

Technische Universität Dresden

**Untersuchungen zur Oberflächenchemie der
Atomlagenabscheidung und deren Einfluss auf die
Effizienz von Prozessen**

Martin Rose

der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der
Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktoringenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Lakner

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Bartha

Prof. Dr. rer. nat. habil. Michaelis

Tag der Einreichung: 02.06.2010

Tag der Verteidigung: 25.11.2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Beteiligung des Fraunhofer IKTS, des Fraunhofer CNT und des IHM der TU Dresden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Bartha für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung der Arbeit. Er war jederzeit für Diskussionen offen und hat die Arbeit mit Leidenschaft und sehr großem Interesse begleitet. Außerdem danke ich Herrn Professor Bartha für die Erstellung des Gutachten.

Bei Herrn Professor Michaelis bedanke ich mich für die Gelegenheit diese Arbeit anfertigen zu können und die Erstellung des Gutachten. Ich danke Herrn Dr. Endler für die Betreuung als Gruppenleiter.

Herrn Professor Kücher danke ich für die Gelegenheit die ALD Anlage im Reinraum des CNT in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IKTS zu betreiben.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Jaakko Niinistö für die gute Zusammenarbeit während seines Aufenthalts am Fraunhofer CNT.

Natürlich möchte ich mich auch bei denen bedanken, die weniger offensichtlich, bewusst oder unbewusst einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Ich bedanke mich bei meinen Freunden, viele von Ihnen auch Kollegen, nah und fern für die gute Zeit, die vielen Momente in Freude und die Unterstützung. Die Zeit ist für mich sicherlich unvergesslich.

Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen. Sie haben mir den Weg gezeigt, mich in allen Entscheidungen unterstützt und bestärkt. Ohne sie wäre ich nie dazu gekommen diese Seiten zu schreiben. Ich danke meiner ganzen Familie.

Mannheim, am 6. Dezember 2010

Martin Rose

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Tabellenverzeichnis.....	iii
Abbildungsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	ix
Formelverzeichnis	xi
1. Einführung	1
1.1. Motivation und Zielstellung	1
1.2. Grundlagen der Atomlagenabscheidung	3
1.3. Materialien und Anwendungen	6
2. Experimentelle Grundlagen	9
2.1. ALD-Anlage.....	9
2.2. Physikalische Probencharakterisierung	11
2.2.1. Röntgenmethoden.....	11
2.2.2. Elektronenstrahl-Methoden	12
2.2.3. Spektrometrische Methoden	13
2.3. Experimentelle in-situ Prozesscharakterisierung.....	14
3. Atomlagenabscheidung von TiO₂ und HfO₂	21
3.1. Abscheidung von Titandioxid	21
3.1.1. TDMAT als Titanpräkursor	21
3.1.2. Cp*Ti(OMe) ₃ als Titanpräkursor.....	25
3.2. Abscheidung von Hafniumdioxid mit TEMAHf und Ozon	30
3.3. Massenspektrometrie an ALD-Prozessen mit Ozon	32
3.3.1. Cp*Ti(OMe) ₃ mit Ozon	32
3.3.2. TMA mit Ozon	36
3.3.3. TEMAHf mit Ozon	37
3.3.4. Prozessüberwachung mit Massenspektrometrie.....	40
3.4. Zusammenfassung zur ALD von TiO ₂ und HfO ₂	41
4. Modellierung der Adsorption	43
4.1. Adsorptionsverhalten planarer Substrate	43
4.2. Adsorptionsverhalten strukturierter Substrate	49
4.2.1. Numerische Simulationsmethode	52
4.2.2. Gaskinetik in einem zylindrischen Graben.....	54

4.2.3.	Effektive Haftkoeffizienten und Sättigungsdosen	55
4.2.4.	Sättigungsprofile entlang der Grabenwand	59
4.3.	Methode zur Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten von ALD-Präkursoren	61
4.3.1.	Methode am Beispiel von TDMAT mit Ozon	66
4.3.2.	Absoluter Haftkoeffizient von TEMAHf mit Ozon	74
4.3.3.	Absoluter Haftkoeffizient von Cp*Ti(OMe) ₃ mit Ozon	78
4.3.4.	Temperaturabhängigkeit absoluter Haftkoeffizienten.....	79
4.4.	Zusammenfassung zur Modellierung der Adsorption	81
5.	Gekoppelte Prozesssimulation	83
5.1.	Statistische Methode zur Simulation der ALD.....	83
5.1.1.	Statistische Größen der Gasdynamik	85
5.1.2.	Algorithmus der gekoppelten ALD-Simulation.....	90
5.2.	Anwendung der Methode zur Optimierung einer Gasdusche.....	93
5.2.1.	Geometrie und Randbedingungen	93
5.2.2.	Ergebnis der Reaktorsimulation	96
5.2.3.	Gekoppelte ALD-Simulation für planare Substrate	102
5.2.4.	Gekoppelte ALD-Simulation für strukturierte Substrate	110
5.3.	Einfluss der Randbedingungen auf die geometrische Effizienz.....	113
5.4.	Vergleich zwischen Simulation und Experiment	114
6.	Zusammenfassung und Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	121
	Anhang	129
	Parameter der modellierten effektiven Haftkoeffizienten	129
	Hafnium-Dotierung von Titandioxidschichten	131
	Eigene Veröffentlichungen	133
	Lebenslauf	135

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zwischen Februar 2005 und Anfang 2010 veröffentlichte ALD-Prozessstudien mit neuen Präkursoren	7
Tabelle 2:	Reaktionsprodukte während des $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ - und des Ozonpulses bei einem Prozessdruck von 7 und $3 \cdot 10^{-3}$ mbar	34
Tabelle 3:	Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen für verschiedene ALD-Prozesse	46
Tabelle 4:	Sättigungsdosis und in Klammern die Überdosis für verschiedene Grabentiefen und absolute Haftkoeffizienten	58
Tabelle 5:	Relative Sättigungsdosen für verschiedene Kombinationen von Grabentiefe und S_{Abs} bezogen auf $S_{\text{Abs}} = 1$ bei gleicher Tiefe (►)	58
Tabelle 6:	Relative Sättigungsdosen für verschiedene Grabentiefen und absolute Haftkoeffizienten, bezogen auf Tiefe = 2 μm bei gleichem S_{Abs} (▼)	58
Tabelle 7:	Relative Sättigungsdosen für verschiedene Grabentiefen und absolute Haftkoeffizienten, bezogen auf den Wert bei Tiefe = 2 μm und $S_{\text{Abs}} = 1$ (●)	59
Tabelle 8:	Steigung (m) und Y-Achsenabschnitt (c) der linearen Interpolation und die daraus berechneten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren	80
Tabelle 9:	Informationen, die während der Oberflächenkontakte der Präkursormoleküle aufgezeichnet werden	86
Tabelle 10:	Werte der geometrischen Parameter für die untersuchten Geometrien	94
Tabelle 11:	Geometrische Effizienz der Referenzgeometrie (1), aufgelöst nach Düsen	99
Tabelle 12:	Geometrische Effizienz, Prozesseffizienz und Gesamteffizienz aus der statistischen ALD-Simulation für verschiedene absolute Haftkoeffizienten und Geometrien für einen planaren 300 mm Wafer	104
Tabelle 13:	Gesamteffizienz, bezogen auf den Wert der jeweiligen Geometrie bei $S_{\text{Abs}} = 1$ für einen planaren 300 mm Wafer	104
Tabelle 14:	Gesamteffizienz, bezogen auf den jeweiligen Wert der Referenzgeometrie (1) bei $S_{\text{Abs}} = 1$ für einen planaren 300 mm Wafer	104
Tabelle 15:	Geometrische Effizienz, Prozesseffizienz und Gesamteffizienz aus der statistischen ALD-Simulation für verschiedene absolute Haftkoeffizienten und Geometrien für einen planaren 450 mm Wafer	109
Tabelle 16:	Relative Sättigungsdosis für einen planaren 450 mm Wafer bezogen auf ein 300 mm Substrat im gleichen Reaktor bei identischem absoluten Haftkoeffizienten	110
Tabelle 17:	Relative Sättigungsdosis bezogen auf Geometrie (3) bei identischem absoluten Haftkoeffizienten für einen planaren 450 mm Wafer	110
Tabelle 18:	Geometrische Effizienz, Prozesseffizienz und Gesamteffizienz aus der statistischen ALD-Simulation für verschiedene absolute Haftkoeffizienten und Geometrien für strukturierte 300 mm Wafer mit 2 μm (obere Zeile) beziehungsweise 8 μm (untere Zeile) tiefen Gräben ...	111
Tabelle 19:	Relative Sättigungsdosis bezogen auf planare Substrate bei gleichem S_{Abs} in der gleichen Geometrie für strukturierte 300 mm Wafer mit 2 μm (obere Zeile) und 8 μm (untere Zeile) tiefen Gräben	112

Tabelle 20: Geometrische Effizienz der Referenzgeometrie (1) in Abhängigkeit von den Randbedingungen	113
--	-----

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Ablauf einer ALD-Sequenz mit zwei Oberflächenreaktionen, selbstlimitierendes Schichtwachstum durch Schlüssel-Schloss-Prinzip, reproduziert aus [7]	4
Abbildung 2: ALD-Temperaturfenster und das Verhalten des Wachstums pro Zyklus außerhalb des ALD-Fensters, reproduziert aus [3]	5
Abbildung 3: Übersicht der bis Januar 2005 mit ALD abgeschiedenen Materialien, reproduziert aus [4]	6
Abbildung 4: Schematischer Aufbau des verwendeten ALD-Reaktors	10
Abbildung 5: Schematischer Aufbau der beiden Kanäle des Gassystems	11
Abbildung 6: Schematischer Aufbau des verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers	17
Abbildung 7: Schema des verwendeten Aufbaus zur in-situ QMS-Analyse von ALD-Prozessen	18
Abbildung 8: Intensität des CH ₄ -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von TMA (P) und Ozon (O ₃)	19
Abbildung 9: Strukturformel von Tetrakis(dimethylamino)titan (TDMAT)	21
Abbildung 10: Sättigung der mittleren TiO ₂ -Schichtdicke und Abnahme der Schichtinhomogenität mit zunehmender Präkursorpulszeit	22
Abbildung 11: Sättigung der TiO ₂ -Schichtdicke mit zunehmender O ₃ - beziehungsweise O ₂ -Pulszeit	23
Abbildung 12: ALD-Fenster für TDMAT in Kombination mit Ozon	23
Abbildung 13: ToF-SIMS-Tiefenprofile des Kohlenstoffgehalts in den mit TDMAT abgeschiedenen TiO ₂ -Schichten für O ₂ - und O ₃ -Prozesse bei verschiedenen Substrattemperaturen	24
Abbildung 14: Strukturformel von Trimethoxy(pentamethylzyklopentadienyl)titan (Cp*Ti(OMe) ₃)	25
Abbildung 15: Sättigung der TiO ₂ -Schichtdicke und Abnahme der Schichtinhomogenität mit zunehmender Präkursorpulszeit bei 280 °C, 2 s Ozonpulszeit	26
Abbildung 16: ALD-Fenster für die TiO ₂ -Abscheidung mit Cp*Ti(OMe) ₃ und Ozon	26
Abbildung 17: ToF-SIMS-Tiefenprofile des Kohlenstoffgehalts in den mit Cp*Ti(OMe) ₃ abgeschiedenen TiO ₂ -Schichten	27
Abbildung 18: XPS-Spektren der bei 280 °C abgeschiedenen TiO ₂ -Schichten, (a) Ti 2p, (b) O 1s	28
Abbildung 19: GI-XRD-Spektren von 12 nm dicken TiO ₂ -Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur auf Titanitrid und Ruthenium	29
Abbildung 20: Strukturformel von Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (TEMAHf)	30
Abbildung 21: Sättigung der HfO ₂ -Schichtdicke und Abnahme der Schichtinhomogenität mit zunehmender Präkursorpulszeit	31
Abbildung 22: ALD-Fenster für die HfO ₂ -Abscheidung mit TEMAHf und Ozon	31
Abbildung 23: Massenspektrum des Cp*Ti(OMe) ₃	32
Abbildung 24: Intensität des CO ₂ -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von Cp*Ti(OMe) ₃ (P) und Ozon (O ₃)	33
Abbildung 25: SNR des CO ₂ -Signals während des Ozonpulses im Cp*Ti(OMe) ₃ /O ₃ Prozess	34
Abbildung 26: Intensität des Methanol-Signals bei einem Druck von 3·10 ⁻³ mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von Cp*Ti(OMe) ₃ (P) und Ozon (O ₃)	35

Abbildung 27: Intensität des H ₂ O-Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen (B) im Vergleich zu wiederholten Pulsen von TMA (A) und Ozon (C), Ozonpulszeiten von 1 bis 5 s.....	37
Abbildung 28: Intensität des HNEtMe-Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von TEMAHf (P) und Ozon (O ₃).....	38
Abbildung 29: Intensität des H ₂ O-Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von TEMAHf (P) und Ozon (O ₃).....	38
Abbildung 30: Intensität des H ₂ O-Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen mit 2 und 5 s Pulszeit (P: TEMAHf-Puls, O ₃ : Ozonpuls).....	39
Abbildung 31: Intensität des CO ₂ -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für einen ALD-Prozess zur Herstellung eines HfO ₂ /Al ₂ O ₃ Laminats (H: TEMAHf-Puls, P: TMA-Puls, O ₃ : Ozonpuls) ...	40
Abbildung 32: Zufällige Anordnung adsorbierter Präkursormoleküle (weiße Kreise) mit Radius 10 Å aus der geometrischen Simulation, schwarze Gebiete blockiert	47
Abbildung 33: Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen für quadratische, versetzt gepackte und zufällige Anordnung	47
Abbildung 34: Zufällige Bahn eines Präkursormoleküls in einem Graben, Adsorptionswahrscheinlichkeit an der Domänengrenze (Kreis) und der Substratoberfläche (Quadrat) ist gegeben durch den effektiven, beziehungsweise den absoluten Haftkoeffizienten	50
Abbildung 35: Gaskinetik in einem zylindrischen Graben: (a) Tiefenverteilung des ersten Wandstoßes und Anteil der Moleküle, die den Boden direkt treffen für einen 2 µm tiefen Graben; (b) Verteilung der Wandstöße pro Molekül; (c) Tiefenverteilung aller Wandstöße der Moleküle für einen 2, 4 und 8 µm tiefen Graben; (d) Verteilung des Höhenunterschieds zwischen zwei Wandstößen.....	55
Abbildung 36: Effektiver Haftkoeffizient in einem zylinderförmigen Graben mit Durchmesser 100 nm für verschiedene Tiefen und verschiedene absolute Haftkoeffizienten, S _{Abs} = 1 (a), S _{Abs} = 10 ⁻¹ (b), S _{Abs} = 10 ⁻² (c) und S _{Abs} = 10 ⁻³ (d).....	56
Abbildung 37: Effektiver Haftkoeffizient in einem 2 µm (links) und 8 µm (rechts) tiefen Graben mit Durchmesser 100 nm (AV 20, 80) für S _{Abs} = 1, 10 ⁻¹ , 10 ⁻² , 10 ⁻³ mit linearer Darstellung der Dosis	57
Abbildung 38: Simulierte Sättigungsprofile in einem Graben mit Durchmesser 100 nm und Tiefe 2 µm (AV 20) für S _{Abs} = 1 (a), 10 ⁻¹ (b), 10 ⁻² (c) und 10 ⁻³ (d), Präkursordosis steigt in Richtung des Pfeiles.....	60
Abbildung 39: REM-Aufnahme des zur Herstellung von Sättigungsprofilen verwendeten Substrates; 1850 nm SiO ₂ auf einer 150 nm Si ₃ N ₄ -Stoppschicht auf Silizium.....	63
Abbildung 40: REM-Aufnahmen des Grabeneingangs (links), der Grabenmitte (Mitte) und des Grabenbodens (rechts) der Probe B zeigen ein Dickenprofil	66
Abbildung 41: REM-Aufnahmen des Grabeneingangs (links), der Grabenmitte (Mitte) und des Grabenbodens (rechts) der Probe C zeigen eine homogene Schichtdicke von zirka 20 nm	67
Abbildung 42: TEM-Aufnahme eines zylindrischen Grabens im Querschnitt in einer Tiefe von 740 nm zeigt eine mittlere Schichtdicke von 19,6 nm	68
Abbildung 43: Experimentell bestimmtes Schichtdickenprofil in einem zylindrischen Graben aus Probe B, einzelne Dicken wurden aus TEM-Aufnahmen des Grabenquerschnittes ermittelt	68

Abbildung 44: Abweichung zwischen simulierten Profilen für $S_{\text{Abs}} = 2,05 \cdot 10^{-2}$, Profilindex ist proportional zu der Präkursorldosis	70
Abbildung 45: Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten Profil und dem am besten übereinstimmenden simulierten Profil für absolute Haftkoeffizienten zwischen 10^{-1} und 10^{-3} , sowie die Skalierungsfaktoren für die am besten übereinstimmenden simulierten Profile	70
Abbildung 46: Abweichung zwischen den Profilen für verschiedene absolute Haftkoeffizienten, die experimentellen Daten wurden zur Fehlerabschätzung verschoben, die Verschiebung hat keinen Einfluss auf den bestimmten S_{Abs}	72
Abbildung 47: Abweichung zwischen den Profilen für verschiedene absolute Haftkoeffizienten, die experimentellen Daten wurden zur Fehlerabschätzung gestaucht und gestreckt, die Verformung ergibt einen Fehler in S_{Abs} von $\pm 10^{-2}$	72
Abbildung 48: Experimentelles Dickenprofil und simulierte Profile für $S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ und $3 \cdot 10^{-2}$; beste Übereinstimmung für $S_{\text{Abs}} = 2 \cdot 10^{-2}$	73
Abbildung 49: REM-Aufnahme des Grabeneingangs nach der ALD bei 180 °C, Präkursorpulszeit: 600 ms (unten), 800 ms (Mitte) und 1000 ms (oben)	75
Abbildung 50: Experimentelle Profile und jeweils das simulierte Profil mit besten Übereinstimmung (links), Abweichung zwischen simulierten und experimentellen Profilen (rechts), Substrattemperatur: 180 °C (oben), 230 °C (Mitte) und 270 °C (unten)	77
Abbildung 51: Experimentelles Dickenprofil und simulierte Profile für 4, 5, und 6 Datenpunkte	78
Abbildung 52: Arrhenius-Darstellung der absoluten Haftkoeffizienten von TDMAT, TEMAHF und $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ für die in dieser Arbeit bestimmten Daten und Literaturdaten	80
Abbildung 53: Querschnitt durch den ALD-Parallelplattenreaktor mit oberer Gasdusche und darunterbefindlichem Substratträger für 300 mm Wafer mit der Symmetrieachse in der Mitte des Reaktors. Angegeben sind die Geometrieparametern D , d und h	85
Abbildung 54: Anzahl der erstmals auftreffenden Moleküle $f[i]$ für die Referenzgeometrie (Abbildung 53) und die Beiträge der einzelnen Düsen	87
Abbildung 55: Anzahl der auftreffenden Moleküle $d[i][k]$ (von k nach i) für die Referenzgeometrie aus Abbildung 53, Segment $k = 10, 60, 110$ und 160	89
Abbildung 56: Anzahl der entfernten Moleküle $e[i]$ in Abhängigkeit vom Abstand zur Reaktormitte für die Referenzgeometrie in Abbildung 53	89
Abbildung 57: Veranschaulichung der Hilfsgrößen $f[i]$, $e[i]$ und $d[i][k]$, welche die Dynamik der Moleküle im Reaktionsvolumen enthalten	90
Abbildung 58: Gemessener Druck in der Präkursorleitung 20 cm vor der Gasdusche in Abhängigkeit vom Gasfluss, Messung mit und ohne Gasdusche	95
Abbildung 59: Schichtdickenprofil [nm] aus 5745 Messpunkten zeigt eine Zunahme der Schichtdicke unter jeder Düse	95
Abbildung 60: Temperatur und die Geschwindigkeitskomponenten der Gasströmung in der Referenzgeometrie, Reaktormitte bei $X = 0$	97
Abbildung 61: Druck und molekulare Dichte in der Referenzgeometrie, Reaktormitte bei $X = 0$	98
Abbildung 62: Statistik der verfolgten Moleküle aus der DSMC-Simulation für die Referenzgeometrie, aufgelöst nach Düsen	99

Abbildung 63: Anzahl der erstmals auftreffenden Moleküle $e[i]$ für Geometrie (5) in Abhängigkeit vom Abstand zur Reaktormitte und die Beiträge der einzelnen Düsen	100
Abbildung 64: Anteil der entfernten Präkursormoleküle $R[i]_{(1)}$, $R[i]_{(3)}$, $R[i]_{(5)}$ und $R[i]_{(6)}$ in Abhängigkeit vom Abstand zur Reaktormitte, es gilt $R[i]_{(1)} = R[i]_{(2)}$ und $R[i]_{(4)} = R[i]_{(1)}$	101
Abbildung 65: Druckprofile entlang des Substrates aus der DSMC-Simulation, gleiche Druckprofile für Geometrien (1) und (2) sowie (3) und (4)	102
Abbildung 66: Zeitlicher Verlauf der Sättigung in den verschiedenen ALD-Reaktorgeometrien für einen 300 mm Wafer bei $S_{Abs} = 1$, Reaktormitte bei Segment 0, Rand des Substrates bei Segment 150	106
Abbildung 67: Zeitlicher Verlauf der Sättigung in den verschiedenen ALD-Reaktorgeometrien bei für einen 300 mm Wafer $S_{Abs} = 10^{-3}$, Reaktormitte bei Segment 0, Rand des Substrates bei Segment 150	107
Abbildung 68: Relative Sättigungsdosis und Gesamteffizienz bei der ALD auf 300 mm Wafern für verschiedene Reaktorgeometrien und S_{Abs} , bezogen auf Geometrie (1) und $S_{Abs} = 1$, Gesamteffizienz invers proportional zur Sättigungsdosis	108
Abbildung 69: Mittlere Schichtdicke in Abhängigkeit des Prozessdrucks.....	115

Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomlagenabscheidung
AV	Aspektverhältnis
$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$	$\text{Ti}(\text{C}_{10}\text{H}_{15})(\text{OCH}_3)_3$, Trimethoxy(pentamethylzyklopentadienyl)titan
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DG	Domänengrenze
DSMC	Direct Simulation Monte Carlo
FIB	fokussierter Ionenstrahl
GI-XRD	Röntgenbeugung unter streifendem Einfall
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
RBS	Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie
SE	spektroskopische Ellipsometrie
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis
TDMAT	$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, Tetrakis(dimethylamino)titan
TDMAHf	$\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, Tetrakis(dimethylamino)hafnium
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEMAHf	$\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_4$, Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium
TMA	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, Trimethylaluminium
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie
TTIP	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, Titan-Tetraisopropoxid
WPZ	Wachstum pro Zyklus
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRR	Röntgenreflektometrie

Formelverzeichnis

A	Oberfläche eines Substrates
$D[i][k]$	Verteilungsmatrix, Verteilung von Molekülen zwischen Segmenten, relativ
$d[i][k]$	Anzahl der Moleküle, die von Segment k nach Segment i gelangen
D	Anzahl der Düsen in der Gasdusche in der ALD-Simulation
d	Abstand zwischen den Düsen in der Gasdusche
D_R	Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen auf dem Substrat
E	Gesamteffizienz eines ALD-Prozesses, enthält geometrische und Prozess-Effizienz
E_A	Aktivierungsenergie für die Temperaturabhängigkeit des absoluten Haftkoeffizienten
E_{Geo}	geometrische Effizienz des ALD-Reaktors, unabhängig vom absoluten Haftkoeffizienten
$e[i]$	Anzahl der Moleküle, die den Reaktor von Segment i aus verlassen
E_p	Prozesseffizienz, bestimmt durch absoluten Haftkoeffizienten
$F[i]$	Erstkontaktverteilung, erstmalige Verteilung von Molekülen, relativ
$f[i]$	Anzahl der Moleküle, die zuerst Segment i treffen
h	Länge des Substratträgers in der ALD-Simulation
K	Knudsenzahl
N	Anzahl der Moleküle in einem Simulationsschritt
n	Dosis von Präkursormolekülen, die ein planares Substrat beziehungsweise einen Grabeneingang getroffen haben
$N_A[i]$	Anzahl der Moleküle, die Segment i während eines Simulationsschrittes treffen
N_{Ads}	Anzahl der adsorbierten Moleküle für das gesamte Substrat
$N_D[i]$	Dosis, der Segment i während der ALD-Simulation ausgesetzt war
N_F	Anzahl der freien besetzbaren reaktiven Stellen auf der Oberfläche A
N_M	Anzahl der durch den Reaktor verfolgten Präkursormoleküle in der DSMC-Simulation
N_{Max}	maximale Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen
N_R	Anzahl der besetzbaren reaktiven Stellen auf der Oberfläche A
$N_{Sat}(\Theta)$	Dosis von Präkursormolekülen, der ein Substrat ausgesetzt werden muss, um eine Sättigung von Θ zu erreichen
N_X, N_Y	Anzahl der Zellen eines rechteckigen makroskopischen Substrates in X-/Y-Richtung
P	präexponentieller Faktor für die Temperaturabhängigkeit des absoluten Haftkoeffizienten
R	Anzahl der reaktiven Stellen in einer Zelle des Substrates
$R[i]$	Absaugverteilung, Moleküle die von Segment i aus den Auslass erreichen, relativ
S_{Abs}	absoluter Haftkoeffizient, absolute Wahrscheinlichkeit einer Oberflächenreaktion
S_{Eff}	effektiver Haftkoeffizient für makroskopische Substrate, effektive Adsorptionswahrscheinlichkeit
$t[i]$	Anzahl der Moleküle, die von Segment i ausgehen
U	Anzahl der Simulationsschritte
Θ	Sättigungsgrad der Oberfläche

1. Einführung

1.1. Motivation und Zielstellung

Im Jahre 1977 patentierten Tuomo Suntola und Jorma Antson eine neuartige Methode zur homogenen Abscheidung von dünnen Zinksulfid Schichten, die heute als Atomlagenabscheidung (ALD) bezeichnet wird [1]. Diese Methode fand ihre erste erfolgreiche kommerzielle Anwendung in der Produktion von Elektrolumineszenz-Anzeigen. In dieser Anfangsphase war die Forschung beschränkt auf II-VI Verbindungen und Metalloxide [2]. Bis Ende der 1980er Jahre lag der Schwerpunkt der Forschung auf der Herstellung von III-V Verbindungen, bis schließlich Mitte der 1990er Jahre die Miniaturisierung siliziumbasierter Bauelemente neue Anwendungen ermöglichte und zum Antrieb für die Erforschung neuer ALD-Prozesse wurde.

Im Vergleich zu kontinuierlichen Abscheidungsverfahren, wie CVD und PVD, ist die Wachstumsrate während der ALD aufgrund der sequentiellen Oberflächenreaktionen und dem erforderlichen Spülen des Reaktors mit $100 - 300 \text{ nm h}^{-1}$ klein. Darum findet die ALD besonders dann Anwendung, wenn andere Abscheidungsverfahren versagen, was immer dann der Fall ist, wenn Substrate mit einer großen, strukturierten Oberfläche homogen beschichtet werden sollen, oder wenn die Schichtdicke mit hoher Genauigkeit kontrolliert werden soll. Aus den Anwendungen der ALD ergeben sich hauptsächlich zwei Problemstellungen: Erstens müssen Präkursoren und Prozesse entwickelt werden, mit denen es möglich ist, ein Material in der gewünschten Qualität, optional unter festgelegten Prozessbedingungen wie Temperatur und Substrat, herzustellen. Die zweite Herausforderung besteht darin, Reaktoren für die verschiedenen Anwendungen zu entwerfen und zu optimieren.

Für die Entwicklung neuer ALD-Präkursoren ist es essentiell, die an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen so genau wie möglich zu kennen. Diese Reaktionen können sehr komplex sein, wenn, zum Beispiel bei der Abscheidung von Metalloxiden, Ozon als Oxidant benutzt wird. Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Verständnis ausgewählter ALD-Prozesse mit Ozon als Oxidanten und der daran beteiligten Oberflächenreaktionen zu vertiefen.

In-situ Methoden zur Charakterisierung der Oberfläche und der Gasphase zählen zu den wichtigsten Werkzeugen für die Aufklärung der Oberflächenchemie. Neben der Photoelektronenspektroskopie, mit der die chemischen Bindungen an der Oberfläche untersucht werden können, ist die Massenspektroskopie als eine direkte Methode zum Nachweis der gasförmigen Reaktionsprodukte zu nennen, die in dieser Arbeit vorrangig eingesetzt wird.

Im experimentellen Teil werden grundlegende Erkenntnisse aus massenspektrometrischen Untersuchungen an verschiedenen ALD-Prozessen dargestellt. Zuerst wird ein neuartiger Titanpräkursor ($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$) mit zwei unterschiedlichen Liganden untersucht. Dafür wird eine Methode entwickelt, mit der die einzelnen Liganden bei sehr niedrigem Druck nachgewiesen werden können. Außerdem wird die Ursache für die Schichtinhomogenität, die vorher bei der Abscheidung von HfO_2 mit TEMAHf und Ozon beobachtet wurde, aufgeklärt. Neben der Analyse der

1. Einführung

Reaktionsprodukte eignet sich die Massenspektrometrie auch zur in-situ Überwachung von ALD-Prozessen.

Jeder neue ALD-Präkursor muss eine Reihe von Anforderungen erfüllen und Vorteile gegenüber bekannten Präkursoren bieten, bevor die meist teure Herstellung und der Aufwand, der mit der Einführung in eine produktive Umgebung entsteht, akzeptiert wird. Die abgeschiedenen Schichten müssen frei von Verunreinigungen, wie zum Beispiel Teile der Liganden, sein und die korrekte Stöchiometrie besitzen. Außerdem muss die Abscheidung auch auf strukturierten Substraten homogen sein, was nur gelingt, wenn der Präkursor eine ausreichende thermische Stabilität aufweist. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ bei der Abscheidung von TiO_2 mit Ozon spezifische Vorteile gegenüber anderen Präkursoren hat.

Der Reaktor, in dem ein ALD-Prozess abläuft, muss für die jeweilige Anwendung optimiert sein. Zum Beispiel gibt es spezielle Reaktoren für extrem große Substrate (4 m^2), in denen die Prozessgase von einer Seite des Substrates zur andern strömen, Reaktoren für Schüttgüter, in denen das Schüttgut ständig durchmischt wird, Reaktoren in denen sich die Gaseinlässe über das Substrat hinweg bewegen und Reaktoren für 300 mm Wafer in denen die Prozessgase zentral oder symmetrisch zur Mitte eingelassen werden und zum Rand hin strömen.

Die Form und die Arbeitsweise eines funktionierenden Reaktors kann in einem Lernprozess verbessert werden. Da dieser Prozess Zeit und Geld kostet, ist es erstrebenswert ein möglichst grundlegendes Verständnis von einem ALD-Reaktor zu erlangen, bevor er gebaut wird. Dazu werden Simulationsmethoden benötigt, mit denen die physikalischen und chemischen Vorgänge im Reaktor während der ALD nachgebildet werden können. Das zweite Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, ein grundlegendes Verständnis der Adsorption durch strukturierte Substrate zu erlangen und eine Methode zur Simulation der ALD zu entwickeln, welche die Adsorption durch das Substrat und den Gastransport im Reaktor verknüpft. Der theoretische Teil der vorliegenden Arbeit beschreibt die Entwicklung von Adsorptionsmodellen und Simulationsmethoden mit denen die detaillierte Simulation der ALD möglich wird.

Das erste theoretische Kapitel behandelt die Modellierung der Adsorption von Präkursormolekülen durch planare und strukturierte Substrate. Ein entscheidender Parameter des Adsorptionsverhaltens ist der absolute Haftkoeffizient, der angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Präkursormolekül mit einer freien reaktiven Stelle reagiert, wenn es diese trifft. Während der absolute Haftkoeffizient die Adsorption durch planare Substrate dominiert, spielt bei strukturierten Substraten zusätzlich die Geometrie eine entscheidende Rolle. Aus dem modellierten Adsorptionsverhalten strukturierter Substrate wird eine Methode zur Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten abgeleitet, mit der sich die Temperaturabhängigkeit des selbigen untersuchen lässt.

Im zweiten theoretischen Kapitel wird eine neuartige statistische Methode zur Simulation der ALD beschrieben. Die Methode verbindet den Gastransport im Reaktor mit der Adsorption durch das Substrat. Der statistische Ansatz ermöglicht die Entkoppelung des Gastransports von der Adsorption. Damit lassen sich die Reaktorgeometrie und der Einfluss sowohl des Substrates als auch des absoluten Haftkoeffizienten auf die zur Sättigung des Substrates benötigte Präkursordosis getrennt untersuchen.

Das dritte theoretische Kapitel behandelt die numerische Optimierung eines ALD-Reaktors mit einer Gasdusche. Dazu werden die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Methode und die

1. Einführung

Modelle der Adsorption verwendet. Die Effizienz eines Reaktors wird anhand der zur Sättigung des Substrates benötigten Dosis gemessen und für verschiedene Parameter wie der Substratstruktur, der Substratgröße und dem absoluten Haftkoeffizienten verglichen. Das Reaktormodell wird durch Variation der Geometrie modifiziert, bis die Effizienz ein Optimum erreicht.

In der Literatur existieren einige Übersichtsartikel, welche die Grundlagen und die Anwendung der ALD zusammenfassen [3], [4]. Ausgehend von diesen Publikationen werden im nächsten Teil zuerst die Grundlagen der ALD dargestellt. Anschließend werden die Materialien, die mit ALD hergestellt werden können, sowie die verschiedenen Anwendungen der ALD im Allgemeinen und im Bezug auf die vorliegende Arbeit erläutert.

1.2. Grundlagen der Atomlagenabscheidung

Die Atomlagenabscheidung besteht in der wiederholten Sequenz mehrerer selbstlimitierender Oberflächenreaktionen. Zwischen den einzelnen Oberflächenreaktionen wird das Reaktionsvolumen mit einem Inertgas gespült [2]. Die meisten ALD-Prozesse bestehen aus zwei Oberflächenreaktionen [4]. Zur Abscheidung gemischter Materialien oder Lamine müssen entsprechende Oberflächenreaktionen hinzugefügt werden [5]. Eine komplette Sequenz wird als ALD-Zyklus bezeichnet, eine einzelne Oberflächenreaktion als ALD-Halbzyklus, falls der ALD-Prozess aus zwei Oberflächenreaktionen besteht. Während eines ALD-Zyklus wird eine Monolage, die nicht notwendigerweise geschlossen sein muss, abgeschieden. Die mittlere Dicke dieser Monolage wird als Wachstum pro Zyklus (WPZ) bezeichnet. In Abbildung 1 ist eine ALD-Sequenz schematisch dargestellt. Ein anschauliches Analogon zu den selbstlimitierenden Oberflächenreaktionen ist das Schlüssel-Schloss-Prinzip.

Für jede Oberflächenreaktion wird ein Präkursor in das Reaktionsvolumen eingelassen, bis die Oberflächenreaktion abgeschlossen ist. Der Präkursor wird in der Oberflächenreaktion teilweise verbraucht. Es entstehen gasförmige Nebenprodukte, die durch das Trägergas mit dem überflüssigen Präkursor aus dem Reaktionsvolumen getragen werden. Der Präkursor wird in der Regel aus einem Vorrat heraus verdampft oder sublimiert und gasförmig eingeleitet.

Neben der zeitlichen Trennung der Oberflächenreaktionen im Reaktor bei ruhendem Substrat können die Oberflächenreaktionen auch räumlich getrennt sein [6]. Bei dieser Variante bewegt sich das Substrat relativ zum Reaktor.

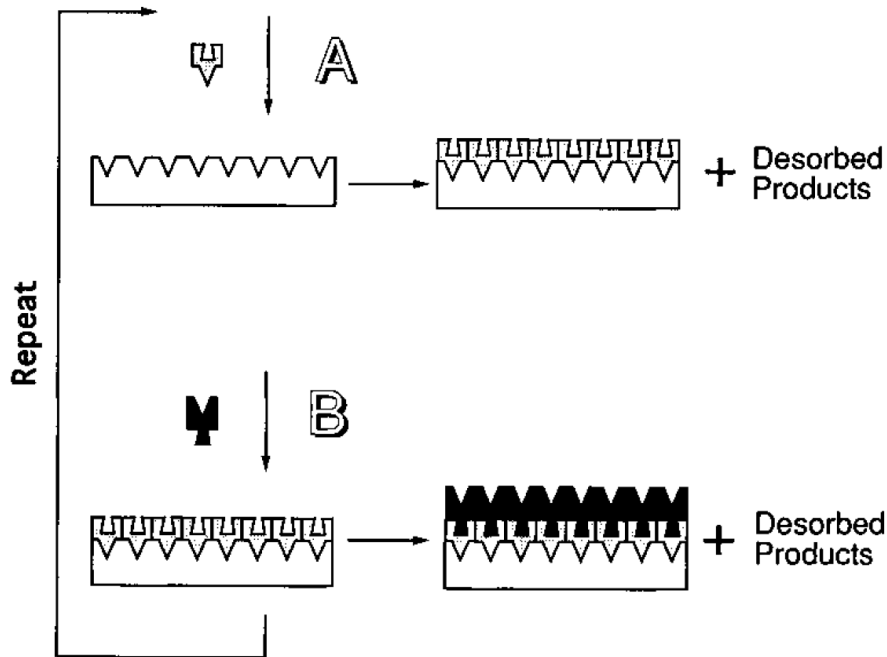


Abbildung 1: Schematischer Ablauf einer ALD-Sequenz mit zwei Oberflächenreaktionen, selbstlimitierendes Schichtwachstum durch Schlüssel-Schloss-Prinzip, reproduziert aus [7]

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen thermische ALD-Prozesse. Das Substrat sowie das Gasgemisch aus Trägergas und Präkursor werden erwärmt. Die zur Aktivierung der Oberflächenreaktionen benötigte Energie kann alternativ auch durch Plasmen [8] oder UV-Licht [9] eingebracht werden.

Die Substrattemperatur und die Gastemperatur im Reaktionsvolumen haben einen entscheidenden Einfluss auf das WPZ und die Homogenität der Schichtabscheidung [3]. In Abbildung 2 ist das charakteristische Verhalten des WPZ in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Der Bereich in dem das WPZ konstant ist (S1), wird als ALD-Fenster bezeichnet. In diesem Temperaturbereich kann es, zum Beispiel durch eine Abnahme der reaktiven Stellen, zu einer Abnahme des WPZ kommen (S2). Außerhalb des ALD-Fensters können verschiedene physikalische und chemische Prozesse dazu führen, dass sich das WPZ ändert. Ist die Temperatur zu hoch, kann der Präkursor bereits in der Gasphase oder auf dem Substrat in Fragmente zerfallen, die nicht (H1) oder in einer nicht selbstlimitierenden Weise (H2) mit dem Substrat reagieren. Eine Abnahme des WPZ bei hohen Temperaturen kann auch durch die Desorption von Präkursormolekülen erklärt werden, wenn diese nur schwach gebunden sind. Ist die Temperatur zu niedrig, kann der Präkursor kondensieren was zu einer zeitlichen Überlagerung der Oberflächenreaktionen und somit zu nicht selbstlimitierendem Schichtwachstum führt (L2). Bei niedriger Temperatur können die Oberflächenreaktionen aber auch kinetisch gehemmt sein, was zu einer Abnahme des WPZ führt (L1).

Durch den Durchmesser des adsorbierten Präkursormoleküls kann die Anzahl der reaktiven Stellen, die mit Präkursormolekülen besetzt werden können, reduziert werden. Dieser Effekt wird als sterische Hinderung bezeichnet [10]. Auch die Substrattemperatur hat einen Einfluss auf die Dichte der reaktiven Stellen. Im Falle einer OH-terminierten Oberfläche können die OH-Gruppen Wasser

1. Einführung

bilden. Die Rate dieser chemischen Reaktion steigt mit der Temperatur [11]. In der vorliegenden Arbeit wird daher immer die Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen betrachtet.

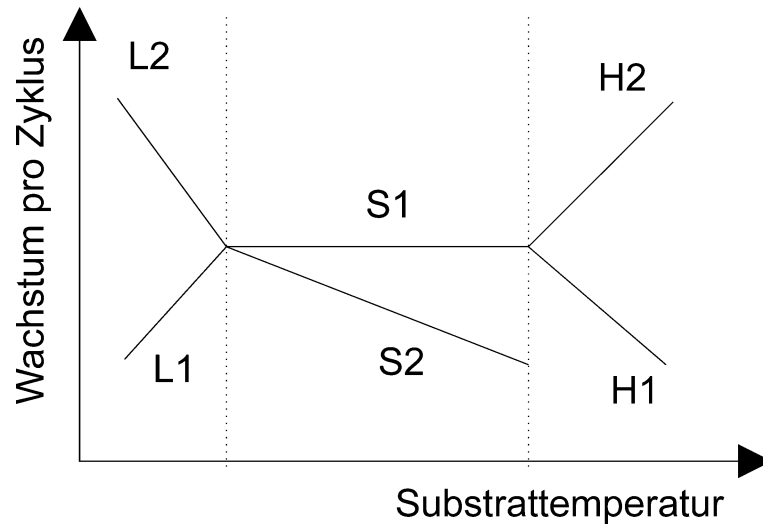


Abbildung 2.: ALD-Temperaturfenster und das Verhalten des Wachstums pro Zyklus außerhalb des ALD-Fensters, reproduziert aus [3]

Durch eine gezielte lokale Passivierung von besetzbaren reaktiven Stellen kann die ALD lokal selektiv ablaufen [12]. In der vorliegenden Arbeit wird das komplette Substrat als aktiv betrachtet.

1.3. Materialien und Anwendungen

Aus dem selbstlimitierenden Schichtwachstum ergeben sich zwei einzigartige Vorteile der ALD gegenüber allen anderen chemischen und physikalischen Abscheidemethoden. Erstens können homogene Schichten auf beliebig geformten Substraten abgeschieden werden und zweitens kann die Schichtdicke mit der Anzahl der ALD-Zyklen auf weniger als ein Angström genau kontrolliert werden. Daraus resultieren verschiedene Anwendungen für eine Vielzahl von Materialien, die im Folgenden zusammengefasst werden.

Die thermische ALD kann zur Abscheidung der verschiedensten Materialien, zum Beispiel von Metalloxiden, -nitriden, -sulfiden, reinen Metallen sowie II-V und III-V Verbindungen benutzt werden. Puurunen gibt eine Übersicht der bis Anfang 2005 abgeschiedenen Materialien [4], die in Abbildung 3 gezeigt ist. Außerdem enthält diese Übersicht Referenzen zu jedem der aufgeführten ALD-Prozesse.

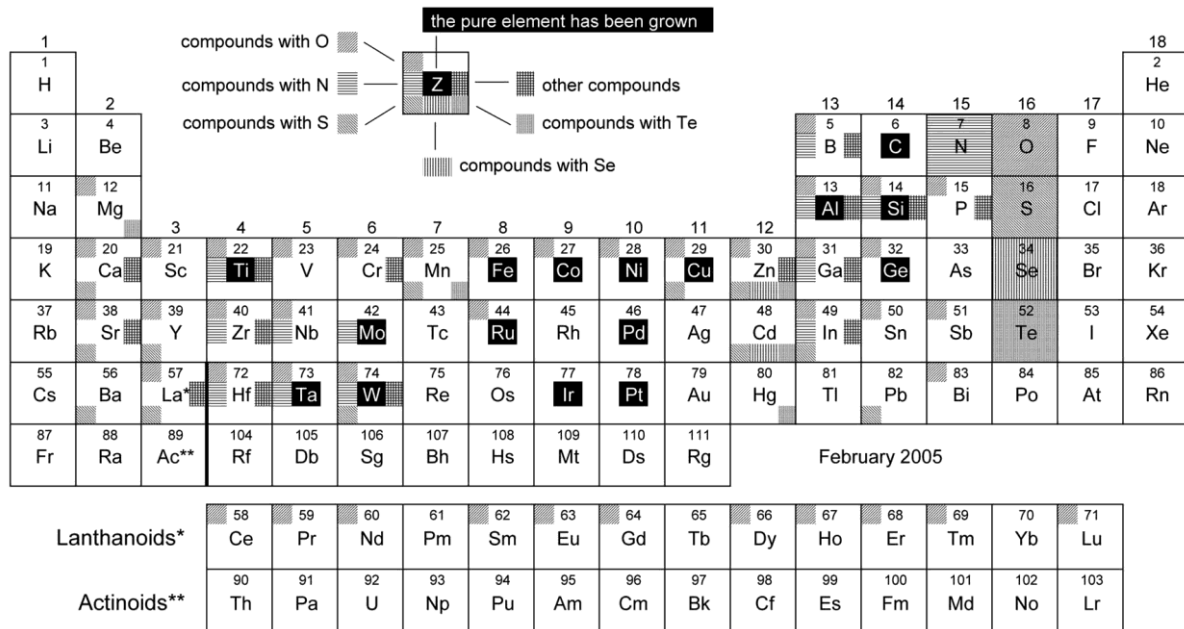


Abbildung 3: Übersicht der bis Januar 2005 mit ALD abgeschiedenen Materialien, reproduziert aus [4]

Die Anwendungen der thermischen ALD sind durch die Verfügbarkeit von geeigneten Präkursoren begrenzt. Oft werden zur Herstellung perfekter Schichten hohe Substrattemperaturen benötigt, da bei niedrigeren Temperaturen Verunreinigungen in die abgeschiedenen Schichten eingebaut werden [13], [14], [15]. Die thermische Stabilität von Präkursoren ist jedoch begrenzt. Oberhalb einer kritischen Temperatur zersetzen sich die Präkursoren und es entstehen Fragmente, deren Abscheidung auf dem Substrat nicht selbstlimitierend ist. Aus diesem Grund besteht ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung auf dem Gebiet der ALD darin neue Präkursoren mit ausreichender thermischer Stabilität zu entwickeln [16]. Für die ALD auf organischen Substraten ist die Temperatur nach oben hin durch die thermische Stabilität des Substrates begrenzt [15]. Eine weitere Anforderung an Präkursoren ist eine hohe Reaktivität [16] (identisch mit dem absoluten

1. Einführung

Haftkoeffizienten in der vorliegenden Arbeit). Die Reaktivität nimmt mit fallender Temperatur ab, was zu einer extremen Verlängerung der Pulszeiten führt [4]. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die zwischen Februar 2005 und Anfang 2010 neu veröffentlichten Präkursoren, als Fortsetzung von Puurunens Liste aus Abbildung 3.

Tabelle 1: Zwischen Februar 2005 und Anfang 2010 veröffentlichte ALD-Prozessstudien mit neuen Präkursoren

Jahr	Material	Präkursor	Referenz
2005	Y ₂ O ₃	Y(tmhd) ₃	[17]
2006	Ga ₂ O ₃	Ga ₂ (NMe ₂) ₆	[18]
	In ₂ O ₃	InCp	[19]
	CaO	Ca(Cp ³ⁱ) ₂	[20]
	Co ₃ O ₄	CoI ₂	[21]
	Cu	Cu(I) N,N-di-sec-butylacetamidinate	[22]
	TaN	Ta(NEtMe) ₅	[23]
	Ru	Ru(CO) ₃ (C ₄ H ₆)	[24]
	Er _x Ga _{2-x} O ₃	Er(C ₅ H ₄ Me) ₃ , Ga ₂ (NMe ₂) ₆	[25]
2007	WN _x	W ₂ (NMe ₂) ₆	[26]
	HfO ₂	(CpMe) ₂ HfMe ₂ , Cp ₂ Hf(OMe) ₂ , (CpMe) ₂ Hf(OMe)Me, (CpMe) ₂ Hf(OMe) ₂	[27]
	MgF ₂ , CaF ₂ , LaF ₃	Mg(thd) ₂ , Ca(thd) ₃ , La(thd) ₃	[28]
	ZnO,	MeZnOiPr	[29]
2008	Al ₂ O ₃	(MeC(NiPr) ₂)AlEt ₂	[30]
	Y ₂ O ₃	Y(CpEt) ₃	[31]
	HfSiO _x	SiH ₂ (NEt ₂) ₂ / Hf(NEt ₂) ₄	[32]
	Ru	bis(N,N'-di-tert-butylacetamidinato)ruthenium(II) dicarbonyl	[33]
	CeO ₂	Ce(mmp) ₄	[34]
	Cu	(hfac)Cu(VTMOs)	[35]
2010	Ru	N,N-dimethyl-1-ruthenocenyethylamine	[36]

Die kleine Wachstumsrate der meisten ALD-Prozesse ist zwar ein Nachteil, jedoch werden in vielen neuen Anwendungen, besonders in der Mikroelektronik und in der Nanotechnologie, Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer benötigt. Im Folgenden wird ein Überblick über die Anwendungen der ALD gegeben.

Die traditionellen Anwendungen, wie Elektrolumineszenz-Anzeigen, transparente Leiter, Metalle und optische Schichten, sind in [3] dargestellt. Die Anwendungen in der Mikroelektronik sind in [37] zusammengefasst. Im Kontext der vorliegenden Arbeit ist dazu zusätzlich die ALD in Grabenkondensatoren von großem Interesse [38]. Durch eine bewusste Untersättigung kann eine Schicht bis zu einer bestimmten Tiefe in den Graben hinein abgeschieden werden. Diese Schicht kann anschließend als Ätzmaske benutzt werden [39].

1. Einführung

In der vorliegenden Arbeit werden ALD-Prozesse untersucht, die Potenzial haben in der Mikroelektronik angewendet zu werden. Im Einzelnen sind das die ALD von Al_2O_3 mit TMA und O_3 , die ALD von HfO_2 mit TEMA_{Hf} und O_3 und die ALD von TiO_2 mit TDMAT beziehungsweise $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ mit O_3 . Nachfolgend werden die Anwendungen der genannten Materialien näher beschrieben.

HfO_2 findet gegenwärtig Anwendung als Gate-Dielektrikum in Si-MOSFET-Schaltkreisen [40], [41]. TiO_2 ist das Grundmaterial für zukünftige Dielektrika in Speicherkondensatoren, sowohl in reiner Form [42], als auch in Perowskiten wie SrTiO_3 [43]. Al_2O_3 wurde als Gate-Dielektrikum für einen GaAs-MOSFET abgeschieden [44]. Früher wurde reines Al_2O_3 als Dielektrikum in DRAM Speicherkondensatoren eingesetzt, heute wird es in Form von Nanolaminaten, zum Beispiel in Verbindung mit ZrO_2 [45], oder als Bestandteil von Mischkristallen [46] als Dielektrikum in Speicherkondensatoren eingesetzt. In all diesen Anwendungen kommen beide Vorteile der ALD zum tragen: Eine genaue Schichtdickenkontrolle ermöglicht die Skalierung der Strukturen und die Homogenität der abgeschiedenen Schichten gewährleistet homogene elektrische Eigenschaften auf großen Substraten.

2. Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst die verwendete ALD-Anlage und die allgemeine Prozessführung beschrieben. Anschließend werden kurz die zur Probencharakterisierung verwendeten Methoden erläutert. Weiter unten werden der zur Massenspektrometrie verwendete Aufbau, das verwendete Massenspektrometer sowie die Methode zur Auswertung der aufgezeichneten Massensignale vorgestellt.

