche verwendet (vgl. Abb. A.1). Diese sind

gefüllt mit einem absorbierenden Medium, das eine exponentielle Schwächung hindurch tretender Strahlen in der Form

$$I/I_0 = \exp(-d/\lambda)$$

verursacht, wobei  $d$  die durchlaufene Strecke und  $\lambda$  die Dämpfungslänge, nach der die eintretende Intensität von 1 auf den Wert  $1/e$  gefallen ist, bedeuten. Das Substrat wurde als Ebene modelliert, die eine Primärintensität  $I_0$  ausstrahlt. Die Höhe  $d$ , die „Gitterkonstante“  $l$ , der Bedeckungsgrad  $F$  sowie die Abklinglänge  $\lambda$  sind Parameter, die variiert werden können. Weiterhin kann der Blickwinkel auf die Oberfläche frei gewählt werden.

Aus der Blickrichtung der Kamera (Analysator) werden parallele Strahlen in einem regelmäßigen Raster auf die Oberfläche ausgesandt und durch die Inselnschicht bis auf die Substratoberfläche verfolgt. Daraus ergibt sich für einen Strahl eine Intensität  $I < I_0$ , die für jeden Strahl gespeichert wird. Anschließend wird der Mittelwert über alle Intensitäten gebildet, und auf die Substratintensität normiert und so ein Maß für den transmittierten Anteil des Substratsignals erhalten. Dieser kann dann mit dem in der ARXPS-Modellrechnung verwendeten analytisch erhaltenen Betrag verglichen werden.

Die Rechnungen zeigen für eine Abnahme des Signals senkrecht zur Oberfläche keinerlei Abweichung gegenüber dem analytischen ARXPS-Modell, wie es zur Quantifizierung der Messungen benutzt wurde. Deutliche Abweichungen zeigen sich bei einem Abnahmewinkel von  $65^\circ$  zur Normalen, wie in Abbildung A.2 für verschiedene Inselabstände  $l$  dargestellt ist. Teilbild a) zeigt den transmittierten Anteil des Substratsignals für die numerische Simulation (durchgezogene Linien) und das analytische Schichtmodell (unterbrochene Linie).

Die Kurvenverläufe entsprechen den intuitiven Erwartungen: Für sehr große und flache Inseln ( $l \gg d$ ) und in den Grenzfällen  $F \rightarrow 0$  und  $F \rightarrow 1$  verschwinden die Abweichungen zum Schichtmodell. Bei mittleren Bedeckungsgraden und besonders bei Inseln, deren Abstand in die Größenordnung der Inselhöhe liegt, ist die Schwächung des Substratsignals deutlich stärker, als durch das einfachere Schichtmodell berechnet. Dies führt dazu, dass für Messungen an Proben mit Inseln, für die eine starke Abschattung auftritt, durch die Anpassung mit dem Schichtmodell ein zu großer Bedeckungsgrad ermittelt wird.

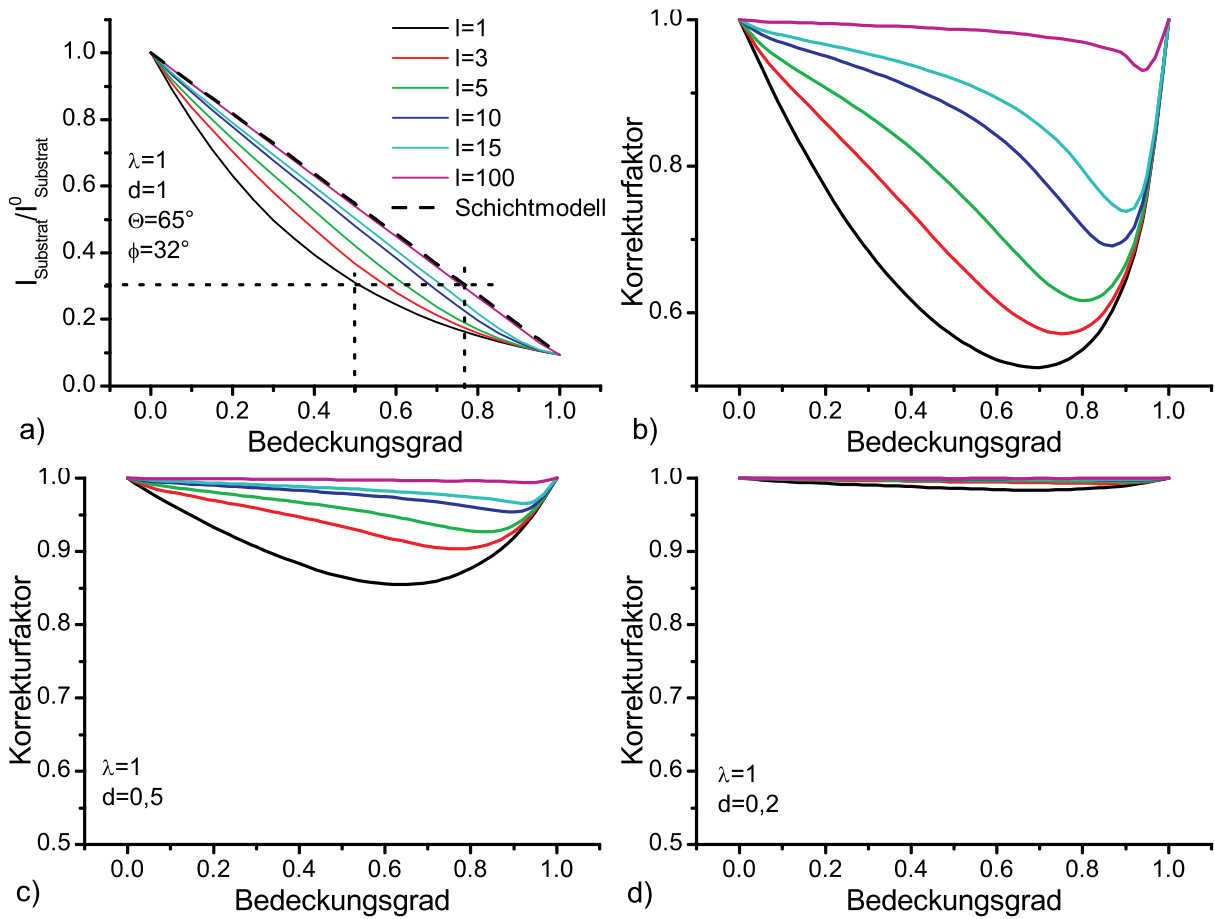


Abbildung A.2: Transmittierter Anteil des Substratsignals und Korrekturfaktoren gegenüber dem analytischen Modell  
 a) Transmittierter Teil, b-d) Korrekturfaktoren für verschiedene Inselhöhen und Inselabstände

# Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Cumpson and M. Seah, Surf. Interf. Anal. **25**, 430 (1997).
- [2] S. Hofmann, REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS **61**, 827 (1998).
- [3] S. P. Murarka, Mater. Sci. Eng. R **19**, 87 (1997).
- [4] A. Cros, M. O. Aboelfotoh, and K. N. Tu, J. Appl. Phys. **67**, 3328 (1990).
- [5] S. Q. Hong, C. M. Comrie, S. W. Russell, and J. W. Mayer, J. Appl. Phys. **70**, 3655 (1991).
- [6] J. D. McBrayer, R. M. Swanson, and T. W. Sigmon, J. Electrochem. Soc. **133**, 1242 (1986).
- [7] Y. Shacham-Diamand, A. Dedhia, D. Hoffstetter, and W. G. Oldham, J. Electrochem. Soc. **140**, 2427 (1993).
- [8] S.-Q. Wang, MRS Bulletin **August**, 30 (1994).
- [9] A. E. Kaloyeros and E. Eisenbraun, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 363 (2000).
- [10] C. Wenzel and H.-J. Engelmann, Vakuum in Forschung und Praxis **1**, 20 (2001).
- [11] *The International Roadmap for the Semiconductor Industry 1999 ed.* (Semicond. Ind. Assoc. Santa Clara, CA 1999).
- [12] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Application* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995).
- [13] W. F. Egelhoff, Surf. Sci. Reports **6**, 253 (1987).
- [14] J. F. Watts, Vacuum **45**, 653 (1994).
- [15] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, Phys. Rev. B **27**, 3160 (1983).
- [16] D. M. Riffe and G. K. Wertheim, Phys. Rev. B **47**, 6672 (1993).
- [17] S. Tougaard, Surf. Interf. Anal. **11**, 453 (1988).
- [18] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).