2.1. ALD-Anlage

In Abbildung 4 ist schematisch der ALD-Reaktor (FHR Anlagenbau GmbH, ALD300) gezeigt, in dem alle in der vorliegenden Arbeit diskutierten Experimente durchgeführt wurden. Die Gasdusche (grau) enthält zwei getrennte Netzwerke aus senkrecht zueinander verlaufenden Kanälen, durch welche die Gase zu den einzelnen Einlassdüsen transportiert werden. In das erste Netzwerk wird ein Gemisch aus Argon und Metallpräkursor, und in das zweite ein Gemisch aus Sauerstoff und Ozon beziehungsweise reines Argon eingelassen. Die Einlassdüsen sind in einem quadratischen Muster angeordnet, wobei benachbarte Düsen jeweils einem anderen Netzwerk angehören. Die schraffierte Fläche bildet die Wand des Reaktors. Das Reaktionsvolumen ist zylinderförmig mit einem Durchmesser von 500 mm und einer Höhe von 130 mm. Der Abstand zwischen dem Substrat und der Gasdusche kann über das Hubsystem eingestellt werden. Ein Abstand von 25 mm hat sich als optimal herausgestellt. Dem Wafer wird über den Heizer thermische Energie zugeführt. Die Substrattemperatur ist eine Funktion des Kammerdrucks und der Heizertemperatur. Der Druck im Reaktionsvolumen wird über das Drosselventil C geregelt. Die Substrattemperatur wurde mit einem mit Thermoelementen bestücktem Wafer der Firma SensArray für verschiedene Drücke und Heizertemperaturen vermessen. Dabei wurde eine starke Druckabhängigkeit bei konstanter Heizertemperatur beobachtet, die sich nach Betrachtung der möglichen Wärmetransportmechanismen, Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion, erklären lässt.

Bei einer Heizertemperatur von 300 °C liegt die maximale Strahlungsleistung nach dem Wien'schen Verschiebungsgesetz bei einer Wellenlänge von 5,06 μm beziehungsweise einer Energie von 0,25 eV und damit unterhalb der Bandlücke des Siliziums (1,1 eV). Die Wärmestrahlung des Heizers kann also nicht zur Erwärmung des Substrates beitragen.

Die Wärmeleitung durch direkten mechanischen Kontakt ist proportional zu der Fläche, durch welche die Wärme strömt. Die Kontaktfläche zwischen Substrat und Heizer ist hier sehr klein, da die Heizeroberfläche rau ist. Theoretisch liegt das Substrat nur auf drei Punkten auf. Damit ist auch die Wärmeleitung nicht entscheidend für die Erwärmung des Substrates.

Die mikroskopischen Zwischenräume zwischen Substrat und Heizer werden während des Prozesses mit Trägergas gefüllt. Dadurch kann Wärme vom Heizer über Konvektion direkt zum Substrat transportiert werden. Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist unabhängig vom Druck, solange der Abstand zwischen den unterschiedlich warmen Oberflächen groß im Vergleich zur mittleren Weglänge ist. Der Abstand zwischen Heizer und Substrat liegt jedoch im Bereich der mittleren freien Weglänge, so dass der Wärmetransport durch Konvektion druckabhängig wird. Je weniger Moleküle

2. Experimentelle Grundlagen

den Heizer pro Zeiteinheit treffen, desto kleiner ist die in dieser Zeit zum Substrat transportierte Wärmemenge und damit die Substrattemperatur, die sich im dynamischen Gleichgewicht zwischen Wärmeeintrag und Wärmeabfuhr einstellt. Das Gas, das mit der Oberseite des Substrates wechselwirkt, transportiert Wärme lediglich weg vom Substrat, beziehungsweise entlang des Substrates.

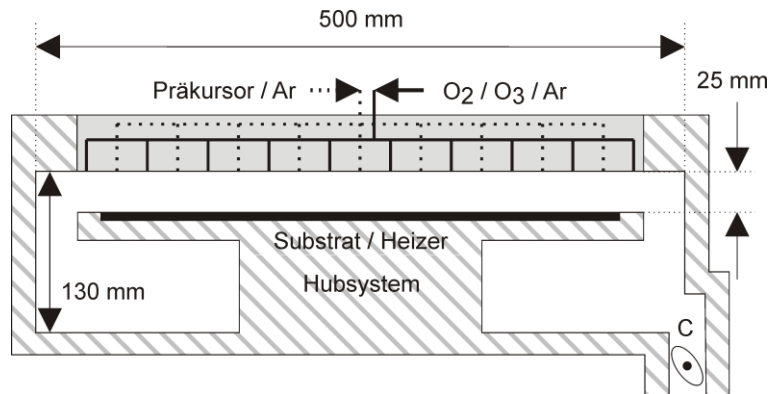


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des verwendeten ALD-Reaktors

Im Folgenden werden die Prozessbedingungen, unter denen der Reaktor betrieben wurde, erläutert. Die Gasdusche und die Reaktorwand haben eine Temperatur von 150 °C, die Substrattemperatur kann zwischen 150 und 400 °C eingestellt werden. In Abbildung 5 ist der Aufbau des Gassystems, das die Gasdusche versorgt, schematisch dargestellt. Zur Dosierung des Metallpräkursors werden sogenannte Bubbler verwendet, in denen das Trägergas durch den flüssigen Präkursor geleitet wird und sich dabei mit dessen Dampf sättigt. Im Oberen Teil der Abbildung ist einer der vier Präkursorstränge gezeigt. Argon fließt mit einer Rate von 500 sccm durch den Bypass in den Reaktor und spült diesen. Um Präkursor in den Reaktor einzubringen, wird das Bypassventil geschlossen und gleichzeitig die Ventile am Bubbler geöffnet. Das Argon fließt so durch den Bubbler und zusammen mit dem gasförmigen Präkursor in den Reaktor. Am Ende des Pulses werden die Ventile am Bubbler geschlossen und das Bypassventil geöffnet. Das Einbringen des Ozons in den Reaktor funktioniert ähnlich. Der Ozongenerator (MKS, AX8560) arbeitet kontinuierlich mit einem Sauerstofffluss von 1000 sccm und einer Ozonkonzentration von 250 g/m³. Das Gasgemisch aus Sauerstoff und Ozon fließt in das Vorvakuum, wenn es nicht in den Reaktor eingebracht wird. Zur Einbringung des Ozons wird das Ventil zum Vorvakuum geschlossen und das Ventil in Richtung Reaktor geöffnet. Die Ozonleitung wird mit Argon gespült. Während des Ozonpulses fließt das Argon in das Vorvakuum.

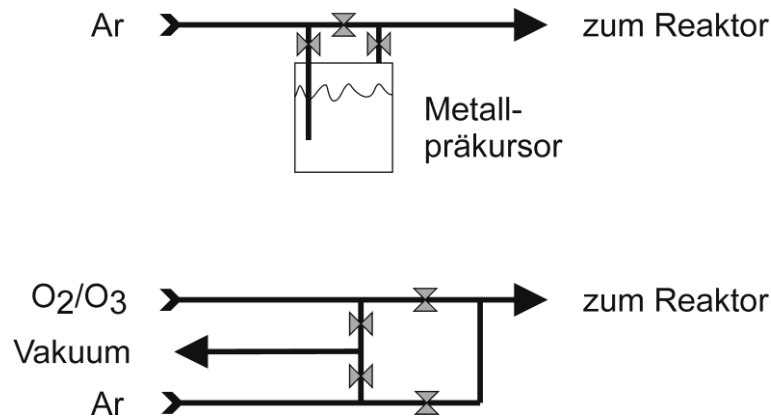


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der beiden Kanäle des Gassystems

Die Anlage verfügt über einen Roboter, der 300 mm Siliziumwafer aus einer Kassette in den ALD-Reaktor transportiert. Damit ist eine Automatisierung der Abscheidungen möglich.

2.2. Physikalische Probencharakterisierung

In diesem Abschnitt werden die zur physikalischen Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten verwendeten Methoden erläutert.

2.2.1. Röntgenmethoden

Röntgenreflektometrie (XRR):

Die Röntgenreflektometrie beruht auf der Interferenz von reflektierter monochromatischer Röntgenstrahlung [47]. Dazu wird die Probe in einem Winkel bestrahlt und die Intensität des spekulär (Einfallswinkel = Ausfallswinkel) reflektierten Strahls gemessen. Generell wird elektromagnetische Strahlung an jeder Grenzfläche, an der sich die Elektronendichte beziehungsweise der Brechungsindex sprunghaft ändert, zu einem Teil reflektiert und zu einem Teil transmittiert. Für Röntgenstrahlung (Cu K Alpha, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) ist der Brechungsindex in Materie kleiner 1. Daher tritt an der Grenzfläche zwischen Probe und Luft bis zu einem kritischen Winkel ($\sim 0,2^\circ$) Totalreflektion auf. Aus dem kritischen Winkel wird der Brechungsindex der Schicht bestimmt. Daraus ergibt sich die Elektronendichte aus der mit Kenntniss der Zusammensetzung des Materials dessen Dichte bestimmt werden kann. Für größere Einfallswinkel tritt ein Teil der Strahlung in die Probe ein, während der Rest reflektiert wird. An der Grenzschicht zwischen Substrat und der zu untersuchenden Schicht wird wieder ein Teil der Strahlung reflektiert. In Abhängigkeit des Einfallswinkels tritt konstruktive oder destruktive Interferenz auf. Aus dem Abstand der Interferenzmaxima kann die Dicke der Schichten bestimmt werden.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben bestehen aus einem Siliziumsubstrat mit einem dünnen natürlichen Oxid, auf das ein Dielektrikum (Al₂O₃, HfO₂ oder TiO₂) abgeschieden wurde. In der Probe gibt es also 3 Grenzflächen an denen die einfallende Röntgenstrahlung reflektiert wird. Die Probe und der Detektor werden so gedreht, dass der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und

2. Experimentelle Grundlagen

der Oberfläche zwischen 0 und $5 - 10^\circ$ variiert. Die in dieser Arbeit bestimmten Dicken wurden mit dem Gerät JVX5200T der Firma Jordan Valley gemessen. Das natürliche Oxid wurde dabei vernachlässigt.

Röntgenbeugung im streifenden Einfall (GI-XRD):

Die Bestimmung der Kristallstruktur beruht auf der Interferenz von an Gitternetzebenen reflektierter Röntgenstrahlung [47]. Im Gegensatz zur XRR und konventioneller Röntgenbeugung ist der Einfallswinkel sehr flach (zirka 3°), um einen möglichst großen Teil der abgeschiedenen Schicht zu untersuchen. Während der Einfallswinkel konstant bleibt, wird der Detektor um die Probe gedreht. Nach dem Bragg'schen Gesetz treten Intensitätsmaxima auf, wenn die an einer Gitterebenschicht reflektierten Wellen konstruktiv interferieren. Damit Interferenz auftreten kann, müssen die Gitternetzebenen passend orientiert sein. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten sind polykristallin. Es gibt also immer kristalline Gebiete, die passend orientiert sind. Aus dem Einfallswinkel, dem Winkel unter dem Intensitätsmaxima auftreten und der Wellenlänge kann der materialspezifische Abstand der Gitternetzebenen berechnet werden. Aus diesen Abständen kann die Kristallstruktur des Materials über einen Abgleich mit einer Datenbank bestimmt werden.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS):

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf der Analyse der kinetischen Energie von Rumpfelektronen, die durch Röntgenstrahlung ausgelöst wurden [48]. Aus der Energie der Röntgenphotonen, der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen und der Austrittsarbeit des Spektrometers wird die elementspezifische Bindungsenergie der Photoelektronen berechnet. Durch die chemische Bindung zwischen den Atomen ergeben sich geringfügige materialspezifische Verschiebungen (wenige eV) der elementspezifischen Bindungsenergie. Die Identifikation eines Materials erfolgt über einen Abgleich der gemessenen Bindungsenergien mit einer Datenbank.

2.2.2. Elektronenstrahl-Methoden

Rasterelektronenmikroskopie (REM):

In einem Rasterelektronenmikroskop wird die Probe mit einem Elektronenstrahl (zirka 10 keV) abgetastet. Ein Bild entsteht durch die Detektion von zurückgestreuten Elektronen oder von Sekundärelektronen, die durch den Elektronenbeschuss ausgelöst werden [49]. Der Bildkontrast entsteht durch verschiedene Phänomene: Erstens ist die Erzeugung von Sekundärelektronen materialspezifisch. Zweitens ist die Rückstreuung der Elektronen winkelabhängig. Es entsteht also ein Kontrast durch Verkipfung der Oberfläche beziehungsweise durch die Struktur der Probe. Drittens können Teile der Oberfläche durch die Struktur der Probe abgeschattet werden. Gebiete, aus denen rückgestreute Elektronen oder Sekundärelektronen den Detektor nicht auf direktem Wege erreichen können, erscheinen dunkel. Viertens erscheinen Kanten hell, da Sekundärelektronen an Kanten leichter ausgelöst werden können.

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten REM-Aufnahmen wurden mit dem Gerät S5200 der Firma Hitachi aufgenommen. Die Vergrößerung beträgt $2,5 \cdot 10^5$.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM):

In der Transmissionselektronenmikroskopie werden extrem dünne Proben (5 – 500 nm) mit Elektronen durchleuchtet. Die Elektronen wechselwirken mit den Atomkernen und werden dabei elastisch gestreut. Die Elektronen können dabei so abgelenkt werden, dass sie den Detektor nicht mehr erreichen. Sind die Atome nicht homogen verteilt, entsteht so ein Kontrast [50]. Die in dieser Arbeit gezeigten TEM Aufnahmen wurden mit einem Gerät der Firma FEI bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV im Primärstrahl aufgenommen.

2.2.3. Spektrometrische Methoden

Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS):

Mit Hilfe der RBS können der Anteil und die Art der Atome in einer Probe bestimmt werden. Dazu wird die Probe mit hochenergetischen Heliumionen (< 4 MeV) beschossen. Die Ionen stoßen mit den Atomkernen und werden zurückgestreut. Die Energie eines gestreuten Ions, die aus dem klassischen Stoß berechnet werden kann, ist charakteristisch für das Atom an dem es gestreut wurde. Aus der Energie der gestreuten Ionen kann die Art der Atome bestimmt werden. Aus der Zahl der gestreuten Ionen in einem bestimmten Energiebereich ergibt sich die Dichte der entsprechenden Atome in der Probe [51].

Flugzeit Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS):

Bei dieser Analysemethode wird die Probenoberfläche in sehr kurzen Pulsen mit Ionen (hier Bi⁺, 25 eV) beschossen. Dabei werden Sekundärionen aus der Oberfläche gelöst, in einem elektrischen Feld beschleunigt und durch einen Detektor nachgewiesen. Die Masse der Ionen bestimmt die Flugzeit zum Detektor. Der zeitliche Verlauf des am Detektor gemessenen Ionenstroms entspricht damit dem Massenspektrum der aus der Probe gelösten Ionen. Mit dieser Methode können Tiefenprofile erzeugt werden, wenn nach jeder Messung ein Teil der Probenoberfläche durch Ionenbeschuss (hier Cs⁺, 0,5 keV) abgetragen wird [52]. Die gezeigten ToF-SIMS Profile wurden mit dem Gerät ToF-SIMS 300R der Firma ION-TOF aufgenommen.

Spektroskopische Ellipsometrie (SE):

Die spektroskopische Ellipsometrie ist eine optische Methode zur Bestimmung der Schichtdicke. Die Messung basiert auf der Phasenverschiebung des in die Probe eindringenden Lichts. Dazu wird die Probe mit linear polarisiertem Licht im Brewster-Winkel bestrahlt. Das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle kann in eine zur Oberfläche senkrechte und eine parallele Komponente zerlegt werden. Die parallel zur Oberfläche polarisierte Komponente des Lichts wird reflektiert, während die senkrecht zur Oberfläche polarisierte Komponente in die Probe eindringt. Das in die Probe eingedrungene Licht wird an der nächsten Grenzfläche reflektiert und tritt aus der Probe aus. Die aus beiden Komponenten resultierende Welle ist elliptisch polarisiert, da die senkrecht zur Oberfläche polarisierte Komponente durch die in der Probe zurückgelegte Strecke eine Phasenverschiebung erfährt. Die Intensität der resultierenden Welle und die Phasenverschiebung zwischen beiden Komponenten werden bestimmt. Aus dem komplexen Brechungsindex des zu

untersuchenden Materials kann die Dicke der Schicht bestimmt werden [53]. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Gerät Fx100 der Firma KLA-Tencor verwendet.

2.3. Experimentelle in-situ Prozesscharakterisierung

Im Gegensatz zu den vorher vorgestellten Methoden, mit denen die Probe nach der Abscheidung analysiert wird, kann die Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) zur in-situ Charakterisierung der während der ALD ablaufenden Oberflächenreaktionen eingesetzt werden. Andere denkbare in-situ Methoden, wie zum Beispiel XPS, können auf Grund des Prozessdrucks im Bereich von 1 mbar nicht direkt eingesetzt werden. Im Folgenden werden die verschiedenen, in der Literatur beschriebenen experimentellen Aufbauten und die damit bereits untersuchten ALD-Prozesse, sowie die verwendeten Methoden erläutert. Anschließend wird das in der vorliegenden Arbeit verwendete Massenspektrometer und dessen Anschluss an den ALD-Reaktor dargestellt.

Die erste, in der Literatur dokumentierte, in-situ QMS-Studie eines ALD-Prozesses wurde von Hyvärinen et al. durchgeführt [54]. In dieser Arbeit wurde ZnS mit ZnCl_2 und H_2S abgeschieden. Die Desorption von ZnCl_2 und das Entstehen von HCl als Reaktionsprodukt wurden mit dem Massenspektrometer beobachtet. Das Prozessgas wurde durch eine Glaskapillare in das QMS gesaugt.

Ritala et al. haben das Konzept einige Zeit später wieder aufgegriffen und die Methodik verfeinert [55]. Die Methode der Hintergrundsubtraktion wurde eingeführt und unter anderem auf den TMA/ D_2O Prozess angewendet. Die Substratoberfläche betrug $0,35 \text{ m}^2$. Neben dem Massenspektrum der Präkursormoleküle wurde die Menge der gebildeten Nebenprodukte in Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht. Der Ionenstrom wurde mit einem Faraday Detektor gemessen. Die experimentellen Limitationen waren die fest eingestellte Elektronenenergie und die starre Glaskapillare, die als Druckstufe diente.

In dem oben beschriebenen Reaktor wurde von der Gruppe um M. Ritala eine Reihe von ALD-Prozessen untersucht. Den Anfang machten Juppo et al. mit dem TMA/ D_2O Prozess zur Abscheidung von Al_2O_3 [56]. In dieser Arbeit wurde mit der Methode der Hintergrundsubtraktion gezeigt, dass sowohl während des TMA-Pulses als auch während des D_2O -Pulses CH_3D entsteht. Außerdem wurde die Menge der Nebenprodukte in Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht. Die Verwendung von D_2O anstelle von H_2O erlaubt es, die protonierten Liganden besser vom Hintergrund zu unterscheiden. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit wurden später von Rahtu et al. in Kombination mit einer Schwingquarz Mikrowaage (QCM) bestätigt [57].

Matero et al. haben die ALD von Al_2O_3 mit $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ und D_2O untersucht [58]. Da der Präkursor zwei unterschiedliche Liganden enthält, stellt sich hier die Frage, in welcher Oberflächenreaktion die beiden Liganden bevorzugt reagieren. Es wurde das Entstehen der deuterierten Liganden CH_3D und DCl beobachtet. Aus der Menge der entstandenen Reaktionsprodukte folgt, dass während des Präkursorpulses eine knappe Mehrheit der CH_3 -Liganden und zirka 20 % der Cl-Liganden reagieren. Die restlichen Liganden reagieren während des Wasserpulses.

2. Experimentelle Grundlagen

Rahtu et al. haben die ALD von TiO_2 , Ta_2O_5 und Nb_2O_5 mit den entsprechenden Metall-Ethoxiden und D_2O untersucht [59]. Wieder wurde das Entstehen der deuterierten Liganden während des Präkursorpulses beobachtet.

Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen war die ALD mit Metallchlorid-Präkursoren. Matero et al. untersuchten die Abscheidung von TiO_2 mit TiCl_4 und D_2O [60]. Das Reaktionsprodukt war DCl . Analog dazu verläuft der ZrO_2 ALD-Prozess mit ZrCl_4 und D_2O [61].

Juppo et al. untersuchten die ALD von TiN und Ti(Al)N mit TiCl_4 , TMA und ND_3 [62]. Während der ALD von TiN war DCl das einzige beobachtete gasförmige Produkt der beiden Oberflächenreaktionen. Während der ALD von Ti(Al)N wurde zusätzlich C_2H_6 und $\text{Al(CH}_3\text{)Cl}$ während des TMA-Pulses beobachtet. Die Menge der beobachteten gasförmigen Produkte variierte mit der TMA-Pulszeit, so dass der Reaktionsmechanismus nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.

J. Niinistö et al. haben die ALD von ZrO_2 mit $\text{Cp}_2\text{Zr(CH}_3\text{)}_2$ untersucht [63]. Wieder stellte sich die Frage, zu welchem Anteil die verschiedenen Liganden an den Oberflächenreaktionen beteiligt sind. Während des Präkursorpulses reagierten 90 % der CH_3 -Liganden und zirka 40 % der Cp-Liganden. Die restlichen Cp-Liganden reagierten während des Wasserpulses.

Die ALD von TiO_2 mit $\text{Ti(OCH(CH}_3\text{)}_2\text{)}_4$ (TTIP) als Titan-Präkursor und D_2O wird in [64] beschrieben. Wieder wurde der deuterierte Ligand als Reaktionsprodukt in beiden ALD-Halbzyklen beobachtet.

Ein Beispiel aus der Klasse der ALD-Prozesse ohne einen starken Oxidanten wurde in [65] untersucht. Hier wurde $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ mit TTIP und ZrCl_4 abgeschieden. Der Reaktionsmechanismus konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. In beiden Oberflächenreaktionen entstehen HCl und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$.

Ein weiterer ALD-Reaktor für Substrate mit einer maximalen Größe von 3,5 cm wurde von Elam et al. vorgestellt [66]. In diesem Reaktor wurden die ALD von ZrO_2 mit $(\text{CpMe})_2\text{ZrOMe}_2/\text{H}_2\text{O}$ [67] und die ALD von SnO_2 mit $\text{Zn(NMe}_2\text{)}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ [68] untersucht. Wie in den oben dargestellten Arbeiten wurde das Entstehen der protonierten Liganden beobachtet. Bei der Verwendung von H_2O_2 wurde O_2 gebildet.

Die Gruppe um G. W. Rubloff untersuchte in einem ALD-Reaktor, in dessen Abgasstrang ein QMS integriert wurde, die ALD von Wolfram mit WF_6 und SiH_4 mit 100 mm Substraten. Da die Ergebnisse aufgrund der einfachen Oberflächenchemie sehr lehrreich sind, sollen sie hier kurz dargestellt werden.

In der ersten Arbeit von Lei et al. wurde gezeigt, wie die Intensität der Nebenprodukte, H_2 und SiF_4 , bedingt durch das selbstlimitierende Wachstum während beider ALD-Halbzyklen abnimmt [69]. Gleichzeitig steigt die Intensität des Präkursors (SiH_4), nachdem die Oberfläche gesättigt ist, womit der Verbrauch des Präkursors während eines Pulses sichtbar wird. Dies entspricht praktisch einer Endpunktdetektion der Oberflächenreaktion und kann zur Optimierung der Pulszeiten und der Spülzeiten benutzt werden. Außerdem wurde der Einfluss des Präkursorflusses, also die Zeit in der das Substrat einer gewissen Präkursorosis ausgesetzt wird, untersucht. Je größer der Fluss, desto höher sind die maximalen, im QMS beobachteten Intensitäten. Daraus folgt, dass der Präkursor möglichst schnell in hoher Konzentration in die Prozesskammer eingebracht werden muss, damit auch niedrig konzentrierte Reaktionsprodukte detektiert werden können. Der Einfluss der Prozess Temperatur auf die Oberflächenreaktionen wird durch die Zunahme der Menge der Reaktionsprodukte mit steigender

2. Experimentelle Grundlagen

Temperatur sichtbar. Aus der Arrheniusdarstellung der Menge der Reaktionsprodukte wurde die thermische Aktivierungsenergie für beide Oberflächenreaktionen bestimmt.

Die zweite Arbeit von Lecordier et al. beschäftigt sich mit der pro Zyklus entstehenden Menge an Reaktionsprodukten [70]. Anhand dieser Größe wurden die Anfangsphase des Schichtwachstums sowie der Einfluss der Substratvorbehandlung untersucht. Die Menge der Produkte nimmt mit der Zyklenzahl zu, bis die Keimbildung abgeschlossen ist, und bleibt danach konstant. Nachdem die Keimbildung abgeschlossen ist, wächst die Schichtdicke linear mit der Zyklenzahl. Die Zyklenzahl, die zum Abschluss der Keimbildung benötigt wird, nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Keimbildung ist also thermisch aktiviert.

Eine besondere Herausforderung bei der in-situ Charakterisierung von ALD-Prozessen mit der Massenspektrometrie stellt die Druckanpassung zwischen der Reaktorkammer und dem Massenspektrometer dar. Hierzu sollen noch zwei weitere Aufbauten erwähnt sein. Kim et al. untersuchten die ALD von HfSiO_4 mit HfCl_4 und $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$ [71]. In diesem Aufbau werden die Prozessgase durch ein 70 cm langes Rohr mit einem Durchmesser von $\frac{1}{4}$ Zoll zum QMS geleitet. Die Kondensation von Reaktionsprodukten in dem langen Rohr kann zu einer Erhöhung des Hintergrundsignals führen.

Grubbs et al. haben die ALD von Wolfram mit WF_6 und Si_2H_6 in der UHV-Kammer von Arthur et al. untersucht [72], [73]. Das QMS ist direkt mit dem Reaktor verbunden.

Die oben zitierten Arbeiten benutzen größtenteils Wasser als Oxidationsmittel. ALD-Prozesse mit Ozon als Oxidant wurden bisher nur in geringem Umfang mit QMS untersucht. In Kapitel 3.3 wird hierauf näher eingegangen.

Aufbau des verwendeten Massenspektrometers

Der schematische Aufbau des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) (MKS, Microvision-IP) ist in Abbildung 6 gezeigt. Der Detektor arbeitet bei einem Druck von 10^{-6} mbar. Damit dieser Druck im Inneren des Geräts aufrechterhalten werden kann, werden die Prozessgase über eine Druckreduzierung eingesaugt. Die Kammer, in der sich der Detektor befindet, wird über eine Turbomolekularpumpe abgesaugt. Die Druckreduzierung verfügt über zwei Einlässe, die mit verschiedenen Düsen, über die der Druck abfällt, bestückt sind. Der Durchmesser der Düsen ist so gewählt, dass der maximale Einlassdruck für Einlass E_1 10 mbar und für Einlass E_2 10^{-2} mbar beträgt. Wird ein Einlassdruck von 10^{-2} mbar überschritten, wechselt das Gerät automatisch von Einlass E_2 zu Einlass E_1 . Wird ein Druck von 10 mbar überschritten, schließt Einlass E_1 automatisch.

Das zu untersuchende Gasgemisch passiert den Einlass und wird in der Ionenquelle durch Elektronenbeschuss ionisiert. Die Elektronenenergie kann zwischen 0 und 100 eV variiert werden. Die Elektronenenergie muss größer als die erste Ionisierungsenergie eines Atoms sein, um dieses zu ionisieren. Bei höheren Elektronenenergien kann auch Mehrfachionisation auftreten. Der Elektronenstrom ist proportional zu dem am Detektor gemessenen Ionenstrom. In dieser Arbeit wurde eine Ionenenergie von 40 eV und ein Elektronenstrom von 1 mA verwendet.

2. Experimentelle Grundlagen

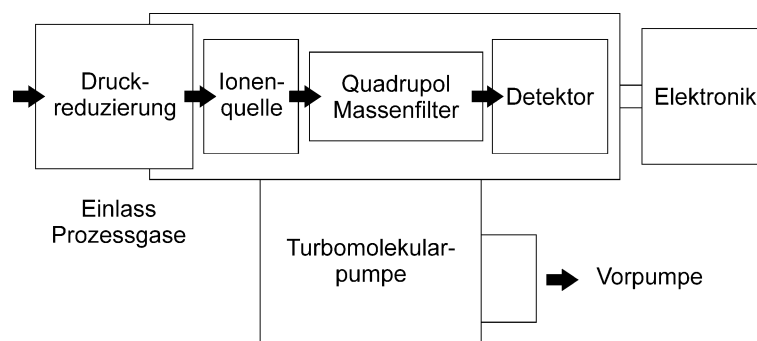


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers

Der Analysator besteht aus einem Quadrupol-Massenfilter und einem Ionendetektor. Der Quadrupol-Massenfilter besteht aus vier parallelen, in einem Quadrat angeordneten Metallelektroden. An den Elektroden wird eine Gleichspannung, der eine Wechsellspannung überlagert ist, angelegt. Die jeweils gegenüberliegenden Elektroden sind verbunden und bilden den Plus- beziehungsweise den Minuspol. Die Spannungen und die Frequenz können so gewählt werden, dass nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis zwischen Masse und Ladung (m/e) den Massenfilter passieren können. Die Bewegungsgleichungen sind in [74] beschrieben. Der Ionendetektor ist ein Faraday-Becher. Die Ionen, die den Massenfilter passiert haben, werden am Detektor entladen, was zu einem Entladungsstrom führt. Der Entladungsstrom ist proportional zum Ionenstrom und wird über einen Verstärker gemessen. Genau genommen wird der Ionenstrom immer für ein bestimmtes m/e Verhältnis gemessen. Da die in dieser Arbeit diskutierten Ionen aber immer einfach geladen sind, wird das m/e Verhältnis im Folgenden der Einfachheit halber als Masse bezeichnet.

Der gemessene Ionenstrom wird über eine Druckkalibrierung in einen Partialdruck umgerechnet. Die Kalibrierung wird mit Argon durchgeführt. Werden andere Gase als Argon gemessen, stimmt die Kalibrierung nicht mehr, da die Atome verschiedene Ionisierungsenergien und unterschiedliche Ionisierungswahrscheinlichkeiten haben. In dieser Arbeit sind lediglich relative Intensitäten für jeweils eine Art von Ionen von Interesse.

Das QMS kann in zwei unterschiedlichen Modi betrieben werden. Der erste Modus durchläuft einen bestimmten Massenbereich (m/e) zwischen 1 und 300 mit einer festgelegten Schrittweite. Bei jeder Masse wird der Ionenstrom für eine bestimmte Zeit, die Integrationszeit, gemessen. Die Integrationszeit kann zwischen 67 und 670 ms und die Schrittweite zwischen $1/4$ und $1/32$ amu gewählt werden. Dieser Modus wird zum Beispiel benutzt, um die Bruchstücke, in die ein Molekül in der Ionenquelle zerlegt wird, zu untersuchen. Dieser Modus eignet sich aber nicht zur Prozesscharakterisierung, da ein Durchlauf, abhängig von der Schrittweite und der Integrationszeit, mehrere Minuten dauern kann.

Der zweite Modus erlaubt es, die Ionenströme einzelner Massen zwischen 1 und 300 zu messen. Die Anzahl der nacheinander gemessenen Massen und die Integrationszeit bestimmt die für eine Messung benötigte Zeit. Um eine möglichst gute Zeitauflösung zu erreichen, wird nur eine einzige Masse gemessen. Mit zunehmender Integrationszeit sinkt die zeitliche Auflösung, während die Messgenauigkeit steigt.

In dieser Arbeit sind komplexe Präkursormoleküle wie TEMAHf und $Cp^*Ti(OMe)_3$ von besonderem Interesse. Bei der Ionisation von Molekülen können diese in eine Vielzahl von

2. Experimentelle Grundlagen

Fragmenten zerfallen. Je komplexer das Molekül ist, desto mehr Fragmente sind möglich. Die geladenen Fragmente können mit dem QMS detektiert werden. Für Verbindungen mit einfacher Struktur, wie zum Beispiel Methanol oder Disilan, gibt es Tabellen, in denen die auftretenden Fragmente und die relativen Intensitäten angegeben sind (NIST Chemistry WebBook). Jedes Molekül zeigt ein charakteristisches Muster seiner Fragmente, ähnlich einem Fingerabdruck.

Experimenteller Aufbau

In Abbildung 7 ist der experimentelle Aufbau, mit dem die QMS-Untersuchungen durchgeführt wurden, gezeigt. Das QMS ist über ein Handventil (A) mit einem Flansch, der direkt in den Reaktor führt, verbunden. Die Entfernung zwischen der Reaktorwand und dem Einlass des QMS beträgt 15 cm.

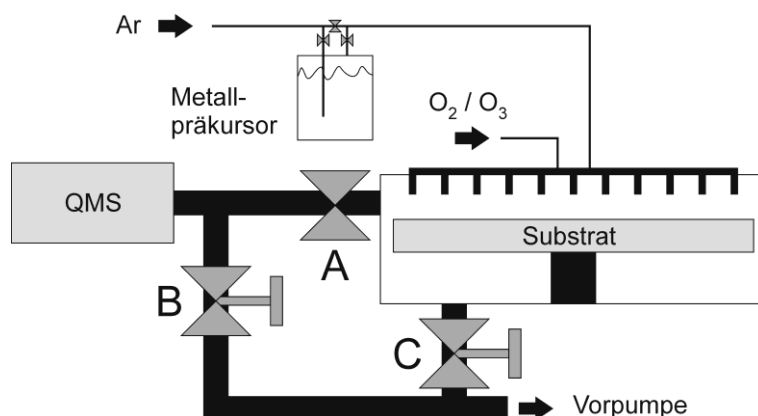


Abbildung 7: Schema des verwendeten Aufbaus zur in-situ QMS-Analyse von ALD-Prozessen

Vor dem Einlass des QMS befindet sich ein T-Stück über das die Prozessgase durch die Vorpumpe abgesaugt werden. Der Druck am Einlass kann über ein Drosselventil (B) eingestellt werden. Für die QMS-Untersuchungen wurde der Fluss des Prozessgases umgeleitet. Drosselventil C wurde geschlossen und das Ventil A geöffnet. Der Prozessdruck wurde über Drosselventil B auf 7 mbar eingestellt, wonach sich eine Substrattemperatur von 275 °C einstellte. Um Gasphasenreaktionen zu vermeiden, wurden einige QMS-Untersuchungen ebenfalls bei einem Prozessdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar durchgeführt. Dazu wurde Drosselventil B voll und Drosselventil C teilweise geöffnet. Der Präkursor wurde ohne Trägergas aus dem Bubbler gesaugt. Durch den geringen Druck infolge des fehlenden Trägergases und der damit verbundenen schlechteren Wärmeleitung sank die Substrattemperatur auf 215 °C.

Substrate

Für die QMS-Untersuchungen wurden strukturierte 300 mm Siliziumwafer als Substrate verwendet. Die Strukturen sind zylindrische Löcher hoher Dichte mit einer Tiefe von 6 μm und einem Aspektverhältnis von 60. Die reaktive Oberfläche der Wafer beträgt zirka 2 m^2 , und ist somit 28-mal größer als die eines planaren Wafers. Durch die große reaktive Oberfläche entsteht eine größere Menge der Reaktionsprodukte, und damit stärkere m/e-Signale mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis (SNR).

2. Experimentelle Grundlagen

Vor den massenspektrometrischen Untersuchungen wurden einige ALD-Zyklen durchlaufen, um zunächst eine geschlossene Schicht des entsprechenden Materials auf dem Wafer abzuschneiden.

Methode der Hintergrundsubtraktion

Zur Aufklärung der während der Atomlagenabscheidung ablaufenden Oberflächenreaktionen wurde der zeitliche Verlauf bestimmter Massen aufgezeichnet. Dazu wurde eine spezielle Sequenz von ALD-Zyklen, wie in [55] beschrieben, verwendet: Zuerst wurden 4 Präkursorpulse in die Prozesskammer eingelassen. Im nächsten Schritt wurden 4 komplette ALD-Zyklen durchlaufen, bevor 4 Ozonpulse in die Prozesskammer eingelassen wurden. Die Spülzeit zwischen den einzelnen Pulsen ist länger als in einem Standardprozess, um das Hintergrundsignal zu minimieren und um einen Anstieg des selbigen zu vermeiden.

Abbildung 8 zeigt beispielhaft ein aufgezeichnetes Signal für $m/e = 16$ (CH_4^+) in einem TMA/ O_3 Prozess. In diesem Beispiel ist das Hintergrundsignal sowohl während der Präkursorpulse als auch während der Ozonpulse kleiner als das Signal während der Prozesszyklen. Daraus kann geschlossen werden, dass CH_4 ein Reaktionsprodukt beider Oberflächenreaktionen ist, wie vorher in [75] berichtet. Das Signal während des ersten Ozonpulses in den Prozesszyklen ist größer als das während der folgenden Ozonpulse, da die Oberfläche vorher komplett mit TMA gesättigt ist. Die in diesem Experiment gewählte Präkursorpulszeit reicht also nicht zur vollständigen Sättigung der Oberfläche. Damit ist gezeigt, dass der Aufbau funktioniert und Ergebnisse aus der Literatur reproduziert werden können.

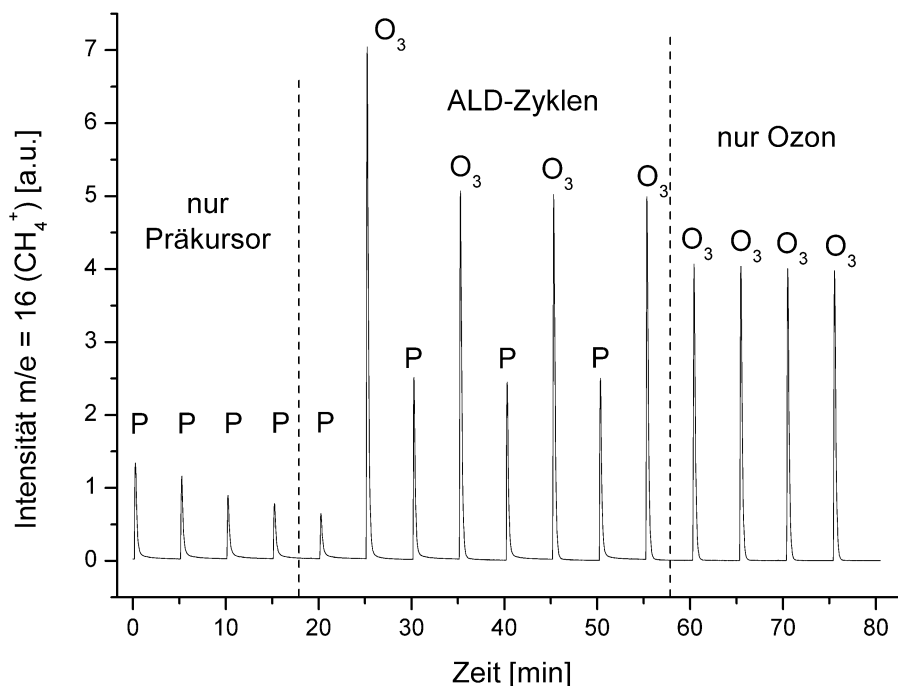


Abbildung 8: Intensität des CH_4 -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von TMA (P) und Ozon (O_3)

2. Experimentelle Grundlagen

Die Pulszeiten können speziell für die massenspektrometrische Analyse optimiert werden, mit dem Ziel ein möglichst großes SNR zu erhalten. Die Optimierung ist in Kapitel 3.3.1 an einem Beispiel beschrieben.

3. Atomlagenabscheidung von TiO₂ und HfO₂

In diesem Kapitel wird die ALD von TiO₂ mit zwei unterschiedlichen Präkursoren, Tetrakis(dimethylamino)titan (TDMAT) und Trimethoxy(pentamethylzyklopentadienyl)titan (Cp*Ti(OMe)₃), sowie die ALD von HfO₂ mit Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (TEMAHf) beschrieben. Zuerst werden die ALD-Prozesse und die Ergebnisse der physikalischen Schichtcharakterisierung dargestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen präsentiert. Am Ende dieses Kapitels wird gezeigt, wie die Massenspektrometrie zur Prozessüberwachung eingesetzt werden kann.

3.1. Abscheidung von Titandioxid

3.1.1. TDMAT als Titanpräkursor

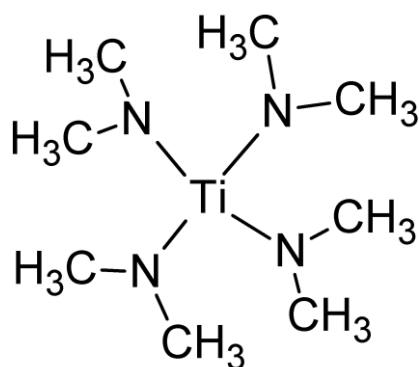


Abbildung 9: Strukturformel von Tetrakis(dimethylamino)titan (TDMAT)

Das TDMAT-Präkursormolekül, dessen Strukturformel in Abbildung 9 gezeigt ist, besteht aus einem Titanatom, an das vier Dimethylamino-Liganden gebunden sind. TDMAT liegt bei Raumtemperatur als hellgelbe Flüssigkeit vor und reagiert heftig mit Wasser. Die molekulare Masse beträgt 224 g mol⁻¹. In der Literatur existieren zwei Publikationen zur ALD von TiO₂ mit TDMAT als Titanpräkursor [76], [77]. Die Oxidation wird mit einem O₂-Plasma durchgeführt. Während Park et al. von einer homogenen Abscheidung berichten [76], beobachteten Maeng et al. eine unvollständige Sättigung des Schichtwachstums [77].

Im Folgenden wird die thermische ALD von TiO₂ mit TDMAT und Sauerstoff beziehungsweise Ozon genauer untersucht. Als Substrate dienen planare 300 mm Siliziumwafer in [100] Orientierung. Die Substrate wurden nicht vorbehandelt und besitzen ein natürliches Oxid.

Wachstumscharakteristik

Der Präkursor wurde bei 40 °C in einem Bubbler verdampft, der Dampfdruck betrug 0,4 mbar. Als Oxidationsmittel wurde ein Sauerstoff/Ozon Gemisch und alternativ reiner Sauerstoff verwendet.

Um das Sättigungsverhalten des Schichtwachstums zu untersuchen wurden 50 ALD-Zyklen mit Präkursorpulszeiten zwischen 50 ms und 1 s abgeschieden. Die Ozonpulszeit betrug bei allen Abscheidungen 1 s, die Substrattemperatur war 205 °C. Das für ALD typische Sättigungsverhalten der mittleren Schichtdicke mit zunehmender Präkursorpulszeit ist in Abbildung 10 gezeigt. Die Schichtinhomogenität nimmt mit zunehmender Pulszeit bis zu einem Wert von 2,2 % ab.

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

Auch für den Oxidationsschritt konnte eine Sättigung der mittleren Schichtdicke beobachtet werden. Wie in Abbildung 11 gezeigt, liegt eine Sättigung schon bei Pulszeiten unter 100 ms vor. Die Oxidation konnte sowohl mit reinem Sauerstoff als auch mit einem Sauerstoff/Ozon Gemisch erfolgen. Für Ozonpulszeiten von zwei Sekunden wurde eine Schichtinhomogenität von 2,5 % erreicht. Die Festlegung der Ozonpulszeit auf 1 s stellt sicher, dass die Reduktionsreaktion des adsorbierten Präkursors abgeschlossen ist, ohne dass sich daraus experimentelle Nachteile ergeben.

Zur Bestimmung des Wachstums pro Zyklus (WPZ) wurden Schichten aus 40, 60 und 80 ALD-Zyklen abgeschieden. Die Schichtdicke wurde mit SE gemessen. Die mittlere Dicke der abgeschiedenen Schichten wurde aus 49 Messpunkten bestimmt. Die mittlere Schichtdicke skaliert linear mit der Zyklenzahl. Daraus folgt, dass die Keimbildung nach 40 ALD-Zyklen abgeschlossen ist. Aus der linearen Interpolation der mittleren Schichtdicken wurde das WPZ bestimmt. In Abbildung 12 ist das WPZ für Substrattemperaturen zwischen 160 und 255 °C dargestellt. Für Substrattemperaturen unter 180 °C beträgt das WPZ zirka 0,36 Å, wie in [76] berichtet. Oberhalb dieser Temperatur beginnt das WPZ leicht anzusteigen und erreicht einen Wert von zirka 0,42 Å bei 255 °C, was einer Zunahme von 15 % entspricht.

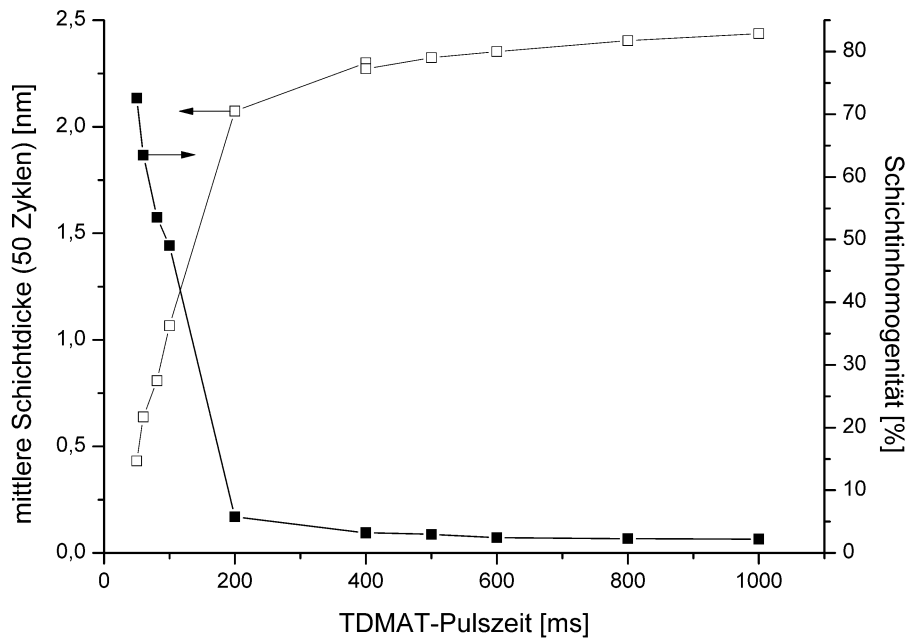


Abbildung 10: Sättigung der mittleren TiO_2 -Schichtdicke und Abnahme der Schichtinhomogenität mit zunehmender Präkursorpulszeit

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

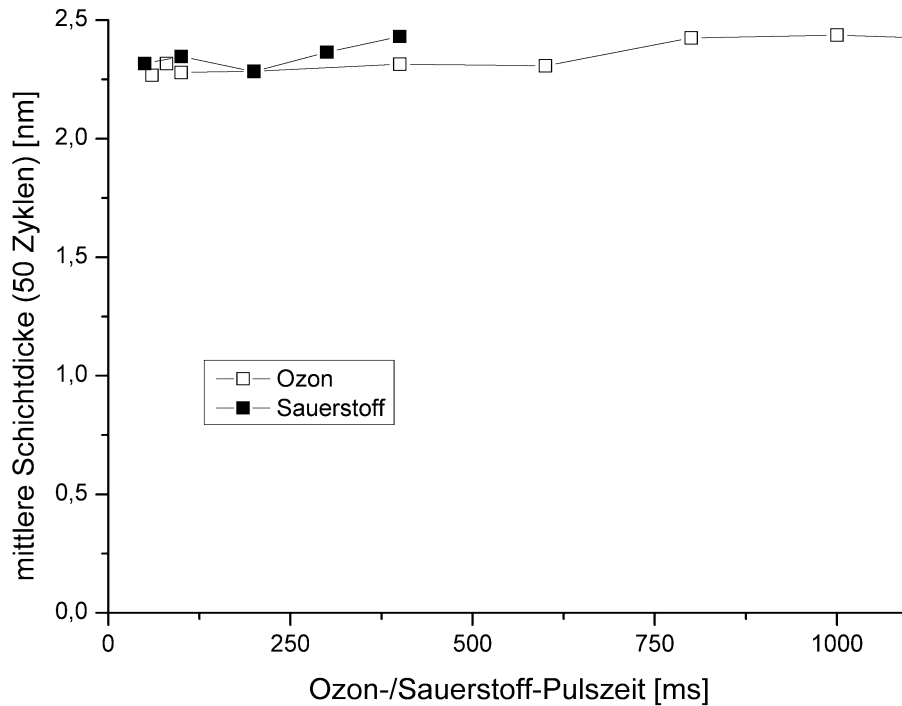


Abbildung 11: Sättigung der TiO_2 -Schichtdicke mit zunehmender O_3 - beziehungsweise O_2 -Pulszeit

Der Anstieg des WPZ oberhalb von 180 °C kann durch die beginnende thermische Zersetzung von TDMAT, die bei 180 °C einsetzt, erklärt werden [78]. Da der Anstieg des WPZ sehr gering ist und die Homogenität der abgeschiedenen Schichten nicht abnimmt, müssen die Moleküle, die bei der thermischen Zersetzung von TMDAT entstehen, im Vergleich zu TDMAT sehr träge mit dem Substrat reagieren.

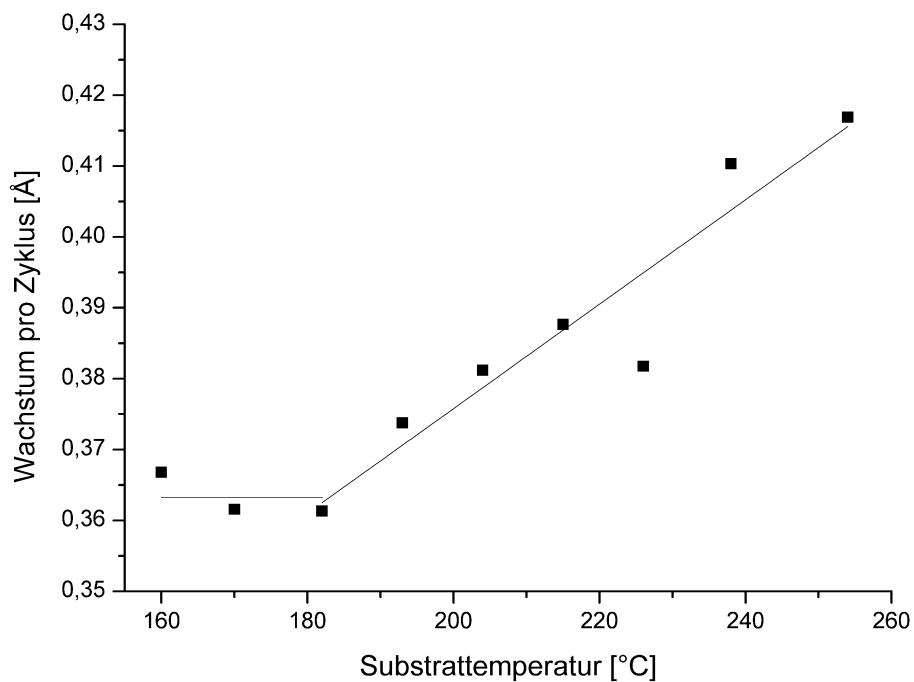


Abbildung 12: ALD-Fenster für TDMAT in Kombination mit Ozon

Physikalische Charakterisierung

Um die Schichtqualität zu bewerten wurde mittels ToF-SIMS der Kohlenstoffgehalt von Proben, die bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden, analysiert. In Abbildung 13 sind die Tiefenprofile des Kohlenstoffgehalts gezeigt. Die hohe Intensität an der Oberfläche ist bei allen Proben vorhanden und kann nicht dem ALD-Prozess zugeschrieben werden. Die Region zwischen der Oberfläche und dem Maximum ist die abgeschiedene Schicht. Das Maximum des Profils entspricht der Grenzfläche zwischen der TiO_2 -Schicht und dem Substrat. Für große Abtragzeiten zeigt das Profil den Kohlenstoffgehalt in dem Substrat. Die Profile mit dem Maximum bei einer Abtragzeit von 125 s gehören zu den mit Ozon abgeschiedenen Proben, während die beiden Profile mit dem Maximum bei 50 s zu den mit Sauerstoff abgeschiedenen Proben gehören. Der Kohlenstoffgehalt in der Schicht und an der Grenzfläche nimmt mit zunehmender Substrattemperatur ab. Die Proben, die bei 182 °C mit Ozon und mit Sauerstoff hergestellt wurden, zeigen die gleiche Menge an Kohlenstoff an der Grenzfläche. In der Schicht ist der Kohlenstoffgehalt für die mit reinem Sauerstoff abgeschiedenen Proben höher als bei den mit Ozon abgeschiedenen Proben. Die Verschiebung des Maximums hin zu kleineren Abtragzeiten resultiert aus einer größeren Abtragsrate der Kohlenstoff reichen Schichten und einer geringeren Schichtdicke.