- [19] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis* (John Wiley & Sons Inc., New York 1990).
- [20] R. F. Reilman, A. Msezane, and S. T. Manson, *J. Electron. Spect. Rel. Phen.* **8**, 389 (1976).
- [21] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, *Surf. Interf. Anal.* **3**, 211 (1981).
- [22] M. P. Seah and G. Smith, *Surf. Interf. Anal.* **15**, 751 (1990).
- [23] A. Proctor and D. M. Hercules, *Appl. Spectrosc.* **38**, 505 (1984).
- [24] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [25] S. Doniach and M. Sunjić, *J. Phys. C* **3**, 285 (1970).
- [26] S. Hofmann and W. Mader, *Surf. Interf. Anal.* **15**, 794 (1990).
- [27] S. Hofmann, A. Zalar, E.-H. Cirlin, J. J. Vajo, H. J. Mathieu, and P. Panjan, *Surf. Interf. Anal.* **20**, 621 (1993).
- [28] S. P. Murarka and D. B. Fraser, *J. Appl. Phys.* **51**, 1593 (1980).
- [29] B. R. Chakraborty and S. Hofmann, *Thin Solid Films* **204**, 163 (1991).
- [30] R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, C. Metz, J. Schumann, A. Heinrich, and K. Wetzig, *Fresenius J. Anal. Chem.* **358**, 329 (1997).
- [31] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S. A. L. Bergström, *J. Electron. Spect. Rel. Phen.* **4**, 93 (1974).
- [32] B. J. Tyler, D. G. Castner, and B. D. Ratner, *Surf. Interf. Anal.* **14**, 443 (1989).
- [33] P. H. Holloway and T. D. Bussing, *Surf. Interf. Anal.* **18**, 251 (1992).
- [34] J. E. Fulghum, *Surf. Interf. Anal.* **20**, 161 (1993).
- [35] P. J. Cumpson, *J. Electron. Spect. Rel. Phen.* **73**, 25 (1995).
- [36] P. J. Cumpson, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, 16 (1999).
- [37] P. L. J. Gunter, O. L. J. Gijzeman, and J. W. Niemantsverdriet, *Appl. Surf. Sci.* **115**, 342 (1997).
- [38] P. Kappen, K. Reihls, C. Seidel, M. Voetz, and H. Fuchs, *Surf. Sci.* **465**, 40 (2000).
- [39] K. Vutova, G. Mladenov, T. Tanaka, and K. Kawabata, *Vacuum* **62**, 297 (2001).
- [40] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* **17**, (1991).

- 
- [41] P. Sigmund, *Sputtering by ion bombardment. Theoretical concepts*, in: R. Behrisch (Ed.), *Sputtering by Particle Bombardment I, Topics in Applied Physics* (Springer, Berlin 1981), Vol. 47.
- [42] S. M. Rossnagel, D. Mikalsen, H. Kinoshita, and J. J. Cuomo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 261 (1991).
- [43] K. H. Guenther, *SPIE* **1324**, 2 (1990).
- [44] Z. Zhang and M. Lagally, *Science* **276**, 377 (1997).
- [45] C. Ratsch and J. Venables, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, S96 (2003).
- [46] J. A. Thornton and J. E. Green, in *Handbook of deposition technologies for films and coatings* (New Jersey 1994), p. 302.
- [47] J. Heller, *Thin Solid Films* **17**, 163 (1973).
- [48] M. Atzor, *Aspekte des Magnetronspüterns zur Herstellung verschleiß- und korrosionsbeständiger Schichten auf Chrombasis* (VDI-Verlag Düsseldorf 1989).
- [49] J. L. Vossen and W. Kern, *Thin Film Processes II* (Academic Press London 1991), p. 194.
- [50] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics Inc. 1995).
- [51] Y.-M. Sun, S. Y. Lee, A. Lemonds, J. Lozano, J.-P. Zhou, J. G. Ekerdt, J. M. White, and I. Imesh, *Surf. Interf. Anal.* **32**, 79 (2001).
- [52] J.-Y. Zhang and I. W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.* **168**, 234 (2000).
- [53] H. Y. Tsai, S. C. Sun, and S. J. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2766 (2000).
- [54] A. Atanassova, T. Dimitrova, and J. Koprinarova, *Appl. Surf. Sci.* **84**, 193 (1995).
- [55] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, and P. Marcus, *Mater. Sci. Eng. B* **55**, 134 (1998).
- [56] K. Shepherd and J. Kelber, *Appl. Surf. Sci.* **151**, 287 (1999).
- [57] J. F. Ying, P. E. Sobol, Z. D. Yang, and B. D. Hermsmeier, *J. Elect. Spect. Rel. Phen.* **98-99**, 209 (1999).
- [58] T. Ono, T. Amazawa, H. Nishimura, and S. Matsuo, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 2385 (1999).
- [59] P. J. S. Mangat, W. J. Dauksher, R. Whig, and W. L. O'Brien, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 1211 (2000).

- [60] R. W. Paynter, Surf. Interf. Anal. **27**, 103 (1999).
- [61] M. Kozłowska, R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, R. Hübner, and K. Wetzig, Surf. Interf. Anal. **36**, 1600 (2004).
- [62] M. Kozłowska, *Dissertation* (TU Dresden 2005).
- [63] F. J. Himpsel, J. F. Morar, F. R. McFeely, and R. A. Pollack, Phys. Rev. B **30**, 7236 (1984).
- [64] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche, and K. Wetzig, Anal. Bioanal. Chem. **375**, 902 (2003).
- [65] E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry, 2nd Ed.* (John Wiley & Sons, Inc. 1991).
- [66] S. Oswald and S. Baunack, Surf. Interface Anal. **25**, 942 (1997).
- [67] S. Oswald and S. Baunack, Fresenius J. Anal. Chem. **365**, 59 (1999).
- [68] S. Baunack, Mikrochim. Acta **133**, 307 (2000).
- [69] J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic data and nuclear data tables **32**, 1 (1985).
- [70] C. Calandra, O. Bisi, and G. Ottoviana, Surf. Sci. Rep. **4**, 271 (1985).
- [71] W. Speier, E. v. Leuken, J. C. Fuggle, D. D. Sarma, L. Kumar, B. Dauth, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. B **39**, 6008 (1989).
- [72] D. Migas, *Elektronische LMTO-Bandstrukturechnungen für hexagonales Re, Re<sub>9</sub>Si und Re<sub>8</sub>Si<sub>2</sub> sowie für monoklines ReSi<sub>1.75</sub> in lokaler Dichtenäherung* (Dissertation, Belarussian State University Minsk 1998).
- [73] MultiPak v6.1.
- [74] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen, Phys. Rev. B **31**, 2602 (1985).
- [75] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche, and K. Wetzig, J. Elect. Spect. Rel. Phen. **137-140**, 229 (2004).
- [76] G. Yu, J. Ma, F. Zhu, and C. Chai, Chinese Science Bulletin **47**, 1601 (2002).
- [77] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche, and K. Wetzig, Appl. Surf. Sci. **252**, 234 (2005).
- [78] G. S. Chen and S. T. Chen, J. Appl. Phys. **87**, 8473 (2000).
- [79] K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral, J. M. E. Harper, P. J. Bailey, and K. H. Kelleher, J. Appl. Phys. **71**, 5433 (1992).



- [80] E. Kolawa, J. S. Chen, J. S. Reid, P. J. Pokela, and M.-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* **70**, 1369 (1991).
- [81] M. Stavrev, D. Fischer, F. Praessler, C. Wenzel, and K. Drescher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 993 (1999).
- [82] M. H. Tsai, S. C. Sun, C. E. Tsai, S. H. Chuang, and H. T. Chiu, *J. Appl. Phys.* **79**, 6932 (1996).
- [83] S. Tougaard, *Surf. Interf. Anal.* **26**, 249 (1998).
- [84] <http://www.quases.com>.
- [85] S. Tougaard and I. Chorkendorff, *Phys. Rev. B* **35**, 6570 (1987).
- [86] A. I. Martin-Concepcion, F. Yubero, J. P. Espinos, and S. Tougaard, *Surf. Interf. Anal.* **36**, 788 (2004).
- [87] M. Zier, S. Oswald, and K. Wetzig, *Microchimica Acta* **156**, 99 (2006).
- [88] F. Esaka, K. Furuya, H. Shimada, M. Imamura, N. Matsubayashi, T. Sato, A. Nishijima, T. Kikuchi, A. Kawana, and H. Ichimura, *Surf. Sci.* **337-379**, 197 (1997).
- [89] Th. Schmidt (TU Würzburg / BESSY-II), Persönliche Mitteilung.
- [90] <http://www.povray.org>.

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Dr. Steffen Oswald für die gute Zusammenarbeit und die wissenschaftliche Betreuung und seinem Vertrauen in das Zustandekommen dieser Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Dr. Klaus Wetzig für sein Interesse, die wissenschaftliche Betreuung und nicht zuletzt der Möglichkeit, im Institut für Festkörperranalytik und Strukturforschung (IFS) des Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden diese Arbeit durchzuführen.

Danke auch an die Oberflächenanalytik-Gruppe im IFW für die wunderbare Arbeitsatmosphäre.

Weiterhin gilt mein Dank den Gutachtern dieser Arbeit für Ihre Bereitschaft, ein Gutachten zu erstellen.

Dank gebührt ebenfalls der Sächsischen Aufbaubank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Ricarda für die seelische Begleitung durch diese Arbeit.

## **Erklärung:**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. K. Wetzig am Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden (IFW) angefertigt.

Des weiteren versichere ich, dass kein früherer Promotionsversuch stattgefunden hat.

Die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften habe ich zur Kenntnis genommen und anerkannt.

Dresden, den 18.12.2006