Wegen des begrenzten ALD-Fensters ist TDMAT nicht zur Abscheidung von Mischoxiden wie zum Beispiel $(\text{Hf,Ti})\text{O}_2$ geeignet, da die zweite Komponente HfO_2 mittels des TEMAHf-Präkursors in einem höheren Temperaturbereich um 280 °C abgeschieden wird. Der TDMAT/ O_3 ALD-Prozess ermöglicht jedoch die Herstellung kohlenstoffhaltiger TiO_2 -Schichten, deren Kohlenstoffgehalt variiert werden kann.

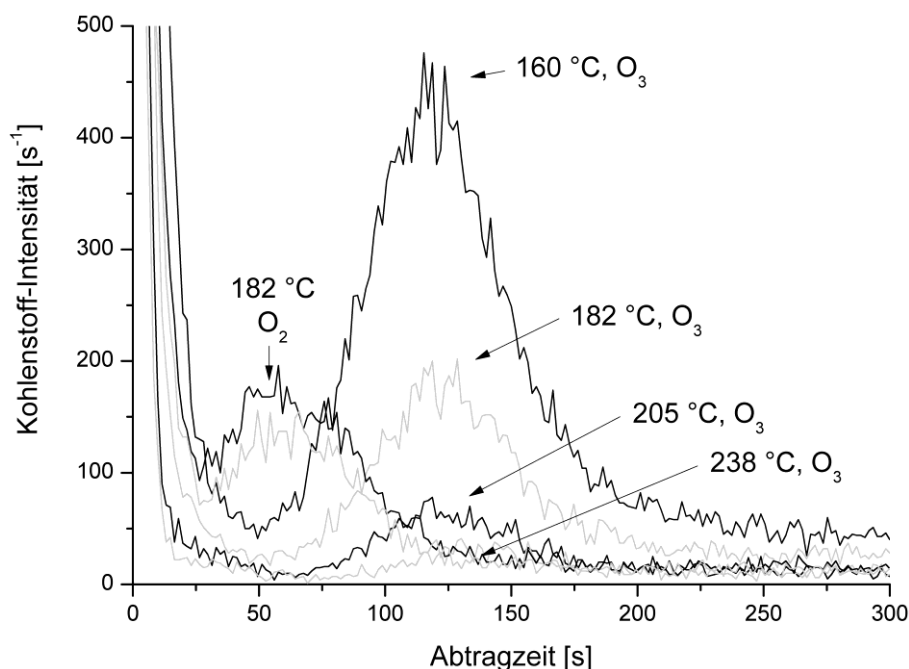


Abbildung 13: ToF-SIMS-Tiefenprofile des Kohlenstoffgehalts in den mit TDMAT abgeschiedenen TiO_2 -Schichten für O_2 - und O_3 -Prozesse bei verschiedenen Substrattemperaturen

3.1.2. Cp*Ti(OMe)₃ als Titanpräkursor

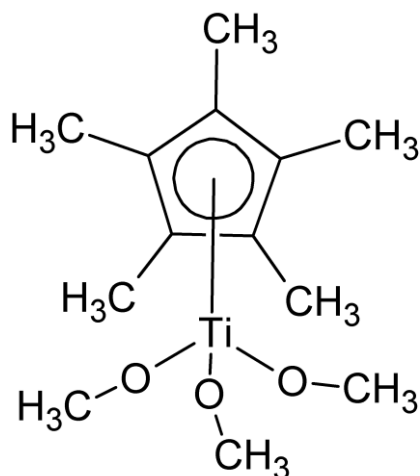


Abbildung 14: Strukturformel von Trimethoxy(pentamethylzyklopentadienyl)titan (Cp*Ti(OMe)₃)

Katamreddy et al. haben einen neuartigen Titanpräkursor, Cp*Ti(OMe)₃, vorgestellt [79]. Das Molekül, dessen Strukturformel Abbildung 14 gezeigt ist, besteht aus einem Titanatom, an das drei Oxymethyl-Liganden und ein Pentamethylzyklopentadienyl-Ligand gebunden sind. Cp*Ti(OMe)₃ liegt bei Raumtemperatur als gelbe Flüssigkeit vor und reagiert heftig mit Wasser. Die molekulare Masse beträgt 276 g mol⁻¹.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der ALD-Prozesscharakterisierung zu diesem Präkursor dargestellt. Als Substrate dienen planare 300 mm Siliziumwafer in [100] Orientierung. Die Substrate wurden nicht vorbehandelt und besitzen ein natürliches Oxid.

Wachstumscharakteristik

Der Präkursor wurde bei 90 °C in einem Bubbler verdampft, der Dampfdruck betrug 0,8 mbar. Als Oxidationsmittel wurde ein Sauerstoff/Ozon Gemisch verwendet. Zuerst wurde das Sättigungsverhalten des Schichtwachstums untersucht. Dazu wurden 200 ALD-Zyklen mit Präkursorpulszeiten zwischen 200 ms und 1,5 s abgeschieden. Die Sättigungsexperimente wurden mit einer Ozonpulszeit von 2 s bei einer Substrattemperatur von 280 °C durchgeführt. Die Schichtdicke wurde mit XRR gemessen. Abbildung 15 zeigt die Konstanz der mittleren Schichtdicke von 4,9 nm und die Abnahme der Schichtinhomogenität bis hin zu 1,2 % mit zunehmender Präkursorpulszeit. Damit wurde das selbstlimitierende Schichtwachstum auf 300 mm Wafern bei einer Substrattemperatur von 280 °C nachgewiesen.

Zur Bestimmung des WPZ wurden Schichten mit 200, 250 und 300 ALD-Zyklen bei Substrattemperaturen zwischen 235 und 350 °C abgeschieden. Die Schichtdicke war dabei proportional zur Zyklenzahl, sodass Effekte der Keimbildungsphase vernachlässigt werden können. Das aus der linearen Interpolation der mittleren Schichtdicken bestimmte WPZ und die Dichte der mit 300 Zyklen abgeschiedenen Schichten sind in Abbildung 16 dargestellt. In dem Temperaturbereich von 235 bis 325 °C steigt das WPZ stetig von 0,22 auf 0,25 Å an. Bei einer Temperatur von 350 °C steigt das WPZ sprunghaft auf 0,5 Å. Die Dichte der abgeschiedenen Schichten steigt ebenfalls mit der Substrattemperatur und erreicht bei 325 °C ein Maximum von 4,2 g cm⁻³, das dem Literaturwert [80] von reinem TiO₂ in der Rutil-Struktur entspricht. Bei höheren Temperaturen fällt die Dichte wieder ab, was auf den Einbau von Präkursorfragmenten hindeutet.

Anhand der Temperaturabhängigkeit von WPZ und Dichte konnte gezeigt werden, dass der Prozess ein breites ALD-Fenster mit einer oberen Grenze von 325 °C besitzt. Die niedrigste untersuchte Substrattemperatur war 235 °C. Sättigungsexperimente bei 195 °C zeigten eine deutlich verlangsamte Adsorption. Auch für Pulszeiten von 1,6 s wurde keine Sättigung der Schichtdicke

3. Atomlagenabscheidung von TiO₂ und HfO₂

beobachtet, sondern ein stetiger Anstieg. Es liegt nahe, dass mit längeren Pulszeiten eine Sättigung erreicht werden kann. Bei niedrigen Temperaturen werden längere Pulszeiten benötigt, da der absolute Haftkoeffizient mit fallender Temperatur abnimmt. Diese Zusammenhänge werden in Kapitel 4.1 und 4.3.3 detailliert beschrieben. Die untere praktikable Grenze für thermische ALD-Prozesse mit Cp*Ti(OMe)₃ liegt damit zwischen 195 und 235 °C.

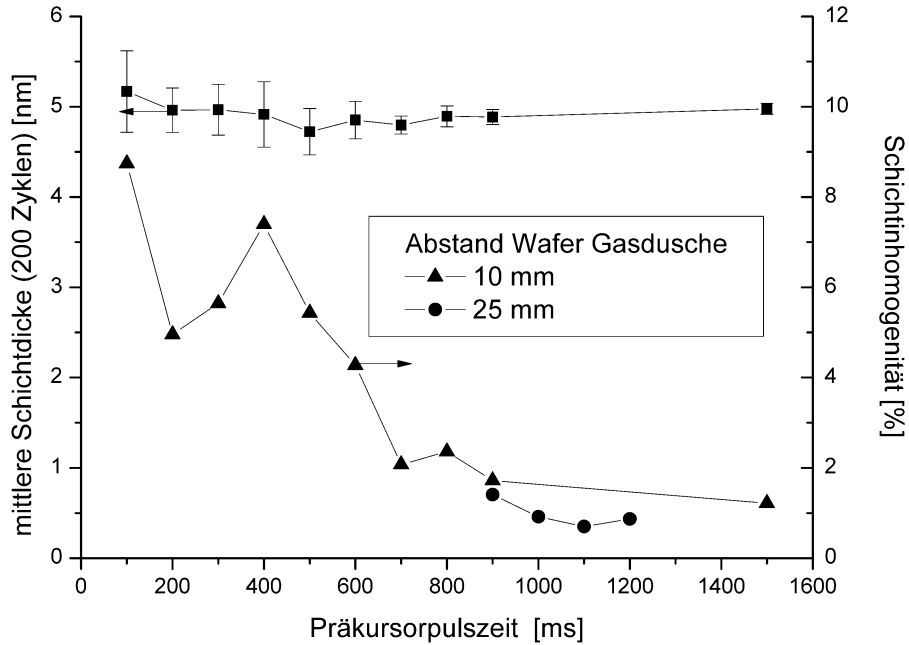


Abbildung 15: Sättigung der TiO₂-Schichtdicke und Abnahme der Schichtinhomogenität mit zunehmender Präkursorpulszeit bei 280 °C, 2 s Ozonpulszeit

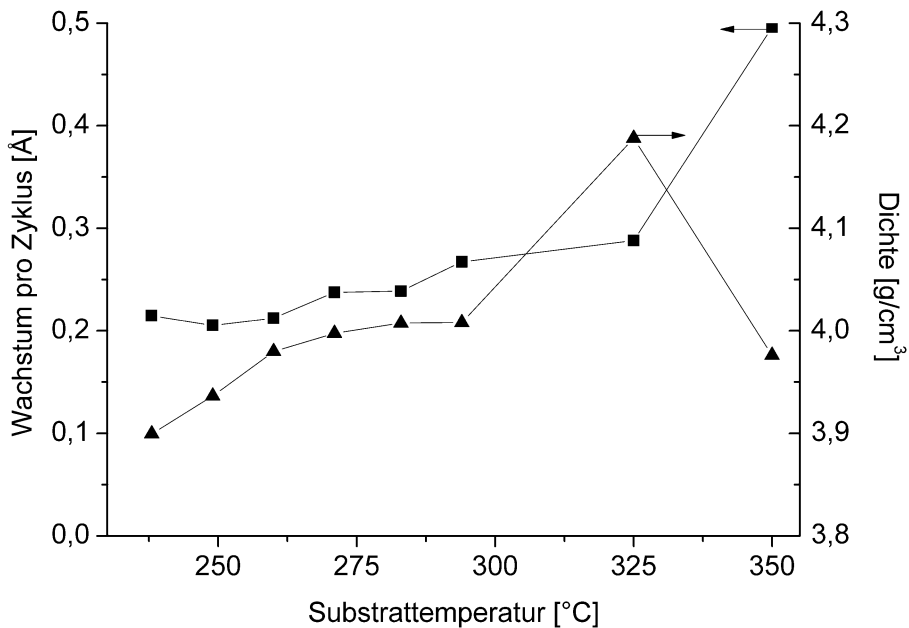


Abbildung 16: ALD-Fenster für die TiO₂-Abscheidung mit Cp*Ti(OMe)₃ und Ozon

Physikalische Charakterisierung

Da $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ neben Titan noch Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wurde der Kohlenstoffgehalt der abgeschiedenen Schichten mit ToF-SIMS untersucht. Abbildung 17 zeigt die Tiefenprofile des Kohlenstoffgehalts für Substrattemperaturen zwischen 235 und 295 °C. Die Profile können in 4 Regionen unterteilt werden: Die Oberfläche (I), die eigentliche TiO_2 -Schicht (II), die Grenzschicht zwischen der TiO_2 -Schicht und dem Substrat (III) und das Siliziumsubstrat (IV). Der Kohlenstoff an der Oberfläche kann nicht dem ALD-Prozess zugeschrieben werden. Der Kohlenstoffgehalt in der Schicht und an der Grenzfläche nimmt mit zunehmender Substrattemperatur deutlich ab. Eine hinreichend hohe Substrattemperatur ist also nötig, um reine TiO_2 -Schichten zu erzeugen. Die Maxima der Profile werden mit steigender Substrattemperatur zu längeren Abtragezeiten hin verschoben, da die Schichtdicke und die Dichte mit der Temperatur zunehmen.

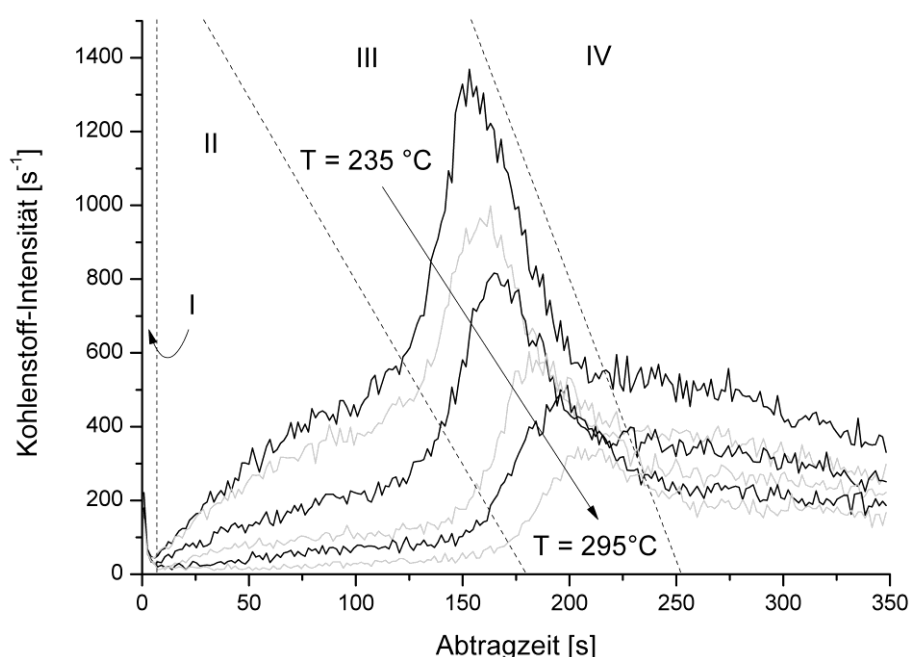


Abbildung 17: ToF-SIMS-Tiefenprofile des Kohlenstoffgehalts in den mit $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ abgeschiedenen TiO_2 -Schichten

Um die Stöchiometrie der Schichten zu bestimmen sowie die für TiO_2 typische chemische Bindung nachzuweisen, wurden XPS-Spektren an einer bei 280 °C abgeschiedenen, 10 nm dicken Probe aufgenommen. Das Orbital, welches das intensivste Signal liefert, ist das $2p_{3/2}$ -Orbital für Titan und das $1s$ -Orbital für Sauerstoff [48]. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 18 gezeigt. Das Maximum des Titan $2p_{3/2}$ -Signals liegt bei 459,3 eV, das von Sauerstoff $1s$ bei 530,5 eV. Die Position und die Form des gemessenen Titan $2p_{3/2}$ -Signals entspricht denen, die in der Literatur angegeben sind [81]. Aus den korrigierten Integralen der Signale lässt sich die Stöchiometrie berechnen. Die Analyse ergab $68 \pm 0,5$ At.% Sauerstoff und $32 \pm 0,5$ At.% Titan, damit sind die abgeschiedenen Schichten leicht unterstöchiometrisch, mit leichtem Sauerstoffüberschuss.

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

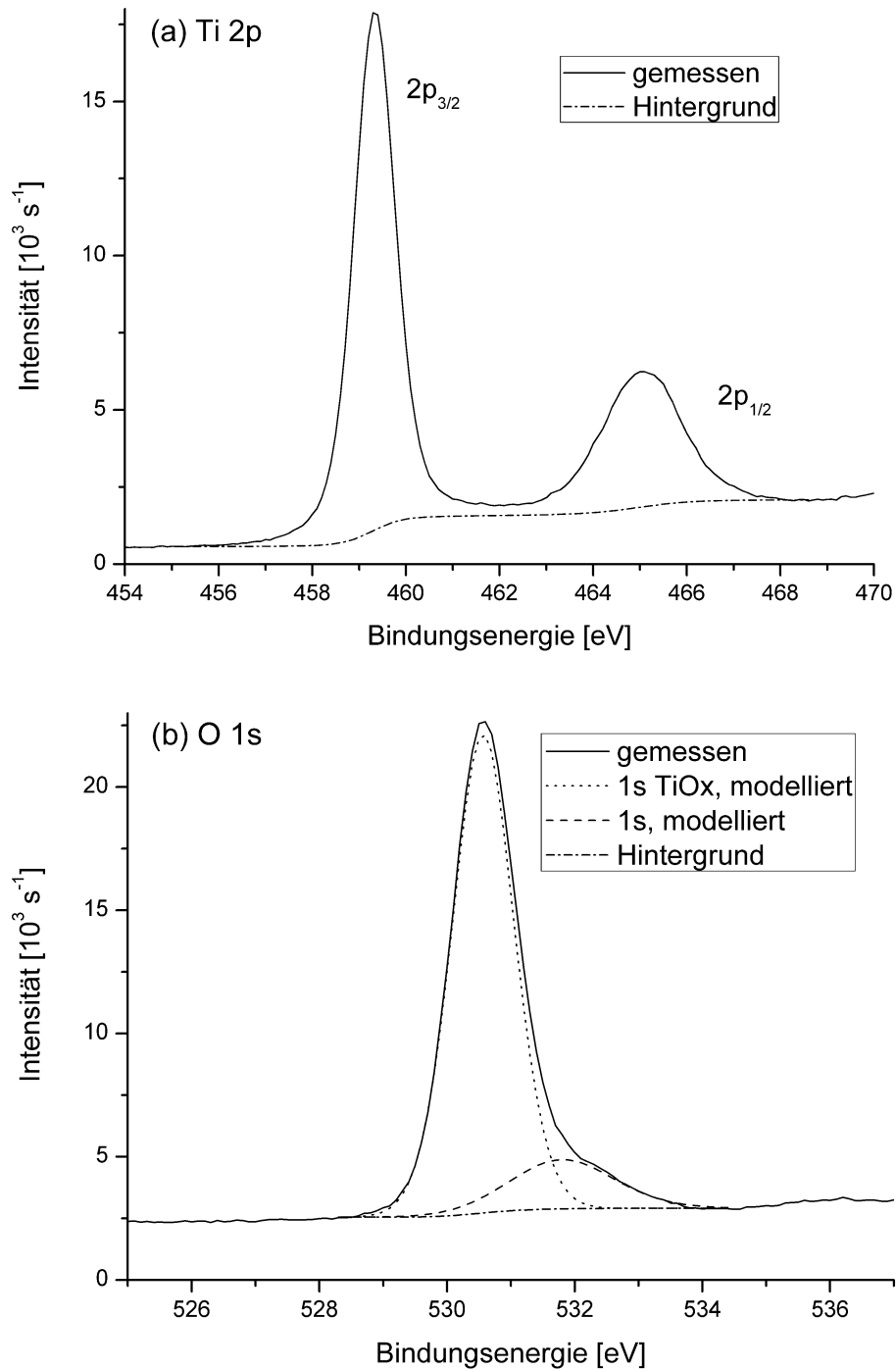


Abbildung 18: XPS-Spektren der bei 280 °C abgeschieden TiO_2 -Schichten, (a) Ti 2p, (b) O 1s

Die Kristallstruktur der Schichten direkt nach der Abscheidung und nach einer Temperaturbehandlung ist von besonderem Interesse, da sie die elektrischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst. Da die Kristallstruktur durch das Substrat beeinflusst werden kann, wurden 12 nm dicke TiO_2 -Schichten bei 280 °C auf Titanitrid und Ruthenium abgeschieden und im Röntgendiffraktometer unter streifendem Einfall (GI-XRD) untersucht. Die Temperaturbehandlung erfolgte während der Röntgenanalyse in einer Stickstoffatmosphäre, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Titanitrid ist ein Standardelektrodenmaterial in der Mikroelektronik und Ruthenium ist wegen seiner hohen Austrittsarbeit ein Kandidat für den Einsatz als Edelmetallelektrode.

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

Nach der Abscheidung auf TiN liegt das TiO_2 in der Anatas-Struktur vor. Die GI-XRD-Spektren in Abbildung 19 zeigen einen deutlichen Reflex bei $25,3^\circ$, der den $\{101\}$ Ebenen des TiO_2 in der Anatas-Kristallstruktur entspricht [82], und einen bei $42,6^\circ$, der den $\{200\}$ Ebenen des TiN entspricht. Bis zu einer Temperatur von 600°C ändert sich die Kristallstruktur nicht. Für höhere Temperaturen verschwinden die beiden Reflexe und ein neuer erscheint bei $27,4^\circ$. Dieser Reflex gehört zu den $\{110\}$ Ebenen des TiO_2 in der Rutil-Struktur. Die TiN-Elektrode wird also bei Temperaturen oberhalb von 600°C oxidiert. Es entsteht TiO_2 in der Rutil-Struktur, die Metall-Isolator-Struktur ist aber zerstört.

Die auf Ruthenium abgeschiedenen TiO_2 -Schichten zeigen nach der Abscheidung einen schwachen Reflex bei $27,4^\circ$, der wie oben dem TiO_2 in der Rutil-Kristallstruktur zugeordnet wird, und drei weitere Reflexe bei $38,4$; $42,2$ und $44,0^\circ$, die von dem Substrat stammen. Reflexe, die zu der Anatas-Struktur gehören, sind nicht zu sehen. Während der Temperaturbehandlung bis 900°C wird der Reflex bei $27,4^\circ$ stärker und schärfer, die Reflexe des Rutheniumsubstrates bleiben unverändert. Die TiO_2 -Schicht ist also schon nach der Abscheidung teilweise kristallin und kristallisiert während der Temperaturbehandlung zunehmend in der Rutil-Struktur. Das Rutheniumsubstrat bleibt intakt, Reflexe, die das Rutheniumoxid kennzeichnen (zum Beispiel $28,1$ und $35,1^\circ$), wurden nicht beobachtet. Damit kann mit diesem Prozess hochreines TiO_2 in der Rutil-Struktur, die eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist, auf Ruthenium hergestellt werden.

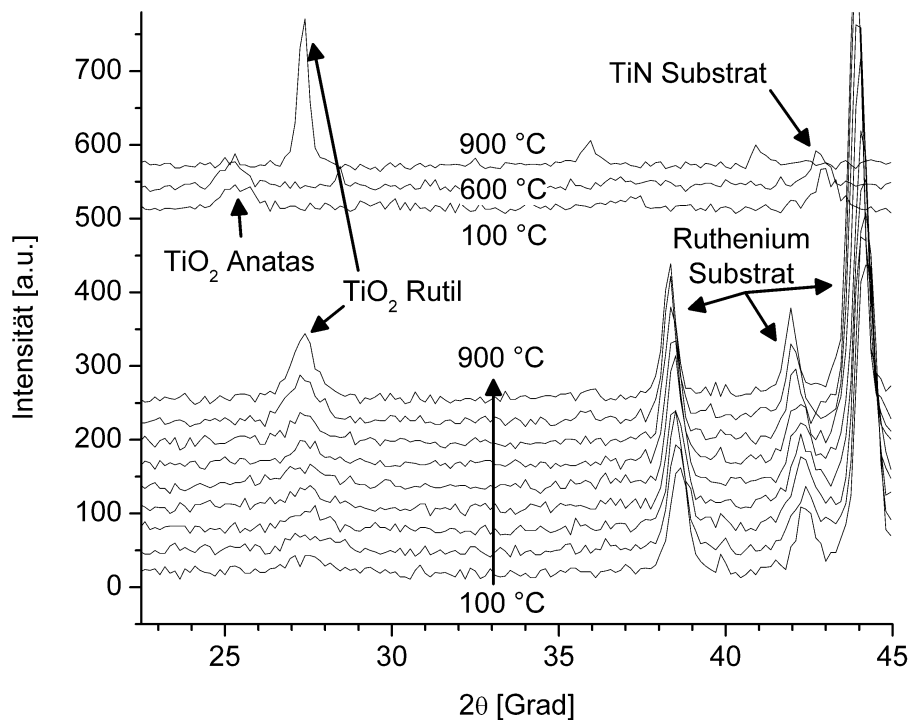


Abbildung 19: GI-XRD-Spektren von 12 nm dicken TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur auf Titannitrid und Ruthenium

3.2. Abscheidung von Hafniumdioxid mit TEMAHf und Ozon

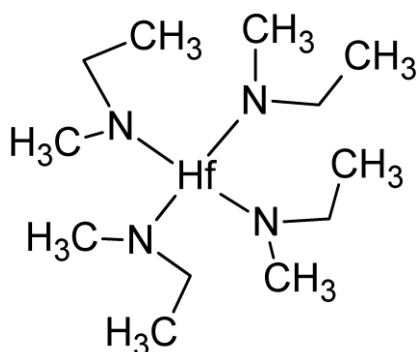


Abbildung 20: Strukturformel von Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (TEMAHf)

Das TEMAHf-Präkursormolekül, dessen Strukturformel in Abbildung 20 gezeigt ist, besteht aus einem Hafniumatom, an das vier Ethylmethylamino-Liganden gebunden sind. TEMAHf liegt bei Raumtemperatur als klare Flüssigkeit vor und reagiert heftig mit Wasser. Die molekulare Masse beträgt 412 g mol⁻¹. Die ALD von HfO₂ mit TEMAHf als Metallpräkursor und O₃ als Oxidant wurde schon in der Literatur beschrieben. Liu et al. haben gezeigt, dass das Schichtwachstum sowohl für den Präkursorpuls als auch für den Ozonpuls selbstlimitierend ist und dass das WPZ bei einer Heizertemperatur von 420 °C sprunghaft steigt [83].

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass dieser ALD-Prozess in dem vorliegenden ALD-Reaktor das für ALD typische selbstlimitierende Wachstum zeigt, da dies eine Voraussetzung für die weiter unten folgenden Untersuchungen ist. Die Schichtdicke wurde mit SE gemessen. Die mittlere Schichtdicke wurde aus 49 Messpunkten bestimmt.

Zur Untersuchung des Schichtwachstums wurden Schichten aus 50 ALD-Zyklen bei 210 °C mit Präkursorpulszeiten zwischen 60 und 800 ms abgeschieden. Die Ozonpulszeit betrug 1 s. Wie in Abbildung 21 gezeigt, ist das Schichtwachstum selbstlimitierend. Die Schichtinhomogenität nimmt mit zunehmender Präkursorpulszeit bis zu einem Wert von 2,7 % ab.

Zur Bestimmung des WPZ wurden Schichten aus 20, 40 und 60 ALD-Zyklen abgeschieden. Die mittlere Schichtdicke skaliert linear mit der Zyklenzahl. Aus der linearen Interpolation der mittleren Schichtdicken wurde das WPZ bestimmt. In Abbildung 22 ist das WPZ für Substrattemperaturen zwischen 190 und 320 °C gezeigt. Das WPZ steigt oberhalb einer Temperatur von 290 °C deutlich an.

3. Atomlagenabscheidung von TiO₂ und HfO₂

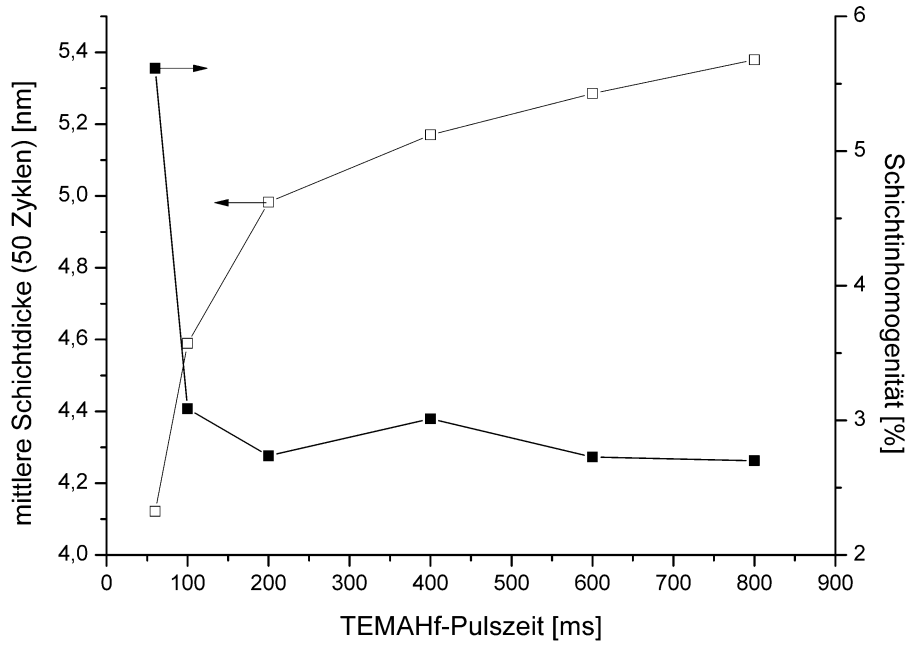


Abbildung 21: Sättigung der HfO₂-Schichtdicke und Abnahme der Schichtinhomogenität mit zunehmender Präkursorpulszeit

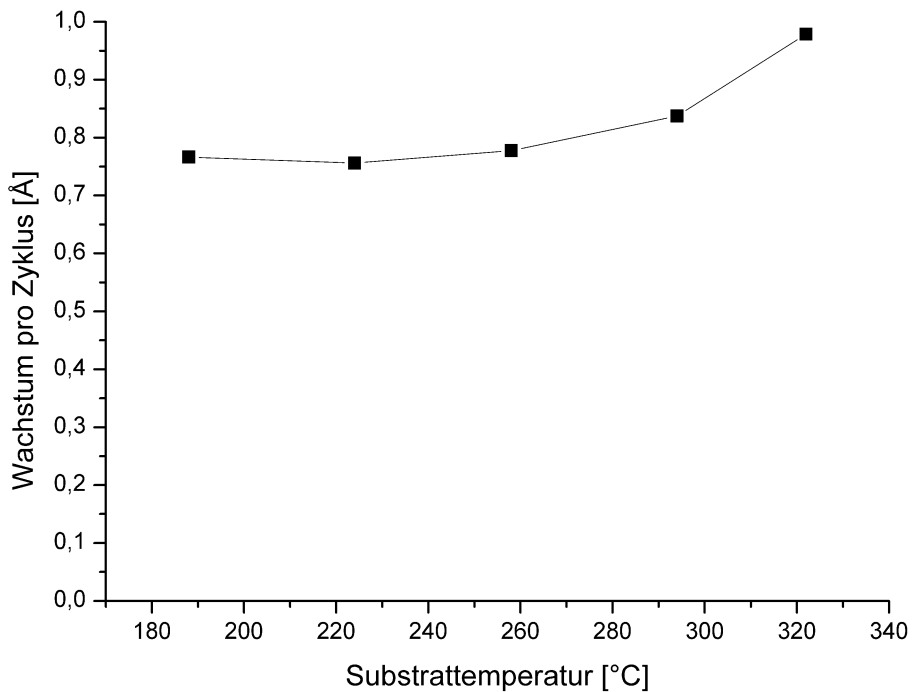


Abbildung 22: ALD-Fenster für die HfO₂-Abscheidung mit TEMAHf und Ozon

3.3. Massenspektrometrie an ALD-Prozessen mit Ozon

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene ozonbasierte ALD-Prozesse mit dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Aufbau untersucht. Im Einzelnen sind das: Cp*Ti(OMe)₃/O₃, TMA/O₃ und TEMA/Hf/O₃. Die einzelnen m/e-Signale wurden nach der dort beschriebenen Methode ausgewertet. In diesem Kapitel werden für jeden der untersuchten Prozesse zuerst der Wissensstand aus der Literatur und anschließend die im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu gewonnenen Erkenntnisse vorgestellt.

3.3.1. Cp*Ti(OMe)₃ mit Ozon

Zuerst werden die Ergebnisse zum Cp*Ti(OMe)₃/O₃ Prozess dargestellt. In Abbildung 23 ist das Massenspektrum des Cp*Ti(OMe)₃-Moleküls gezeigt. Es wird angenommen, dass alle Ionen einfach positiv geladen sind. Der Gesamtdruck betrug 3·10⁻³ mbar. Das komplette Molekül ist bei m/e = 276 zu sehen. Fragmente, bei denen ein oder mehrere OMe-Liganden abgespalten wurden, sind bei m/e = 245, 214 und 183 zu sehen. Analog dazu ist das Fragment ohne den Cp*-Liganden bei m/e = 141 zu sehen. Der Cp*-Ligand selber ist bei m/e = 135 zu sehen. Weitere Fragmente entstehen durch die Abspaltung der Methyl-Gruppen bei m/e = 231 und 199. Neben jedem dieser starken Signale tauchen zahlreiche weitere Signale mit geringerer Intensität auf, die durch Isotope und die Abspaltung von Wasserstoff entstehen. TiCp*(OMe) bei m/e = 214 ist das Fragment mit der stärksten Intensität und eignet sich damit zur Prozessüberwachung nach Kapitel 3.3.4.

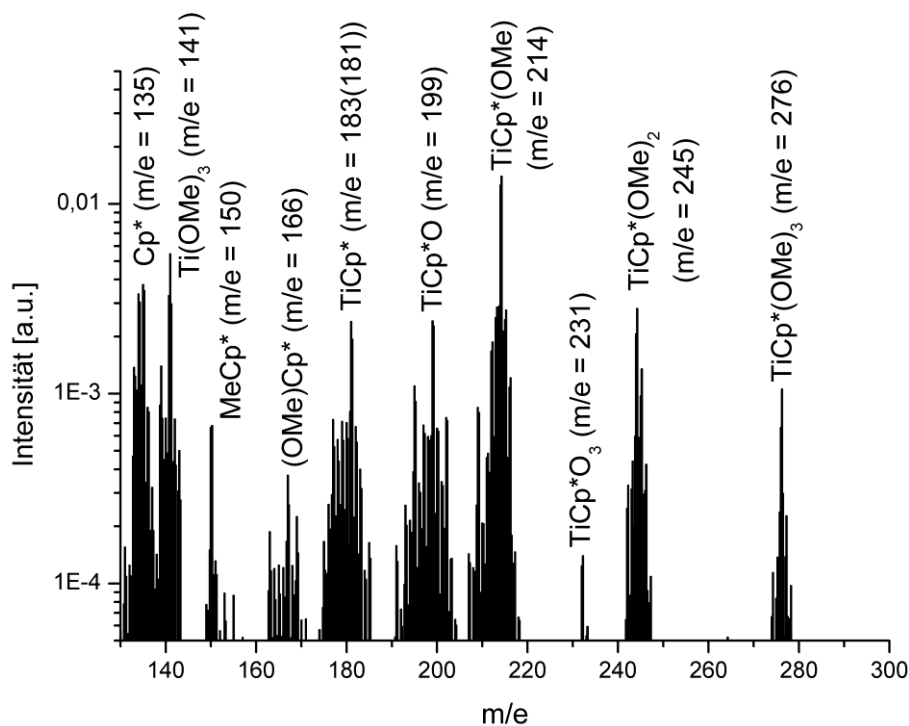


Abbildung 23: Massenspektrum des Cp*Ti(OMe)₃

In Abbildung 24 ist exemplarisch der Verlauf des Massensignals m/e = 44, das dem einfach positiv geladenen Ion des CO₂ entspricht, gezeigt. Während der Messung wurde folgende Pulssequenz

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

durchlaufen: 4 Präkursorpulse zur Bestimmung des Hintergrunds, 6 komplette ALD-Zyklen, beginnend mit dem Präkursorpuls, und 4 Ozonpulse zur Bestimmung des Hintergrunds. Die Präkursorpulse und die Ozonpulse sind mit P, beziehungsweise mit O_3 markiert. Während der Präkursorpulse entsteht kein CO_2 . Während der Ozonpulse wird CO_2 sowohl in den Prozesszyklen als auch in dem Hintergrundsignal beobachtet. In den Prozesszyklen entsteht mehr CO_2 als in den Hintergrundzyklen. Damit ist nachgewiesen, dass in der Reaktion zwischen Ozon und der mit $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ gesättigten Oberfläche bei diesen Prozessbedingungen CO_2 als Reaktionsprodukt entsteht.

Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, nimmt die Signalqualität, also das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR), zu, wenn die Präkursoren mit einem großen Fluss und in der passenden Dosis in den Reaktor eingebracht werden. Das SNR für das Präkursor- beziehungsweise das Ozonsignal ist in der vorliegenden Arbeit als der Quotient der maximalen Intensitäten des letzten Pulses der Prozesszyklen und dem letzten Puls der Hintergrundzyklen definiert. Werden die Präkursoren zu langsam eingebracht, wird das Signal zeitlich gestreckt und verliert so an Intensität, was die Unterscheidung vom Hintergrund erschwert. Wird insgesamt zu wenig Präkursor eingebracht, sinkt die Intensität, da der Präkursor verbraucht ist, bevor alle reaktiven Stellen gesättigt sind. Wird dagegen zu viel Präkursor eingebracht, steigt der Hintergrund stark an. Die Intensität des Signals ist aber begrenzt, da die Anzahl der reaktiven Stellen begrenzt ist. Die Rate, mit welcher der Präkursor eingebracht wird, kann über den Trägergasfluss gesteuert werden. Die Dosis ist proportional zur Pulszeit und zum Trägergasfluss. Das SNR kann also über die Präkursorpulszeit bei einem hohen Trägergasfluss optimiert werden.

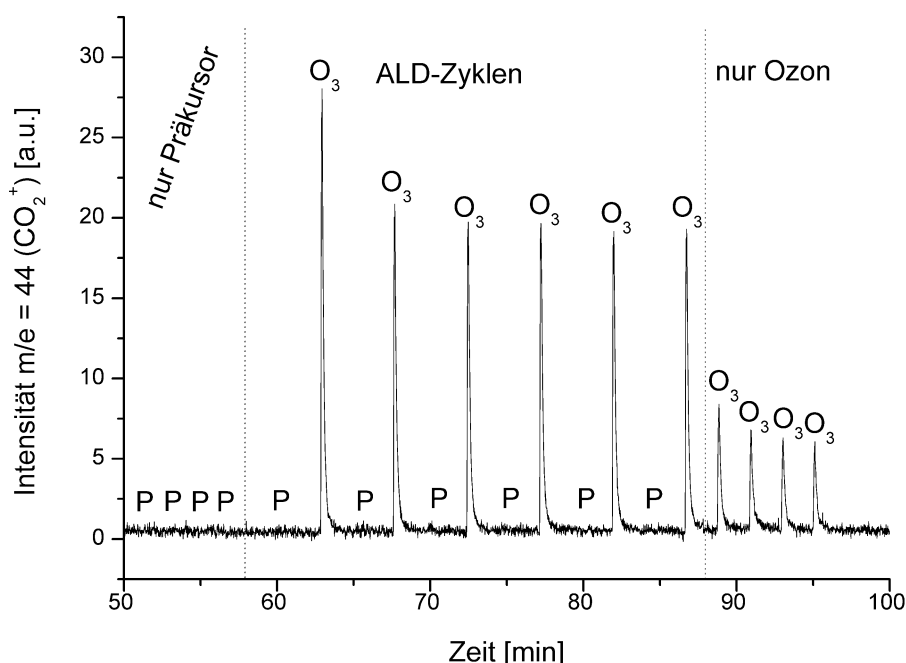


Abbildung 24: Intensität des CO_2 -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ (P) und Ozon (O_3)

Abbildung 25 zeigt das SNR des in Abbildung 24 gezeigten CO_2 -Signals für Ozonpulszeiten zwischen 1 und 5 s. Alle anderen Parameter blieben bei diesem Experiment unverändert. Das SNR

3. Atomlagenabscheidung von TiO₂ und HfO₂

steigt mit zunehmender Pulszeit bis auf einen Wert von 4,5 bei einer Pulszeit von 2 s. Für längere Pulszeiten nimmt das SNR wieder ab. Damit zeigt das SNR das oben beschriebene Verhalten.

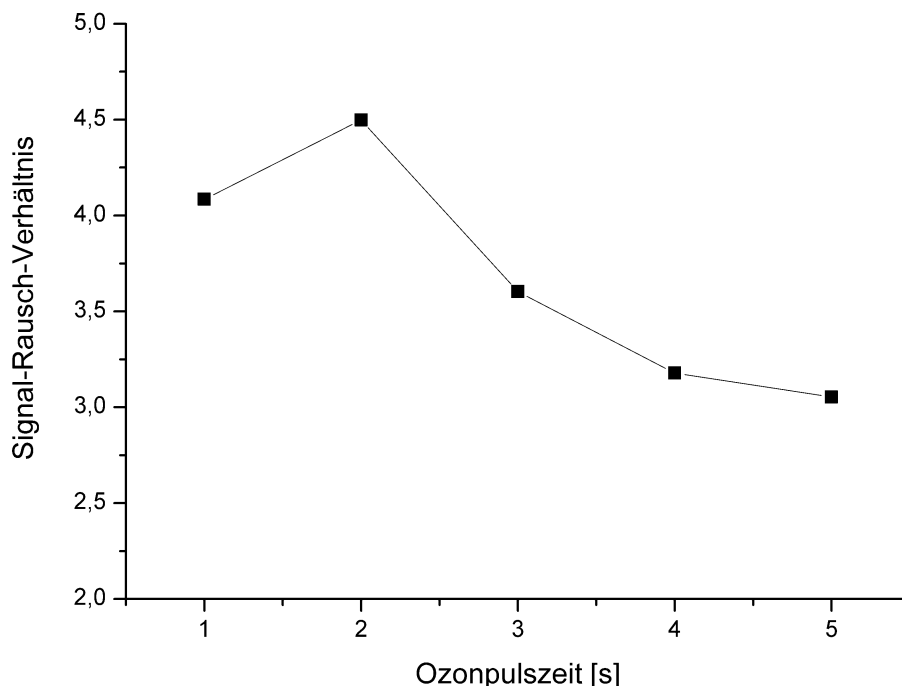


Abbildung 25: SNR des CO₂-Signals während des Ozonpulses im Cp*Ti(OMe)₃/O₃ Prozess

Während der oben beschriebenen Pulssequenz wurde der Verlauf verschiedener Massensignale aufgezeichnet. Alle aufgezeichneten Massensignale sind qualitativ dem aus Abbildung 24 gleich und daher nicht immer gezeigt. Die Experimente wurden zuerst bei einem Prozessdruck von 7 mbar und einer Substrattemperatur von 320 °C durchgeführt. Anschließend wurden die Experimente zur Vermeidung von Gasphasenreaktionen bei einem Druck von 3·10⁻³ mbar und einer Temperatur von 215 °C wiederholt. Die niedrigere Temperatur resultiert aus dem Fehlen des Trägergases, das hauptsächlich für den Wärmetransport verantwortlich ist.

In Tabelle 2 sind die während der Pulse von Cp*Ti(OMe)₃ und Ozon beobachteten Reaktionsprodukte der Oberflächenreaktionen und die entsprechenden Massensignale zusammengefasst. Methanol (OMeH) hat zwar eine Masse von 32 amu, aber das intensivste Signal bei m/e = 31.

Tabelle 2: Reaktionsprodukte während des Cp*Ti(OMe)₃- und des Ozonpulses bei einem Prozessdruck von 7 und 3·10⁻³ mbar

Druck [mbar]	Cp*Ti(OMe) ₃ - Puls	Ozonpuls
7	OMeH (m/e = 31)	H ₂ O (m/e = 18)
7		CO ₂ (m/e = 44)
3·10 ⁻³	OMeH (m/e = 31)	H ₂ O (m/e = 18)
3·10 ⁻³		OMeH (m/e = 31)
3·10 ⁻³		CO ₂ (m/e = 44)
3·10 ⁻³		Cp* (m/e = 135)

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

Bei einem Prozessdruck von 7 mbar wurde Methanol als einziges Reaktionsprodukt während des Präkursorpulses nachgewiesen. Während des Ozonpulses wurden neben H_2O ($m/e = 18$) und CO_2 ($m/e = 44$) keine weiteren Produkte, weder der Cp^* -Ligand noch der OMe-Ligand, detektiert.

Bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar wurde während des Ozonpulses zusätzlich die Bildung von Methanol und das Entstehen eines Fragmentes des Cp^*H bei $m/e = 135$ nachgewiesen. Abbildung 26 zeigt den Verlauf des Massensignals $m/e = 31$, das bei diesem geringen Druck aufgenommen wurde. Qualitativ ist es gleich den bei höherem Druck aufgenommenen Signalen. Da das Prozessgas unter diesen Bedingungen jedoch schneller ausgetauscht wird, fallen die Signale schneller ab.

Mit diesen Ergebnissen lassen sich die beiden Oberflächenreaktionen wie folgt beschreiben: Das $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ -Molekül chemisorbiert über die OMe-Liganden an der Oberfläche, dabei wird Methanol frei. Das Ozon spaltet die restlichen OMe-Liganden und den Cp^* -Liganden von der Oberfläche ab. Bei einem Prozessdruck von 1 mbar wurde beobachtet, dass die abgetrennten Liganden in der Ozonatmosphäre zu CO_2 und H_2O verbrannt werden. Ist der Gesamtdruck gering, beziehungsweise die mittlere freie Weglänge groß, werden die Liganden nicht verbrannt, da die verschiedenen Spezies in der Gasphase nicht ausreichend in Kontakt stehen.

Mit dem QMS kann die chemische Zusammensetzung der Oberfläche nicht direkt bestimmt werden. Da der protonierte OMe-Ligand als gasförmiges Reaktionsprodukt beobachtet wurde, ist es plausibel, dass die Oberfläche nach dem Ozonpuls OH-terminiert ist. Die OH-Gruppen können durch das Wasser, das bei der Verbrennung der Liganden während des Ozonpulses entsteht, erzeugt werden. Außerdem enthält $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ viel Wasserstoff, durch den eine OH-terminierte Oberfläche entstehen könnte. Gegen eine mit Sauerstoffradikalen bedeckte Oberfläche [84] spricht, dass während des Präkursorpulses keine Reaktionsprodukte außer Methanol beobachtet wurden.

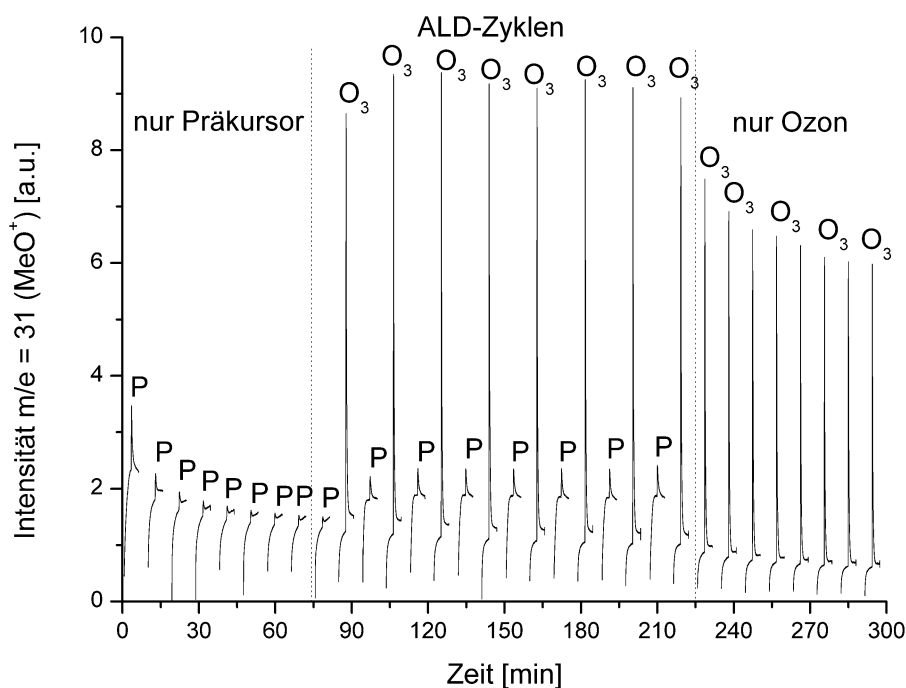


Abbildung 26: Intensität des Methanol-Signals bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ (P) und Ozon (O_3)

3.3.2. TMA mit Ozon

Der TMA/O₃ ALD-Prozess gehört zu den am meisten untersuchten ALD-Prozessen. In diesem Teil der Arbeit soll gezeigt werden, dass auch bei diesem Prozess H₂O als Reaktionsprodukt während des Ozonpulses entsteht. Goldstein et al. haben den Prozess in einem Forschungsreaktor mit QMS und Infrarotspektroskopie untersucht und zwei verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen [75]. Nach dem Präkursorpuls besteht die Oberfläche aus CH₃-Gruppen, die an ein Aluminiumatom gebunden sind. Während des Ozonpulses wird entweder in die Al-C-Bindung oder in die C-H-Bindung ein Sauerstoffatom eingefügt. Im ersten Fall entsteht Methan als Reaktionsprodukt und ein Formiat an der Oberfläche, das mit Ozon eine OH-terminierte Oberfläche bildet. Im zweiten Fall entsteht Ethen als Reaktionsprodukt und eine OH-terminierte Oberfläche. In beiden Fällen chemisorbiert das TMA-Molekül an der OH-terminierten Oberfläche unter Bildung von Methan.

In dieser Arbeit konnte das Entstehen von Methan als Reaktionsprodukt beider Oberflächenreaktionen beobachtet werden. Ethen wurde hingegen nicht beobachtet. Daraus folgt, dass der erste vorgeschlagene Reaktionspfad, also das Einfügen von Sauerstoff in die Al-C Bindung, der dominierende ist. Während des Ozonpulses wurde wie in [75] das Entstehen von CO₂ nachgewiesen. Zusätzlich wurde H₂O als Reaktionsprodukt beobachtet. In Abbildung 27 ist das Massensignal des Wassers (m/e = 18) für verschiedene Ozonpulszeiten bei konstanter Präkursorpulszeit gezeigt. Die wiederholten Präkursorpulse und die wiederholten Ozonpulse sind mit A beziehungsweise mit C gekennzeichnet. Die ALD-Prozesszyklen sind mit B markiert. Für Ozonpulszeiten ab 3 s ist das Signal aus den Prozesszyklen größer als das in den Hintergrundzyklen. Damit ist das Entstehen von Wasser nachgewiesen. Es wird angenommen, dass Wasser in der Ozonatmosphäre bei der Verbrennung von Methan entsteht. Das Entstehen von Wasser hat den Nachteil, dass die Spülzeiten nach dem Ozonpuls ausgedehnt werden müssen, um das Wasser vollständig aus dem Reaktor zu entfernen. Besonders im Fall von ALD-Prozessen bei denen lange Pulszeiten benötigt werden, also immer dann, wenn große Oberflächen beziehungsweise Strukturen mit großem Aspektverhältnis beschichtet werden sollen, muss auf die vollständige Entfernung des Wassers geachtet werden. Andernfalls reagieren Wasserdampfreste beim nächsten Metallpräkursorpuls mit dem Metallpräkursor und es kommt zu unerwünschten CVD-Effekten.

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

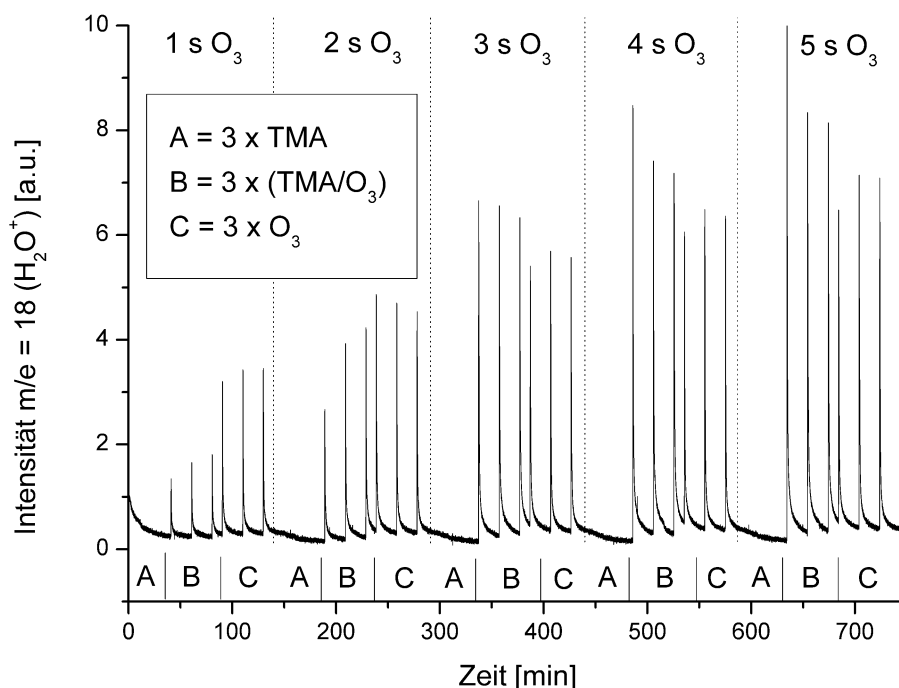


Abbildung 27: Intensität des H_2O -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen (B) im Vergleich zu wiederholten Pulsen von TMA (A) und Ozon (C), Ozonpulszeiten von 1 bis 5 s

3.3.3. TEMAHf mit Ozon

Liu et al. haben den ALD-Prozess zur Abscheidung von HfO_2 mit TEMAHf und Ozon mit QMS untersucht und einen Reaktionsmechanismus vorgeschlagen [83]. Während des Ozonpulses wurde das Entstehen von CO_2 und H_2O beobachtet. Die Signale des protonierten Liganden HNEtMe bei $m/e = 58$ und 59 wurden als vernachlässigbar bezeichnet. Als Reaktionsprodukte der Adsorption von TEMAHf wurden die Liganden (NEtMe) vorgeschlagen, aber nicht mit QMS nachgewiesen.

In der vorliegenden Arbeit konnte das Entstehen von CO_2 und H_2O während des Ozonpulses bestätigt werden. Während des Präkursorpulses wurde HNEtMe als Reaktionsprodukt nachgewiesen, was auf eine OH-terminierte Oberfläche deutet. Das entsprechende Signal bei $m/e = 59$ ist in Abbildung 28 dargestellt.

Zusätzlich wurde das Entstehen von H_2O während des TEMAHf-Präkursorpulses beobachtet. Abbildung 29 zeigt deutlich die verschiedenen Intensitäten des Massensignals $m/e = 18$ während der Prozesszyklen und der Hintergrundzyklen. Eine mögliche Erklärung für das Entstehen von H_2O ist, dass die Oberfläche nach dem Ozonpuls teilweise mit chemisorbiertem aktiven Sauerstoff, der noch nicht in der Oxidationsstufe -II vorliegt, bedeckt ist [84]. Aktiver Sauerstoff reagiert also mit dem TEMAHf-Molekül an der Oberfläche. Falls Substrate mit einer großen Oberfläche beschichtet werden sollen, müssen die Präkursorpulszeiten entsprechend verlängert werden. Wie in Abbildung 30 gezeigt ist, führt die Verlängerung der Präkursorpulszeiten zu einer vermehrten Bildung von H_2O . In diesem Experiment wurde die Pulszeit für TEMAHf und Ozon gleichlang gewählt und stufenweise von 1 auf 5 s erhöht. Die Spülzeit zwischen den Pulsen betrug 5 min.

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

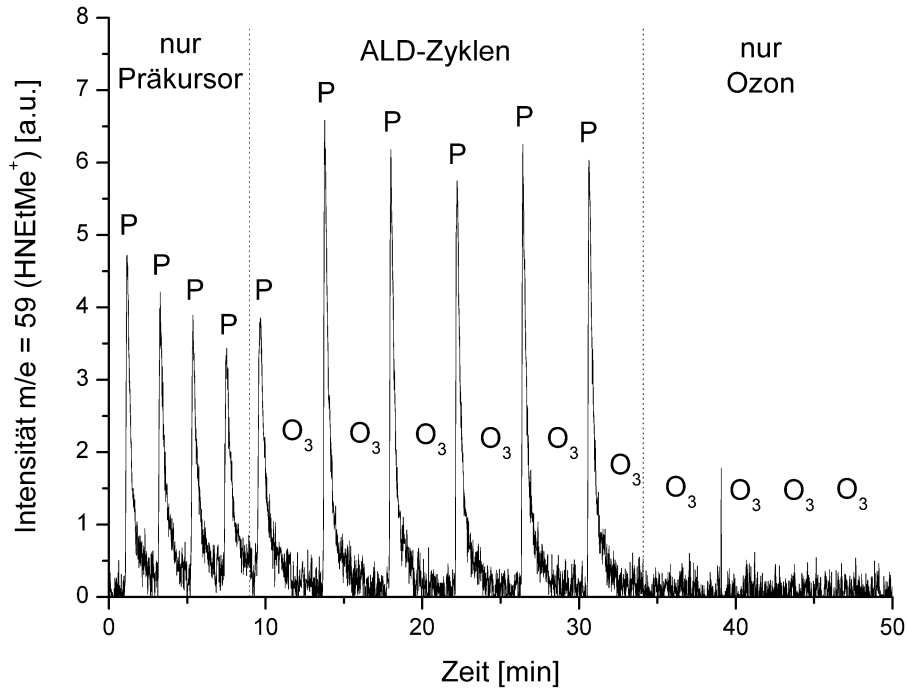


Abbildung 28: Intensität des HNEtMe-Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von TEMAHf (P) und Ozon (O_3)

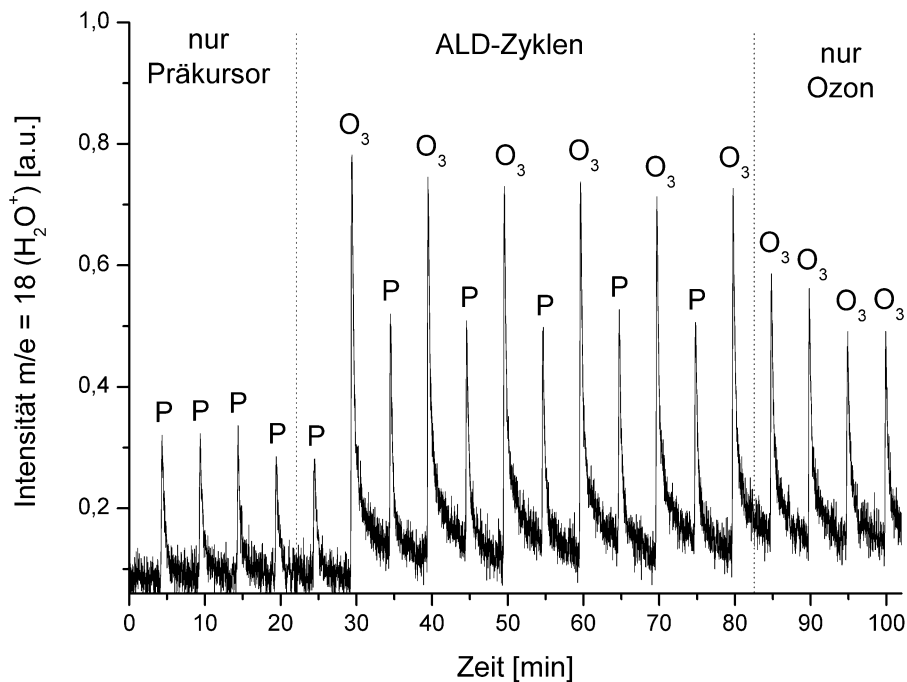


Abbildung 29: Intensität des H_2O -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen im Vergleich zu wiederholten Pulsen von TEMAHf (P) und Ozon (O_3)

Das Entstehen von H_2O während des Präkursorpulses ist kritisch, da TEMAHf mit H_2O in der Gasphase reagiert und somit das Schichtwachstum nicht mehr selbstlimitierend ist. In [85] wurde beschrieben, wie in einem Reaktor mit 100 – 150 Wafern eine Schichtinhomogenität auftritt. Am Rand des Wafers wächst die Schicht nicht selbstlimitierend. Im oberen Teil des Grabens wird eine Zunahme der Schichtdicke um zirka 60 % beobachtet. Mit den Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit kann

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

dieser Effekt durch das Entstehen von Wasser während des Präkursorpulses erklärt werden. Da der Präkursor in dem beschriebenen Reaktor vom Rand des Wafers zur Mitte hin diffundiert, und von oben nach unten an der Außenseite vorbei strömt, ist die Wasserkonzentration, und damit das nicht selbstlimitierende Schichtwachstum, am Rand am stärksten ausgeprägt. Dieser Effekt kann nicht durch längere Spülzeiten kompensiert werden, da er aus der Oberflächenchemie resultiert. Im Folgenden werden 3 Möglichkeiten dargestellt das Entstehen von H_2O während des TEMAHf-Pulses zu unterbinden:

1. Durch eine Reduktion des Prozessdruckes kann die Rate der Gasphasenreaktionen und damit die unerwünschte Gasphasenabscheidung reduziert werden. Die Zykluszeit nimmt mit abnehmendem Prozessdruck zu, da die Präkursorpulszeit zunimmt.
2. Der Präkursor kann in einer geringeren Konzentration eingelassen werden, was ebenfalls zu einer Verlängerung der Zykluszeit führt.
3. Der aktive Sauerstoff kann in einer dritten Oberflächenreaktion reduziert werden. Es wurde versucht, dies mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Helium, das nach dem Ozonpuls in den Reaktor eingelassen wurde, zu erreichen, jedoch ohne Erfolg.

Die Möglichkeiten 1 und 2 wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

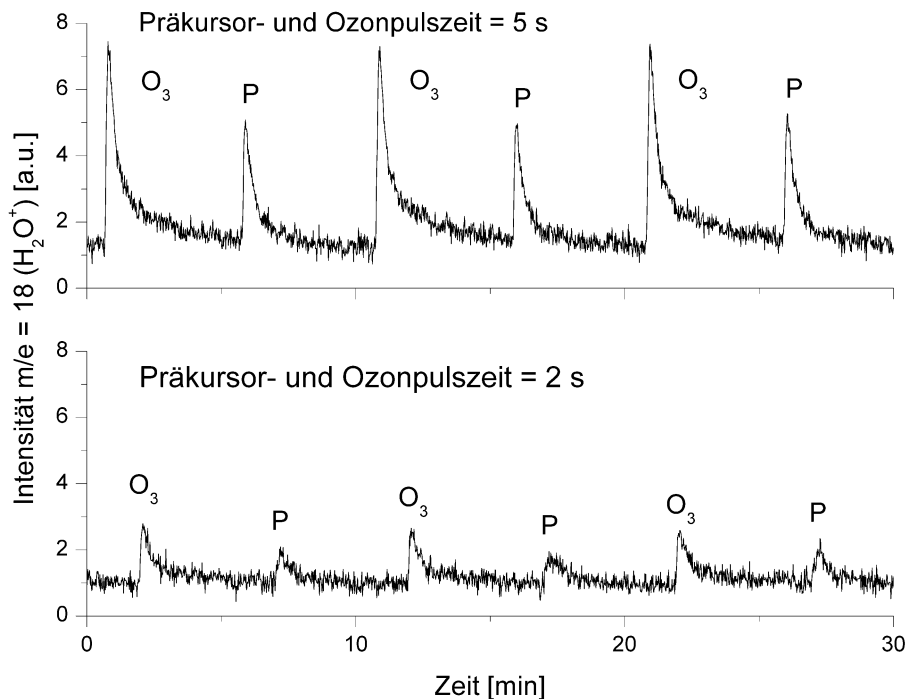


Abbildung 30: Intensität des H_2O -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für ALD-Zyklen mit 2 und 5 s Pulszeit (P: TEMAHf-Puls, O_3 : Ozonpuls)

3.3.4. Prozessüberwachung mit Massenspektrometrie

Die in den vorhergehenden Kapiteln dargestellten QMS-Untersuchungen legen nahe die Massenspektrometrie zur Überwachung von ALD-Prozessen einzusetzen. Zur Demonstration wurde ein Laminat aus HfO_2 und Al_2O_3 abgeschieden. Dazu wurde ein TMA/ O_3 Zyklus in der Mitte von 6 TEMAHf/ O_3 Zyklen eingefügt. Abbildung 31 zeigt den Verlauf der Intensität des CO_2 -Signals während der Abscheidung des Laminats. Die TEMAHf-Pulse sind mit H, die TMA-Pulse mit P und die O_3 -Pulse mit O_3 bezeichnet. Es wird deutlich, dass bei gleicher Pulszeit während der O_3 -Pulse des TMA/ O_3 Prozesses mehr CO_2 entsteht, als während der O_3 -Pulse des TEMAHf/ O_3 Prozesses. Dafür gibt es drei Erklärungen: Erstens besetzen die beiden Präkursoren wegen ihrer verschiedenen molekularen Größe eine unterschiedliche Dichte reaktiver Stellen. Zweitens könnten die adsorbierten Präkursoren eine unterschiedliche Zahl von Liganden, die in der O_3 -Atmosphäre oxidiert werden, besitzen. Drittens enthält der NETMe-Ligand des TEMAHf dreimal mehr Kohlenstoff als der Methy-Ligand des TMA.

Aus dem aufgezeichneten Signal kann im Nachhinein festgestellt werden, ob die Oberflächenreaktion des TMA stattgefunden hat oder nicht. Alternativ könnte auch das zu einem Fragment des Präkursors gehörige Massensignal, zum Beispiel $m/e = 214$ für $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$, aufgezeichnet werden, um zu kontrollieren, ob der Präkursor tatsächlich in den Reaktor eingebracht wurde. Damit kann zum Beispiel das Versagen eines Ventils oder das Aufzehren des Präkursorvorrats im Verdampfer detektiert werden. Die Spülzeiten wurden in diesem Experiment bewusst lang gewählt, um einen Anstieg des Hintergrundsignals zu vermeiden. Mit auf Durchsatz optimierten Prozessparametern würde ein anderer aber dennoch charakteristischer Verlauf des Massensignals entstehen. Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass sich die Massenspektrometrie aufgrund der unterschiedlichen Oberflächen- und Gasphasenreaktionen bei der ALD von Laminaten zur Prozessüberwachung einsetzen lässt.

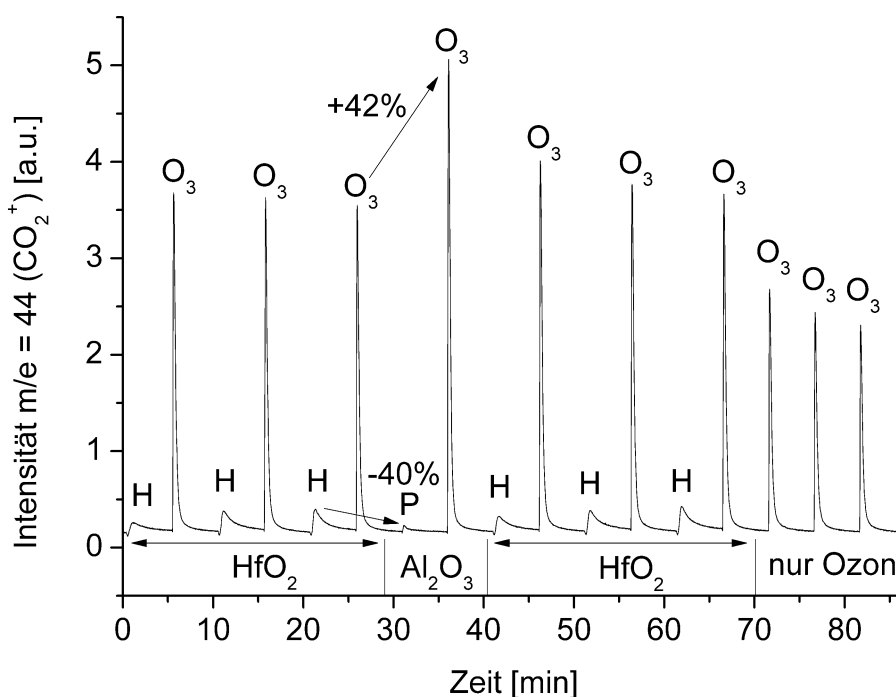


Abbildung 31: Intensität des CO_2 -Signals bei einem Prozessdruck von 1 mbar für einen ALD-Prozess zur Herstellung eines $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Laminats (H: TEMAHf-Puls, P: TMA-Puls, O_3 : Ozonpuls)

3.4. Zusammenfassung zur ALD von TiO₂ und HfO₂

In den Kapiteln 3.1 und 3.2 wird die ALD von TiO₂ und HfO₂ mit Ozon als Oxidant beschrieben. Diese Kapitel konzentrieren sich auf das Wachstumsverhalten und die physikalischen Eigenschaften der Schichten.

Zuerst wurde Tetrakis(dimethylamino)titan (TDMAT) als Titanpräkursor betrachtet. Die Untersuchungen ergaben, dass sowohl die Adsorption von TDMAT als auch die Oxidation bei einer Substrattemperatur von 205 °C selbstlimitierend verläuft und dass Schichten mit einer Schichtinhomogenität von 2,2 % abgeschieden werden können. Oberhalb einer Substrattemperatur von 180 °C steigt das Wachstum pro Zyklus stetig an. Die ToF-SIMS-Analyse der Schichten ergab, dass der Kohlenstoffgehalt in den Schichten mit steigender Substrattemperatur abnimmt.

Cp*Ti(OMe)₃ wurde als neuartiger Titanpräkursor untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption des Cp*Ti(OMe)₃ selbstlimitierend ist. Die Schichtinhomogenität nimmt mit steigender Pulszeit bis zu einem Wert von 1,2 % ab. Das Wachstum pro Zyklus und die Dichte der abgeschiedenen Schichten steigen stetig mit steigender Substrattemperatur. Die Dichte erreicht ein Maximum bei 325 °C. Oberhalb dieser Temperatur steigt das Wachstum pro Zyklus während die Dichte fällt. Die ToF-SIMS-Analyse zeigte, dass der Kohlenstoffgehalt mit steigender Substrattemperatur abnimmt. Mit einer XPS-Analyse wurde gezeigt, dass die abgeschiedenen Schichten aus nahezu stöchiometrischem TiO₂ bestehen. Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens von auf Titannitrid und Ruthenium abgeschiedenen Schichten ergaben, dass erstere in der Anatas-Struktur und letztere in der Rutil-Struktur kristallisieren.

HfO₂ wurde mit Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium (TEMAHf) als Hafniumpräkursor abgeschieden. Es wurde gezeigt, dass das Schichtwachstum selbstlimitierend ist und dass das ALD-Fenster bis zu einer Temperatur von 290 °C reicht.

In Kapitel 3.3 werden die Ergebnisse massenspektrometrischer Untersuchungen an verschiedenen ALD-Prozessen dargestellt. Die während des Cp*Ti(OMe)₃/O₃ ALD-Prozesses entstehenden Reaktionsprodukte wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) identifiziert. Das Cp*Ti(OMe)₃-Molekül chemisorbiert über die OMe-Liganden an der Oberfläche wobei Methanol als Reaktionsprodukt entsteht. Während des Ozonpulses entsteht bei einem Prozessdruck von 7 mbar CO₂ und H₂O. Bei einem Druck von 3·10⁻³ mbar konnten zusätzlich Methanol und der Cp*-Ligand als Reaktionsprodukt beobachtet werden.

Zusätzlich zu den in der Literatur berichteten Reaktionsprodukten des TMA/O₃ ALD-Prozesses konnte H₂O als Reaktionsprodukt während des Ozonpulses nachgewiesen werden.

Während der ALD von HfO₂ mit TEMAHf als Hafniumpräkursor konnte der protonierte N(Et)Me-Ligand während des Präkursorpulses als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde H₂O als Reaktionsprodukt während des Präkursorpulses beobachtet. Mit diesem Ergebnis kann das in der Literatur beschriebene inhomogene Schichtwachstum erklärt werden. Die Menge des entstehenden H₂O steigt mit der Präkursorpulszeit, was besonders für Anwendung, in denen großflächige Substrate beschichtet werden sollen, kritisch ist.

3. Atomlagenabscheidung von TiO_2 und HfO_2

Es wurde gezeigt, wie die Massenspektrometrie zur Prozessüberwachung eingesetzt werden kann. Mit der Methode ist es möglich, zu prüfen, ob während einzelner ALD-Zyklen tatsächlich eine Oberflächenreaktion stattgefunden hat.

4. Modellierung der Adsorption

In diesem Kapitel wird die Adsorption von Präkursormolekülen an planaren und strukturierten Substraten modelliert. Zunächst wird eine numerische Methode vorgestellt, die dazu dient die Wahrscheinlichkeit zu bestimmen mit der ein Präkursormolekül an einem planaren Substrat, das sich in einem bestimmten Sättigungszustand befindet, adsorbiert wird. Anschließend wird diese Methode auf einen zylindrischen Graben übertragen. Danach wird aus den Sättigungsprofilen in einem zylindrischen Graben eine Methode zur Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten abgeleitet, mit der die absoluten Haftkoeffizienten von TDMAT, TEMAHf und Cp*Ti(OMe)₃ in Kombination mit O₃ bestimmt werden. Abschließend wird die Temperaturabhängigkeit der absoluten Haftkoeffizienten diskutiert.

4.1. Adsorptionsverhalten planarer Substrate

Die ALD auf planaren Substraten spielt sowohl in der Prozessentwicklung als auch in der Materialcharakterisierung eine wichtige Rolle. ALD-Prozesse werden vorwiegend mit planaren Substraten eingefahren und charakterisiert, bevor sie auf strukturierte Substrate übertragen werden. Gleiches gilt auch für die Untersuchung neuer Materialien. Diese werden ebenfalls zuerst auf Blankscheiben hergestellt, da die Schichten einfacher und schneller herzustellen und auch besser zu analysieren sind. Außerdem dient der Prozess auf einem planaren Substrat als Referenz zum Vergleich von Prozessparametern für Prozesse auf strukturierten Substraten. Das Adsorptionsverhalten und damit das Wachstum pro Zyklus für planare Substrate werden in [86], [87], [88] und [89] diskutiert.

Wie weiter unten in Kapitel 5.1 beschrieben, wird für die statistische Methode zur Simulation der Adsorption der reaktiven Präkursormoleküle ein sättigungsabhängiger beziehungsweise ein dosisabhängiger effektiver Haftkoeffizient ($S_{Eff}(n)$) benötigt. Die Dosis (n) ist definiert als die Zahl der Präkursormoleküle, die eine reaktive Oberfläche getroffen haben. Die Dosis ist besser für die Simulation der Adsorption geeignet als das prinzipiell äquivalente Produkt aus Zeit und Partialdruck, da die hier vorgestellte Methode diskrete Teilchen benutzt. Die Dosis kann in dieser Methode einfach aufaddiert werden. $S_{Eff}(n)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der das n -te Präkursormolekül, welches das Substrat trifft, adsorbiert wird. Dieser effektive Haftkoeffizient ist also nicht konstant und unterscheidet sich somit grundlegend von dem konstanten absoluten Haftkoeffizienten (S_{Abs}). S_{Abs} ist definiert als die Wahrscheinlichkeit mit der ein Präkursormolekül mit einer freien reaktiven Stelle während eines einzigen Kontaktes reagiert und chemisorbiert wird. $S_{Eff}(n)$ hängt von einer Reihe von Parametern, wie zum Beispiel der Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen (D_R), der exakten Geometrie, dem absoluten Haftkoeffizienten S_{Abs} , dem Sättigungsgrad der Oberfläche (Θ) und der Oberflächenbeweglichkeit ab. Die Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen kann durch sterische Blockade kleiner als die Dichte der reaktiven Stellen sein. Dieser Zusammenhang wird weiter unten diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wird nur die Anzahl der tatsächlich besetzbaren reaktiven Stellen betrachtet. Die besetzten Stellen werden zufällig aus der Menge der besetzbaren reaktiven Stellen ausgewählt.

4. Modellierung der Adsorption

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die effektiven Haftkoeffizienten für planare und strukturierte Substrate numerisch bestimmt und untersucht. Im vorliegenden ALD-Reaktor (siehe Kapitel 2.1) sind diese Größen experimentell praktisch nicht zugänglich. In anderen Aufbauten ist das näherungsweise möglich [90]. Es wird angenommen, dass die verwendeten Modelle grundsätzlich unabhängig von physikalischen Molekülparametern sind. Die numerisch bestimmten effektiven Haftkoeffizienten sollen zur Simulation der Adsorption von Metallpräkursormolekülen in einem ALD-Halbzyklus verwendet werden. Im nächsten Abschnitt wird zuerst das zugrundeliegende physikalische Modell und anschließend die numerische Simulationsmethode für ein planares Substrat erörtert.

Das physikalische Modell

Die Adsorption von Molekülen an einer Oberfläche wurde von Irving Langmuir untersucht [91]. Im Allgemeinen ist der Sättigungsgrad Θ der Oberfläche (A) ein dynamischer Gleichgewichtszustand aus Adsorption und Desorption. Dieses Gleichgewicht stellt sich ein, wenn Moleküle mit der gleichen Rate adsorbieren, wie sie desorbieren. Die Adsorptionsrate k_A und die Desorptionsrate k_D werden durch den Partialdruck der entsprechenden Molekülspezies bestimmt. Der Partialdruck ist proportional zu der Rate, mit der Moleküle der entsprechenden Spezies auf das Substrat treffen.

Um die Adsorption von Präkursormolekülen in der ALD zu verstehen, müssen k_A und k_D für einen ALD-Prozess betrachtet werden. In der ALD werden Präkursormoleküle zunächst physikalisch adsorbiert. Die Raten für die physikalische Adsorption und Desorption sind sehr groß, wie man aus den Pulszeiten und den Spülzeiten ableiten kann. Physikalisch adsorbierte Moleküle werden mit der Wahrscheinlichkeit, die durch den absoluten Haftkoeffizienten gegeben ist, chemisch adsorbiert, wenn eine freie reaktive Stelle zur Verfügung steht. Dabei wird angenommen, dass sich das Molekül nicht auf der Oberfläche bewegt [91], [92]. Die freie reaktive Stelle muss also direkt getroffen werden. Chemisch adsorbierte Moleküle desorbieren mit einer Rate, die so klein ist, dass eine Desorption im Experiment praktisch nicht beobachtet wird. Dieser Schluss ergibt sich aus dem selbstlimitierenden Schichtwachstum. Auch bei sehr langen Spülzeiten wurde ein gleichmäßiges Schichtwachstum beobachtet.

Für den Fall, dass keine Oberflächenbeweglichkeit von physikalisch adsorbierten Molekülen vorliegt, kann $S_{Eff}(n)$ für planare Substrate analytisch bestimmt werden. In diesem Fall ist die Änderung der freien reaktiven Stellen ($N_F(n)$) gleich dem negativen effektiven Haftkoeffizienten. Dieser ist wiederum gleich dem absoluten Haftkoeffizienten, multipliziert mit dem Anteil der freien reaktiven Stellen:

$$\frac{dN_F(n)}{dn} = -S_{Eff}(n) = -S_{Abs} \cdot \frac{N_F(n)}{N_R} \quad (\text{Gl. 1})$$

$N_R = D_R \cdot A$ ist die Anzahl der besetzbaren reaktiven Stellen auf der betrachteten Fläche. Die Lösung der Differenzialgleichung für $N_F(n)$ mit der Anfangsbedingung $N_F(0) = N_R$ ist:

(Gl. 2)

4. Modellierung der Adsorption

$$N_F(n) = N_R \cdot \exp\left(-\frac{S_{Abs}}{N_R} \cdot n\right)$$

Daraus ergibt sich:

$$S_{Eff}(n) = -\frac{dN_F(n)}{dn} = S_{Abs} \cdot \exp\left(-\frac{S_{Abs}}{N_R} \cdot n\right) \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Dosis $N_{Sat}(\Theta)$, die benötigt wird um einen Sättigungsgrad von Θ zu erreichen, kann aus (Gl. 2) und (Gl. 4) berechnet werden:

$$\Theta = 1 - \frac{N_F}{N_R} \quad (\text{Gl. 4})$$

$$N_{Sat}(\Theta) = -\frac{N_R}{S_{Abs}} \cdot \ln(1 - \Theta) \quad (\text{Gl. 5})$$

Zur Berechnung von N_{Sat} wurde in der vorliegenden Arbeit die Dosis gewählt, bei der eine Bedeckung von $\Theta = 99,99 \%$ erreicht ist. Falls Oberflächenbeweglichkeit vorliegt, ist diese Lösung nicht gültig, da in diesem Fall die Adsorptionswahrscheinlichkeit nicht mehr proportional zur Anzahl der freien reaktiven Stellen ist. Vielmehr variiert die Adsorptionswahrscheinlichkeit lokal mit der Anzahl freier reaktiver Stellen. Die Oberflächenbeweglichkeit wird im Modell der zufälligen Anscheidung im Folgenden vernachlässigt [93].

Das Adsorptionsverhalten von Präkursormolekülen ist im Fall der ALD zunächst unabhängig vom Prozessdruck. Für niedrige Drücke ist diese Aussage uneingeschränkt gültig, für hohe Drücke nur solange, wie Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden können. Der betrachtete Teil des Substrates ist gesättigt, nachdem er der Sättigungsdosis an Präkursormolekülen ausgesetzt wurde. Die Zeit, nach der die Sättigungsdosis zu einem Substratsegment geliefert wurde, ergibt sich aus der gekoppelten ALD-Simulation in Kapitel 5.1.

Die Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen D_R kann aus einer XRR-Messung oder aus einer RBS-Messung bestimmt werden. Die Messungen werden an Schichten durchgeführt, die aus relativ vielen ALD-Zyklen abgeschieden wurden, um Effekte der Anfangsphase des Schichtwachstums zu eliminieren. Liegt eine XRR-Messung für eine Schicht vor, so bestimmt sich D_R aus dem Produkt der mittleren Schichtdicke und der mittleren Schichtdichte, geteilt durch das Produkt aus der Anzahl der Zyklen und der Masse einer Elementareinheit. Aus einer RBS-Messung erhält man direkt die atomare Flächendichte, also das Produkt aus D_R und der Zyklenzahl. Es wird erwartet, dass D_R für einen bestimmten Prozess unabhängig vom Substrat, aber durch die Temperaturabhängigkeit des WPZ abhängig von der Substrattemperatur ist. In Tabelle 3 sind Werte für verschiedene Prozesse und Substrate zusammengetragen. Typische Werte für D_R liegen im Bereich von 10^{18} m^{-2} .

4. Modellierung der Adsorption

Tabelle 3: Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen für verschiedene ALD-Prozesse

Material	Substrat	Dichte [g cm ⁻³]	D_R [m ⁻²]
ZrO ₂	SiO ₂	5,88	$3,0 \cdot 10^{18}$
ZrO ₂	Si ₃ N ₄	5,57	$2,7 \cdot 10^{18}$
TiO ₂	SiO ₂	3,93	$1,2 \cdot 10^{18}$
HfO ₂	SiO ₂	4,34	$2,0 \cdot 10^{18}$

Die Anzahl der besetzbaren reaktiven Stellen ist nach oben durch den Molekülradius begrenzt. Dieser Radius muss nicht notwendigerweise gleich dem maximalen Radius des kompletten Präkursormoleküls sein. Der Radius des chemisorbierten Moleküls, gemessen in einer Ebene parallel zum Substrat, ist ausschlaggebend. Um den Zusammenhang zwischen diesem Radius und der resultierenden Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen zu untersuchen, wurde eine geometrische Simulation durchgeführt. Die weißen Kreise in Abbildung 32 repräsentieren zufällig angeordnete Präkursormoleküle auf der Oberfläche. Die Oberfläche ist vollkommen gesättigt, da die schwarzen Gebiete durch die adsorbierten Moleküle, blockiert sind.

Die Simulation der maximalen Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen (N_{Max}) wurde für Molekülradien zwischen 1 und 5 Å durchgeführt. In Abbildung 33 sind die bestimmten Dichten für die zufällige Anordnung im Vergleich zur periodischen Anordnung [94] dargestellt. Bei zufälliger Anordnung ist N_{Max} erwartungsgemäß am geringsten. N_{Max} kann empirisch mit einem Ansatz nach (Gl. 6) mit den angegebenen Parametern zur Weiterverarbeitung interpoliert werden.

$$N_{Max}(r) = y_0 + A_1 \cdot \exp(r/t_1) + A_2 \cdot \exp(r/t_2) + A_3 \cdot \exp(r/t_3) \quad (\text{Gl. 6})$$

$$A_1 = 1,3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}, A_2 = 3,9 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}, A_3 = 6,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$$

$$t_1 = 0,24 \text{ \AA}, t_2 = 0,6 \text{ \AA}, t_3 = 1,8 \text{ \AA}, y_0 = 2,1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$$

4. Modellierung der Adsorption

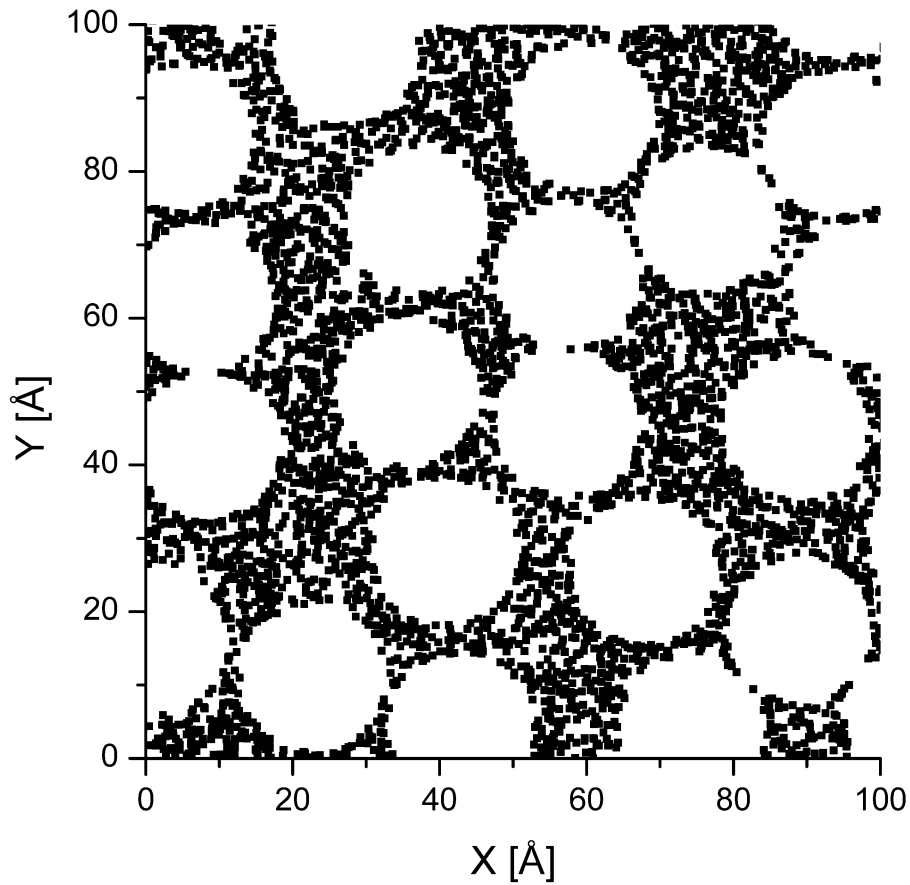


Abbildung 32: Zufällige Anordnung adsorbierter Präkursormoleküle (weiße Kreise) mit Radius 10 Å aus der geometrischen Simulation, schwarze Gebiete blockiert

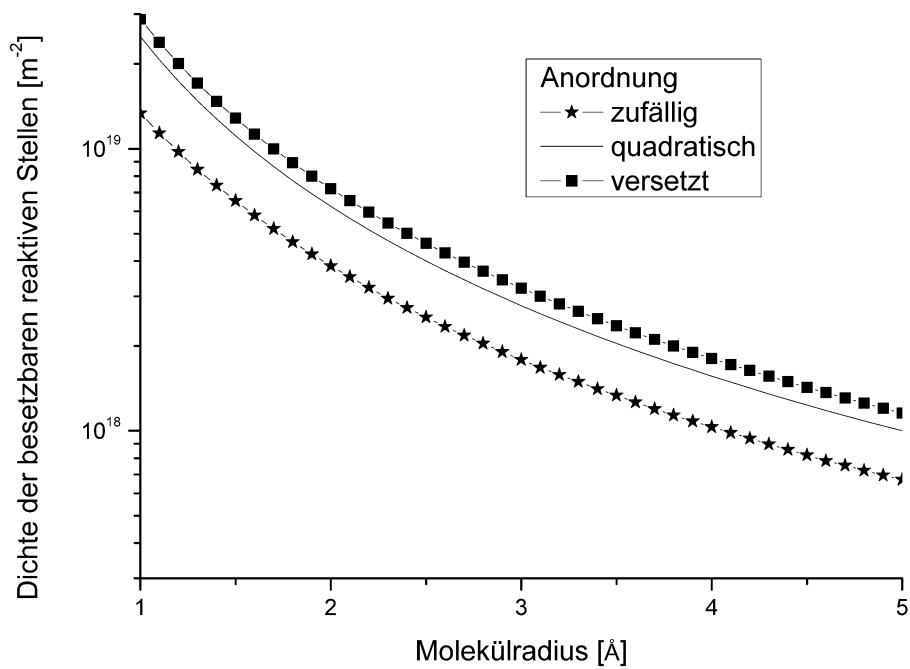


Abbildung 33: Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen für quadratische, versetzt gepackte und zufällige Anordnung

4. Modellierung der Adsorption

Die numerische Simulationsmethode

Die numerische Methode wird für planare Substrate nicht benötigt, da die Oberflächenbeweglichkeit vernachlässigt wird. Die im Folgenden dargestellte Methode ist jedoch grundlegend für die Simulation der Adsorption von Präkursormolekülen durch strukturierte Substrate.

Das Substrat ist in rechteckige Zellen unterteilt, N_X Zellen in X-Richtung und N_Y Zellen in Y-Richtung. Jede dieser Zellen enthält R reaktive Stellen an denen jeweils ein Präkursormolekül chemisch adsorbiert werden kann. Da die genaue Position der reaktiven Stellen nicht festgelegt ist, entspricht R der Oberflächenbeweglichkeit eines physikalisch adsorbierten Moleküls. Das heißt, ein physikalisch adsorbiertes Molekül kann mit einer der R reaktiven Stellen in seiner Umgebung reagieren. Da die Oberflächenbeweglichkeit in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt wird, gilt im Folgenden $R = 1$. N_X und N_Y müssen bei gegebener Substratgröße so gewählt werden, dass die Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen D_R korrekt wiedergegeben wird. Die Definition des absoluten Haftkoeffizienten (S_{Abs}) in dieser Arbeit gilt nur für $R = 1$. Sind alle reaktiven Stellen in einer Zelle besetzt, so wird das Molekül nicht adsorbiert und geht in die Gasphase über.

Die numerische Bestimmung des effektiven Haftkoeffizienten $S_{Eff}(n)$ läuft wie folgt ab: Zuerst wird die Anzahl der chemisch adsorbierten Moleküle in jeder Zelle auf Null gesetzt. Anschließend wird die unten stehende Prozedur solange wiederholt, bis das Substrat einen Sättigungsgrad von $\Theta = 99,99$ % erreicht hat.

1. Während der i -ten Iteration der Prozedur treffen N Moleküle nacheinander auf das Substrat. Die Variable $Ads(i)$ zählt die adsorbierten Moleküle in der i -ten Iteration.
 - a. Für jedes Molekül wird zufällig eine Substratzelle ausgewählt. Dies entspricht dem zufälligen Auftreffen der Moleküle auf das Substrat.
 - b. Falls weniger als R Moleküle in der ausgewählten Zelle adsorbiert wurden, wird das Molekül mit der Wahrscheinlichkeit S_{Abs} adsorbiert.
 - c. Falls das Molekül adsorbiert wird, wird $Ads(i)$ und die Anzahl der in der ausgewählten Zelle adsorbierten Moleküle um 1 erhöht. Anschließend wird mit dem nächsten Molekül fortgefahren. Falls das Molekül nicht adsorbiert wurde, fährt die Simulation ebenfalls mit dem nächsten Molekül fort.
2. Der effektive Haftkoeffizient für die entsprechende Dosis $S_{Eff}(i \cdot N)$ ist dann gegeben durch: $S_{Eff}(i \cdot N) = Ads(i) / N$. Daraus wird durch Interpolation $S_{Eff}(n)$ bestimmt.
3. GOTO 1, falls $\Theta < 99,99$ %.

Die Sättigungsdosis N_{Sat} ergibt sich aus der Anzahl der Iterationen: $N_{Sat} = i \cdot N$. N sollte so gewählt werden, dass die Änderung von S_{Eff} genügend klein ist, um keine Auflösung zu verlieren. Für kleine N geht die Auflösung in $S_{Eff}(n)$ verloren, wenn nur wenige Moleküle adsorbiert werden (für kleine S_{Abs}), da $Ads(i)$ mit zunehmender Sättigung des Substrates gegen Null geht. Für große N nimmt die Genauigkeit, mit der S_{Eff} für kleine Dosen bestimmt werden kann, ab. Die Genauigkeit, mit der N_{Sat} bestimmt wird, nimmt mit abnehmendem N zu.

Mit der oben beschriebenen Methode kann $S_{Eff}(n)$ für alle Kombinationen von Parametern, inklusive der Oberflächenbeweglichkeit bestimmt werden. Die für $R = 1$ simulierten effektiven Haftkoeffizienten $S_{Eff}(n)$ und Sättigungsdosen $N_{Sat}(\Theta = 99,99 \%)$ stimmen mit (Gl. 3) beziehungsweise

(Gl. 5) überein. Das Modell ist auf makroskopischer Ebene gültig, solange die Moleküle gleichmäßig verteilt und zufällig auf das Substrat auftreffen. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn das makroskopische Substrat klein im Vergleich zum Druckgradienten entlang des Substrates ist. Für die Simulation der ALD auf einem 300 mm Wafer wird das Substrat in makroskopische Segmente mit einer Kantenlänge von 1 mm geteilt.

4.2. Adsorptionsverhalten strukturierter Substrate

Die ALD ist wegen des selbstlimitierenden Schichtwachstums in besonderer Weise dazu geeignet, Schichten auf strukturierten Substraten abzuscheiden. Dabei ist die laterale Ausdehnung der Struktur nicht von Bedeutung, generell können Strukturen in allen Größenordnungen beschichtet werden. Einen großen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten hat jedoch das Aspektverhältnis (AV), das als Verhältnis zwischen der vertikalen und der horizontalen Ausdehnung der Struktur definiert ist. Im Fall der zylindrischen Gräben ist das AV der Quotient aus Tiefe und Durchmesser. Die Anforderungen an einen ALD-Prozess steigen mit dem AV.

Die AV der Strukturen, aus denen in der Halbleiterindustrie elektrische Schaltungen hergestellt werden, reichen von 0 bis zirka 100. Die einzelnen Anwendungen der ALD in der Halbleiterindustrie sind im Kapitel 1.3 zusammengefasst. In diesem Teil der Arbeit wird das Adsorptionsverhalten von zylindrischen Löchern untersucht. Der Durchmesser der Strukturen beträgt 100 nm, die Tiefe reicht von 2 bis 8 μm .

Das physikalische Modell

Das Adsorptionsverhalten strukturierter Substrate unterscheidet sich auf atomarer Ebene nicht von dem der planaren Substrate. Ein grundlegender Unterschied wird jedoch sichtbar, wenn strukturierte Substrate auf makroskopischer Ebene betrachtet werden. Der Grund dafür ist die Begrenzung des Gastransports in die Strukturen durch Diffusion. Die Diffusion ist durch die laterale Abmessung und das AV der Strukturen beschränkt. Dabei ist der Effekt für Strukturen mit großem AV am stärksten ausgeprägt.

Der Durchmesser der in diesem Teil der Arbeit untersuchten Strukturen beträgt 100 nm und ist damit kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle, die bei den in Kapitel 3 beschriebenen Prozessbedingungen zirka 30 μm beträgt. Die geometrischen Abmessungen haben zur Folge, dass die Moleküle in der Struktur nicht untereinander, sondern ausschließlich mit der Oberfläche der Struktur wechselwirken. Die Moleküle befinden sich im freien molekularen Fluss.

Die Gasdynamik eines sich frei bewegenden, reaktiven Teilchens in einer Grabenstruktur ist denkbar einfach. Im eingeschlossenen Volumen der Struktur bewegt sich das Teilchen auf einer geraden Bahn. Trifft das Teilchen auf eine freie reaktive Stelle an der Oberfläche (Grabenwand oder Grabenboden), kann es mit der Wahrscheinlichkeit, die durch den absoluten Haftkoeffizienten (S_{Abs}) gegeben ist, adsorbiert werden. Wird das Teilchen adsorbiert, verschwindet es aus der Gasphase. Falls das Teilchen bei einem Oberflächenkontakt nicht adsorbiert wird, wird es in eine zufällige Richtung emittiert. Trifft das Molekül eine Stelle des reaktiven Substrates, die bereits gesättigt ist, wird das Molekül ebenfalls wieder in die Gasphase emittiert. Die Geschwindigkeitsverteilung der emittierten

4. Modellierung der Adsorption

Teilchen ist eine Boltzmann-Verteilung mit der Wandtemperatur als charakteristische Temperatur. Die Winkelverteilung der emittierten Moleküle ist proportional zum Kosinus des Winkels zwischen der Flächennormalen und der Richtung in die ein Molekül emittiert wird [95].

Ein Molekül, das in einen Graben hinein geflogen ist, kann entweder von der reaktiven Oberfläche im Graben adsorbiert werden, oder es kann den Graben wieder verlassen. Die Wahrscheinlichkeit mit der das Molekül im Graben adsorbiert wird, soll an dieser Stelle als der effektive Haftkoeffizienten S_{Eff} für ein strukturiertes Substrat definiert werden. Der Unterschied zwischen dem absoluten und dem effektiven Haftkoeffizienten im Fall von strukturierten Substraten ist in Abbildung 34 dargestellt.

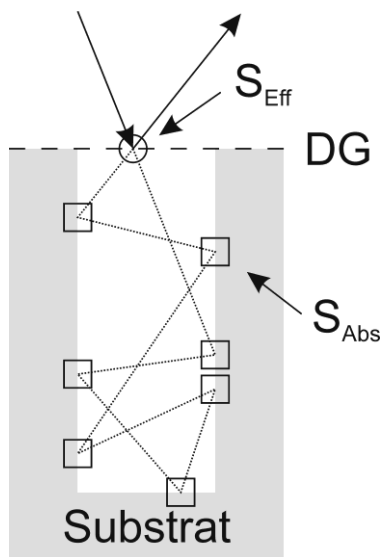


Abbildung 34: Zufällige Bahn eines Präkursormoleküls in einem Graben, Adsorptionswahrscheinlichkeit an der Domänengrenze (Kreis) und der Substratoberfläche (Quadrat) ist gegeben durch den effektiven, beziehungsweise den absoluten Haftkoeffizienten

Die Atomlagenabscheidung in Strukturen wurde von verschiedenen Gruppen analytisch und numerisch behandelt. Im Folgenden werden die relevanten Arbeiten in chronologischer Ordnung und der aktuelle Wissensstand dargestellt.

Gobbert et al. haben die Adsorption in einem 250 nm breiten und 1 μm tiefen (AV 4) zweidimensionalen Graben mathematisch beschrieben [96]. Die Adsorption und die Desorption von Präkursormolekülen an der Oberfläche wird in [92] und [97] reversibel nach Langmuir modelliert. Es werden Adsorptionskoeffizienten von 10^{-2} und 10^{-4} sowie Desorptionskoeffizienten von 10^{-4} und 10^{-6} verwendet. Alle Koeffizienten sind dimensionslos.

Die adsorbierten Moleküle können in einer zweiten Reaktion mit Molekülen aus der Gasphase chemisch reagieren. Die Rate dieser Reaktion wird über einen Reaktionskoeffizienten gesteuert. Die Rate ist proportional zum Bedeckungsgrad der Oberfläche. Eine Umrechnung des Reaktionskoeffizienten nach S_{Abs} ist nicht möglich. Die Autoren lassen es offen, ob die Desorption der Präkursormoleküle bei der ALD eine Rolle spielt.

Die physikalischen Randbedingungen werden festgelegt, so dass Flüsse quantifiziert werden können. Damit können die benötigten Zeiten für die Adsorption und den Gasaustausch im Graben in Abhängigkeit der Koeffizienten simuliert werden. Es werden 3 Punkte gewählt, einer an der Substratoberseite, einer in der Mitte der Grabenwand und einer am Grabenboden, an denen der

4. Modellierung der Adsorption

zeitliche Verlauf der Flüsse und der Bedeckung simuliert werden. Außerdem wurde untersucht, wie schnell sich das Volumen des Grabens mit dem reaktiven Gas füllt beziehungsweise leert.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist, dass der Gasaustausch sehr viel schneller („ungefähr 100 ns“) als die Adsorption und die Desorption („Millisekunden bis Sekunden“) ist.

Elam et al. haben mit einer 1D Monte-Carlo-Methode die freie Bewegung und die Adsorption von Präkursormolekülen in einer Aluminiumdioxidpore mit einem Durchmesser von 65 nm und einer Tiefe von 50 μm (AV 770) simuliert [98]. Dazu wurde die Porenoberfläche in gleichgroße Segmente mit einer Länge von 1 μm unterteilt. Mit den gewählten Parametern repräsentiert jedes Segment $7 \cdot 10^5$ reaktive Stellen. Sobald ein Molekül in einem Segment adsorbiert wird, wird das Segment komplett als gesättigt gewertet.

Gordon et al. haben ein analytisches Modell der Atomlagenabscheidung in zylindrischen Löchern beschrieben [99]. Das Modell basiert auf zwei Annahmen: (1) Der absolute Haftkoeffizient ist gleich 1 für ungesättigte reaktive Stellen und (2) die Zylinderwand wird zuerst gesättigt, bevor der Boden Moleküle adsorbiert.

Die Präkursormoleküle bewegen sich entlang des gesättigten Teils der Grabenwand und werden sofort adsorbiert, wenn sie eine ungesättigte Region erreichen. Das Konzept eines effektiven Haftkoeffizienten ungleich 1 oder 0 wird nicht benutzt. Aus dem digitalen Modell für den Haftkoeffizienten ergibt sich ein stufenförmiges Sättigungsprofil, das aber so nicht im Experiment beobachtet wird. Die beiden Annahmen stellen eine zu starke Vereinfachung der physikalischen Vorgänge dar. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, gilt Aussage (2) nur näherungsweise, wenn Aussage (1) wahr ist. Für $S_{Abs} < 1$ gilt Aussage (2) nicht. In Kapitel 4.3.2 wird gezeigt werden, dass Aussage (1) nur ein Sonderfall ist. Der absolute Haftkoeffizient hängt von der Prozesschemie und der Prozesstemperatur ab und ist im Allgemeinen kleiner als 1.

Kim et al. haben ebenfalls die Adsorption von Präkursormolekülen in zylindrischen Gräben analytisch behandelt [100]. Die Gräben hatten einen Durchmesser von 300 nm und eine Tiefe von 3 μm (AV 10). Die Grabenoberfläche ist in Segmente unterteilt. Es wird der Fluss von Präkursormolekülen zwischen einzelnen Segmenten auf der Grabenoberfläche berechnet. Der Fluss wird mit dem lokalen effektiven Haftkoeffizienten gewichtet. Daraus kann der Gesamtfluss und die Sättigung für jedes Oberflächenelement berechnet werden. Die Schichtdicke wird als proportional zur Sättigung angenommen.

Die Parameter des Modells, darunter auch der absolute Haftkoeffizient, können experimentell bestimmt werden. Die Schichtdicken im ungesättigten Teil werden über der Präkursorpulszeit aufgetragen. Daraus können die Parameter unter der Annahme, dass sich die Konzentration von Präkursormolekülen am Grabeneingang nicht ändert, bestimmt werden. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, dass aus dieser Annahme ein systematischer Fehler folgt. Wie in Kapitel 5 dargestellt, ist die Konzentration von Präkursormolekülen entlang der Substratoberfläche eine Funktion des Ortes und der Zeit.

4. Modellierung der Adsorption

Dwivedi et al. haben ein Diffusionsmodell, das den Gastransport in einer Pore beschreibt, mit einem planaren Adsorptionsmodell gekoppelt [101], [102]. Die Pore ist 250 μm tief und hat einen Radius von 10 nm (AV 12500). Das Adsorptionsmodell ist komplexer als das in der vorliegenden Arbeit verwendete Modell. Das Modell benutzt Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen chemischen Oberflächenzuständen, eine Begründung für die absoluten Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten liegt nicht vor. Mit dem Oberflächenmodell wird das Wachstum pro Zyklus und dessen Abnahme durch die Verringerung der reaktiven OH Gruppen an der Oberfläche korrekt nachgebildet. Für die ersten Zyklen wird eine homogene Abscheidung erreicht. Mit zunehmender Schichtdicke steigt das Aspektverhältnis und eine Untersättigung wird sichtbar. Je weiter die Abscheidung fortschreitet, desto stärker ist die Verarmung ausgeprägt, bis die Schicht schließlich nur noch am Poreneingang wächst.

Dendooven et al. haben das Modell von Gordon et al. um einen sättigungsabhängigen Haftkoeffizienten erweitert [103]. Es wird die gleiche Abhängigkeit wie in [100] verwendet. Die ALD in makroskopischen Löchern mit einer Tiefe von 20 μm und einem Aspektverhältnis von 33, 50 und 100 wurde für absolute Haftkoeffizienten zwischen 1 und 10^{-3} simuliert.

Jacobs et al. haben eine Monte-Carlo-Methode implementiert, und den $\text{HfCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ Prozess in einem Graben simuliert [104]. Einzelheiten wurden jedoch nicht veröffentlicht.

Im Folgenden wird die in der vorliegenden Arbeit verwendete Monte-Carlo-Methode zur numerischen Simulation der ALD in einem zylindrischen Graben dargestellt.

4.2.1. Numerische Simulationsmethode

Die dreidimensionale numerische Methode zur Simulation der Adsorption im Graben baut auf der Methode für planare Substrate auf. Zusätzlich zur Adsorption wird die freie Bewegung der Moleküle im Graben berechnet. Die Grabenwand und der Grabenboden sind in Zellen, die mit den Koordinaten j und k bezeichnet werden, eingeteilt. Die Kantenlänge der Zellen ist so gewählt, dass die Dichte der reaktiven Stellen $D_R = 10^{18} \text{ m}^{-2}$ korrekt wiedergegeben wird. Jedes Quadrat enthält eine reaktive Stelle ($R = 1$). Die Simulation der Adsorption erfolgt nach der unten beschriebenen Prozedur. Die Simulation ist abgeschlossen, wenn das Substrat einen Sättigungsgrad von $\Theta = 99,99 \%$ erreicht hat.

4. Modellierung der Adsorption

1. Während der i -ten Iteration der Prozedur treten N Moleküle nacheinander in die Grabenöffnung ein. Jedes n -te Molekül hat anfangs eine Position und eine Geschwindigkeit. Die Variable $Ads(i)$ zählt die adsorbierten Moleküle in der i -ten Iteration. Die Variablen $W(j,k)$ und $B(j,k)$ zählen die adsorbierten Moleküle in den Zellen der Wand beziehungsweise des Bodens. $W(j,k)$ stellt das zweidimensionale Sättigungsprofil entlang der Grabenwand dar.
 - a. Für das n -te Molekül wird die Position an der es die Grabenwand oder den Boden berührt, berechnet. Die Position des Moleküls wird diesem Kontaktpunkt gleichgesetzt und die Zelle, in der diese Position liegt, wird bestimmt. Für den Fall, dass das Molekül den Grabeneingang passiert und den Graben verlässt, wird es als nicht adsorbiert gewertet und die Simulation fährt mit dem nächsten Molekül fort.
 - b. Falls das Molekül die reaktive Wand trifft und für den allgemeinen Fall weniger als R Moleküle (hier $R = 1$) in der ausgewählten Zelle adsorbiert wurden, wird das Molekül mit der Wahrscheinlichkeit S_{Abs} adsorbiert.
 - c. Falls das Molekül adsorbiert wird, wird $Ads(i)$ und die Anzahl der in der ausgewählten Zelle adsorbierten Moleküle $W(j,k)$ beziehungsweise $B(j,k)$ um 1 erhöht und die Simulation fährt mit dem nächsten Molekül fort.
 - d. Wird das Molekül nicht adsorbiert, werden die Schritte a bis d wiederholt bis das Molekül den Graben entweder verlassen hat oder es adsorbiert wurde.
2. Der effektive Haftkoeffizient für die entsprechende Dosis $S_{Eff}(i \cdot N)$ ist dann gegeben durch: $S_{Eff}(i \cdot N) = Ads(i) / N$. Daraus wird $S_{Eff}(n)$ durch Interpolation bestimmt.
3. Das Sättigungsprofil $W(j,k)(i)$ wird radial gemittelt, aus allen Zellen mit gleicher Tiefe wird der Mittelwert berechnet und gespeichert.
4. GOTO 1, falls $\Theta < 99,99 \%$.

Diese numerische Methode ist, im Gegensatz zu den analytischen Modellen [96], [99], [100], losgelöst von den Randbedingungen am Grabeneingang. Der Fluss von Präkursormolekülen, in den Graben hinein, wird nicht benötigt. Stattdessen wird die Anzahl der Moleküle, die in den Graben eintreten als Dosis gezählt. Die Dosis ist eine fortlaufende Variable. Damit wird der systematische Fehler in [100] vermieden und die Bestimmung der absoluten Haftkoeffizienten sollte genauer sein. Die vorgestellte Methode berechnet die Bahnen, auf denen sich die Moleküle bewegen, in 3 Dimensionen und die Dichte der reaktiven Stelle wird korrekt wiedergegeben. Damit ist diese Methode genauer, als die in [98] vorgestellte diskrete 1D Methode. Die Simulation implementiert automatisch einen sättigungsabhängigen Haftkoeffizienten im Sinne von Kim et al. [100] und Dendooven et al. [103] ohne die Annahmen von Gordon et al. [99].

Aus der Simulation der Adsorption von Molekülen durch ein strukturiertes Substrat erhält man gleichzeitig den effektiven Haftkoeffizienten $S_{Eff}(n)$, das Sättigungsprofil der Grabenwand in Abhängigkeit von der Dosis und die Sättigungsdosis N_{Sat} . Die Ergebnisse der Simulation der Abscheidung von Präkursormolekülen in einem zylindrischen Graben werden im Folgenden anhand dieser drei Größen diskutiert.

4. Modellierung der Adsorption

Die Simulation der Adsorption von Präkursormolekülen in einem zylindrischen Graben wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:

Zylinderdurchmesser:	100 nm, konstant
Zylindertiefe:	2 μm (AV 20), 4 μm (AV 40), 8 μm (AV 80)
Besetzbare Stellen (N_R):	$6,28 \cdot 10^5$ (AV 20); $1,25 \cdot 10^6$ (AV 40); $2,51 \cdot 10^6$ (AV 80)
Moleküle pro Iteration (N):	10^4 , konstant
Dichte der reaktiven Stellen (D_R):	10^{18} m^{-2} , konstant
Absoluter Haftkoeffizient (S_{Abs}):	1, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3}

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die vorgestellten Modelle für planare und strukturierte Substrate und die numerischen Methoden ausschließlich die Moleküle, die das Substrat treffen, oder die sich in der Struktur befinden, behandeln. Der An- und Abtransport der Präkursormoleküle wird in der Reaktorsimulation in Kapitel 5.1 behandelt. Auch die Wirkung des inerten Transportgases wurde vernachlässigt.

4.2.2. Gaskinetik in einem zylindrischen Graben

Die Bewegung der Präkursormoleküle in dem zylindrischen Graben hat einen grundlegenden Einfluss auf das Sättigungsverhalten der Grabenwand. Um die Kinetik der Präkursormoleküle im Graben zu untersuchen, wurden die Wandstöße von 10^6 chemisch inerten Molekülen ausgewertet. Dies entspricht der Situation von Molekülen mit verschwindendem absolutem Haftkoeffizienten ($S_{Abs} = 0$).

Die erste wichtige Größe ist die Tiefe bis zu der die Moleküle in den Graben eindringen, bevor sie die Grabenwand treffen. Abbildung 35 (a) zeigt die Tiefenverteilung des ersten Wandstoßes. 92 % der in den Graben eintretenden Moleküle treffen die Grabenwand in den oberen 100 nm. 0,03 % der Moleküle treffen den Boden eines 2 μm tiefen Grabens direkt. Für einen 4 μm tiefen Graben sind es 0,008 % und für einen 8 μm tiefen Graben 0,0014 %.

Die Verteilung der Wandstöße pro Molekül ist in Teilbild (b) gezeigt. 30,7 % der Moleküle treffen die Grabenwand 1-mal und verlassen den Graben. 50 % der Moleküle treffen die Grabenwand mehr als 3-mal. Diese Verteilung ist unabhängig von der Grabentiefe.

Die Tiefenverteilung aller Wandstöße der simulierten Moleküle ist in Teilbild (c) gezeigt. Es wird deutlich, dass am Grabeneingang sehr viele Wandstöße stattfinden. Dieser Bereich der Verteilung wird durch die Moleküle bestimmt, die nur wenige Wandstöße erfahren. Ab einer Tiefe von 0,3 μm ist die Anzahl der Stöße pro Flächensegment konstant. Dieser Bereich wird durch Moleküle, die weiter in den Graben eindringen, dominiert.

Nach einem Wandkontakt bewegen sich die Moleküle auf- oder abwärts im Graben. Durch die kosinusförmige Winkelverteilung der emittierten Moleküle treffen die meisten Moleküle die gegenüberliegende Seite des Grabens in gleicher Tiefe. Die genaue Verteilung des Höhenunterschieds zwischen zwei Wandstößen ist in Teilbild (d) dargestellt. 87 % der Moleküle treffen die gegenüberliegende Seite der Grabenwand mit einem Höhenunterschied von $\pm 100 \text{ nm}$. Im Folgenden wird das Modell für endliche absolute Haftkoeffizienten erweitert.

4. Modellierung der Adsorption

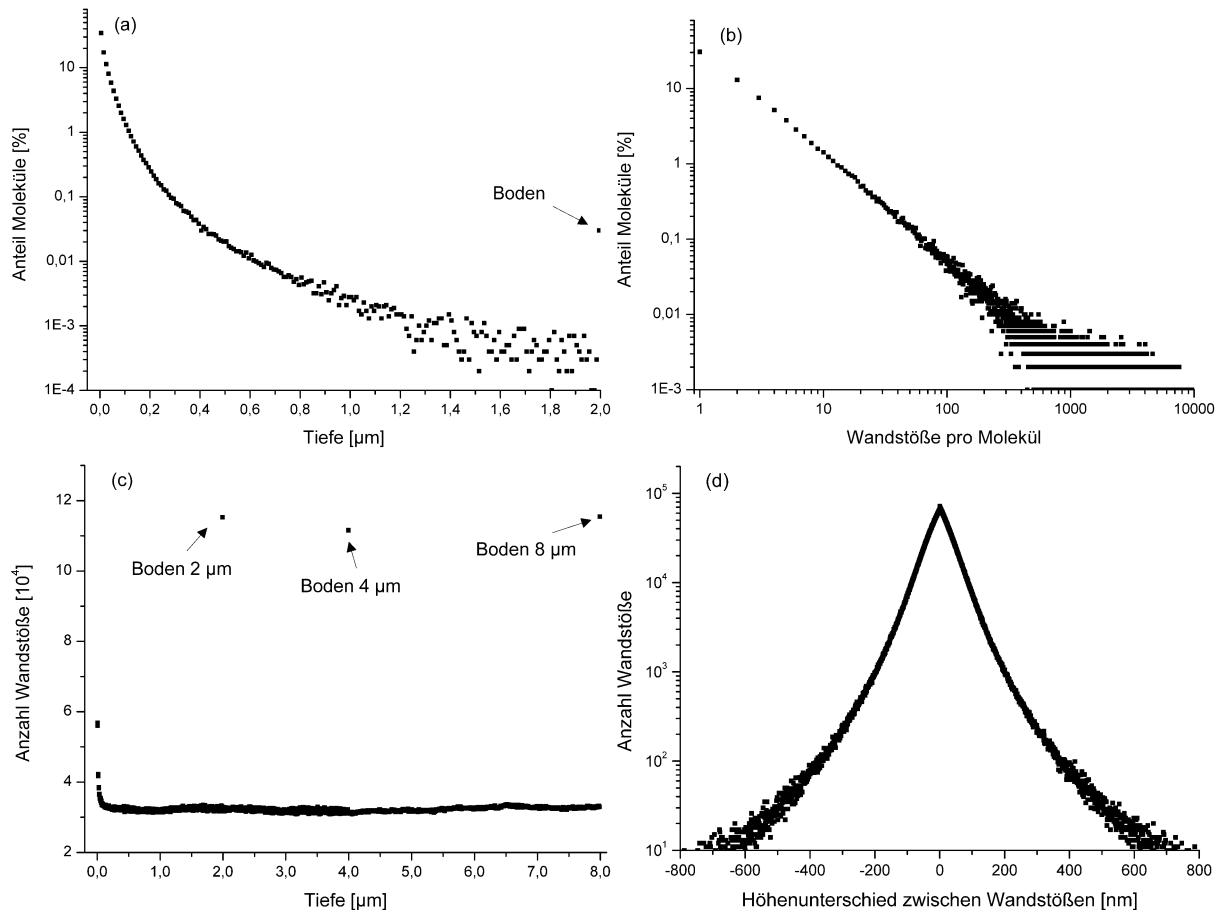


Abbildung 35: Gaskinetik in einem zylindrischen Graben: (a) Tiefenverteilung des ersten Wandstoßes und Anteil der Moleküle, die den Boden direkt treffen für einen 2 µm tiefen Graben; (b) Verteilung der Wandstöße pro Molekül; (c) Tiefenverteilung aller Wandstöße der Moleküle für einen 2, 4 und 8 µm tiefen Graben; (d) Verteilung des Höhenunterschieds zwischen zwei Wandstößen

4.2.3. Effektive Haftkoeffizienten und Sättigungsdosen

Zuerst werden die effektiven Haftkoeffizienten (S_{Eff}) für die verschiedenen Parameter diskutiert. In Abbildung 36 ist $S_{Eff}(n)$ für $S_{Abs} = 1$ (a), 10^{-1} (b), 10^{-2} (c) und 10^{-3} (d) für einen 2, 4 und 8 µm tiefen zylindrischen Graben gezeigt.

Für $S_{Abs} = 1$ und $S_{Abs} = 10^{-1}$ liegen die Kurven, die den einzelnen Grabentiefen entsprechen, bis zur vollständigen Sättigung des Grabens übereinander. Die Ursache dafür ist, dass die mittlere Strecke, die ein Molekül im Graben zurücklegt, bevor es adsorbiert wird, klein ist im Vergleich zu der Grabentiefe. Für $S_{Abs} = 10^{-1}$ kann für eine Grabentiefe von 2 µm eine erste Abweichung festgestellt werden: $S_{Eff}(n)$ nimmt stark ab, wenn die Dosis die Sättigungsdosis erreicht.

Für $S_{Abs} = 10^{-2}$ liegen die Kurven, die den einzelnen Grabentiefen entsprechen, nur am Anfang der Adsorption bis $n = 3 \cdot 10^{-6}$, übereinander. Für höhere Dosen gibt es Unterschiede in Abhängigkeit von der Grabentiefe und der Dosis. Mit abnehmendem S_{Abs} wird die Strecke, die ein Molekül zurücklegt, bevor es adsorbiert wird, größer. Dadurch kann die starke Abnahme von $S_{Eff}(n)$ in einem 2 µm tiefen Graben erklärt werden. Für einen tiefen Graben ist der Effekt nicht so stark ausgeprägt, da die reaktive Oberfläche, und damit die effektive Adsorptionswahrscheinlichkeit, größer ist.

4. Modellierung der Adsorption

Für $S_{Abs} = 10^{-3}$ ist der oben beschriebene Effekt sehr stark ausgeprägt. Für einen 2 μm tiefen Graben ist $S_{Eff}(n)$ schon zu Beginn der Adsorption kleiner als für tiefere Gräben.

Für $S_{Abs} = 10^{-1}$ ist $S_{Eff}(n) > S_{Abs}$ für Dosen kleiner $2 \cdot 10^6$. Für kleinere S_{Abs} ist $S_{Eff}(n) > S_{Abs}$ für die gesamte Dosis. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zu den effektiven Haftkoeffizienten planarer Substrate, die immer kleiner als S_{Abs} sind. Daraus folgt, dass eine Beschichtung von Grabenstrukturen trotz der großen Oberfläche und der den Gastransport limitierenden Diffusion auch bei kleinem S_{Abs} effizient sein kann. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 5.2.4 näher untersucht.

Für die Verwendung in der Reaktorsimulation wurden die simulierten effektiven Haftkoeffizienten durch analytische Funktionen modelliert. Für $S_{Abs} = 1$ lässt sich $S_{Eff}(n)$ perfekt durch eine Summe von 3 exponentiell abklingenden Funktionen darstellen. Ein exponentielles Verhalten (Gl. 3) lässt sich qualitativ verstehen: Ein nicht adsorbiertes Molekül kann sich nach einem Wandkontakt entweder in Richtung Grabenboden oder in Richtung Grabeneingang bewegen. Nach dem nächsten Wandkontakt hat es wieder beide Richtungen zur Auswahl. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Präkursormolekül den unteren Teil des Grabens erreicht, ist durch die große Zahl der Wandstöße begrenzt.

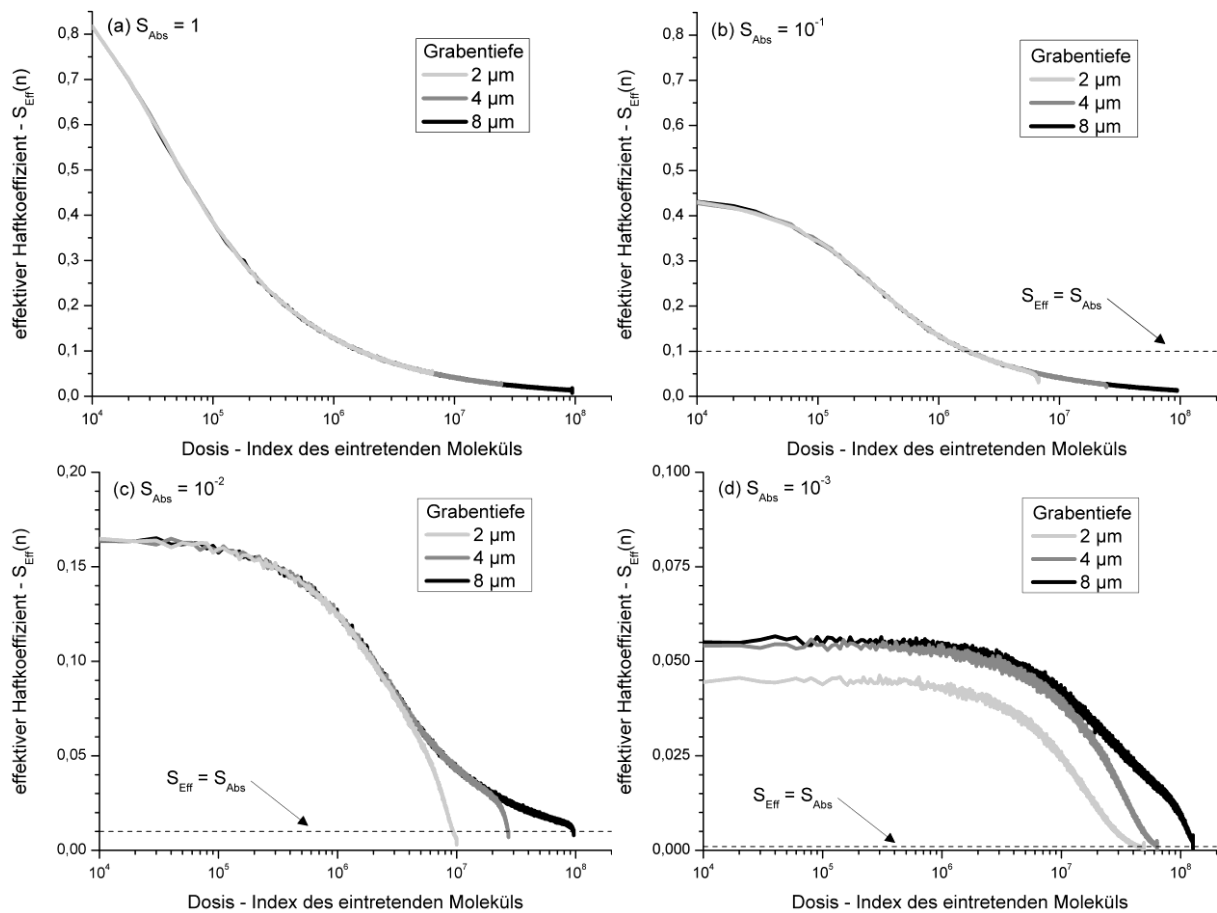


Abbildung 36: Effektiver Haftkoeffizient in einem zylinderförmigen Graben mit Durchmesser 100 nm für verschiedene Tiefen und verschiedene absolute Haftkoeffizienten, $S_{Abs} = 1$ (a), $S_{Abs} = 10^{-1}$ (b), $S_{Abs} = 10^{-2}$ (c) und $S_{Abs} = 10^{-3}$ (d)

In Abbildung 37 sind die effektiven Haftkoeffizienten für absolute Haftkoeffizienten von 1 bis 10^{-3} bei einer Grabentiefe von 2 und 8 μm dargestellt. Die Dosis ist in diesem Graphen linear dargestellt. Bei

4. Modellierung der Adsorption

einem 2 μm tiefen Graben liegen die effektiven Haftkoeffizienten für $S_{Abs} = 1$ und 10^{-1} übereinander. Für kleinere S_{Abs} verlaufen die Kurven anders, da die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül den Graben verlässt, bevor es adsorbiert wird, steigt. Für einen 8 μm tiefen Graben liegen die verschiedenen effektiven Haftkoeffizienten oberhalb einer Dosis von 10^7 übereinander. Damit wird die Limitierung durch den Gastransport in tiefen Gräben deutlich.

Für kleinere S_{Abs} wurde $S_{Eff}(n)$ zur Weiterverarbeitung durch ein Polynom 9-ter Ordnung modelliert. Diese Form lässt sich nicht anschaulich erklären, da der limitierte Transport und der verminderte Haftkoeffizient zusammenspielen. Die Parameter für die verschiedenen Modelle sind im Anhang angegeben.

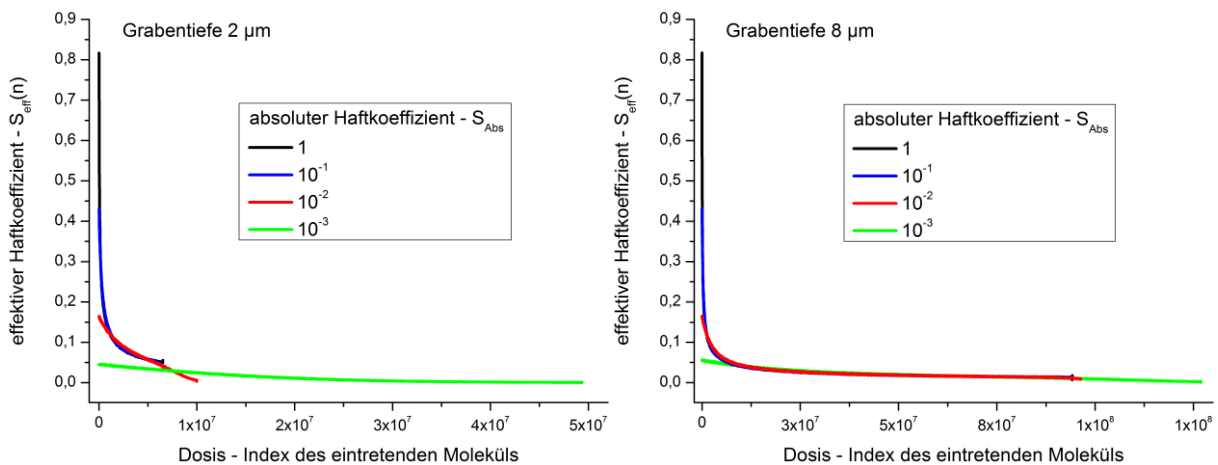


Abbildung 37: Effektiver Haftkoeffizient in einem 2 μm (links) und 8 μm (rechts) tiefen Graben mit Durchmesser 100 nm (AV 20, 80) für $S_{Abs} = 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}$ mit linearer Darstellung der Dosis

Die zu den in Abbildung 36 gezeigten effektiven Haftkoeffizienten gehörigen Sättigungsdosen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Generell sind die Sättigungsdosen viel größer als die Anzahl der besetzbaren reaktiven Stellen. Das Verhältnis aus Sättigungsdosis und Anzahl der besetzbaren reaktiven Stellen, also die Überdosis, ist in Tabelle 4 in Klammern dargestellt. Die absolute Sättigungsdosis ist eine wichtige Größe für die Simulation auf der Reaktorebene, sie dient als Endpunkt für die Adsorption, wie in Kapitel 5.1 beschrieben.

Das vorher beschriebene Verhalten des effektiven Haftkoeffizienten spiegelt sich in den Sättigungsdosen wieder. Zur Verdeutlichung wurden aus den absoluten Sättigungsdosen relative Sättigungsdosen berechnet. Für eine bestimmte Kombination von Grabentiefe und absolutem Haftkoeffizienten sind jeweils drei relative Sättigungsdosen angegeben: Die erste ist bezogen auf einen konstanten Haftkoeffizienten von 1 bei gleicher Grabentiefe (Tabelle 5), die zweite ist bezogen auf eine Grabentiefe von 2 μm bei konstantem absoluten Haftkoeffizienten (Tabelle 6), und die dritte ist die relative Sättigungsdosis, bezogen auf einen 2 μm tiefen Graben und einem absoluten Haftkoeffizienten von 1 (Tabelle 7).

4. Modellierung der Adsorption

Tabelle 4: Sättigungsdosis und in Klammern die Überdosis für verschiedene Grabentiefen und absolute Haftkoeffizienten

Tiefe [μm]	$S_{\text{Abs}} = 1$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-1}$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$
2	$6,53 \cdot 10^6$ (10,4)	$6,73 \cdot 10^6$ (10,7)	$1,00 \cdot 10^7$ (15,9)	$4,93 \cdot 10^7$ (78,3)
4	$2,44 \cdot 10^7$ (19,4)	$2,45 \cdot 10^7$ (19,4)	$2,72 \cdot 10^7$ (21,6)	$6,35 \cdot 10^7$ (50,4)
8	$9,42 \cdot 10^7$ (37,4)	$9,41 \cdot 10^7$ (37,3)	$9,63 \cdot 10^7$ (38,2)	$1,27 \cdot 10^8$ (50,4)

Im Folgenden werden die relativen Sättigungsdosen diskutiert. Für konstante Grabentiefen (Tabelle 5) nimmt die relative Dosis für einen 2 μm tiefen Graben mit abnehmendem S_{Abs} am stärksten zu. Für kleine Grabentiefen ist dies, wie oben beschrieben, auf die große, vor der Adsorption zurückgelegte Strecke zurückzuführen. Die Sättigungsdosis für einen 2 μm tiefen Graben steigt mit abnehmendem S_{Abs} auf 1,5 bei $S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$ und 7,5 bei $S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$. Für Grabentiefen von 4 μm beziehungsweise 8 μm ist die Zunahme der relativen Dosis weniger stark ausgeprägt. So genügt zum Beispiel die 1,3-fache Dosis zur Sättigung eines 8 μm tiefen Grabens bei $S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$.

Für konstante absolute Haftkoeffizienten (Tabelle 6) nimmt die relative Sättigungsdosis mit zunehmender Grabentiefe zu. Die Zunahme der Dosis ist aber nicht einfach proportional zur Zunahme der Oberfläche. Für $S_{\text{Abs}} = 1$ ist die Zunahme sehr groß: Zur Sättigung eines 8 μm tiefen Grabens wird die 14,4-fache Dosis im Vergleich zu einem 2 μm tiefen Graben benötigt. Für kleinere S_{Abs} ist die Zunahme der Sättigungsdosis schwächer. Während für $S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$ die 9,6-fache Dosis benötigt wird, wird für $S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$ nur noch die 2,6-fache Dosis benötigt.

Bezogen auf eine Grabentiefe von 2 μm und $S_{\text{Abs}} = 1$ (Tabelle 7) steigt die Sättigungsdosis mit zunehmender Grabentiefe und abnehmendem S_{Abs} . Für einen 8 μm tiefen Graben und $S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$ wird die 19,4-fache Sättigungsdosis benötigt. Daraus lässt sich bereits der Einfluss der Substratstruktur und des absoluten Haftkoeffizienten auf die zur Sättigung des gesamten Substrates benötigte Dosis erahnen. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 5 näher untersucht.

Tabelle 5: Relative Sättigungsdosen für verschiedene Kombinationen von Grabentiefe und S_{Abs} bezogen auf $S_{\text{Abs}} = 1$ bei gleicher Tiefe (►)

Tiefe [μm]	$S_{\text{Abs}} = 1$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-1}$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$
2	1,0 ►	1,0	1,5	7,5
4	1,0 ►	1,0	1,1	2,6
8	1,0 ►	1,0	1,0	1,3

Tabelle 6: Relative Sättigungsdosen für verschiedene Grabentiefen und absolute Haftkoeffizienten, bezogen auf Tiefe = 2 μm bei gleichem S_{Abs} (▼)

Tiefe [μm]	$S_{\text{Abs}} = 1$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-1}$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$
2	1,0 ▼	1,0 ▼	1,0 ▼	1,0 ▼
4	3,7	3,6	2,7	1,3
8	14,4	14,0	9,6	2,6

Tabelle 7: Relative Sättigungsdosen für verschiedene Grabentiefen und absolute Haftkoeffizienten, bezogen auf den Wert bei Tiefe = 2 μm und $S_{\text{Abs}} = 1$ (●)

Tiefe [μm]	$S_{\text{Abs}} = 1$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-1}$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$	$S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$
2	1,0 ●	1,0	1,5	7,5
4	3,7	3,8	4,2	9,7
8	14,4	14,4	14,7	19,4

4.2.4. Sättigungsprofile entlang der Grabenwand

Im Folgenden wird die Form der Sättigungsprofile entlang der Grabenwand und deren Abhängigkeit von der Dosis, dem absolutem Haftkoeffizienten und der Geometrie erläutert.

In Abbildung 38 ist die Entwicklung der Sättigungsprofile für einen 2 μm tiefen Graben (AV 20) dargestellt. Die Dosis, mit der die Sättigung der Monolage im Graben voranschreitet, nimmt in Richtung des Pfeiles zu. Der absolute Haftkoeffizient ist 1 in Teilbild (a), 10^{-1} in (b), 10^{-2} in (c) und 10^{-3} in (d).

Das Sättigungsprofil zu $S_{\text{Abs}} = 1$ kann mit dem Profil, das aus dem analytischen Modell von Gordon et al. [99] hervorgeht, verglichen werden: Nach Gordons Modell fällt das Sättigungsprofil abrupt von 1 auf 0 ab. Die Simulation zeigt im Gegensatz dazu, dass das Profil auf einer Strecke von zirka 600 nm von 1 auf 0 abfällt. Für große Dosen zeigen die Sättigungsprofile einen leichten Anstieg nahe dem Grabenboden. Dieser Anstieg entsteht durch Moleküle, die vom Grabenboden reflektiert werden und an der Grabenwand adsorbieren. Die am Grabenboden reflektierten Moleküle verhalten sich so, als ob sie von unten in den Graben eintreten. Dieser Effekt ist für $S_{\text{Abs}} = 1$ am deutlichsten, für $S_{\text{Abs}} = 10^{-1}$ ist er noch zu erkennen. Für kleinere S_{Abs} ist der Effekt in dieser Grabengeometrie zu vernachlässigen.

Die Sättigungsprofile zeigen eine starke Abhängigkeit von dem absoluten Haftkoeffizienten. Die Steigung der Profile nimmt mit fallendem S_{Abs} ab. Während die Profile für $S_{\text{Abs}} = 1$ sehr steil verlaufen, sind sie für $S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$ sehr flach. Die Schicht wächst für große S_{Abs} während eines ALD-Halbzyklus von oben nach unten, entlang der Grabenwand. Für kleine S_{Abs} wächst die Schicht gleichzeitig entlang der gesamten Grabenwand. Für $S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$ und 10^{-3} ist am Grabeneingang eine deutliche Zunahme des Sättigungsgrades zu beobachten. Diese Zunahme entsteht durch die in Abbildung 35 (c) gezeigte hohe Zahl von Wandstößen in diesem Bereich. Die Steigung des Sättigungsprofiles für einen bestimmten S_{Abs} ist nicht konstant während eines ALD-Halbzyklus. Die Profile werden flacher mit zunehmender Dosis, sobald die vom Grabenboden reflektierten Moleküle an der Adsorption beteiligt sind. Die Profile haben eine konstante Steigung sobald am Grabeneingang eine vollständige Sättigung erreicht ist und am Grabenboden keine Adsorption stattgefunden hat (Abbildung 38 (a) und (b)). Dies gilt nicht, wenn die vom Graben reflektierten Moleküle zum Sättigungsprofil beitragen (Abbildung 38 (c) und (d)). Generell ist das Sättigungsprofil eine Funktion der Dosis, des absoluten Haftkoeffizienten und der Grabengeometrie.

Die Steigung der Sättigungsprofile nimmt bei konstanter Tiefe mit abnehmendem Radius beziehungsweise bei steigendem Aspektverhältnis zu, da die vor der Adsorption zurückgelegte Strecke

4. Modellierung der Adsorption

kleiner wird. Sättigungsprofile, die einem kleinen absoluten Haftkoeffizienten entsprechen, sind also in Strukturen mit größerem Aspektverhältnis steiler.

Um den Einfluss der Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen auf die Sättigungsprofile zu untersuchen wurden Sättigungsprofile für $S_{Abs} = 10^{-2}$ und Dichten von $5 \cdot 10^{17}$, 10^{18} und $2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ simuliert. Der Vergleich ergab, dass die Sättigungsprofile im Wesentlichen unabhängig von D_R sind.

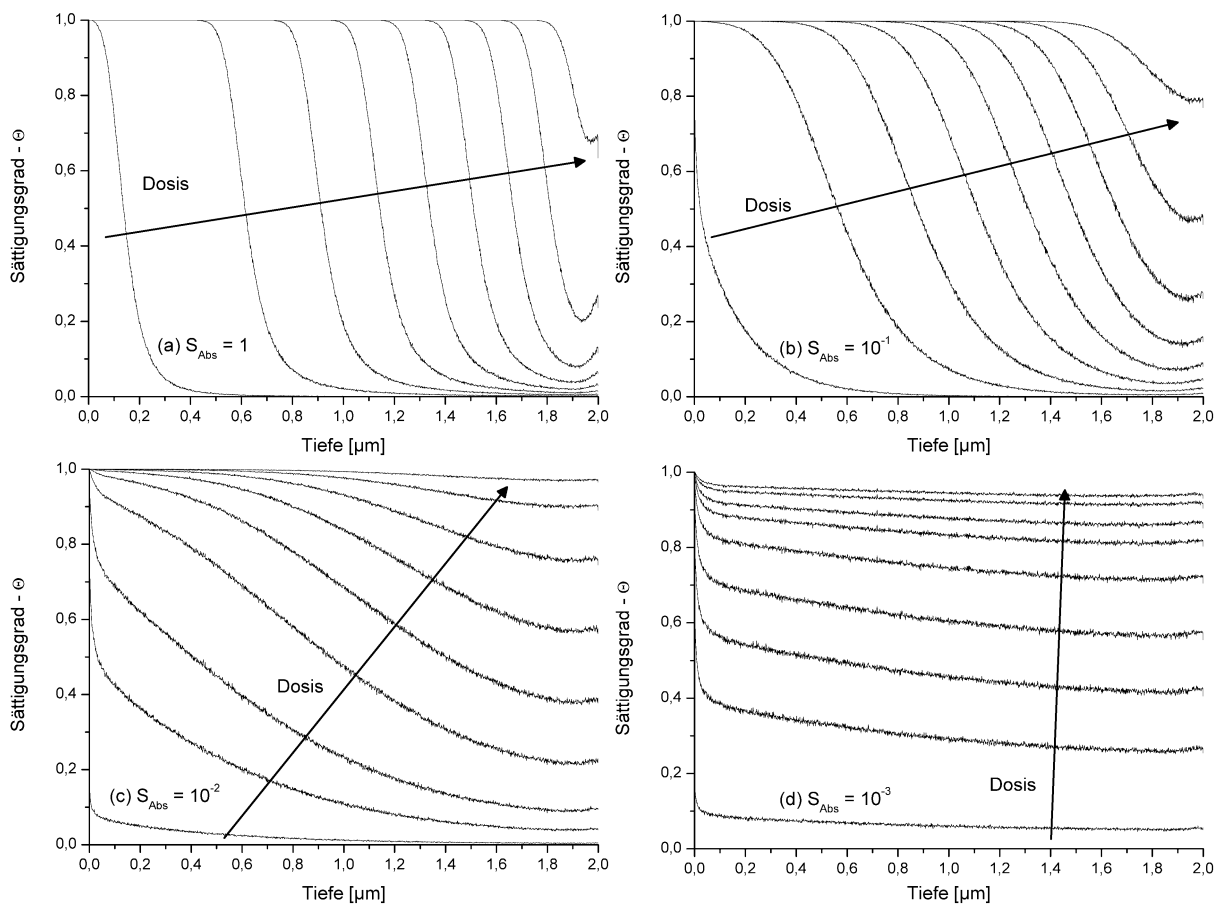


Abbildung 38: Simulierte Sättigungsprofile in einem Graben mit Durchmesser 100 nm und Tiefe 2 μm (AV 20) für $S_{Abs} = 1$ (a), 10^{-1} (b), 10^{-2} (c) und 10^{-3} (d), Präkursordosis steigt in Richtung des Pfeiles

4.3. Methode zur Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten von ALD-Präkursoren

In den beiden vorhergehenden Kapiteln ist deutlich geworden, dass der absolute Haftkoeffizient (S_{Abs}) einen sehr großen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von Präkursormolekülen hat. Dies gilt sowohl für planare als auch für strukturierte Substrate.

Das Konzept des absoluten Haftkoeffizienten ist nicht neu. Eine absolute Reaktionswahrscheinlichkeit drängt sich regelrecht auf, wenn die Adsorption von Präkursormolekülen modelliert wird. Das Konzept wird oft in Diskussionen über Pulszeiten, die zur Sättigung von verschiedenen Substraten benötigt werden, verwendet. In der Literatur existieren lediglich wenige, ungenaue Aussagen zum Absolutwert von S_{Abs} zu einzelnen Prozessen. Nachfolgend sind die relevanten Arbeiten dargestellt, um den aktuellen Wissensstand wiederzugeben.

Okada et al. haben den effektiven und den absoluten Haftkoeffizienten von TDMAT auf einer TiN Oberfläche in einer UHV-Kammer mit laserinduzierter thermischer Desorption (LITD) bestimmt [105]. Die experimentelle Methode ist in [90] beschrieben. Theoretisch kann diese Methode auch für andere Präkursoren angewendet werden. Dazu müsste die ALD in einer UHV-Kammer durchgeführt werden. Nachdem einige ALD-Zyklen abgeschlossen wurden und das anfängliche Wachstum abgeschlossen ist, kann der Haftkoeffizient bestimmt werden. Der Nachteil ist, dass ein spezieller UHV-ALD-Reaktor mit integrierter LITD-Apparatur benötigt wird.

Gobbert et al. haben die Adsorption von Präkursormolekülen in einem Graben mit einem AV von 4 mathematisch nach dem Modell von Langmuir beschrieben [96]. Die Aussage zu dem Wert des Haftkoeffizienten wird von den Autoren nicht weiter kommentiert. In der Simulation werden Werte von 10^{-2} und 10^{-4} für den Haftkoeffizienten benutzt.

Zitat aus Abschnitt 3.1: „*We assume that values for adsorption and reaction coefficients closer to unity than 10^{-2} are unlikely in ALD practice*“

Prechtl et al. haben den Al_2O_3 ALD-Prozess mit TMA als Metallpräkursor und sowohl Ozon als auch Wasser numerisch untersucht [106]. Es wurden Aktivierungsenergien für die Adsorption von atomarem Sauerstoff, Ozon, Wasser und TMA mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Wie die Aktivierungsenergien bestimmt wurden, ist klar beschrieben. Wie jedoch der absolute Haftkoeffizient bestimmt wurde, wird nicht erklärt. Die berechneten Haftkoeffizienten sind auf eine Dekade genau angegeben. Die Temperaturabhängigkeit wurde nicht untersucht.

Zitat aus Abschnitt 3: „*The major results are the activation energies for the investigated precursors in Table I and the derived sticking coefficients s in the relevant temperature range. The general behavior is as follows: O_3 has a significant barrier and therefore the smallest s with a strong temperature dependence. H_2O has an intermediate value of s with only moderate temperature dependence. O and TMA both have a sticking coefficient close to unity.*“

4. Modellierung der Adsorption

Gordon et al. haben den HfO₂ ALD-Prozess mit TDMAHf als Metallpräkursor und Wasser beziehungsweise Ozon als Oxidant untersucht [99]. Die Autoren gehen bei ihren Betrachtungen davon aus, dass der absolute Haftkoeffizient 1 und der effektive Haftkoeffizient eine Stufenfunktion ist.

Zitat aus Absatz 3.1.: „For ideal ALD reactants, each chemisorption reaction has 100% sticking coefficient on a surface previously saturated with the other reactant, until the reactant reaches its saturation coverage and then its sticking coefficient drops abruptly to zero“ ... „Any real reaction will have less than 100 % reaction probability ...“

Elam et al. haben die ALD von Al₂O₃, SiO₂ und ZnO in anodisch oxidierten Aluminiumoxidporen beschrieben [98]. Experimentell wird gezeigt, dass die Homogenität der abgeschiedenen Schichten mit längerer Präkursorpulszeit zunimmt. Für die numerische Simulation werden absolute Haftkoeffizienten für die einzelnen Prozesse angegeben. Der Wert für die ALD von ZnO (DEZ mit H₂O) wird lediglich angegeben. Die Werte für die ALD von Al₂O₃ (TMA mit H₂O) und SiO₂ (SiCl₄ mit H₂O) werden aus den Sättigungsdosen, die in [107] und [108] angegeben sind, abgeleitet. Die Autoren betrachten den absoluten Haftkoeffizienten als eine Größe, die für einen speziellen ALD-Prozess, also zwei Oberflächenreaktionen, charakteristisch ist. Aus der Definition des absoluten Haftkoeffizienten folgt aber, dass der absolute Haftkoeffizient für eine einzige Oberflächenreaktion, also für einen bestimmten Präkursor, gilt.

Außerdem vernachlässigen die Autoren, dass der Präkursor und das Oxidationsmittel einen unterschiedlichen absoluten Haftkoeffizienten haben können. In einem solchen Fall ist das Schichtdickenprofil eine Überlagerung zweier Sättigungsprofile. Die Pulszeiten für den Präkursor und das Oxidationsmittel wurden gleichlang gewählt. Es ist nicht sichergestellt, dass das beobachtete Profil allein auf die Verarmung während einer der beiden Oberflächenreaktionen zurückgeführt werden kann.

Zitat aus Teil IV: „Because of the different reactive sticking coefficients for Al₂O₃ and SiO₂ ALD, these studies allowed the time dependence of the ALD process to be evaluated under different rate-limiting conditions.“ ... “The reactive sticking coefficient for ZnO ALD was $S = 7 \times 10^{-3}$ “ ... “The reactive sticking coefficient during Al₂O₃ ALD is $S = 1 \times 10^{-3}$ [107]“ ... “The reactive sticking coefficient during SiO₂ ALD is $S = 10^{-8}$ [108]“

Schröder et al. haben den HfO₂ ALD-Prozess mit TEMAHf als Metallpräkursor und Ozon als Oxidant vorgestellt [109] (Seite 13 - 14). Die Aktivierungsenergie für die Adsorption von TEMAHf wurde mit Dichtefunktionaltheorie berechnet. Aus der berechneten Aktivierungsenergie („medium activation barrier“) wird der Haftkoeffizient beurteilt („medium sticking coefficient“). Wie der absolute Haftkoeffizient berechnet wurde, geht aus dem Vortrag nicht hervor.

Kim et al. haben den absoluten Haftkoeffizienten von TTIP in Kombination mit einem O₂-Plasma bei 150 und 225 °C nach der in [100] dargestellten Methode bestimmt [110]. Folgende Werte wurden bestimmt: $S_{Abs} = 0,052$ bei 150 °C und $S_{Abs} = 0,1$ bei 225 °C. Die experimentellen Bedingungen sind so gewählt, dass genug Sauerstoff zur Oxidation zur Verfügung steht, unabhängig von der Präkursorpulszeit. Ein systematischer Fehler ist die Annahme, dass die Konzentration der Präkursormoleküle am Grabeneingang konstant ist. Daraus entsteht ein Fehler in der Anzahl der

4. Modellierung der Adsorption

Moleküle, die in den Gräben eingetreten sind. Aus dieser Anzahl wird der absolute Haftkoeffizient bestimmt. Eine Fehlerabschätzung wurde nicht durchgeführt.

Im Folgenden wird eine Methode eingeführt, mit deren Hilfe der absolute Haftkoeffizient aus dem Schichtdickenprofil in einer zylindrischen Grabenstruktur bestimmt werden kann. Zuerst werden die Probenherstellung und die Methoden zur Schichtdickenbestimmung erläutert. Anschließend wird im nächsten Kapitel die numerische Methode an dem ALD-Prozess mit TDMAT und Ozon demonstriert.

Probenherstellung

Um den absoluten Haftkoeffizienten zu bestimmen, muss in einer Grabenstruktur ein Sättigungsprofil hergestellt werden. Als Substrat dienten quadratische Stücke (Kantenlänge 2 cm) eines strukturierten 300 mm Siliziumwafers. Auf dem Wafer wurde eine 2 μm dicke SiO_2 -Schicht aufgebracht. In diese SiO_2 -Schicht wurden durch reaktives Ionenätzen zylindrische, 2 μm tiefe Gräben mit einem Radius von 100 nm (AV 20) geätzt. Ein Querschnitt des Substrates ist in Abbildung 39 gezeigt.

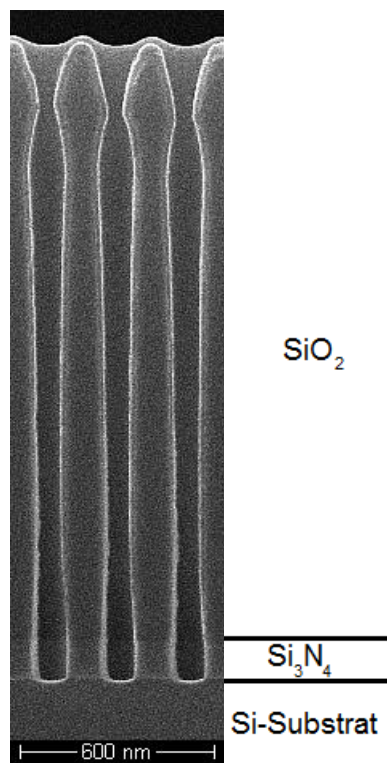


Abbildung 39: REM-Aufnahme des zur Herstellung von Sättigungsprofilen verwendeten Substrates; 1850 nm SiO_2 auf einer 150 nm Si_3N_4 -Stoppschicht auf Silizium

Natürlich kann das Sättigungsprofil eines einzelnen ALD-Halbzyklus nicht vermessen werden. Aus diesem Grund werden mehrere ALD-Zyklen abgeschieden, bis eine Schichtdicke erreicht wurde, die mit einem TEM mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden kann. Die Abscheidung mit mehreren ALD-Zyklen hat außerdem den Vorteil, dass Effekte, die am Anfang des Schichtwachstums während der ersten wenigen ALD-Zyklen auftreten (Initialisierungsphase), aus dem Sättigungsprofil herausgemittelt werden. Damit kann sichergestellt werden, dass das Schichtdickenprofil im Graben ein Vielfaches des Sättigungsprofils des untersuchten Halbzyklus ist. Die Zyklanzahl muss so gewählt werden, dass die resultierende Schichtdicke im Vergleich zum Grabendurchmesser klein

4. Modellierung der Adsorption

bleibt. Der Grabendurchmesser und damit die von den Präkursormolekülen vor der Adsorption zurückgelegte Strecke wird mit jedem ALD-Zyklus kleiner. Dies kann dazu führen, dass das Dickenprofil steiler wird. Hier wurden Gräben mit einem Durchmesser von 100 nm verwendet und Schichten von 20 nm Dicke abgeschieden. Dies entspricht einer Reduktion des mittleren Radius von 20 %. Zur Vereinfachung der Modellbetrachtung wurde dies vernachlässigt.

Wie in Kapitel 4.2 dargestellt wurde, ändert sich das Sättigungsprofil mit der Dosis. Für die Bestimmung des Haftkoeffizienten aus dem Dickenprofil ist es vorteilhaft, wenn ein komplettes Dickenprofil, also eine vollständige Sättigung am Grabeneingang und keine Abscheidung am Grabenboden, vorliegt. Je weiter die Sättigung voranschreitet, desto kleiner werden die Dickenunterschiede zwischen Grabeneingang und Grabenboden. Eine Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten ist auch anhand von Dickenprofilen mit kleinen Dickenunterschieden möglich, die Fehlergrenzen werden jedoch größer. Die Dosis, der ein bestimmter Teil des Substrates ausgesetzt ist, kann über die Pulszeit variiert werden. Der Zusammenhang zwischen Pulszeit und Dosis ist nicht linear, vielmehr ist die Dosis eine Funktion des Ortes, der Reaktorgeometrie, des absoluten Haftkoeffizienten, der Pulszeit und der anderen Prozessparameter. Die Pulszeit, die benötigt wird, um ein vollständiges Dickenprofil zu erzeugen, kann nur mit extremem Aufwand berechnet werden. Die optimale Pulszeit muss experimentell bestimmt werden.

Die Methode kann generell für alle Kombinationen von Präkursoren angewendet werden. Jedoch können die absoluten Haftkoeffizienten beider in einem ALD-Prozess verwendeten Präkursoren nicht gleichzeitig bestimmt werden. Während die Pulszeit des untersuchten Präkursors optimiert wird, muss die Pulszeit des zweiten Präkursors lang genug gewählt werden, um eine komplette Sättigung der gesamten Grabenoberfläche zu erreichen. Damit wird sichergestellt, dass das Dickenprofil ausschließlich durch die Verarmung des untersuchten Präkursors und nicht durch die des zweiten Präkursors entsteht.

Die Spülzeiten zwischen den ALD-Halbzyklen müssen lang gewählt werden, um zu vermeiden, dass Gasphasenreaktionen auftreten. Besonders für strukturierte Substrate ist eine ausreichende Spülzeit schwer abzuschätzen, da durch die große Oberfläche der Gräben eine große Menge an Nebenprodukten, wie zum Beispiel Wasser, entsteht.

Bevor die Pulszeit des zu untersuchenden Präkursors optimiert wird, sollten die Pulszeit des zweiten Präkursors und die Spülzeiten festgelegt werden. Um zu zeigen, dass die Pulszeit des zweiten Präkursors ausreicht, um die komplette Grabenoberfläche zu sättigen, wird eine Abscheidung mit langer Pulszeit des zu untersuchenden Präkursors durchgeführt. Bei dieser Abscheidung muss eine gleichförmige Schicht auf der gesamten Grabenoberfläche abgeschieden werden. Ist dies nicht der Fall, müssen die Spülzeiten und die Pulszeiten angepasst werden. Falls eine gleichförmige Schicht abgeschieden wurde, wird die Pulszeit des zu untersuchenden Präkursors verringert, bis ein vollständiges Dickenprofil vorliegt. Die restlichen Parameter bleiben dabei unverändert.

Experimentelle Bestimmung des Dickenprofils

Nach der Schichtabscheidung bietet es sich an, das Dickenprofil mit einem hochauflösenden REM zu untersuchen. Dazu eignen sich Schichtdicken im Bereich von 20 nm. Nachdem der Verlauf des Profils grob bestimmt wurde, wird die Schichtdicke genau bestimmt. Dafür sind in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden:

4. Modellierung der Adsorption

Elam et al. haben das Konzentrationsprofil einer ZnO-Schicht in einer Aluminiumoxidpore mit Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EPMA) vermessen [98]. Dazu wurde die Probe entlang den Poren gebrochen und poliert. Messungen entlang einer Pore ergeben ein Konzentrationsprofil das proportional zum Schichtdickenprofil ist. Mit der Methode können beliebige Elemente, analysiert werden.

Kim et al. haben TiO_2 in 1,3 μm tiefen Kondensatorgräben (AV 8,7) abgeschieden [110]. Es wurden dünne Lamellen im Querschnitt durch die Achse des Grabens angefertigt, und daran die Schichtdicke mit TEM bestimmt. Bei dieser Methode muss der Querschnitt exakt auf der Achse liegen, da sonst eine Projektion der wahren Schicht vermessen wird.

Perez et al. haben HfO_2 in 4 μm tiefen Aluminiumoxidporen (AV 67) abgeschieden und das Dickenprofil mit TEM bestimmt [111]. Dazu wurde das Aluminiumsubstrat aufgelöst, so dass die HfO_2 -Schicht in Form von freistehenden Röhrchen zurück bleibt. Diese Röhrchen werden im TEM in der Projektion abgebildet. Im TEM entsteht durch die Strecke, die die Elektronen im Material zurücklegen, ein Kontrast, aus dem die Schichtdicke bestimmt werden kann. Beim Auflösen des Aluminiumsubstrates kann auch die zu vermessende Schicht abgetragen werden, was zu einem Fehler in der Dickenbestimmung führt. Ein weiterer Fehler kann entstehen, wenn das abgeschiedene Material kristallin ist. In diesem Fall werden Elektronen an den Kristallen gestreut, was zu einer Abnahme der Intensität und somit zu einem Fehler in der Schichtdickenbestimmung führt.

Dendooven et al. haben Al_2O_3 in einem 20 mm tiefen Graben (AV 33 - 100) bei einem Druck von $4 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschieden [103]. Die Schichtdicke wurde mit SE bestimmt. Wegen der großen Abmessung des Grabens muss der ALD-Prozess bei sehr niedrigem Druck ablaufen, damit sich die Moleküle in dem Graben frei bewegen. Dies begrenzt die maximale Substrattemperatur, da der Wärmetransport durch das Trägergas realisiert wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) dünne Lamellen senkrecht zu der Grabenachse geschnitten. Die Gräben wurden vor dem Schneiden der Lamellen mit Kleber gefüllt, um die mechanische Stabilität zu gewährleisten. Anschließend wurde die Schichtdicke im TEM bestimmt. Die Rauigkeit der Schicht wird im TEM projiziert und führt zu einem Fehler von $\pm 0,3$ nm. Die Tiefe, in der die Lamellen präpariert wurden, kann mit Hilfe des in der FIB integrierten REM mit einer Genauigkeit von ± 10 nm bestimmt werden. Diese Methode kann unabhängig von den Abscheidungsbedingungen und der Kristallstruktur angewendet werden.

4.3.1. Methode am Beispiel von TDMAT mit Ozon

Die Methode zur Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten soll in diesem Teil der Arbeit am Beispiel des in Kapitel 3.1.1 beschriebenen ALD-Prozesses zur Abscheidung von TiO_2 mit TDMAT und Ozon dargestellt werden. Der absolute Haftkoeffizient wird für TDMAT in Kombination mit Ozon bestimmt.

Probenherstellung und Bestimmung des Dickenprofils

Es wurden 500 ALD-Zyklen bei einer Substrattemperatur von 180 °C und einem Druck von 1 mbar abgeschlossen. Die Substrate wurden auf einem 300 mm Trägerwafer gelegt und in der ALD-Kammer beschichtet. Es wurden drei Proben hergestellt: Die Präkursorpulszeiten betragen der Reihe nach 0,6 s, 3 s und 1,9 s. Die Ozonpulszeit war in allen Experimenten 3 s. Die Spülzeit zwischen den ALD-Halbzyklen betrug 20 s. In diesem frühen Stadium der Experimente lagen die Proben bei den einzelnen Beschichtungen nicht an der gleichen Stelle im Reaktor. Daher erscheinen die Ergebnisse in Bezug auf den Zusammenhang zwischen Präkursorpulszeit und Dickenprofil nicht ganz konsistent.

Probe A: Bei einer Präkursorpulszeit von 600 ms konnte nur im Bereich des Grabeneingangs eine Schicht mit zirka 10 nm Dicke in der REM-Analyse nachgewiesen werden. Die Dosis war zu klein um ein vollständiges Dickenprofil im Graben zu erzeugen. Auch das Schichtwachstum auf der Substratoberfläche ist nicht gesättigt.

Probe B: Mit einer Präkursorpulszeit von 3 s (an einer anderen Position im Reaktor) wurde ein Dickenprofil im REM beobachtet. In Abbildung 40 sind REM Aufnahmen des Grabeneingangs, der Mitte und des Grabenbodens gezeigt. Die Schichtdicke ist im Bereich des Grabeneingangs zirka 20 nm, in der Mitte zirka 17 nm und am Grabenboden im Durchschnitt zirka 10 nm.

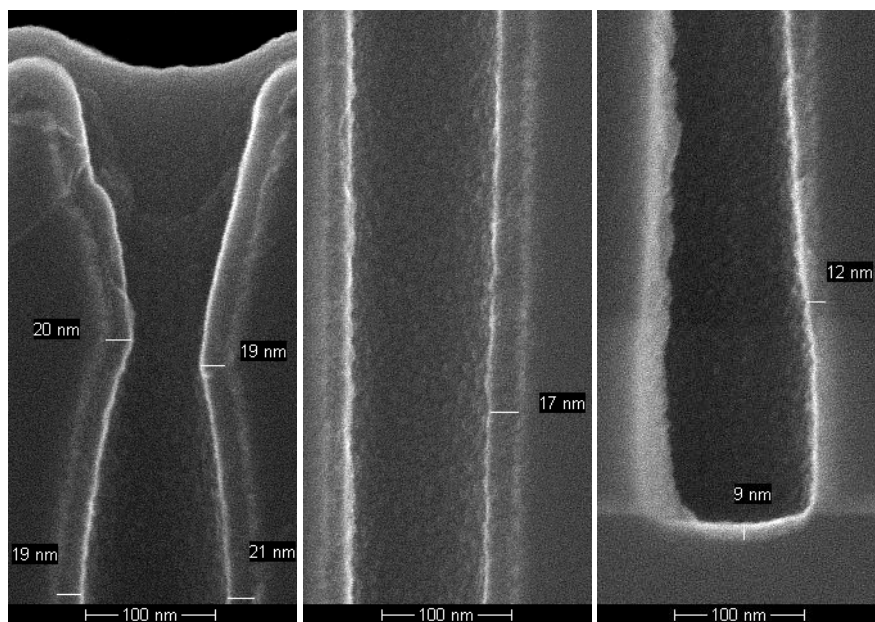


Abbildung 40: REM-Aufnahmen des Grabeneingangs (links), der Grabenmitte (Mitte) und des Grabenbodens (rechts) der Probe B zeigen ein Dickenprofil

4. Modellierung der Adsorption

Probe C: Bei einer Präkursorpulszeit von 1,9 s (wieder an einer anderen Position im Reaktor) wurde eine gleichmäßige Schicht beobachtet. In Abbildung 41 sind REM-Aufnahmen des Grabeneingangs, der Mitte und des Grabenbodens gezeigt. Es ist eine homogene Schicht mit einer Dicke von zirka 20 nm entlang der gesamten Grabenwand zu sehen. Damit ist gezeigt, dass die Ozonpulszeit zur Sättigung der gesamten Oberfläche der verwendeten Substrate ausreicht. Auch die Spülzeiten sind lang genug gewählt, um ein Überschneiden der ALD-Halbzyklen zu vermeiden. Diese Parameter können für die Untersuchung verschiedener Präkursoren verwendet werden, solange der Prozessdruck und die Substratgröße unverändert bleibt.

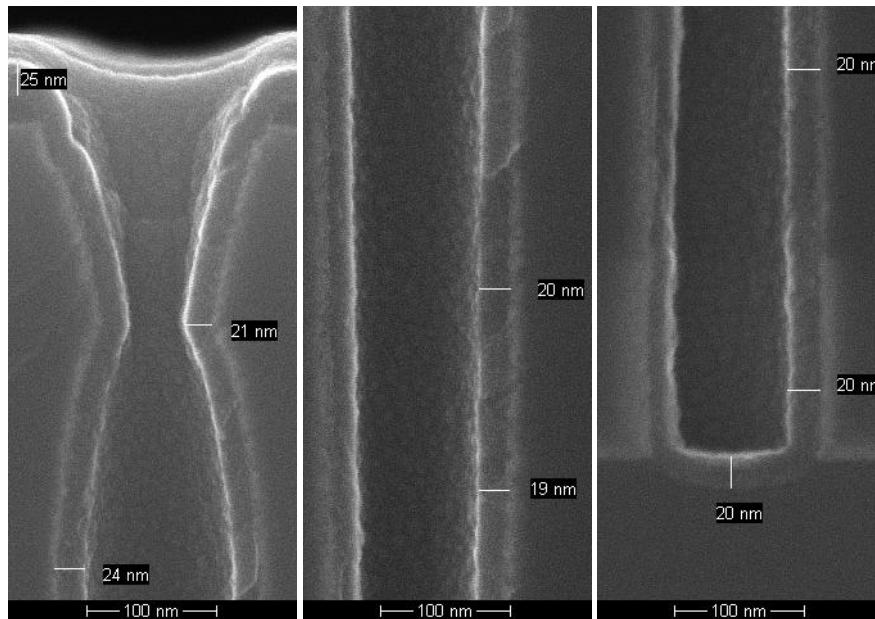


Abbildung 41: REM-Aufnahmen des Grabeneingangs (links), der Grabenmitte (Mitte) und des Grabenbodens (rechts) der Probe C zeigen eine homogene Schichtdicke von zirka 20 nm

Anhand der REM-Aufnahmen aus den Abbildungen 40 und 41 wurde Probe B für eine detaillierte TEM-Dickenbestimmung ausgewählt. Mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) wurden dünne Lamellen in 740, 1320, 1650 und 1780 nm Tiefe präpariert und im TEM analysiert. Die TEM-Aufnahme der Lamelle aus 740 nm Tiefe ist in Abbildung 42 gezeigt. Der dunkle Ring ist die TiO_2 -Schicht. Sie ist umgeben von dem Silizium Substrat, das grau erscheint. Die TiO_2 -Schichtdicke in der Tiefe, in der die Lamelle geschnitten wurde, ergibt sich aus dem Mittelwert der Dickenmessungen.

Die Verjüngung des Grabens, die auf den REM-Aufnahmen der Grabenstruktur in zirka 200 nm Tiefe zu sehen ist, ist ein Artefakt des Ätzprozesses. Die Frage, die sich stellt, ist, ob die Verjüngung einen Einfluss auf die Form des Sättigungsprofils hat. Zur Klärung wird die in Kapitel 4.2.2 erläuterte Gaskinetik in einem Graben herangezogen. 97 % der in den Graben eintretenden Moleküle treffen die Grabenwand in einer Tiefe kleiner als 200 nm (Abbildung 35 (a)). Die Moleküle, die ohne die Verjüngung weiter in den Graben eintreten würden, tragen nur unwesentlich zur Sättigung bei.

Nachdem ein Molekül die Grabenwand getroffen hat, nicht adsorbiert wurde und den Graben nicht verlässt, trifft es mit großer Wahrscheinlichkeit die Grabenwand an einer anderen Stelle. Der Höhenunterschied zwischen beiden Punkten ist kleiner als 100 nm für einen Großteil der Moleküle

4. Modellierung der Adsorption

(Abbildung 35 (d)). Durch die Verjüngung wird der Grabendurchmesser verkleinert, was zur Folge hat, dass die Verteilung des Höhenunterschieds zwischen zwei Wandstößen enger wird. Dies wiederum bewirkt eine Stauchung des Sättigungsprofils für kleine S_{Abs} . Für große S_{Abs} ist die Stauchung gering, da die vor der Adsorption zurückgelegte Strecke größer ist. Die Stauchung des Sättigungsprofils durch die Verjüngung ist irrelevant, wenn die Schicht in diesem Bereich gesättigt ist. Daraus folgt, dass die Verjüngung keinen Einfluss auf ein Sättigungsprofil hat, das unterhalb der Verjüngung verläuft und im Bereich der Verjüngung (± 200 nm) gesättigt ist. Dies ist für alle in dieser Arbeit bestimmten Sättigungsprofile der Fall.

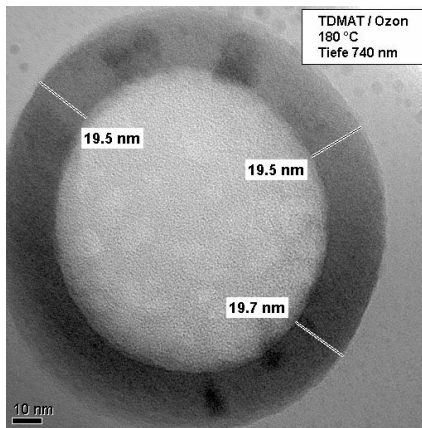


Abbildung 42: TEM-Aufnahme eines zylindrischen Grabens im Querschnitt in einer Tiefe von 740 nm zeigt eine mittlere Schichtdicke von 19,6 nm

In Abbildung 43 sind die mittleren Schichtdicken in den oben genannten Tiefen gezeigt. Da bei allen TEM-Aufnahmen die gleichen Einstellungen verwendet wurden, ist der relative Fehler in den bestimmten Schichtdicken für die verschiedenen Tiefen sehr gering.

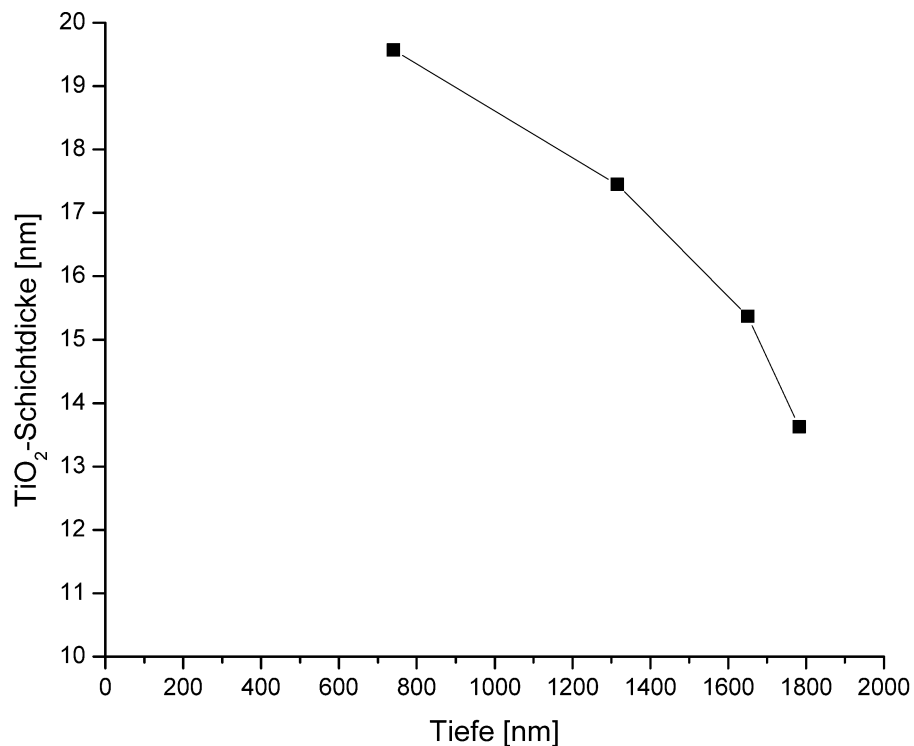


Abbildung 43: Experimentell bestimmtes Schichtdickenprofil in einem zylindrischen Graben aus Probe B, einzelne Dicken wurden aus TEM-Aufnahmen des Grabenquerschnittes ermittelt

4. Modellierung der Adsorption

Bestimmung des Haftkoeffizienten

Der nächste Schritt in der Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten von TDMAT in Verbindung mit Ozon ist der Vergleich des experimentell bestimmten Dickenprofils mit den in Abbildung 38 dargestellten simulierten Profilen. Dazu wurden Sättigungsprofile für einen Graben mit einem Durchmesser von 100 nm und einer Tiefe von 2 μm für absolute Haftkoeffizienten zwischen 10^{-1} und 10^{-3} berechnet. Die Simulation liefert Sättigungsprofile zu Dosen im Abstand von 10^4 Molekülen. Die Dichte der reaktiven Stellen ist für diesen Prozess 10^{18} m^{-2} , wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben.

Der Vergleich des experimentellen Profils mit den simulierten Sättigungsprofilen für einen bestimmten S_{Abs} läuft wie folgt ab:

1. Das Dickenprofil wird skaliert, alle Dicken werden durch die Dicke der kleinsten Tiefe, hier 19,6 nm in einer Tiefe von 740 nm, geteilt. Damit ist die Dicke in der kleinsten Tiefe gleich 1 und die weiteren Dicken sind kleiner als 1. Das experimentelle Dickenprofil wird durch die Skalierung dimensionslos und hat damit die gleiche Bedeutung wie die simulierten Sättigungsprofile.
2. Das experimentelle Profil und das simulierte Profil werden übereinander gelegt. Dabei wird das experimentelle Profil erneut skaliert. Der Wert des simulierten Profils in der Tiefe des ersten Messpunkts (740 nm) ist der Skalierungsfaktor. Ein Skalierungsfaktor kleiner 1 bedeutet, dass die Schicht in der Tiefe des ersten Messpunktes nicht gesättigt ist. Das experimentelle und das simulierte Profil stimmen danach in der ersten Tiefe überein. Diese zweite Skalierung ist analog zur Dickenskalierung mit dem Wachstum pro Zyklus: Das Sättigungsprofil multipliziert mit dem WPZ ergibt das Schichtdickenprofil.
3. Die Abweichung zwischen den beiden Profilen wird aus der Summe der absoluten Differenzen zwischen der experimentellen und der simulierten Sättigung berechnet. Eine kleine Abweichung bedeutet eine gute Übereinstimmung des experimentellen Profils mit dem simulierten Profil.

Die Schritte 2 und 3 werden für alle zu einem bestimmten S_{Abs} gehörigen simulierten Profile durchgeführt. Dabei entspricht jedes Profil einer Dosis zwischen 10^4 und N_{Sat} . Die Skalierungsfaktoren und die Abweichungen zwischen dem experimentellen und den simulierten Profilen für $S_{Abs} = 2,05 \cdot 10^{-2}$ sind in Abbildung 44 dargestellt. Eine geringe Abweichung wird für Profile, die zu sehr kleinen Dosen gehören, erreicht. Diese Profile sind jedoch am Grabeneingang nicht gesättigt. Da das experimentelle Profil am Grabeneingang aber gesättigt ist, muss der Skalierungsfaktor ungefähr 1 sein. Die Profile für kleine Dosen sind also nicht die Profile, die am besten mit dem experimentellen Profil übereinstimmen. Die beste Übereinstimmung ergibt sich für das 607-te Profil, das 76 % der Sättigungsdosis entspricht. Der Skalierungsfaktor für dieses Profil beträgt 0,994.

4. Modellierung der Adsorption

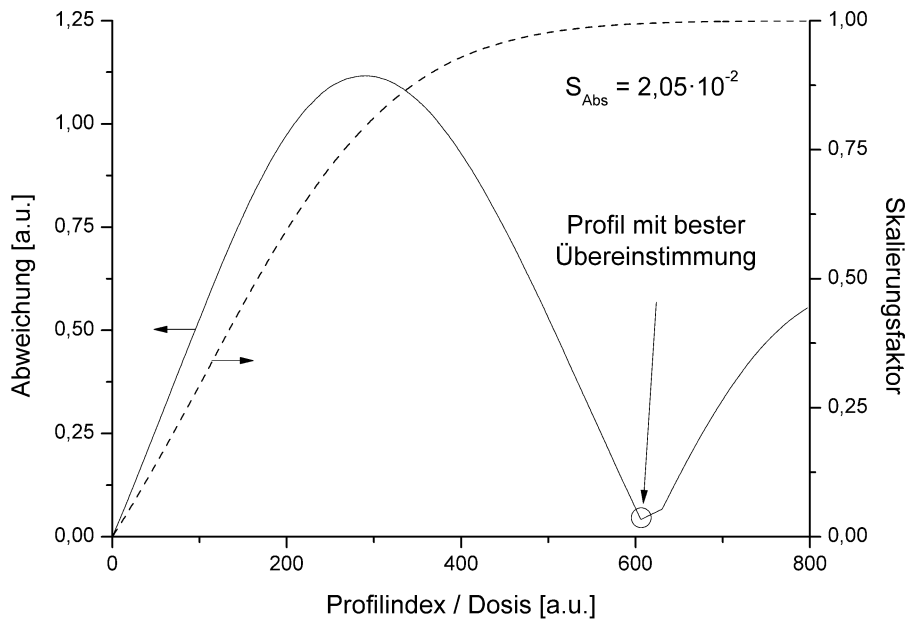


Abbildung 44: Abweichung zwischen simulierten Profilen für $S_{Abs} = 2,05 \cdot 10^{-2}$, Profilindex ist proportional zu der Präkursordosis

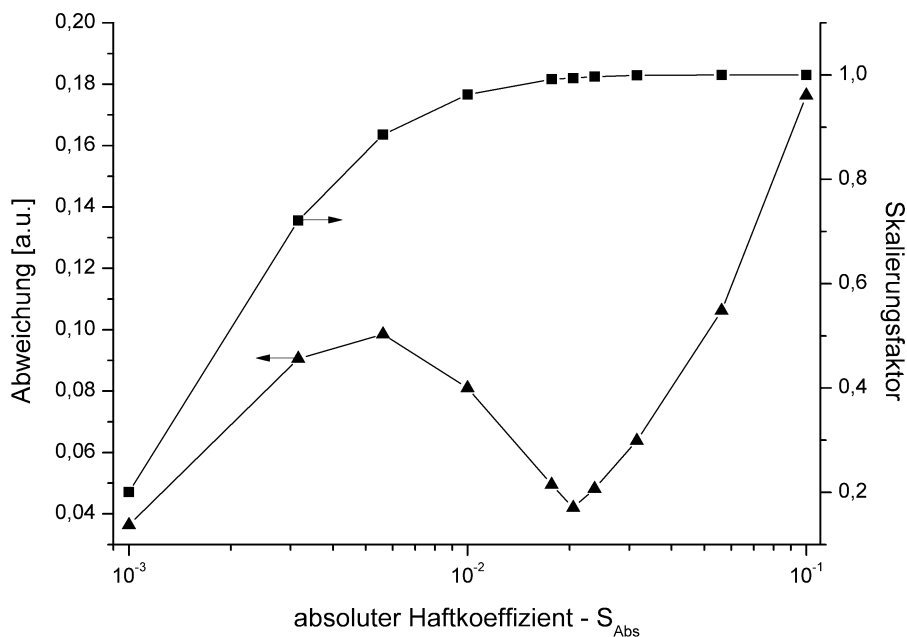


Abbildung 45: Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten Profil und dem am besten übereinstimmenden simulierten Profil für absolute Haftkoeffizienten zwischen 10^{-1} und 10^{-3} , sowie die Skalierungsfaktoren für die am besten übereinstimmenden simulierten Profile

Der oben beschriebene Vergleich wurde für S_{Abs} zwischen 10^{-1} und 10^{-3} durchgeführt. Die einzelnen S_{Abs} wurden durch Intervallhalbierung auf logarithmischer Skala gewählt. In Abbildung 45 sind die Abweichungen zwischen den jeweils am besten übereinstimmenden Profilen und die dazugehörigen Skalierungsfaktoren für alle simulierten S_{Abs} dargestellt. Die gute Übereinstimmung für kleine S_{Abs} ergibt sich durch kleine Skalierungsfaktoren. Mit der gleichen Argumentation wie oben muss der Skalierungsfaktor jedoch ungefähr 1 sein. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei einem absoluten

4. Modellierung der Adsorption

Haftkoeffizienten von $2,05 \cdot 10^{-2}$ mit einem Skalierungsfaktor von 0,994. Dies ist der absolute Haftkoeffizient von TDMAT in Kombination mit O_3 bei einer Substrattemperatur von 180 °C.

Fehlerabschätzung

Im Folgenden wird eine Fehlergrenze für den oben bestimmten absoluten Haftkoeffizienten von TDMAT in Kombination mit Ozon abgeschätzt. Dazu wird das experimentelle Profil variiert und die Bestimmung von S_{Abs} nach der oben beschriebenen Methode wiederholt.

Zunächst wird der Effekt einer Verschiebung des Profils entlang des Grabens untersucht. Durch das Vorhandensein einer Grenzschicht kann das Dickenprofil zu größeren Dicken hin verschoben werden. Der Fehler, der dadurch entsteht, kann durch Subtraktion von 1 nm Schichtdicke abgeschätzt werden. Die zweite Fehlerquelle ist die Messung der Tiefe, in denen die Lamellen präpariert wurden. Die Tiefen könnten von einem falschen Bezugspunkt aus gemessen worden sein. Um den daraus resultierenden Fehler abzuschätzen, wurde das experimentelle Profil 40 nm in Richtung Grabenboden (nach unten) und Richtung Grabeneingang (nach oben) verschoben. Wie in Abbildung 46 gezeigt ist, ergibt sich aus allen verschobenen Profilen der gleiche absolute Haftkoeffizient von $2,05 \cdot 10^{-2}$. Eine Verschiebung des experimentellen Profils hat also keinen Einfluss auf den daraus bestimmten absoluten Haftkoeffizienten.

Neben der Verschiebung des Profils kann eine Stauchung beziehungsweise eine Streckung durch den Fehler in der Tiefenmessung auftreten. Um diesen Fehler abzuschätzen wurden, einzelne Punkte des experimentellen Profils in der Tiefe verschoben. Um eine Stauchung nachzubilden, wurden die oberen zwei Punkte 100 nm in Richtung Grabenboden verschoben und die unteren zwei Punkte 100 nm in Richtung Grabeneingang. Mit einer Verschiebung um 100 nm in die entgegengesetzten Richtungen wurde eine Streckung nachgebildet. Die Verschiebung um 100 nm ist weitaus größer als die Genauigkeit (± 10 nm) mit der die Tiefe der Messpunkte bestimmt werden kann. Wie in Abbildung 47 gezeigt, hat die Stauchung beziehungsweise die Streckung des experimentellen Profils einen großen Einfluss auf den daraus bestimmten absoluten Haftkoeffizienten. Das gestauchte Profil entspricht einem S_{Abs} von $3 \cdot 10^{-2}$, während das gestreckte Profil einem S_{Abs} von 10^{-2} entspricht. Dieses Ergebnis stimmt mit der in Kapitel 4.2 diskutierten Abhängigkeit der Sättigungsprofile von S_{Abs} überein.

Mit dieser Fehlerabschätzung ergibt sich der absolute Haftkoeffizient von TDMAT in Kombination mit Ozon bei einer Substrattemperatur von 180 °C zu $2 \cdot 10^{-2} \pm 10^{-2}$.

In Abbildung 48 ist das experimentell bestimmte Dickenprofil und die skalierten simulierten Profile mit der besten Übereinstimmung für $S_{Abs} = 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ und $3 \cdot 10^{-2}$ dargestellt. Es wird deutlich, dass die beste Übereinstimmung für $S_{Abs} = 2 \cdot 10^{-2}$ erreicht wird. Das Profil zu $S_{Abs} = 10^{-2}$ ist zu flach und das Profil zu $S_{Abs} = 3 \cdot 10^{-2}$ ist zu steil.

4. Modellierung der Adsorption

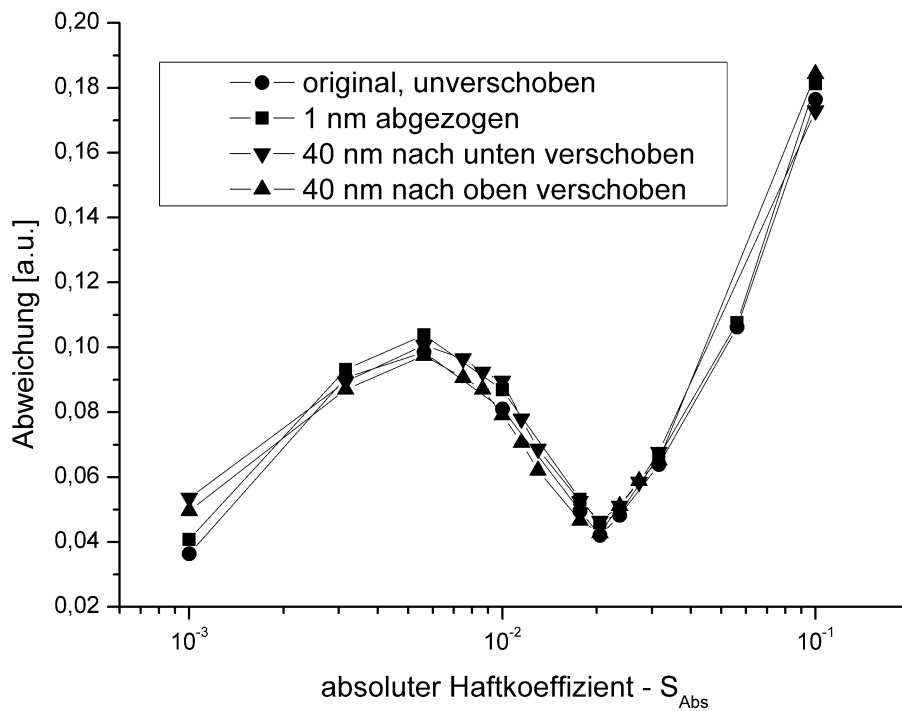


Abbildung 46: Abweichung zwischen den Profilen für verschiedene absolute Haftkoeffizienten, die experimentellen Daten wurden zur Fehlerabschätzung verschoben, die Verschiebung hat keinen Einfluss auf den bestimmten S_{Abs}

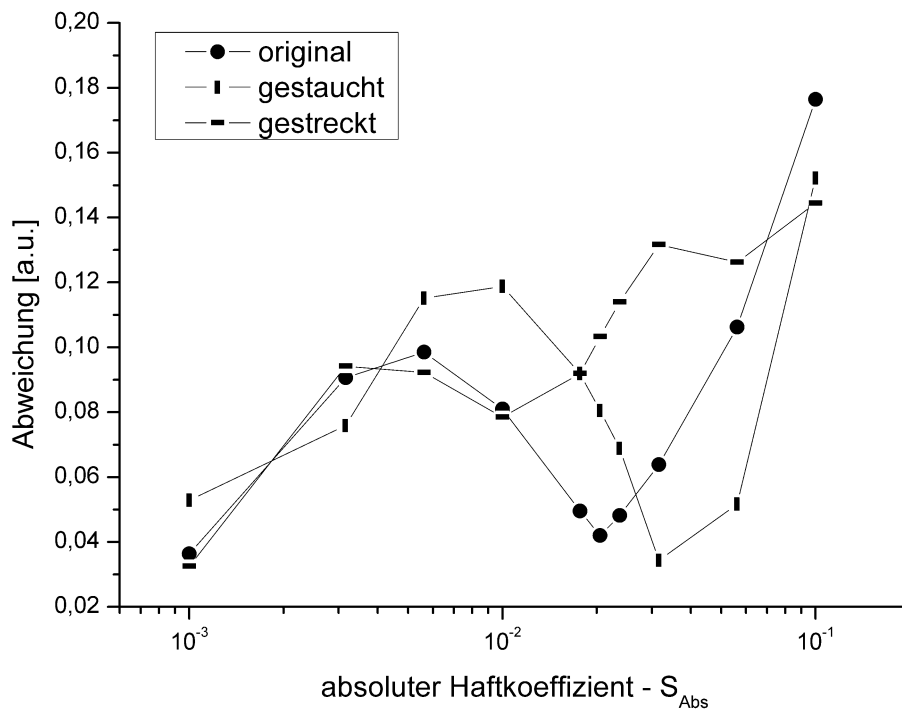


Abbildung 47: Abweichung zwischen den Profilen für verschiedene absolute Haftkoeffizienten, die experimentellen Daten wurden zur Fehlerabschätzung gestaucht und gestreckt, die Verformung ergibt einen Fehler in S_{Abs} von $\pm 10^{-2}$

4. Modellierung der Adsorption

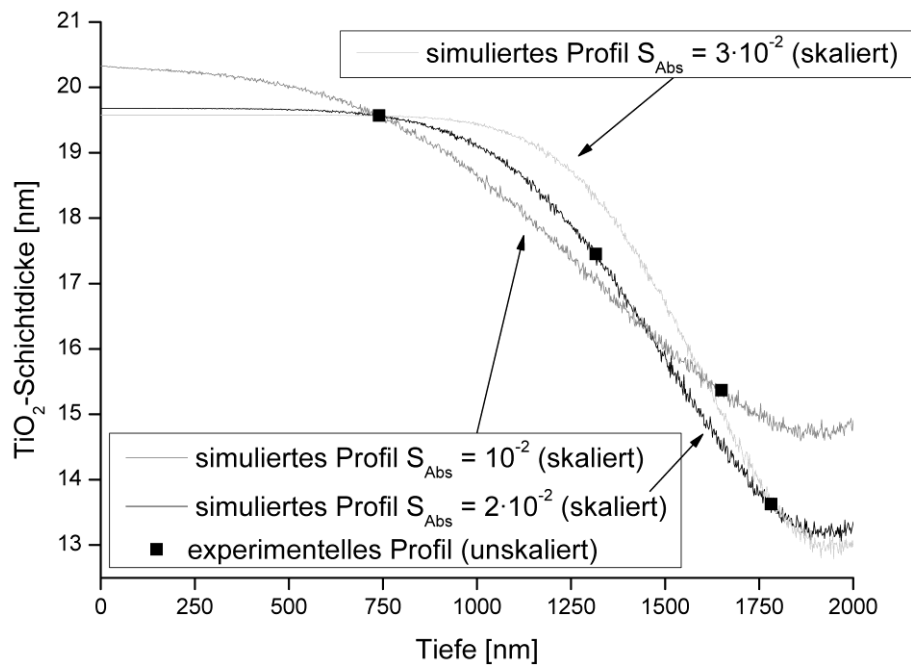


Abbildung 48: Experimentelles Dickenprofil und simulierte Profile für $S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ und $3 \cdot 10^{-2}$; beste Übereinstimmung für $S_{\text{Abs}} = 2 \cdot 10^{-2}$

4.3.2. Absoluter Haftkoeffizient von TEMAHf mit Ozon

Im Gegensatz zu dem TiO_2 -Prozess mit TDMAT und Ozon hat der HfO_2 -Prozess mit TEMAHf und Ozon ein weites Temperaturfenster von 150 bis 290 °C. Damit ist es möglich, die Temperaturabhängigkeit des absoluten Haftkoeffizienten von TEMAHf in Kombination mit Ozon zu untersuchen. Dazu wurden Sättigungsprofile bei Substrattemperaturen von 180, 230 und 270 °C hergestellt und vermessen und daran der absolute Haftkoeffizient bestimmt. Dabei wurde von einer Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen im Bereich von 10^{18} cm^{-2} , wie in Kapitel 3.2 beschrieben, ausgegangen.

Es wurden drei Proben bei jeder der drei Substrattemperaturen nach der oben beschriebenen Methode hergestellt. Die Spülzeit zwischen den ALD-Halbzyklen betrug wie vorher 20 s und die Ozonpulszeit 3 s. Da mit diesen Parametern im vorher untersuchten TiO_2 -Prozess homogene Schichten in der Grabenstruktur hergestellt werden konnten und die Substrate die gleiche Struktur besitzen, sind diese Parameter auch für die Herstellung von Sättigungsprofilen mit diesem HfO_2 -Prozess ausreichend. Die TEMAHf-Pulszeit war 600, 800 und 1000 ms bei den einzelnen Proben. Es wurden 285 ALD-Zyklen abgeschlossen, was eine Schichtdicke von zirka 20 nm ergibt. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Experimenten wurden diese Proben nacheinander an der gleichen Stelle im Reaktor beschichtet. Dadurch wird der Zusammenhang zwischen der Pulszeit und der Sättigung im Graben sichtbar. In Abbildung 49 sind REM-Aufnahmen des Grabeneingangs nach der Abscheidung mit verschiedenen TEMAHf-Pulszeiten gezeigt. Im Bereich der Verjüngung ist eine konstante Schichtdicke von zirka 20 nm zu sehen. Unterhalb der Verjüngung ist eine Zunahme der Schichtdicke mit längerer Pulszeit zu sehen. Für eine Pulszeit von 600 ms ist die mittlere Schichtdicke an dieser Stelle 11 nm, für 800 ms 14 nm und für 1000 ms 19 nm. Ein Fehler in dieser Betrachtung kann entstehen, wenn die Bruchebene den Graben in den verschiedenen Proben unterschiedlich teilt. Da die Schichtdicke im Bereich der Verjüngung aber relativ konstant 20 nm beträgt ist dieser Fehler hier gering. Die Zunahme der Schichtdicke wird der fortschreitender Sättigung mit zunehmender Präkursorpulszeit zugeschrieben.

4. Modellierung der Adsorption

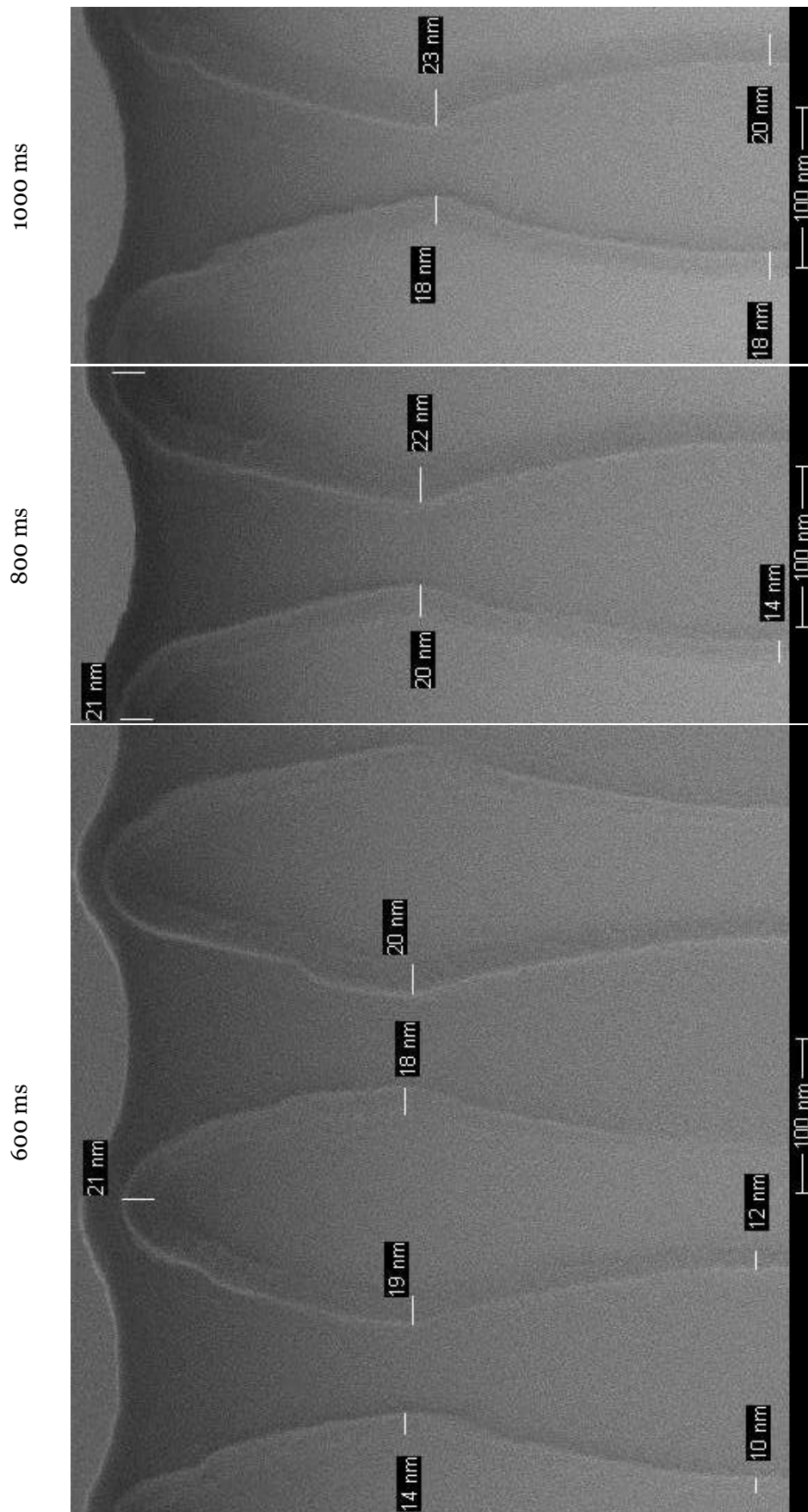


Abbildung 49: REM-Aufnahme des Grabeneingangs nach der ALD bei 180 °C, Präkursorpulszeit: 600 ms (unten), 800 ms (Mitte) und 1000 ms (oben)

4. Modellierung der Adsorption

Die Proben mit 1000 ms Präkursorpulszeit wurden für eine TEM-Analyse ausgewählt, da im Bereich unter der Verjüngung eine gesättigte Schicht beobachtet wurde. Eine längere Pulszeit führt zu einem Schichtwachstum tiefer in den Graben hinein, was für die Analyse keine Vorteile bringt. Es wurden für jede Probe vier Lamellen in verschiedenen Tiefen präpariert. Zuerst wurden für jede Probe drei Lamellen im Abstand von 200 bis 300 nm präpariert, um das Dickenprofil grob abzubilden. Die Tiefe der vierten Lamelle wurde danach festgelegt, um das Profil zu verfeinern. Die erste Lamelle liegt bei allen drei Proben in einer Tiefe von zirka 400 nm und damit unter der Verjüngung. Auf der linken Seite in Abbildung 50 sind die experimentellen Profile gezeigt. Die Substrattemperatur nimmt in dieser Abbildung von oben nach unten zu. In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass die Dickenprofile mit zunehmender Substrattemperatur steiler werden. Nach der in Kapitel 4.2 diskutierten Zunahme der Steigung der Sättigungsprofile mit wachsendem absolutem Haftkoeffizienten kann geschlussfolgert werden, dass S_{Abs} mit zunehmender Substrattemperatur steigt.

Aus den experimentell bestimmten Dickenprofilen wurde mit der im vorherigen Kapitel eingeführten Methode der absolute Haftkoeffizient von TEMAHf in Kombination mit Ozon bestimmt und eine Fehlerabschätzung durchgeführt. Auf der linken Seite in Abbildung 50 sind die skalierten simulierten Profile mit der besten Übereinstimmung zu den experimentellen Daten gezeigt. Auf der rechten Seite in Abbildung 50 sind die Abweichungen zwischen den simulierten und den experimentellen Profilen gezeigt.

Bei einer Substrattemperatur von 180 °C stimmt das simulierte Profil zu $S_{Abs} = 3,16 \cdot 10^{-2}$ perfekt mit den experimentellen Daten überein.

Die bei 230 °C abgeschiedene Probe zeigt ein eckiges Dickenprofil. Die Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten wurde einmal mit allen vier Datenpunkten und einmal ohne den zweiten Datenpunkt durchgeführt. Mit allen vier Datenpunkten ergibt sich $S_{Abs} = 1,33 \cdot 10^{-1}$, während die Analyse $S_{Abs} = 1,77 \cdot 10^{-1}$ und damit ein etwas steileres Profil für 3 Datenpunkte ergibt.

Das Dickenprofil der bei 270 °C abgeschiedenen Probe wird sehr gut mit $S_{Abs} = 5,62 \cdot 10^{-1}$ modelliert.

Diese Ergebnisse belegen, dass der absolute Haftkoeffizient mit zunehmender Substrattemperatur steigt. Die Temperaturabhängigkeit der S_{Abs} der verschiedenen Präkursoren wird in Kapitel 4.3.4 näher untersucht.

4. Modellierung der Adsorption

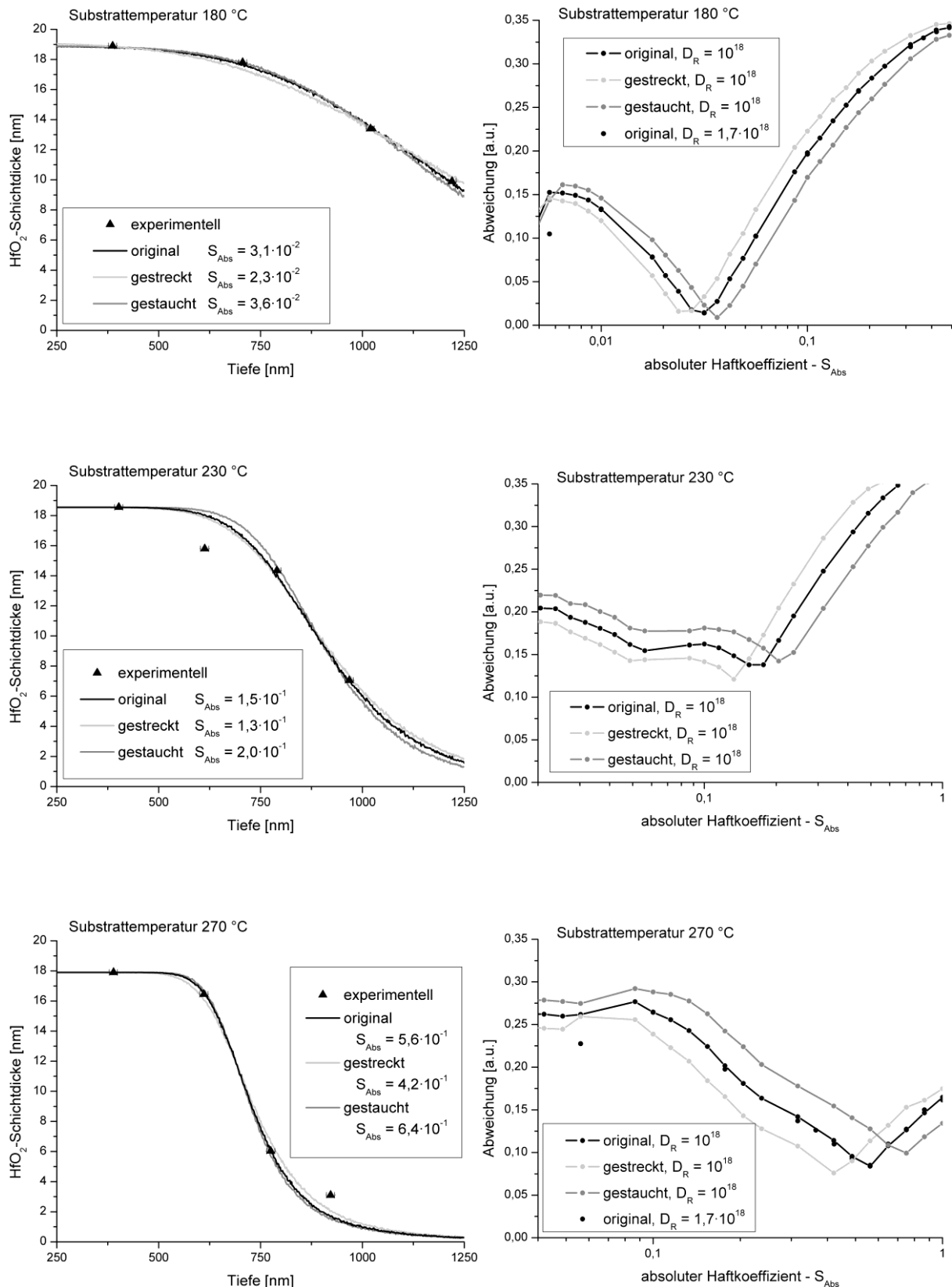


Abbildung 50: Experimentelle Profile und jeweils das simulierte Profil mit besten Übereinstimmung (links), Abweichung zwischen simulierten und experimentellen Profilen (rechts), Substrattemperatur: 180 °C (oben), 230 °C (Mitte) und 270 °C (unten)

4.3.3. Absoluter Haftkoeffizient von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ mit Ozon

Zur Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ in Kombination mit Ozon wurde ein Sättigungsprofil bei einer Substrattemperatur von 270°C hergestellt und vermessen. Das Substrat war das gleiche wie in den beiden vorhergehenden Kapiteln. Für die Dichte der reaktiven Stellen wurde wie im vorherigen Kapitel ein Wert von 10^{18} cm^{-2} verwendet. Es wurden 700 Zyklen mit einer Präkursorpulszeit zwischen 2 und 6 s und einer Ozonpulszeit von 6 s abgeschieden. Die REM-Analyse ergab wegen fehlenden Kontrasts keine klare Aussage über ein Untersättigungsprofil. Aus diesem Grund wurde die Probe mit 2 s Präkursorpulszeit zur Bestimmung des Sättigungsprofils ausgewählt. In Abbildung 51 ist das experimentelle Dickenprofil dargestellt.

Die Bestimmung des absoluten Haftkoeffizienten erfolgte wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Da das Dickenprofil sehr flach ist, ergibt sich für das originale, das gestauchte beziehungsweise das gestreckte experimentelle Profil ein S_{Abs} von $5,6 \cdot 10^{-3}$.

Das in Abbildung 51 dargestellte Profil enthält Datenpunkte in 1,5 und 1,75 μm Tiefe. In dieser Tiefe ist der Graben nicht mehr zylindrisch sondern elliptisch. Die große Halbachse der Ellipse ist 100 nm lang und die kleine 70 nm. Die Verengung führt zu einem flacheren Sättigungsprofil im unteren Teil des Grabens. Daraus folgt, dass der für das gesamte experimentelle Profil bestimmte S_{Abs} die untere Fehlergrenze darstellt. Die vorher untersuchten Dickenprofile liegen im oberen Teil des Grabens wo dieser Fehler nicht auftritt. Zur Bestimmung der oberen Fehlergrenze wurde S_{Abs} aus den oberen 4 und den oberen 5 Datenpunkten bestimmt. Die oberen 4 Punkte ergeben $S_{\text{Abs}} = 10^{-2}$ und die oberen 5 Punkte ergeben $S_{\text{Abs}} = 8,7 \cdot 10^{-3}$. Damit liegt der absolute Haftkoeffizient von $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ bei 270°C zwischen 10^{-2} und $5,6 \cdot 10^{-3}$. Für eine genauere Bestimmung werden Gräben mit einem größeren Aspektverhältnis benötigt. Da S_{Abs} mit fallender Substrattemperatur abnimmt, kann die Temperaturabhängigkeit des S_{Abs} mit den verfügbaren Strukturen nicht untersucht werden.

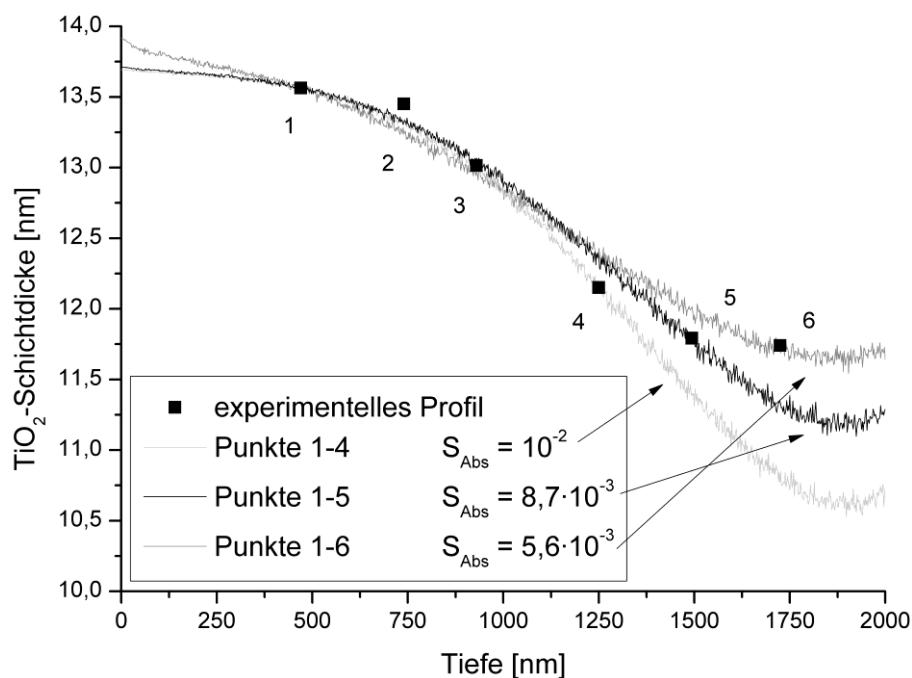


Abbildung 51: Experimentelles Dickenprofil und simulierte Profile für 4, 5, und 6 Datenpunkte

4.3.4. Temperaturabhängigkeit absoluter Haftkoeffizienten

Die Temperaturabhängigkeit der in den vorherigen drei Kapiteln bestimmten absoluten Haftkoeffizienten soll im Folgenden weiter untersucht werden. Als Ansatz wird eine exponentielle Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_{Sub} angenommen:

$$S_{Abs}(T_{Sub}) = P \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T_{Sub}}\right) \quad (\text{Gl. 7})$$

Um diesen Zusammenhang zu verifizieren wird der Logarithmus der oben bestimmten S_{Abs} über dem Inversen der absoluten Substrattemperatur (T_{sub}) aufgetragen. Aus dieser Arrhenius-Darstellung können der präexponentielle Faktor P und die Aktivierungsenergie E_A aus der linearen Interpolation bestimmt werden. Für die lineare Interpolation gilt:

$$\ln(S_{Abs}(T_{Sub})) = m \cdot \frac{1}{T_{Sub}} + c \quad (\text{Gl. 8})$$

Daraus erhält man:

$$P = \exp(c) \quad (\text{Gl. 9})$$

und

$$E_A = -m \cdot k_B \quad (\text{Gl. 10})$$

Abbildung 52 zeigt alle in der vorliegenden Arbeit bestimmten absoluten Haftkoeffizienten sowie Werte aus der Literatur für TTIP und TEMA_{Hf} in der Arrhenius-Darstellung. Die lineare Interpolation der S_{Abs} von TEMA_{Hf} zeigt, dass die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte konsistent mit dem Wert aus der Literatur [112] sind. In Tabelle 8 sind die Parameter m und c der interpolierten Gerade und die daraus bestimmten Aktivierungsenergien E_A und die präexponentiellen Faktoren P aufgeführt. Zur Fehlerabschätzung wurde eine lineare Interpolation mit den oben bestimmten Fehlergrenzen als Datenpunkte durchgeführt. Die daraus erhaltenen Steigungen und Y-Achsenabschnitte sind ebenfalls in Tabelle 8 dargestellt. Für die Aktivierungsenergie ergibt sich $E_A = 0,62 \text{ eV}$. Aus der Fehlerabschätzung ergibt sich eine untere Grenze für E_A von $0,53 \text{ eV}$ und eine obere Grenze von $0,75 \text{ eV}$. Für den präexponentiellen Faktor ergibt sich $P = 2,48 \cdot 10^5$ mit einer unteren Grenze von $2,6 \cdot 10^4$ und einer oberen Grenze von $4,44 \cdot 10^6$. Die weiten Fehlergrenzen für P resultieren aus der exponentiellen Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors von dem Y-Achsenabschnitt.

4. Modellierung der Adsorption

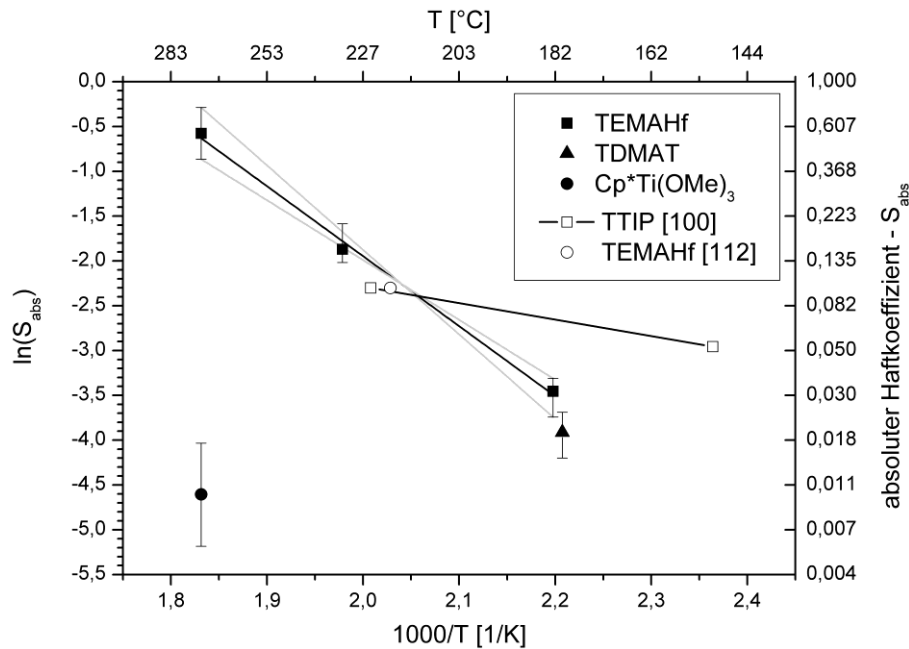


Abbildung 52: Arrhenius-Darstellung der absoluten Haftkoeffizienten von TDMAT, TEMAHf und $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ für die in dieser Arbeit bestimmten Daten und Literaturdaten

Tabelle 8: Steigung (m) und Y-Achsenabschnitt (c) der linearen Interpolation und die daraus berechneten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren

Interpolation	m [K]	E_A [eV]	c	P
optimal	-7223	0,62	12,4	$2,48 \cdot 10^5$
steiler	-8667	0,75	15,3	$4,44 \cdot 10^6$
flacher	-6134	0,53	10,2	$2,6 \cdot 10^4$

Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die aufgebracht werden muss, damit die Oberflächenreaktion abläuft. Sie wird durch die an der Oberfläche ablaufende Reaktion bestimmt. Vor allem die Art der Liganden und die Bindung der Liganden an das Metallatom bestimmen diese Größe. Eine kleine Aktivierungsenergie führt einerseits zu einem großen absoluten Haftkoeffizienten, geht aber andererseits oft einher mit einer geringen thermischen Stabilität des Präkursormoleküls.

Zur Bedeutung des präexponentiellen Faktors wird folgende These aufgestellt: Der präexponentielle Faktor hat nicht die Bedeutung einer Stoßrate, wie es bei Reaktionsraten von Gasen üblich ist, da sich die Moleküle in dem untersuchten Graben frei bewegen. Die Moleküle werden also nicht durch das sie umgebende Gas an das Substrat gedrängt, so dass sie mehr als eine Gelegenheit zur Reaktion mit einer bestimmten reaktiven Oberflächenstelle hätten. Darum kann der präexponentielle Faktor mit der Symmetrie des Präkursormoleküls in Verbindung gebracht werden.

Der präexponentielle Faktor ist vielmehr eine charakteristische Größe für ein bestimmtes Präkursormolekül. Angenommen die Reaktionswahrscheinlichkeit für eine einzige Interaktion zwischen einem Präkursormolekül und einer reaktiven Stelle hängt von der Orientierung des Präkursormoleküls ab, dann ist der absolute Haftkoeffizient, der aus vielen Oberflächeninteraktionen bestimmt wird, eine Funktion der Molekülsymmetrie. Symmetrische Präkursormoleküle besitzen einen größeren präexponentiellen Faktor als unsymmetrische Moleküle, da sie die Oberfläche mit

einer größeren Wahrscheinlichkeit in der richtigen Orientierung treffen und so mit ihr reagieren können. Moleküle mit gleichen Liganden (TDMAT, TEMAHf) zeigen hohe Symmetrie, während Moleküle mit verschiedenen Liganden ($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$) unsymmetrisch sind.

Der Vergleich der in der vorliegenden Arbeit bestimmten absoluten Haftkoeffizienten unterstützt diese These, während die Temperaturabhängigkeit von TTIP [110] eher dagegen spricht. Wie weiter oben erklärt, enthält die Methode von Kim et al. jedoch einen systematischen Fehler, der zu einem Fehler in den bestimmten absoluten Haftkoeffizienten führt.

4.4. Zusammenfassung zur Modellierung der Adsorption

In Kapitel 4.1 wird beschrieben, wie die Adsorption von Präkursormolekülen durch planare Substrate modelliert und mit einer numerischen Methode nachgebildet wurde. Das Ergebnis dieser Simulation ist, dass die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül chemisorbiert wird, exponentiell mit der Dosis abnimmt. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit proportional zum absoluten Haftkoeffizienten. Die Dosis, die zur Sättigung des Substrates benötigt wird, ist invers proportional zum absoluten Haftkoeffizienten.

Mit einer geometrischen Simulation der Anordnung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche wurde die maximale Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen in Abhängigkeit des Molekülradius bestimmt.

Die numerische Methode zur Simulation der Adsorption von Präkursormolekülen wurde, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, auf strukturierte Substrate übertragen. Als Modellgeometrie dient ein zylindrischer Graben mit einem Durchmesser von 100 nm und einem Aspektverhältnis von 20, 40 und 80. Die Simulation der Adsorption zeigt, dass sowohl der effektive Haftkoeffizient als auch das Sättigungsprofil entlang der Grabenwand entscheidend durch den absoluten Haftkoeffizienten bestimmt werden. Im Gegensatz zu planaren Substraten ist der effektive Haftkoeffizient für die zylindrischen Gräben für $S_{Abs} < 10^{-1}$ größer als der absolute Haftkoeffizient. Dieser fundamentale Unterschied ergibt sich aus der Kinetik der Moleküle in dem Graben.

In Kapitel 4.3 wird eine Methode vorgestellt, mit der es möglich ist, den absoluten Haftkoeffizienten aus Sättigungsprofilen in zylindrischen Gräben zu bestimmen. Dazu werden Sättigungsprofile mit der Methode aus Kapitel 4.2 simuliert und mit einem experimentell bestimmten Sättigungsprofil verglichen. Die Parameter, die bei der Simulation variiert werden, sind der absolute Haftkoeffizient und die Dosis an Präkursormolekülen, die in den Graben eintreten. Der absolute Haftkoeffizient, der dem simulierten Profil mit der besten Übereinstimmung entspricht, ist der gesuchte absolute Haftkoeffizient des Präkursormoleküls.

Mit dieser Methode wurde zunächst der S_{Abs} von TDMAT in Kombination mit Ozon bei einer Substrattemperatur von 180 °C zu $2 \cdot 10^{-2}$ bestimmt. Der S_{Abs} von TEMAHf in Kombination mit Ozon wurde bei einer Substrattemperatur von 180, 230 und 270 °C zu $3,1 \cdot 10^{-2}$, $1,5 \cdot 10^{-1}$ und $5,6 \cdot 10^{-1}$ bestimmt. Diese Untersuchung ergab, dass S_{Abs} mit steigender Substrattemperatur exponentiell zunimmt. Die Chemisorption ist also ein thermisch aktivierter Prozess, wie zu erwarten war. Aus der Arrhenius-

4. Modellierung der Adsorption

Darstellung wurde eine Aktivierungsenergie von 0,62 eV bestimmt. Der S_{Abs} von $Cp^*Ti(OMe)_3$ in Kombination mit Ozon bei 270 °C liegt zwischen 10^{-2} und $8,7 \cdot 10^{-3}$.

Der Vergleich der in der vorliegenden Arbeit bestimmten absoluten Haftkoeffizienten in der Arrhenius-Darstellung zeigt, dass die S_{Abs} von TEMAHf und TDMAT bei 180 °C nahezu identisch sind. Eine plausible Erklärung dafür ist, dass die beiden Moleküle sehr ähnlich sind. In beiden Molekülen sind die Liganden über ein Stickstoffatom mit dem Metallatom verbunden. Jedes Molekül besitzt vier Liganden. Aus dieser Überlegung wurde die Hypothese abgeleitet, dass die Aktivierungsenergie durch die Bindung zwischen dem Metallatom und dem Liganden und der präexponentielle Faktor durch die Symmetrie des Präkursormoleküls bestimmt werden. Mit dieser Hypothese lässt sich der relativ kleine S_{Abs} von $Cp^*Ti(OMe)_3$ bei 270 °C erklären.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Im vorigen Kapitel wurde die Adsorption von Präkursormolekülen durch planare und strukturierte Substrate modelliert. Die vorgestellten Modelle gelten für mikroskopische Substrate, also zum Beispiel für einen einzelnen zylindrischen Graben oder eine $1\ \mu\text{m} \cdot 1\ \mu\text{m}$ große, ebene Fläche. In diesem Teil der Arbeit wird eine neuartige Methode zur Simulation der ALD vorgestellt. Diese Methode verbindet die Adsorption durch das Substrat mit dem Gastransport im Reaktor. Die Prozesskammergeometrie der in Kapitel 2.1 beschriebene ALD-Anlage wird untersucht, bewertet und optimiert. Wie im vorherigen Kapitel wird zuerst der allgemeine Wissensstand dargestellt.

Elers et al. haben grundlegende Überlegungen zum Bau eines ALD-Reaktors zusammengefasst [113]. In dieser Arbeit werden verschiedene Ursachen für ungleichmäßige Schichtabscheidung und deren mögliche Ursachen beschrieben. Die Argumentation wird mit Simulationen der Gasströmung unterstützt. Obwohl die Autoren nicht genauer auf die verwendeten Simulationsmethoden eingehen, zeigt die Arbeit, wie Prozesssimulationen zum Verständnis und der Verbesserung von ALD-Prozessen, sowie der verwendeten Reaktoren beitragen können. Zum Beispiel wird gezeigt, dass die Inhomogenität in einem TiN ALD-Prozess auf ungleichmäßige Verteilung der Prozessgase zurückzuführen ist. In einem weiteren Beispiel wird gezeigt, wie der Flusswiderstand und damit die Spülzeit in einem Reaktor minimiert werden kann.

Lankhorst et al. haben den Metallpräcursor-Halbzyklus der ALD von HfO_2 mit TEMAHf/O_3 in einem Reaktor, der 66 Wafer (Durchmesser 300 mm) enthält, simuliert [112]. Der Reaktor wurde mit Einzelwaferreaktoren verglichen [85]. Die Simulation wurde für planare und strukturierte Substrate durchgeführt. Die Adsorption in den Gräben wurde nach dem Modell von Gordon et al. [99] und nach einem eigenen Diffusionsmodell modelliert. In diesen Modellen wird die Oberflächenchemie durch den absoluten Haftkoeffizienten repräsentiert. Die Waferoberfläche wird in Zellen unterteilt. Für jede Zelle wird die Adsorption in einem repräsentativen Graben simuliert. Die Zeitskala, auf der verschiedene Prozesse ablaufen, wurde untersucht. Diese Analyse ergab, dass die Adsorption sehr schnell im Vergleich zum Gastransport abläuft. Der ALD-Prozess ist durch den Antransport der Präkursormoleküle begrenzt. Diese Tatsache liefert die Motivation für die Optimierung eines ALD-Reaktors im Bezug auf die Effizienz. Die Spülzeit steigt mit zunehmendem Prozessdruck, da die Diffusion erschwert wird. Gasphasenreaktionen werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

In beiden Arbeiten [113], [112] wird der Gasstrom im Reaktor mit Navier-Stokes-Methoden bestimmt. Dazu wird kommerzielle Software, zum Beispiel Fluent (Ansys), benutzt.

5.1. Statistische Methode zur Simulation der ALD

Im Folgenden wird eine neuartige, zweidimensionale Methode zur Simulation der ALD vorgestellt. Die Adsorption durch das Substrat ist an den Gasstrom im Reaktor gekoppelt. Im Unterschied zu den oben vorgestellten Methoden wird der Gasstrom nicht mit einer Navier-Stokes-Methode, sondern mit einer

5. Gekoppelte Prozesssimulation

auf diskreten Teilchen basierenden Monte-Carlo-Methode (DSMC) [114] simuliert. In der DSMC-Methode wird der reale Gasstrom durch simulierte Moleküle repräsentiert. Jedes der zwischen $3,5 \cdot 10^5$ und $7 \cdot 10^5$ simulierten Moleküle entspricht in dieser Arbeit zirka $3,5 \cdot 10^{13}$ realen Molekülen. G. A. Bird, der Erfinder der DSMC-Methode, stellte den Quellcode des Programms DS2, in dem er die DSMC-Methode implementiert hat, für die vorliegende Arbeit zur Verfügung. Der Ablauf einer DSMC-Simulation ist wie folgt:

1. Zu Beginn der Simulation werden die simulierten Moleküle gleichmäßig in dem Volumen verteilt.
2. An den Einlässen werden neue Moleküle hinzugefügt. Dabei werden die Anzahl und die Geschwindigkeit der Moleküle entsprechend der als Randbedingung definierten Dichte und Temperatur gewählt.
3. Die Moleküle werden für eine kurze Zeit dt bewegt. Es wird angenommen, dass sich die Moleküle in dieser Zeit geradlinig bewegen und nicht untereinander stoßen. Diese Annahme ist korrekt, wenn die während der Zeit dt zurückgelegte Strecke sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge ist. Außerdem wird in diesem Schritt auch die Interaktion der Moleküle mit den Oberflächen simuliert. Dabei nehmen die Moleküle thermische Energie von der Wand auf und geben Sie an das Gas weiter. Die Temperaturverteilung entlang der Reaktoroberfläche bestimmt den Temperaturverlauf im Reaktionsvolumen. Trifft das Molekül auf eine feste Oberfläche, kann es zum Beispiel reflektiert werden, oder an einer Oberflächenreaktion teilnehmen. An dieser Stelle des DS2 Programms erfolgt die Koppelung des Gasstroms mit den in Kapitel 4 vorgestellten Modellen der Adsorption. Die Oberfläche ist in der vorliegenden Arbeit in Segmente mit einer Länge von 1 mm unterteilt. Die Größe der Segmente bestimmt die räumliche Auflösung des chemischen Modells. Trifft das Molekül einen Auslass, wird es mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit aus dem Gasstrom entfernt.
4. Nach der Bewegung werden zufällig ausgewählte Moleküle miteinander gestoßen. Mit dem Stoß ändern sich die Geschwindigkeitskomponenten der Stoßpartner. Die Auswahlverfahren und die Stoßmodelle werden in [114] diskutiert. An dieser Stelle könnten Gasphasenreaktionen modelliert werden. Im Folgenden wird jedoch angenommen, dass keine Gasphasenreaktionen stattfinden.
5. Aus den Positionen und den Geschwindigkeiten der simulierten Moleküle werden die thermodynamischen Größen des Gasstromes, wie zum Beispiel Temperatur, Druck und Dichte, berechnet.
6. GOTO 2

Die einzelnen simulierten Moleküle werden in Listen verwaltet. Es ist also möglich, einzelne Moleküle zu identifizieren und zu verfolgen.

Ein Gasstrom kann durch die Knudsenzahl (K), die als Quotient aus der mittleren freien Weglänge und der charakteristischen Größe des durchströmten Volumens definiert ist, charakterisiert werden. Die DSMC-Methode ist im Gegensatz zu den Navier-Stokes-Methoden in allen Druckbereichen anwendbar, da sie die physikalischen Vorgänge im Gasstrom nachbildet. Die Navier-Stokes-Methoden gehen von

einem Gaskontinuum aus [115]. Diese Voraussetzung ist jedoch nur für Knudsenzahlen kleiner 10^{-2} [116] erfüllt.

In Abbildung 53 ist die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Reaktorgeometrie gezeigt. In dieser Geometrie existieren Regionen mit verschiedenen K : In den Einlassdüsen ist K zirka $4 \cdot 10^{-2}$, direkt unter den Düsen steigt K , da das Gas expandiert, auf Werte zwischen $7 \cdot 10^{-2}$ und $9 \cdot 10^{-2}$. Im Inneren des Reaktors beträgt K zirka $1,2 \cdot 10^{-2}$. Damit liegt die Gasströmung im ALD-Reaktor im Bereich der Gleitströmung, die mit Navier-Stokes-Methoden mit veränderten Randbedingungen behandelt werden kann [117]. Die DSMC-Methode bildet den Gastransport und gleichzeitig die Diffusion in allen Regionen des Reaktors korrekt nach.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wird die ALD-Kammer während des Metallpräkursorpulses bei konstantem Druck mit konstantem Gasfluss betrieben. Die Adsorption von Präkursormolekülen während eines einzelnen Metallpräkursorpulses in einem ALD-Halbzyklus ist Gegenstand der Simulationen der vorliegenden Arbeit.

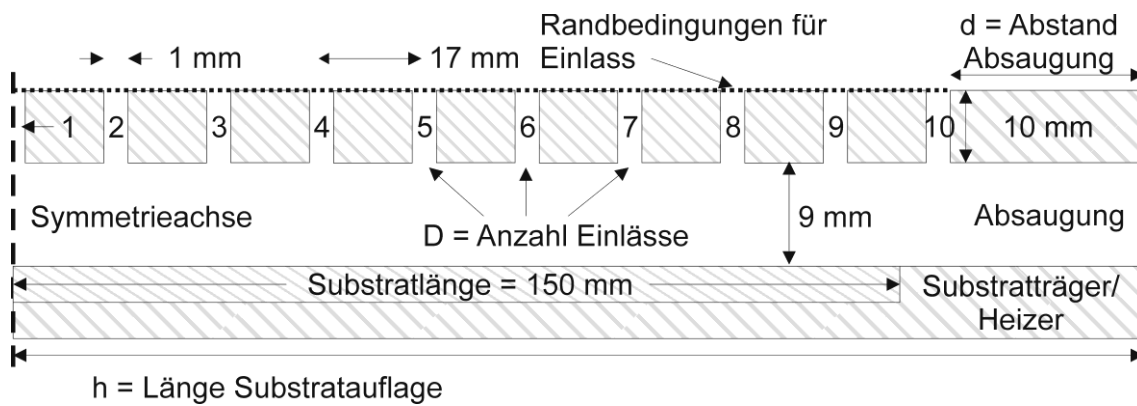


Abbildung 53: Querschnitt durch den ALD-Parallelplattenreaktor mit oberer Gasdusche und darunterbefindlichem Substratträger für 300 mm Wafer mit der Symmetrieachse in der Mitte des Reaktors. Angegeben sind die Geometrieparametern D , d und h

5.1.1. Statistische Größen der Gasdynamik

Bevor die Simulation der ALD erfolgen kann, wird der reale Gasstrom unter den Bedingungen, die während des Metallpräkursorpulses herrschen, mit der DSMC-Methode nachgebildet. Dazu wird eine DSMC-Simulation durchgeführt und die oben beschriebenen Schritte 2 bis 5 so lange wiederholt, bis die Anzahl der simulierten Moleküle und die berechneten thermodynamischen Größen konstant bleiben. Die verwendeten Randbedingungen sind weiter unten in Kapitel 5.2.1 beschrieben und motiviert. Das Gas am Einlass besteht aus 2 Spezies, dem Trägergas und dem Präkursor. Alle Oberflächen außer der Absaugung und der Symmetrieachse reflektieren auftreffende Moleküle diffus. Die Unterseite des Reaktors ist in Segmente mit einer Länge von 1 mm aufgeteilt. Diese Segmente bilden das Substrat in der gekoppelten ALD-Simulation in Kapitel 5.1.2.

Nachdem der Gasstrom einen stationären Zustand erreicht hat, beginnt die Charakterisierung des Gasstroms. Ab hier werden lediglich die Präkursormoleküle betrachtet. Das Trägergas wird weiterhin simuliert, es nimmt aber nicht an der ALD teil. Ab einem beliebigen Zeitpunkt werden die Präkursormoleküle, die am Einlass in das Reaktionsvolumen eintreten, markiert. Falls ein markiertes

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Präkursormolekül ein Segment der Unterseite trifft, werden die in Tabelle 10 zusammengefassten Informationen A bis D aufgezeichnet. Wenn ein Molekül an der Absaugung entfernt wird, werden die Informationen E und F aufgezeichnet.

Tabelle 9: Informationen, die während der Oberflächenkontakte der Präkursormoleküle aufgezeichnet werden

Index	Information
A	Wurde vorher ein anderes Segment getroffen?
B	Position in der Einlassebene, an der das Molekül in den Reaktor eingetreten ist
C	Index des Segments, welches das Molekül vorher getroffen hat
D	Index des aktuell getroffenen Segments
E	Wurde auf dem Weg durch den Reaktor ein Segment getroffen?
F	Index des Segments, das zuletzt getroffen wurde

Diese Informationen beschreiben den vom Trägergas getriebenen Transport von Präkursormolekülen durch den Reaktor. Die Markierung der am Einlass erzeugten Präkursormoleküle endet, wenn pro Segment ungefähr 10^4 Oberflächenkontakte aufgezeichnet wurden. Damit die Informationen vollständig sind, muss die Simulation so lange fortgesetzt werden, bis alle N_M markierten Moleküle den Reaktor verlassen haben, was einen Großteil der Rechenzeit ausmacht.

Aus den aufgezeichneten Informationen A bis F kann eine statistische Beschreibung des Transports der Präkursormoleküle abgeleitet werden. Dazu werden die folgenden Annahmen gemacht:

- Die Präkursormoleküle stoßen nicht untereinander, da die Konzentration (1 – 3 %) sehr gering ist. Daraus folgt, dass sich die Präkursormoleküle unabhängig voneinander bewegen. Der Dampfdruck der Präkursoren im Bubbler beträgt zirka 1 mbar. Der Leitungsdruck unmittelbar nach dem Bubbler beträgt zirka 200 mbar. Nach dem idealen Gasgesetz sind die Anteile der Moleküle in einem Gasgemisch proportional zu deren Partialdrücken.
- Der Gasstrom wird durch das Trägergas dominiert. Die Anwesenheit der Präkursormoleküle hat keinen Einfluss auf die Gasdynamik. Damit wird der Transport der Präkursormoleküle durch den Reaktor vom Trägergas bestimmt.
- In der Gasphase treten keine chemischen Reaktionen auf. Daraus folgt, dass alle Präkursormoleküle in der Zeit, in der sie im Reaktor verweilen, am ALD-Prozess teilnehmen können.

Aus den aufgezeichneten Informationen A bis F werden unter den Annahmen a bis c vier statistische Größen, die im Folgenden definiert werden, abgeleitet.

Die Erstkontaktverteilung ($F[i]$) ist die normierte Zahl von Präkursormolekülen, die ein Segment i treffen und vorher kein Segment getroffen haben. Die Zahl dieser Moleküle wird für jedes Segment aus den während der Oberflächenkontakte aufgezeichneten Informationen (A, Tabelle 9) bestimmt. In

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Abbildung 54 ist die Anzahl der Präkursormoleküle $f[i]$, die zuerst ein bestimmtes Segment i treffen, für die Geometrie aus Abbildung 53 gezeigt.

Die Präkursormoleküle können durch eine der 10 Düsen in den Reaktor gelangen. Aus der Position, an der das Molekül in der Simulation erzeugt wurde (B, Tabelle 9), können die Beiträge der einzelnen Düsen zur Zahl der auftreffenden Moleküle bestimmt werden. Die Beiträge der einzelnen Düsen sind im unteren Teil von Abbildung 54 gezeigt. Die Beiträge der mittleren Düsen sind auf eine relativ kurze Strecke beschränkt. Je näher die Düsen an der Absaugung liegen, desto breiter ist die Verteilung. Auch die Beiträge der einzelnen Düsen zur geometrischen Effizienz können, wie in Kapitel 5.2.2 gezeigt, bestimmt werden. Die Zahl der Oberflächenkontakte wird normiert, so dass

$$\sum_i F[i] = 1 \text{ gilt.} \quad (\text{Gl. 11})$$

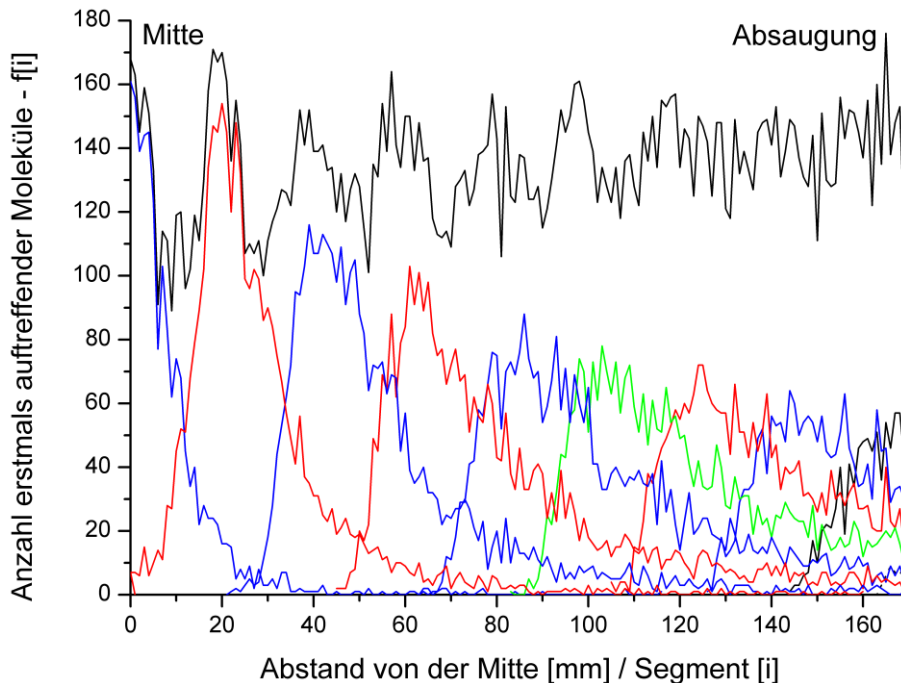


Abbildung 54: Anzahl der erstmals auftreffenden Moleküle $f[i]$ für die Referenzgeometrie (Abbildung 53) und die Beiträge der einzelnen Düsen

Die geometrische Effizienz (E_{Geo}) ist der Quotient aus der Anzahl der Präkursormoleküle, die ein beliebiges Segment getroffen haben (E, Tabelle 9), und der Anzahl der insgesamt betrachteten Präkursormoleküle N_M :

$$E_{Geo} = \sum_i f[i] / N_M \quad (\text{Gl. 12})$$

E_{Geo} ist der Anteil der eingelassenen Präkursormoleküle, die mindestens einmal mit der Unterseite des Reaktors wechselwirken. Ein Wert nahe 1 wird angestrebt, um eine möglichst hohe Gesamteffizienz zu erreichen. Die Bestimmung von E_{Geo} wird durch die Verwendung der diskreten DSMC-Methode möglich.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Die statistische Größe, welche die Verteilung der Präkursormoleküle entlang der Segmente der Unterseite nach einem Oberflächenkontakt beschreibt, ist die Verteilungsmatrix $D[i][k]$. Das Matrixelement $D[i][k]$ gibt an, welcher Anteil der Moleküle nach einem Oberflächenkontakt mit Segment k als nächstes das Segment i trifft. Zur Bestimmung von $D[i][k]$ wird die Hilfsgröße $d[i][k]$ aus den Informationen C und D bestimmt. Das Matrixelement $d[i][k]$ gibt an, wie viele Moleküle nach einem Kontakt mit Segment k das Segment i treffen. $t[k]$ ist die Anzahl der Moleküle, die von Segment k ausgehen, den Reaktor nicht verlassen und ein beliebiges Segment i treffen:

$$t[k] = \sum_i d[i][k] \quad (\text{Gl. 13})$$

Damit ist $D[i][k]$ wie folgt definiert:

$$D[i][k] = \frac{d[i][k]}{\sum_i d[i][k]}, \text{ so dass} \quad (\text{Gl. 14})$$

$$\sum_k D[i][k] = 1 \text{ für alle } i \text{ gilt.} \quad (\text{Gl. 15})$$

In Abbildung 55 ist ein Ausschnitt von $d[i][k]$ gezeigt, der die Verteilung der von Segment 10, 60, 100 und 160 ausgehenden Moleküle zeigt. Die Form der Kurven zeigt, dass die meisten Moleküle wieder das gleiche Segment treffen. Die Zahl der auftreffenden Moleküle nimmt zur Absaugung hin ab, da der Druck auf das Substrat abfällt. Die Kurven sind unsymmetrisch, was den Transport der Moleküle zur Absaugung hin widerspiegelt. Die Unsymmetrie ist nahe der Absaugung am stärksten ausgeprägt.

Die Absaugverteilung ($R[i]$) gibt an, welcher Anteil der Moleküle, die von einem bestimmten Segment aus reflektiert werden, an der Absaugung entfernt wird. Zur Berechnung von $R[i]$ muss eine weitere Hilfsgröße bestimmt werden: $e[i]$ (siehe Abbildung 56) ist die Anzahl der Moleküle, die den Reaktor nach einem Kontakt mit Segment i verlassen. $e[i]$ kann aus (F, Tabelle 9) bestimmt werden. $R[i]$ ist damit definiert als:

$$R[i] = \frac{e[i]}{e[i] + t[i]} \quad (\text{Gl. 16})$$

Die Summe der entfernten Moleküle $e[i]$ ist gleich der Summe der Moleküle, die das Substrat treffen ($f[i]$), da die Moleküle in der statistischen Beschreibung des Gastransports nicht adsorbiert werden. In Abbildung 56 ist die Anzahl der an der Absaugung entfernten Moleküle $e[i]$ für die Referenzgeometrie gezeigt. Erwartungsgemäß werden die meisten Moleküle in der Nähe der Absaugung entfernt. Aus der Mitte gelangen nur vereinzelt Moleküle zur Absaugung.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

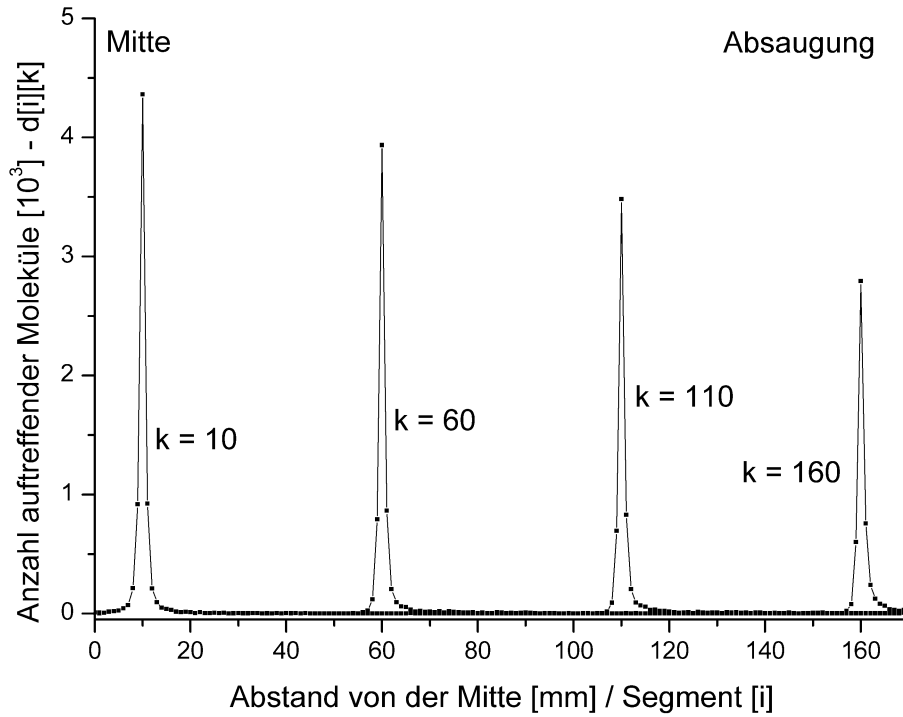


Abbildung 55: Anzahl der auftreffenden Moleküle $d[i][k]$ (von k nach i) für die Referenzgeometrie aus Abbildung 53, Segment $k = 10, 60, 110$ und 160

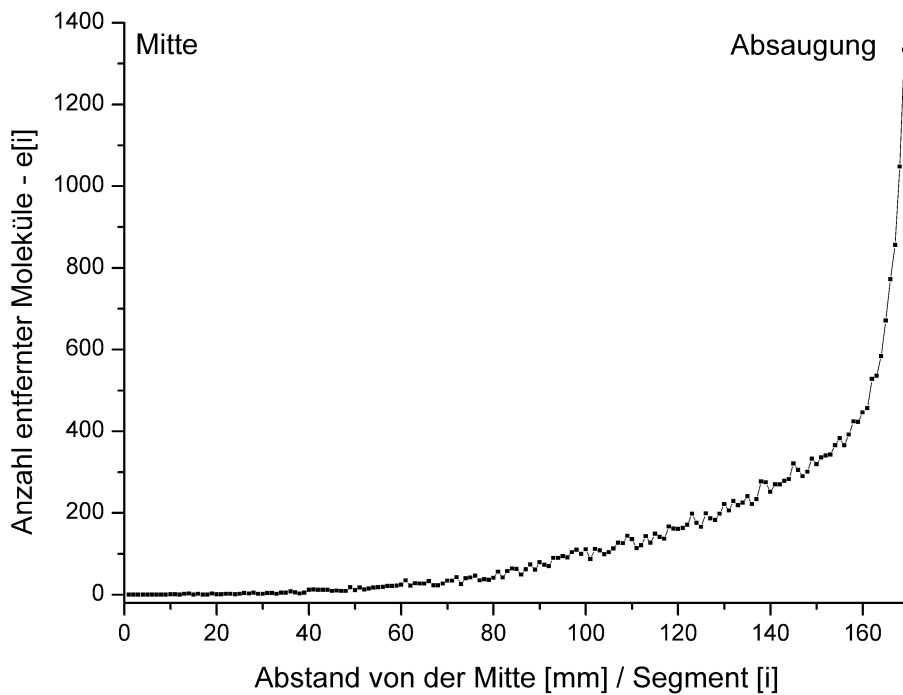


Abbildung 56: Anzahl der entfernten Moleküle $e[i]$ in Abhängigkeit vom Abstand zur Reaktormitte für die Referenzgeometrie in Abbildung 53

Die oben definierten statistischen Größen, insbesondere $F[i]$, werden umso genauer je mehr Oberflächkontakte aufgezeichnet werden. Falls für das Trägergas und die Präkursormoleküle die

gleichen physikalischen Modelle benutzt werden, können die simulierten Moleküle des Trägergases in die statistische Beschreibung einbezogen werden. Damit wird die erforderliche Rechenzeit reduziert.

Die Größen $F[i]$, $D[i][k]$ und $R[i]$ stellen eine vollständige, statistische Beschreibung des Transports der Präkursormoleküle durch den Reaktor dar. In den statistischen Größen werden nur die Präkursormoleküle berücksichtigt, die mit der Unterseite des Reaktors interagieren, da das Substrat ein Teil der Unterseite ist. Zur Verdeutlichung sind die Hilfsgrößen in Abbildung 57 dargestellt.

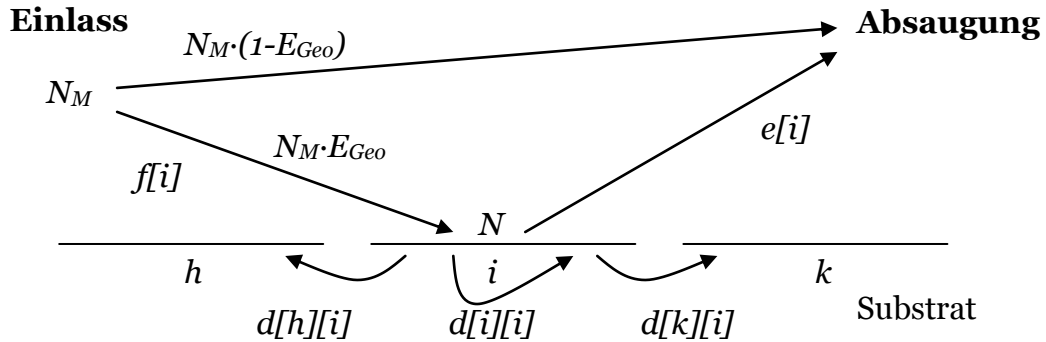


Abbildung 57: Veranschaulichung der Hilfsgrößen $f[i]$, $e[i]$ und $d[i][k]$, welche die Dynamik der Moleküle im Reaktionsvolumen enthalten

5.1.2. Algorithmus der gekoppelten ALD-Simulation

Mit den im vorhergehenden Teil eingeführten statistischen Größen können die Verteilung und der Transport von Präkursormolekülen für beliebige Kombinationen von Reaktorgeometrien, Randbedingungen und Substraten simuliert werden. In diesem Kapitel wird ein Algorithmus beschrieben, der ausgehend von der statistischen Beschreibung des Gastransports, die Simulation der Adsorption von Präkursormolekülen während des Präkursorpulses realisiert.

Während des Präkursorpulses werden Präkursormoleküle kontinuierlich in den Reaktor eingelassen. Da die Präkursormoleküle aber aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht wechselwirken, können sie in der Simulation einzeln oder in kleineren Gruppen betrachtet werden. Diese Betrachtung stellt keine zeitliche Ausdehnung des realen Präkursorpulses dar, da die einzelnen Oberflächeninteraktionen auch während des realen Präkursorpulses nacheinander geschehen.

Zur Simulation der ALD werden folgenden Hilfsvariablen definiert:

1. $N_A[i]$ ist die Anzahl der Präkursormoleküle, die das Segment i während des A -ten Simulationsschrittes treffen. Zu Beginn der Simulation ist $N_A[i] = 0$.
2. $N_D[i]$ ist die Dosis an Präkursormolekülen, der das Segment i während der kompletten Simulation des Präkursorpulses ausgesetzt war. Zu Beginn der Simulation ist $N_D[i] = 0$.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

3. $S_{Eff}[i]$ ist der effektive Haftkoeffizient des Segments i und eine Funktion des absoluten Haftkoeffizienten S_{Abs} . $S_{Eff}[i]$ wird aus der Dosis $N_D[i]$ nach den Modellen aus Kapitel 4.1 und 4.2 berechnet. Zu Beginn der Simulation ist $S_{Eff}[i] = S_{Eff}[i](N_D = 0)$
4. U ist die Anzahl der Simulationszyklen und N_{Ads} ist die Zahl der adsorbierten Moleküle. Zu Beginn der Simulation sind beide Größen 0.

Die Simulation der ALD erfolgt in Schritten mit jeweils N Präkursormolekülen. Alle N Moleküle treffen das Substrat. Während eines Schrittes wird der Gastransport und die Adsorption der Präkursormoleküle so lange simuliert, bis alle N Moleküle adsorbiert wurden oder den Reaktor verlassen haben. Es werden Simulationsschritte durchgeführt, bis das Substrat gesättigt ist. Innerhalb eines einzelnen Schrittes wird folgender Algorithmus abgearbeitet:

1. Die N Moleküle werden gemäß der Erstkontaktverteilung auf die Segmente verteilt, die Anzahl der Simulationszyklen wird um 1 erhöht:

$$N_A[i] = N \cdot F[i] \quad (\text{Gl. 17})$$

$$U = U + 1 \quad (\text{Gl. 18})$$

- a. Die anwesenden Präkursormoleküle werden zur Dosis addiert:

$$N_D[i] = N_D[i] + N_A[i] \quad (\text{Gl. 19})$$

- b. Der durch den effektiven Haftkoeffizient vorgegebene Teil von Präkursormolekülen wird adsorbiert und gezählt. Damit reduziert sich die Anzahl der an einem Segment anwesenden Präkursormoleküle.

$$N_{Ads} = N_{Ads} + \sum_i N_A[i] \cdot S_{Eff}[i] \quad (\text{Gl. 20})$$

$$N_A[i] = N_A[i] \cdot (1 - S_{Eff}[i]) \quad (\text{Gl. 21})$$

- c. Die effektiven Haftkoeffizienten werden nach dem Adsorptionsmodell für die aktuellen Dosen neu berechnet, um den neuen Sättigungszustand des Substrates zu berücksichtigen.

$$S_{Eff}[i] = S_{Eff}(N_D[i]) \quad (\text{Gl. 22})$$

- d. Moleküle, die nicht adsorbiert wurden, können den Reaktor entweder verlassen oder mit einem anderen Segment wechselwirken. Die Moleküle, die den Reaktor verlassen, werden aus der Simulation entfernt. Damit reduziert sich die Anzahl der anwesenden Präkursormoleküle erneut.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

$$N_A[i] = N_A[i] \cdot (1 - R[i]) \quad (\text{Gl. 23})$$

- e. Moleküle, die nicht adsorbiert wurden und den Reaktor nicht verlassen haben, werden durch den Gasstrom neu verteilt.

$$N_{A+1}[i] = \sum_k D[i][k] \cdot N_A[k] \quad (\text{Gl. 24})$$

- f. Die Schritte a bis e werden wiederholt, bis alle N Moleküle den Reaktor verlassen haben oder adsorbiert wurden.
2. Schritt 1 wird wiederholt, bis das Substrat gesättigt ist. In der Simulation ist diese Bedingung erfüllt, wenn alle Segmente der entsprechenden Sättigungsdosis ausgesetzt wurden:

$$N_D[i] = N_{sat} \text{ für alle } i. \quad (\text{Gl. 25})$$

An dieser Stelle soll noch einmal klargestellt werden, dass die statistischen Größen $F[i]$, $R[i]$ und $D[i][k]$ ausschließlich von der Reaktorgeometrie und den Randbedingungen, aber nicht von dem verwendeten Adsorptionsmodell, beziehungsweise dem Substrat, abhängen. Darum kann die ALD für verschiedene Substrate und verschiedene absolute Haftkoeffizienten in einer bestimmten Reaktorgeometrie mit festen Randbedingungen simuliert werden, nachdem die statistischen Größen einmal bestimmt wurden.

Die Größe N sollte so gewählt werden, dass die Änderung in $S_{Eff}[i]$ klein ist, damit das Adsorptionsverhalten korrekt modelliert wird. Der Rechenaufwand steigt mit abnehmendem N .

Nachdem die Simulation abgeschlossen ist, kann die Prozesseffizienz (E_P) berechnet werden. E_P ist der Quotient aus der Anzahl der adsorbierten Moleküle und der Anzahl der Moleküle, die mit dem Substrat in Kontakt waren. E_P ist sowohl eine Funktion der Geometrie und der Randbedingungen als auch des Adsorptionsmodells sowie der Substratgröße. Die Gesamteffizienz (E) ist das Produkt aus E_P und der geometrischen Effizienz E_{Geo} .

$$E_P = \frac{N_{Ads}}{U \cdot N} \quad (\text{Gl. 26})$$

$$E = E_P \cdot E_{Geo} \quad (\text{Gl. 27})$$

Die zur Sättigung des Substrates benötigte Dosis (N_{Subst}) ist gegeben durch:

$$N_{Subst} = U \cdot N \quad (\text{Gl. 28})$$

Mit der oben vorgestellten Methode kann E_{Geo} und E_P unabhängig voneinander studiert werden. Zuerst kann ein Reaktor hinsichtlich der geometrischen Effizienz optimiert und anschließend der Einfluss des absoluten Haftkoeffizienten auf die Prozesseffizienz bewertet werden.

5.2. Anwendung der Methode zur Optimierung einer Gasdusche

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Simulationsmethode wird in diesem Teil der Arbeit zur Optimierung des in Kapitel 2.1 beschriebenen ALD-Reaktors eingesetzt. Zuerst wird die geometrische Effizienz der Referenzgeometrie bestimmt. Anschließend wird der Einfluss von Variationen der Geometrie und der Randbedingungen auf die geometrische Effizienz untersucht. Danach wird die Adsorption von Präkursormolekülen während des Präkursorpulses in den verschiedenen Reaktoren simuliert. Anhand dieser Ergebnisse werden alle Variationen bezüglich der Effizienz verglichen. Die Variationen der Referenzgeometrie sind so gewählt, dass die Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Reaktoren gewährleistet ist. Dabei wird der Abstand zwischen dem Substrat und der Reaktoroberseite mit 9 mm konstant gehalten.

5.2.1. Geometrie und Randbedingungen

Abbildung 53 zeigt die Simulationsgeometrie, die dem Querschnitt des in Kapitel 2.1 beschriebenen ALD-Reaktors nachempfunden ist. Die Symmetrieachse ist die Mitte des Reaktors. Der Gaseinlass wird durch eine Gasdusche realisiert. Der Abstand zwischen den einzelnen Düsen beträgt 17 mm, der Durchmesser der Düsen beträgt 1 mm. Die erste Düse befindet sich genau in der Mitte des Reaktors und liegt daher nur zur Hälfte in dem Gebiet der Simulation.

Die Geometrie besitzt verschiedene Parameter, die im Folgenden variiert werden. In Tabelle 10 sind die Werte der Parameter und die Bezeichnungen, die für die resultierenden Geometrien im Folgenden verwendet werden, aufgeführt. D bezeichnet die Anzahl der Düsen, inklusive der mittleren Düse. Der Abstand zwischen der äußersten Düse und der Absaugung wird mit d bezeichnet, h ist die Länge des Reaktors.

Die Variationen der Referenzgeometrie (1) werden mit (2) bis (6) bezeichnet. Geometrie (2) ist identisch mit (1), die Randbedingungen sind jedoch so gewählt, dass aus den äußeren 5 Düsen nur Trägergas strömt. Aus den mittleren 5 Düsen strömt ein Gemisch aus Trägergas und Präkursor. Die Zusammensetzung des Gases am Einlass ist quasi optimiert. Geometrie (3) und (4) sind die verlängerten Varianten von (1) beziehungsweise (2) mit einem größeren Abstand zwischen der äußersten Düse und der Absaugung. Geometrie (5) besitzt lediglich 5 Düsen in der Mitte des Reaktors, aus denen ein Gemisch aus Trägergas und Präkursor strömt. Geometrie (6) ist die verlängerte Variante von (5).

Tabelle 10: Werte der geometrischen Parameter für die untersuchten Geometrien

(Nummer) Bezeichnung	D	d [mm]	h [mm]
(1) Referenz	10	8	170
(2) 5 + 5 Düsen	5 + 5	8	170
(3) 10 Düsen lang	10	108	270
(4) 5 + 5 Düsen lang	5 + 5	108	270
(5) 5 Düsen	5	97	170
(6) 5 Düsen lang	5	197	270

Die Eigenschaften des Einlasses und der Absaugung sowie das Adsorptionsmodell und die Temperaturen der Oberflächen bilden die Randbedingungen der Simulation. Entlang der gepunkteten Linie in Abbildung 53 werden die Eigenschaften des Einlasses definiert. Das Gasgemisch besteht zu 99 % aus N_2 und zu 1 % aus Präkursormolekülen, die ebenfalls als N_2 behandelt werden. In dieser Arbeit wird also angenommen, dass das Trägergas und der Präkursor die gleichen physikalischen Eigenschaften haben. Die Unterscheidung wird vorgenommen, damit die Präkursormoleküle in der Simulation identifiziert werden können.

Abbildung 58 zeigt den Druck in der Präkursorleitung für verschiedene Flüsse. Die Messstelle befindet sich 20 cm stromaufwärts vor der Gasdusche. Im Experiment wird typischerweise ein Fluss von 500 sccm, der einem Leitungsdruck von 3,7 mbar entspricht, verwendet. Die Gasdusche stellt nur einen geringen Flusswiderstand dar, wie die Druckmessung mit und ohne Gasduscheneinsatz zeigt. Die molekulare Gesamtdichte am Einlass beträgt $4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ bei einer Temperatur von 150 °C. Diese Bedingungen entsprechen einem Gesamtdruck von zirka 2,3 mbar am Einlass und berücksichtigen den Druckabfall zwischen der Messstelle und dem Einlass.

Die Randbedingung am Einlass gibt vor, dass durch jede Düse Präkursormoleküle in den Reaktor gelangen. Mit einer lateral hochaufgelösten Dickenmessung kann gezeigt werden, dass diese Randbedingung im realen Reaktor erfüllt ist. Durch nicht selbstlimitierendes Wachstum bilden sich bei einem Abstand von 10 mm zwischen Gasdusche und Substrat unter jeder Präkursorreinlassdüse, wie in Abbildung 59 gezeigt, Berge.

In der DSMC-Simulation hat die Substratoberfläche eine Temperatur von 400 °C, die Temperatur der übrigen Oberflächen beträgt 150 °C. Durch die Wandstöße der Moleküle bestimmt die Wandtemperatur die Temperatur im Reaktionsvolumen und damit die Gasdynamik im Reaktor.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

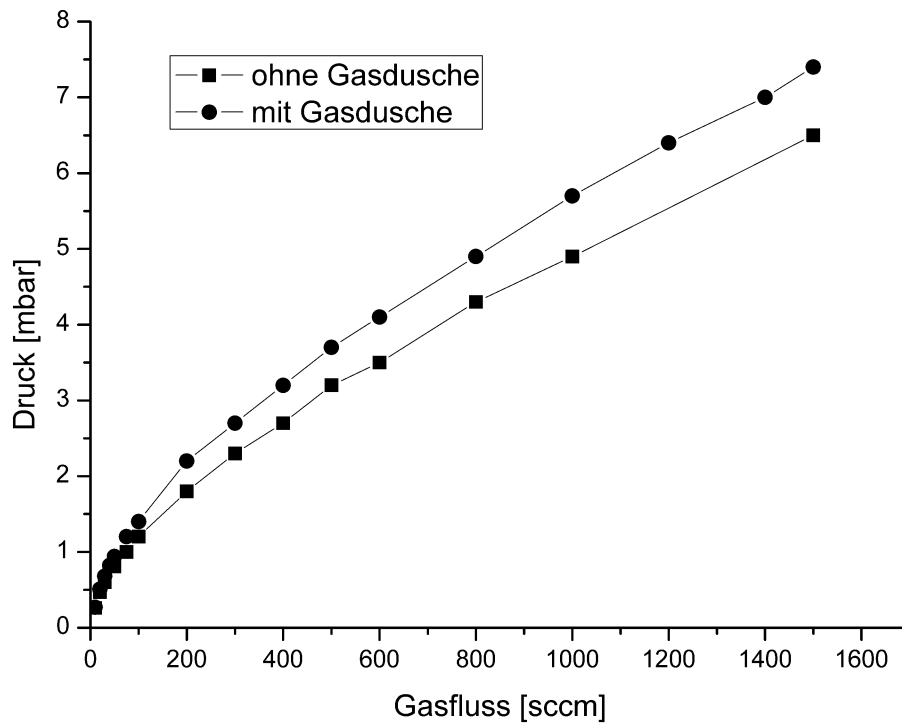


Abbildung 58: Gemessener Druck in der Präkursorleitung 20 cm vor der Gasdusche in Abhängigkeit vom Gasfluss, Messung mit und ohne Gasdusche

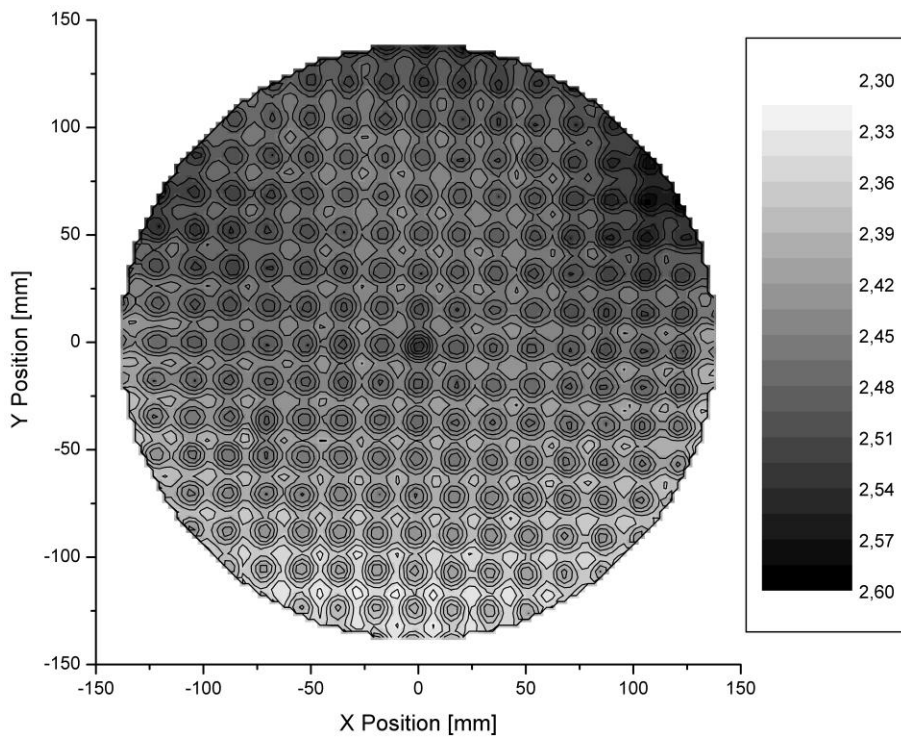


Abbildung 59: Schichtdickenprofil [nm] aus 5745 Messpunkten zeigt eine Zunahme der Schichtdicke unter jeder Düse

5.2.2. Ergebnis der Reaktorsimulation

Für die oben beschriebenen Geometrien (1), (3), (5) und (6) wurden DSMC-Simulationen mit den vorher beschriebenen Randbedingungen aufgesetzt. Für alle sechs Geometrien wurden die in Kapitel 5.1.1 beschriebenen statistischen Größen $F[i]_{(x)}$, $D[i][k]_{(x)}$, $R[i]_{(x)}$ und $E_{Geo(x)}$ bestimmt. Der tiefgestellte Index (x) gibt die zugehörige Geometrie an. Dabei wurde die komplette Unterseite des Reaktors in die statistischen Größen einbezogen, damit die Abscheidung auf Substraten mit verschiedenen Größen simuliert werden kann. Im Folgenden werden die Ergebnisse der DSMC-Simulation für die sechs Geometrien dargestellt. Im nächsten Kapitel werden dann die Ergebnisse der gekoppelten ALD-Simulation vorgestellt.

In Abbildung 60 und Abbildung 61 sind die Verteilungen des Drucks, der molekularen Dichte, der Temperatur sowie der X- und Y-Komponente der Strömungsgeschwindigkeit in dem Volumen der Referenzgeometrie dargestellt. Der Druck fällt in Richtung der Absaugung ab, die Konturlinien verlaufen vertikal. Die Temperatur fällt zur Absaugung hin nur gering ab. Die Konturlinien verlaufen horizontal. Es wird sichtbar, wie das durch die Einlassdüsen eintretende Gas das Temperaturprofil im Reaktor beeinflusst. Die molekulare Dichte ist proportional zum Quotienten aus Druck und Temperatur. Die Dichte fällt in Richtung der Absaugung ab und die Konturlinien verlaufen diagonal. Die X-Komponente der Strömungsgeschwindigkeit beträgt in der Mitte des Reaktors zirka 5 m/s und steigt in Richtung Absaugung auf Werte bis 150 m/s an. Sowohl an der Oberseite als auch an der Unterseite des Reaktors bildet sich eine Grenzschicht mit sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten aus. Die Y-Komponente der Strömungsgeschwindigkeit liegt direkt unter den Düsen im Bereich von -50 m/s und fällt bis zur Mitte des Reaktors auf -10 m/s ab. Zwischen den Düsen variiert die Y-Komponente zwischen ± 10 m/s.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

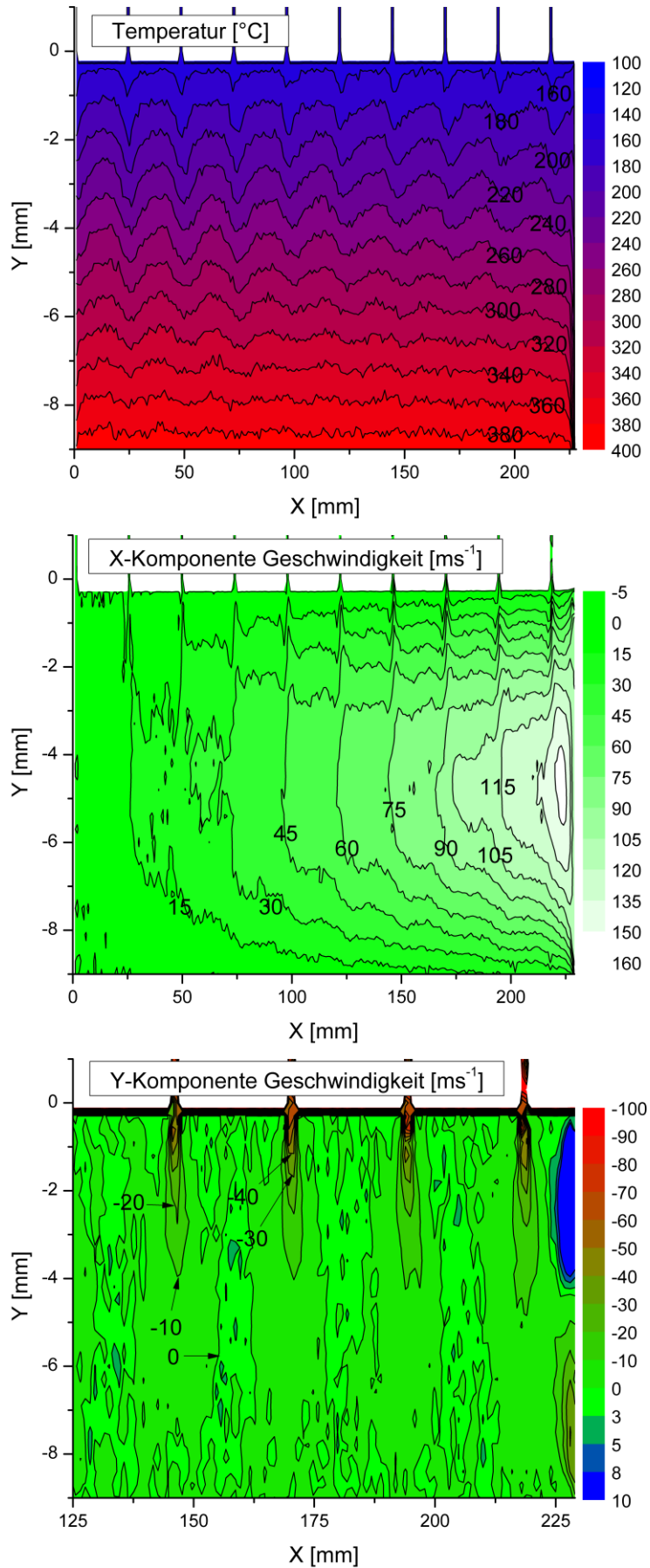


Abbildung 60: Temperatur und die Geschwindigkeitskomponenten der Gasströmung in der Referenzgeometrie, Reaktormitte bei $X = 0$

5. Gekoppelte Prozesssimulation

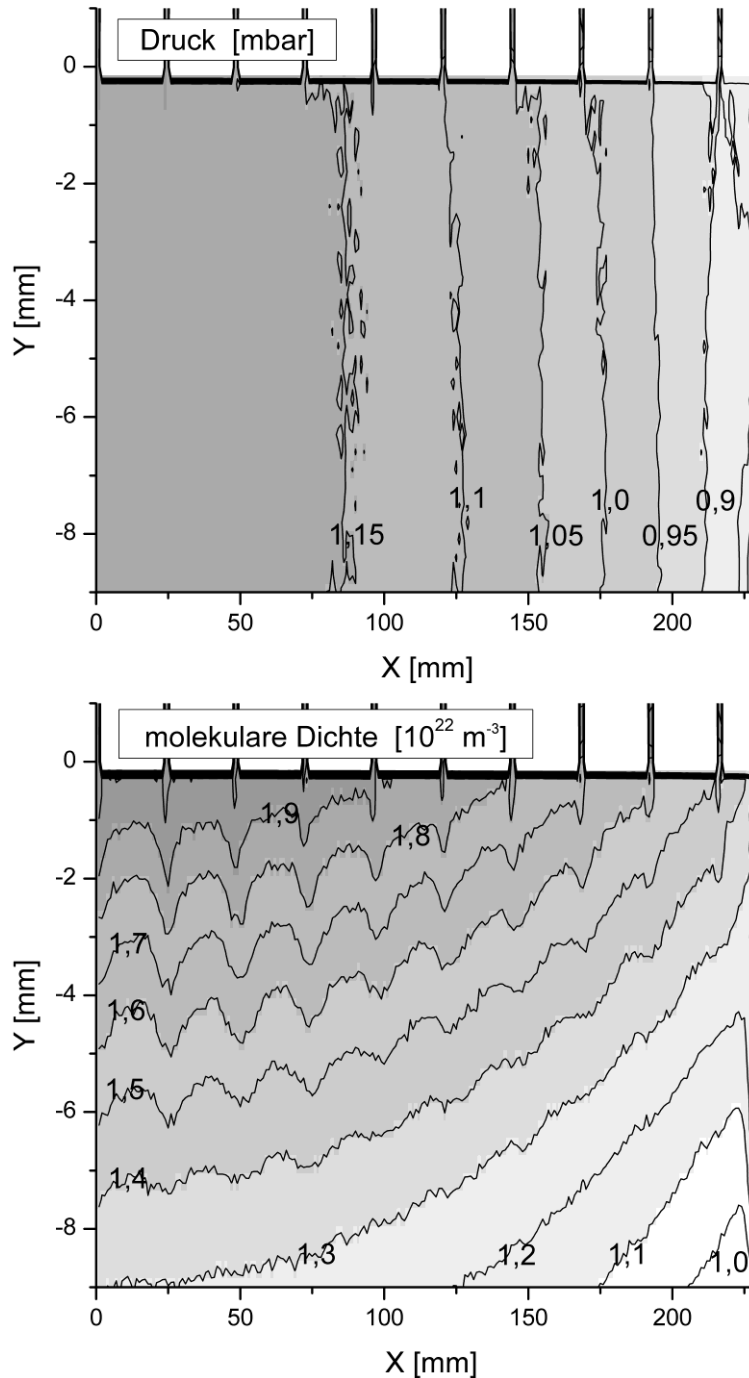


Abbildung 61: Druck und molekulare Dichte in der Referenzgeometrie, Reaktormitte bei $X = 0$

Das Strömungsfeld in dem Reaktor hat natürlich einen direkten Einfluss auf die statistischen Funktionen. Die für die Referenzgeometrie (1) bestimmten Hilfsgrößen $f[i]_{(1)}$, $d[i][k]_{(1)}$ und $e[i]_{(1)}$ sind in Abbildung 54, Abbildung 55 beziehungsweise Abbildung 56 gezeigt. Die geometrische Effizienz der Referenzgeometrie (1) beträgt 66 %. Mit der Diskretheit der DSMC-Methode können die Beiträge der einzelnen Düsen zur geometrischen Effizienz bestimmt werden. Dazu werden die aufgezeichneten Informationen (A und E, Tabelle 9) benutzt. In Abbildung 62 ist die Anzahl der in den jeweiligen Düsen injizierten Präkursormoleküle aufgetragen. Außerdem ist gezeigt, wie viele der eingelassenen Moleküle mit der Unterseite des Reaktors interagieren und wie viele nicht. In der mittleren Düse

5. Gekoppelte Prozesssimulation

werden am wenigsten Moleküle eingelassen, da sie nur zur Hälfte im Simulationsgebiet liegt. Je näher die Düsen an der Absaugung liegen, desto weniger Moleküle interagieren mit der Unterseite des Reaktors.

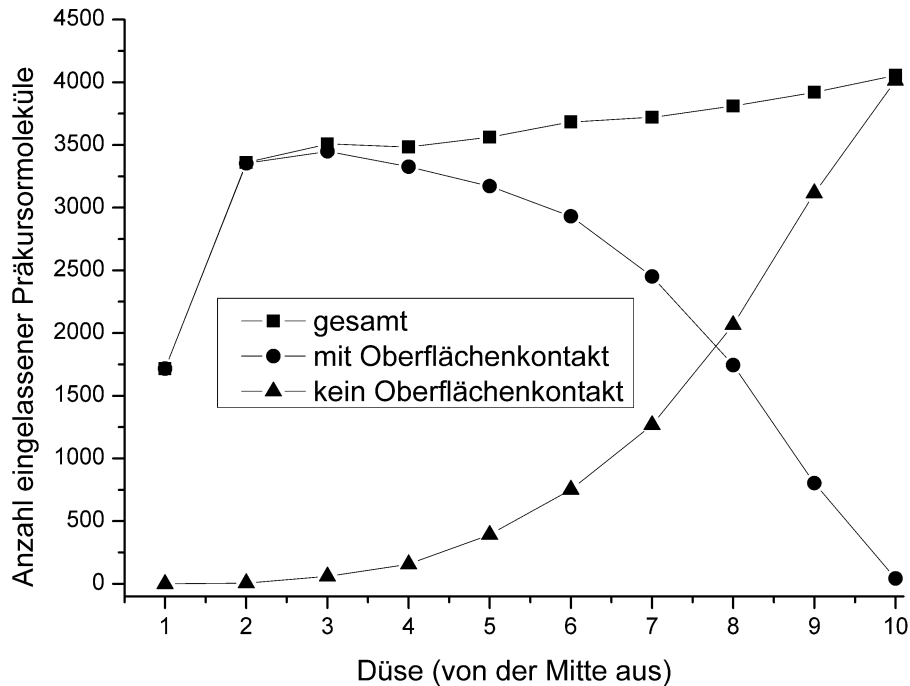


Abbildung 62: Statistik der verfolgten Moleküle aus der DSMC-Simulation für die Referenzgeometrie, aufgelöst nach Düsen

In Tabelle 11 ist die geometrische Effizienz für die einzelnen Düsen aufgelistet. Während die mittleren Düsen eine sehr hohe Effizienz aufweisen, fällt sie für die äußeren Düsen sehr stark ab. Daraus folgt, dass $E_{Geo(1)}$ und somit die Gesamteffizienz durch die ineffizienten Düsen nahe der Absaugung begrenzt sind.

Tabelle 11: Geometrische Effizienz der Referenzgeometrie (1), aufgelöst nach Düsen

Düse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E_{Geo} [%]	100	99,8	98,3	95,5	89,0	79,6	66,0	45,8	20,5	1,1

Geometrie (2) ist der erste Schritt in der Optimierung des Gaseinlasses: durch die mittleren 5 Düsen tritt ein Gemisch aus Trägergas und Präkursormolekülen in den Reaktor ein, während durch die äußeren 5 Düsen nur Trägergas eintritt. Da die Gasdynamik durch das Trägergas dominiert wird, sind die statistischen Funktionen $D[i][k]_{(2)}$ und $R[i]_{(2)}$ in Geometrie (2) identisch mit $D[i][k]_{(1)}$ beziehungsweise mit $R[i]_{(1)}$. Die Erstkontaktverteilung $F[i]_{(2)}$ ergibt sich aus $F[i]_{(1)}$ durch Entfernen der Präkursormoleküle, die durch die Düsen 6 bis 10 in den Reaktor eintreten. $E_{Geo(2)}$ beträgt nach dem Entfernen der Moleküle 96 %.

In einem nächsten Optimierungsschritt wird die Anzahl der Düsen in Geometrie (5) verringert. Die Hilfsgröße $f[i]_{(5)}$ ist in Abbildung 63 dargestellt. Die Präkursormoleküle aus den mittleren Düsen

5. Gekoppelte Prozesssimulation

verteilen sich über eine Strecke von zirka 50 mm, während sich die Moleküle aus der äußersten Düse über eine Strecke von zirka 80 mm verteilen. Die geometrische Effizienz beträgt 93,2 % für ein 300 mm Substrat. Damit ist diese Geometrie weniger effizient als Geometrie (2). Die Ursache dafür ist das Trägergas, das aus den äußeren 5 Düsen in Geometrie (2) in den Reaktor strömt. Das Trägergas aus den äußeren Düsen wirkt wie ein Gasvorhang, durch den die Präkursormoleküle den Reaktor nur verzögert verlassen können.

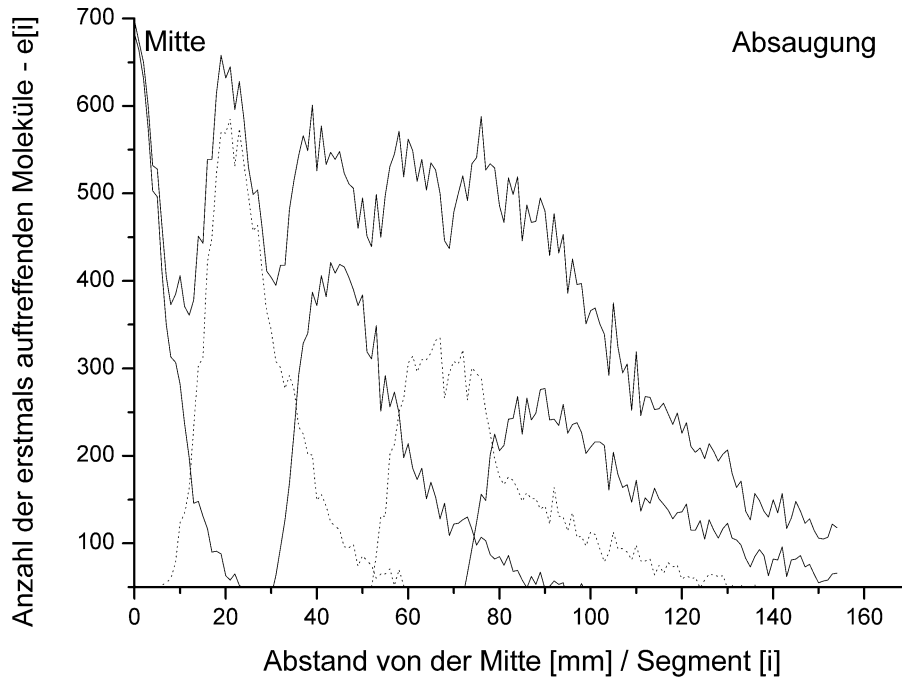


Abbildung 63: Anzahl der erstmals auftreffenden Moleküle $e[i]$ für Geometrie (5) in Abhängigkeit vom Abstand zur Reaktormitte und die Beiträge der einzelnen Düsen

Der Effekt des Gasvorhangs wird deutlich, wenn die Absaugfunktionen $R[i]_{(1)}$ und $R[i]_{(5)}$ in Abbildung 64 verglichen werden. In Geometrie (1) werden 6 % der Präkursormoleküle am Rand eines 300 mm Wafers abgesaugt, in Geometrie (5) sind es 28 %. Der Wert von 6 % wird in Geometrie (5) erst bei einem Abstand zur Mitte von 110 mm erreicht.

In einem letzten Optimierungsschritt wird der Effekt des Gasvorhangs durch eine Verlängerung des Reaktors nachgebildet und anhand der Absaugverteilungen bewertet. Die entsprechenden Absaugfunktionen sind in Abbildung 64 gezeigt.

Geometrie (3) ist die lange Version von (1). Wie in Abbildung 65 gezeigt, fällt der Druck über dem Substrat durch die Verlängerung des Reaktors nicht so stark wie in der Referenzgeometrie ab, da der Abstand zur Absaugung steigt. Durch den höheren Druck werden weniger Präkursormoleküle abgesaugt. Der Anteil der am Rand eines 300 mm Wafers abgesaugten Moleküle sinkt von 6 % in (1) auf 1 % in (3). Die geometrische Effizienz beträgt 91,3 %, bezogen auf die gesamte Unterseite des Reaktors.

Geometrie (6) ist die lange Variante von (5). Auch hier fällt der Druck über dem Substrat nicht so stark ab. Der Anteil der am Rand eines 300 mm Wafers abgesaugten Präkursormoleküle sinkt von

5. Gekoppelte Prozesssimulation

28 % in (5) auf 0,6 % in (6). Die geometrische Effizienz der langen Variante beträgt 99,7 %, wiederum bezogen auf die gesamte Unterseite des Reaktors.

Die beiden langen Geometrien (3) und (6) bieten Platz für Wafer mit größerem Durchmesser. Am Rand eines 450 mm Wafers werden in beiden Geometrien 6 % der Präkursormoleküle abgesaugt. Damit sind die langen Varianten für 450 mm Wafer ungefähr so effizient wie Geometrie (1) und (2) für 300 mm Wafer im Bezug auf die Absaugfunktion.

In allen Geometrien außer (5) ist E_{Geo} auf die gesamte Unterseite des Reaktors bezogen. Da die Unterseiten unterschiedlich lang sind, können nicht alle geometrischen Effizienzen miteinander verglichen werden. $E_{Geo(1)}$ und $E_{Geo(2)}$ sowie $E_{Geo(3)}$, $E_{Geo(4)}$ und $E_{Geo(6)}$ können direkt miteinander verglichen werden. $E_{Geo(5)}$ liegt zwischen $E_{Geo(1)}$ und $E_{Geo(2)}$, bezogen auf die gesamte Unterseite. Der Einfluss der geometrischen Effizienz auf die Gesamteffizienz wird im nächsten Kapitel verdeutlicht.

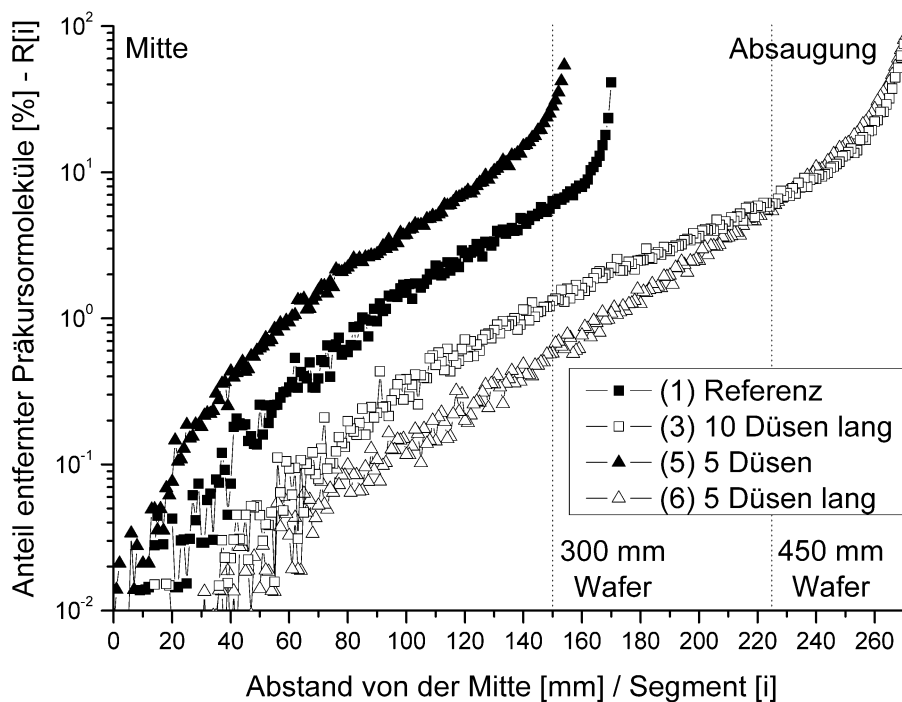


Abbildung 64: Anteil der entfernten Präkursormoleküle $R[i]_{(1)}$, $R[i]_{(3)}$, $R[i]_{(5)}$ und $R[i]_{(6)}$ in Abhängigkeit vom Abstand zur Reaktormitte, es gilt $R[i]_{(1)} = R[i]_{(2)}$ und $R[i]_{(4)} = R[i]_{(1)}$

5. Gekoppelte Prozesssimulation

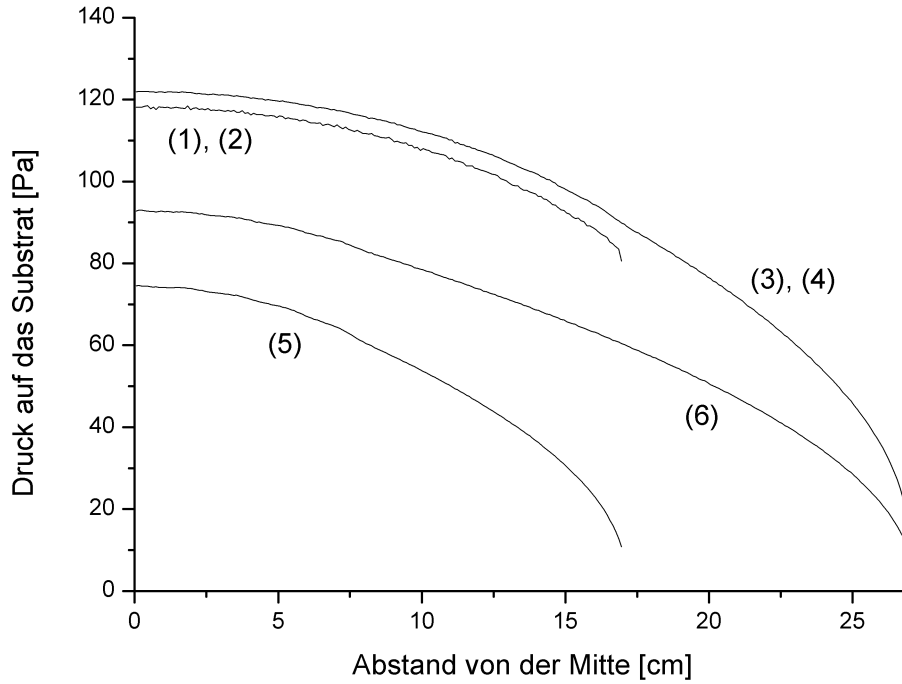


Abbildung 65: Druckprofile entlang des Substrates aus der DSMC-Simulation, gleiche Druckprofile für Geometrien (1) und (2) sowie (3) und (4)

5.2.3. Gekoppelte ALD-Simulation für planare Substrate

Mit den im vorhergehenden Kapitel bestimmten statistischen Größen kann die Adsorption von Präkursormolekülen in einem ALD-Halbzyklus in den verschiedenen Geometrien simuliert werden. In diesem Kapitel soll dies zuerst für planare Substrate geschehen. Die ALD-Simulation wurde nach der in Kapitel 5.1 beschriebenen Methode durchgeführt. Für die Adsorption der Präkursormoleküle wurde das Modell aus Kapitel 4.1 verwendet. Die Segmente haben eine Länge von 1 mm und eine Breite von 100 nm. Die Dichte der besetzbaren reaktiven Stellen beträgt 10^{18} m^{-2} . Die Ergebnisse der gekoppelten ALD-Simulation werden im Folgenden erläutert.

In die ALD-Simulation werden alle Segmente aus der DSMC-Simulation einbezogen. Die Substratgröße kann variiert werden, indem Oberflächensegmenten, die nicht zum Substrat gehören, ein effektiver Haftkoeffizient von 0 zugewiesen wird. Für ein 300 mm Substrat bedeutet das

$$\begin{aligned}
 S_{\text{eff}}[i] &= S_{\text{eff}}(N_D = 0) && \text{für } i = 1 \dots 150 \text{ zu Beginn der Simulation und} && \text{(Gl. 29)} \\
 S_{\text{eff}}[i] &= 0 && \text{für } i > 150 \text{ und alle } N_D.
 \end{aligned}$$

Analog dazu gilt für ein 450 mm Substrat in Geometrie (5) und (6)

$$\begin{aligned}
 S_{\text{eff}}[i] &= S_{\text{eff}}(N_D = 0) && \text{für } i = 1 \dots 225 \text{ zu Beginn der Simulation und} && \text{(Gl. 30)} \\
 S_{\text{eff}}[i] &= 0 && \text{für } i > 225 \text{ und alle } N_D.
 \end{aligned}$$

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Die Simulation wird so lange fortgesetzt, bis an jedem Segment mindestens eine Sättigung von $\Theta = 99,99\%$ erreicht ist. Dann ist der erste ALD-Halbzyklus abgeschlossen.

300 mm Substrate

Zuerst wurde die ALD auf 300 mm Substraten in den 6 Geometrien simuliert. Die Anzahl der besetzbaren reaktiven Stellen war dabei in allen Geometrien gleich. Die absoluten Haftkoeffizienten betragen 1, 10^{-1} , 10^{-2} und 10^{-3} . Die simulierten Prozesseffizienzen und die daraus errechneten Gesamteffizienzen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Die Prozesseffizienz bezieht sich auf alle Moleküle, die mit den Oberflächensegmenten aus der DSMC-Simulation, zum Beispiel 170 in Geometrie (1), wechselwirken. Da die Anzahl der Oberflächensegmente in den verschiedenen Geometrien unterschiedlich ist, können die Prozesseffizienzen nicht alle miteinander verglichen werden. Analog zur geometrischen Effizienz können $E_{P(1)}$ und $E_{P(2)}$ sowie $E_{P(3)}$, $E_{P(4)}$ und $E_{P(6)}$ miteinander verglichen werden. Die Gesamteffizienz hingegen kann bei gleicher Substratgröße für alle Geometrien verglichen werden, da nur die zum Substrat gehörigen Segmente berücksichtigt werden.

Ein Vergleich der Gesamteffizienzen in Tabelle 12 ergibt, dass für $S_{Abs} = 1$ Geometrie (6) am effizientesten ist, gefolgt von (4) und (2). Für kleinere S_{Abs} ist Geometrie (4) ein wenig effizienter als (6). Damit ist Geometrie (4) optimal, die Düsen sind effizient, der Gasvorhang ist vorhanden und eine vorzeitige Absaugung der Präkursormoleküle wird durch die Verlängerung des Reaktors vermieden.

Die Referenzgeometrie (1) zeigt für $S_{Abs} = 1$ die geringste Gesamteffizienz, bedingt durch die kleine geometrische Effizienz und die vorzeitige Absaugung. Für kleinere S_{Abs} ist (5), bedingt durch den fehlenden Gasvorhang, die ineffizienteste Geometrie.

Geometrie (3) zeigt eine geringfügig höhere Effizienz gegenüber der Referenzgeometrie, unabhängig von S_{Abs} . Genauso ist Geometrie (4) geringfügig effizienter als (2). Die Verbesserung der Effizienz durch die Optimierung der Düsen wird am Vergleich zwischen den Geometrien (1) und (2) sowie (3) und (4) deutlich. Mit dieser Betrachtung wird klar, dass der Einfluss der frühen Absaugung auf die Gesamteffizienz in den Geometrien mit Gasvorhang gering im Vergleich zur Effizienz der Düsen ist.

An den Geometrien (5) und (6), in denen es keinen Gasvorhang gibt, wird die Verbesserung der Gesamteffizienz durch die Verlängerung des Reaktors deutlich.

Um Trends in den Ergebnissen aus Tabelle 12 deutlicher darzustellen, wurden relative Gesamteffizienzen berechnet. In Tabelle 13 ist die Gesamteffizienz, bezogen auf die Gesamteffizienz der jeweiligen Geometrien bei $S_{Abs} = 1$, dargestellt. In Tabelle 14 ist die Gesamteffizienz, bezogen auf die Referenzgeometrie, dargestellt.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Tabelle 12: Geometrische Effizienz, Prozesseffizienz und Gesamteffizienz aus der statistischen ALD-Simulation für verschiedene absolute Haftkoeffizienten und Geometrien für einen planaren 300 mm Wafer

Bezeichnung, Segmente	geom. Effizienz E_{Geo} [%]	Prozesseffizienz E_p [%] / Gesamteffizienz E [%]			
		$S_{Abs} = 1$	$S_{Abs} = 10^{-1}$	$S_{Abs} = 10^{-2}$	$S_{Abs} = 10^{-3}$
(1) Referenz, 170	66,0	71,6 / 47,2	26,4 / 17,4	3,5 / 2,3	0,37 / 0,24
(2) 5+5 Düsen, 170	96,0	67,2 / 64,6	23,6 / 22,7	3,2 / 3,0	0,33 / 0,31
(3) 10 Düsen lang, 270	91,3	53,7 / 49	20,4 / 18,6	2,8 / 2,6	0,29 / 0,27
(4) 5+5 Düsen lang, 270	99,1	66,5 / 65,9	25,0 / 24,7	3,4 / 3,4	0,36 / 0,36
(5) 5 Düsen, 155	93,2	58,1 / 54,2	13,6 / 12,7	1,6 / 1,4	0,16 / 0,15
(6) 5 Düsen lang, 270	99,7	68,6 / 68,3	24,5 / 24,4	3,3 / 3,3	0,34 / 0,34

Tabelle 13: Gesamteffizienz, bezogen auf den Wert der jeweiligen Geometrie bei $S_{Abs} = 1$ für einen planaren 300 mm Wafer

Bezeichnung, Segmente	relative Gesamteffizienz E [%]			
	$S_{Abs} = 1$	$S_{Abs} = 10^{-1}$	$S_{Abs} = 10^{-2}$	$S_{Abs} = 10^{-3}$
(1) Referenz, 170	100	36,9	4,9	0,5
(2) 5+5 Düsen, 170	100	35,1	4,6	0,5
(3) 10 Düsen lang, 270	100	38,0	5,3	0,6
(4) 5+5 Düsen lang, 270	100	37,5	5,2	0,5
(5) 5 Düsen, 155	100	23,4	2,6	0,3
(6) 5 Düsen lang, 270	100	35,7	4,8	0,5

Tabelle 14: Gesamteffizienz, bezogen auf den jeweiligen Wert der Referenzgeometrie (1) bei $S_{Abs} = 1$ für einen planaren 300 mm Wafer

Bezeichnung, Segmente	relative Gesamteffizienz E [%]			
	$S_{Abs} = 1$	$S_{Abs} = 10^{-1}$	$S_{Abs} = 10^{-2}$	$S_{Abs} = 10^{-3}$
(1) Referenz, 170	100	100	100	100
(2) 5+5 Düsen, 170	136,9	130,5	130,4	129,2
(3) 10 Düsen lang, 270	103,8	106,9	113,0	112,5
(4) 5+5 Düsen lang, 270	139,6	142,0	147,8	150,0
(5) 5 Düsen, 155	114,8	73,0	60,9	62,5
(6) 5 Düsen lang, 270	144,7	140,0	143,5	141,7

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Die oben dargestellten Unterschiede in den Gesamteffizienzen werden am Verlauf der Sättigung einer Monolage deutlich. In Abbildung 66 und Abbildung 67 ist der Verlauf der Sättigung eines 300 mm Substrates für $S_{Abs} = 1$ beziehungsweise 10^{-3} dargestellt. Die Sättigung entspricht hier dem Anteil der besetzbaren reaktiven Stellen eines 1 mm Segmentes, die mit einem Präkursormolekül reagiert haben. Die Pulszeit ist proportional zur Zahl der eingelassenen Präkursormoleküle. Die X-Achse zeigt die Position auf dem Substrat, die Mitte des Reaktors und des Substrates liegt wieder bei Segment 0. Die Zeitskala in Abbildung 67 wurde um den Faktor 1000 gestaucht, da die Pulszeiten für $S_{Abs} = 10^{-3}$ sehr viel länger sind als für $S_{Abs} = 1$. Die Sättigung ist als Wert zwischen 0 und 1 angegeben, was dem Anteil der Sättigungsdosis N_{Sat} , der das Segment ausgesetzt wurde, entspricht.

Zuerst wird die Sättigung für $S_{Abs} = 1$ in Abbildung 66 betrachtet. In allen Geometrien ist der Einfluss der Erstkontaktverteilung auf die Sättigungsprofile sichtbar. Unter den Düsen, aus denen Präkursormoleküle in den Reaktor gelangen, schreitet die Sättigung am schnellsten voran. Der letzte Teil der Sättigung zwischen 90 und 99,99 % dauert in allen Geometrien, bedingt durch den kleinen effektiven Haftkoeffizienten, lange.

(1) ist die ineffizienteste Geometrie für $S_{Abs} = 1$. Eine Verlängerung des Reaktors ohne die Optimierung des Einlasses (3) bringt nur einen geringen Vorteil. An (2) wird der Effekt der Optimierung des Einlasses sichtbar. Das Substrat sättigt zunächst unter den Düsen, bevor die äußeren Gebiete gesättigt werden. Mit abnehmendem effektivem Haftkoeffizienten unter den Düsen stehen mehr Präkursormoleküle zur Sättigung des äußeren Bereiches zu Verfügung. Aus diesem Grunde werden die Konturlinien im äußeren Bereich des Substrates mit zunehmender Pulszeit dichter, bevor die Sättigung in die letzte Phase übergeht. Die Verbesserung durch die Verlängerung des Reaktors (4) im Vergleich zu (2) ist minimal und in dieser Darstellung nicht zu erkennen.

An (5) wird der Effekt des fehlenden Gasvorhangs in Vergleich zu (2) deutlich. Die letzte Phase der Sättigung benötigt am Rand des Substrates in (5) ungefähr doppelt so viel Zeit wie in (2).

Durch die Verlängerung des Reaktors (5) schreitet die Sättigung am Rand des Substrates in Reaktor (6) deutlich schneller voran. Der Unterschied zwischen (4) und (6) ist minimal.

An den in Abbildung 67 gezeigten Sättigungsprofilen für $S_{Abs} = 10^{-3}$ ist kein Einfluss der Erstkontaktverteilung mehr zu erkennen. Es wird klar, dass die letzte Phase der Sättigung, also von 90 bis 99,99 %, die benötigte Pulszeit bestimmt. In (1) nimmt die letzte Phase 70 % der gesamten Pulszeit ein. Dies gilt auch für die effizienteste Geometrie (4). In der für kleine S_{Abs} ineffizientesten Geometrie (5) sind es 75 %.

Für $S_{Abs} = 10^{-3}$ werden die gleichen Effekte wie vorher sichtbar. Auch hier hat die Optimierung der Einlässe einen größeren Effekt als die Verlängerung des Reaktors, wenn man die Reaktorgeometrien (2) und (3) vergleicht. Besonders ausgeprägt ist jedoch die Ineffizienz von (5). Durch den extrem kleinen effektiven Haftkoeffizienten für die fortgeschrittene Sättigung wiegt das Fehlen des Gasvorhangs besonders schwer. Durch eine Verlängerung des Reaktors (6) und ein Hinzufügen des Gasvorhangs (4) erfolgt die Sättigung schneller.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

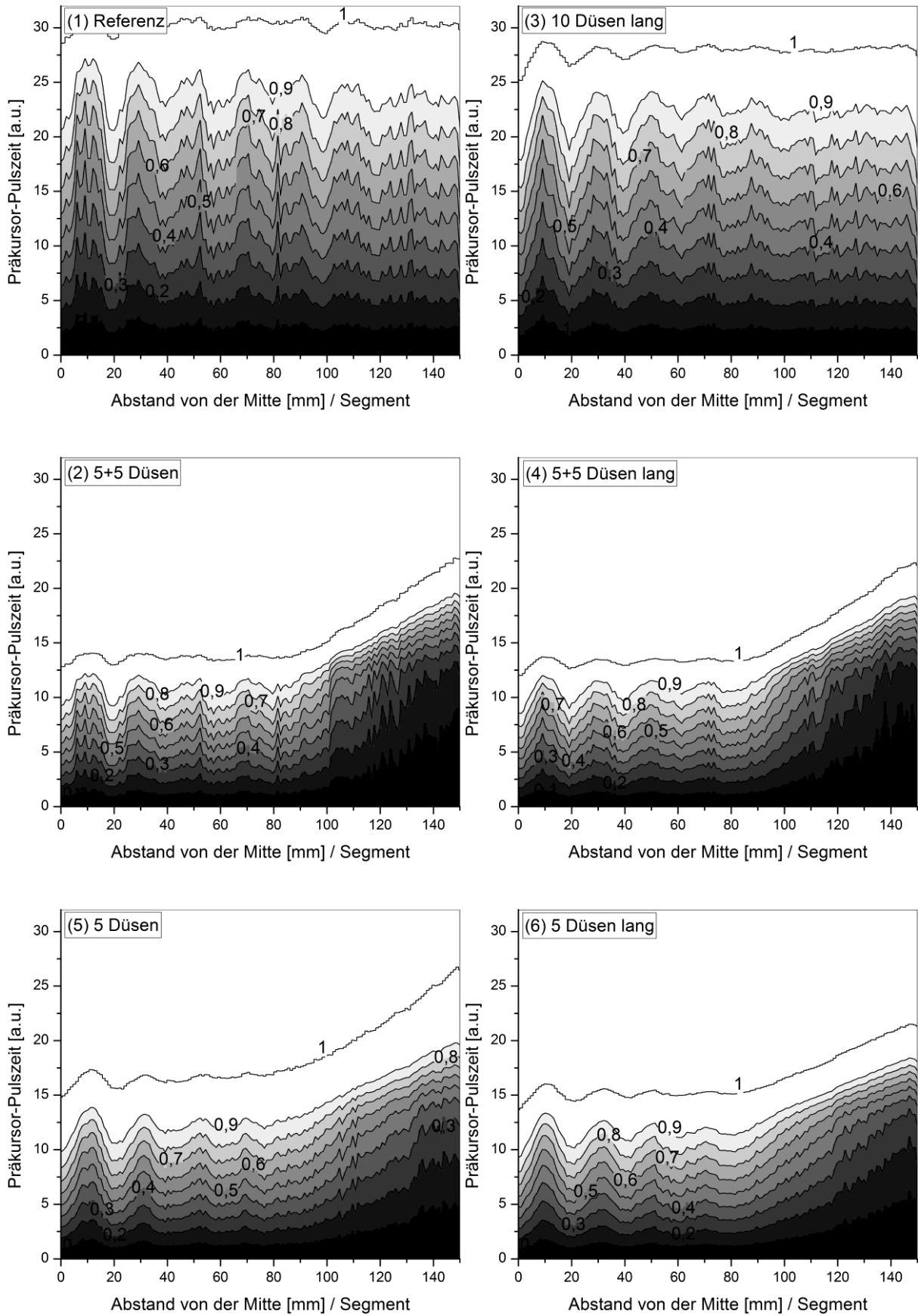


Abbildung 66: Zeitlicher Verlauf der Sättigung in den verschiedenen ALD-Reaktorgeometrien für einen 300 mm Wafer bei $S_{\text{Abs}} = 1$, Reaktormitte bei Segment 0, Rand des Substrates bei Segment 150

5. Gekoppelte Prozesssimulation

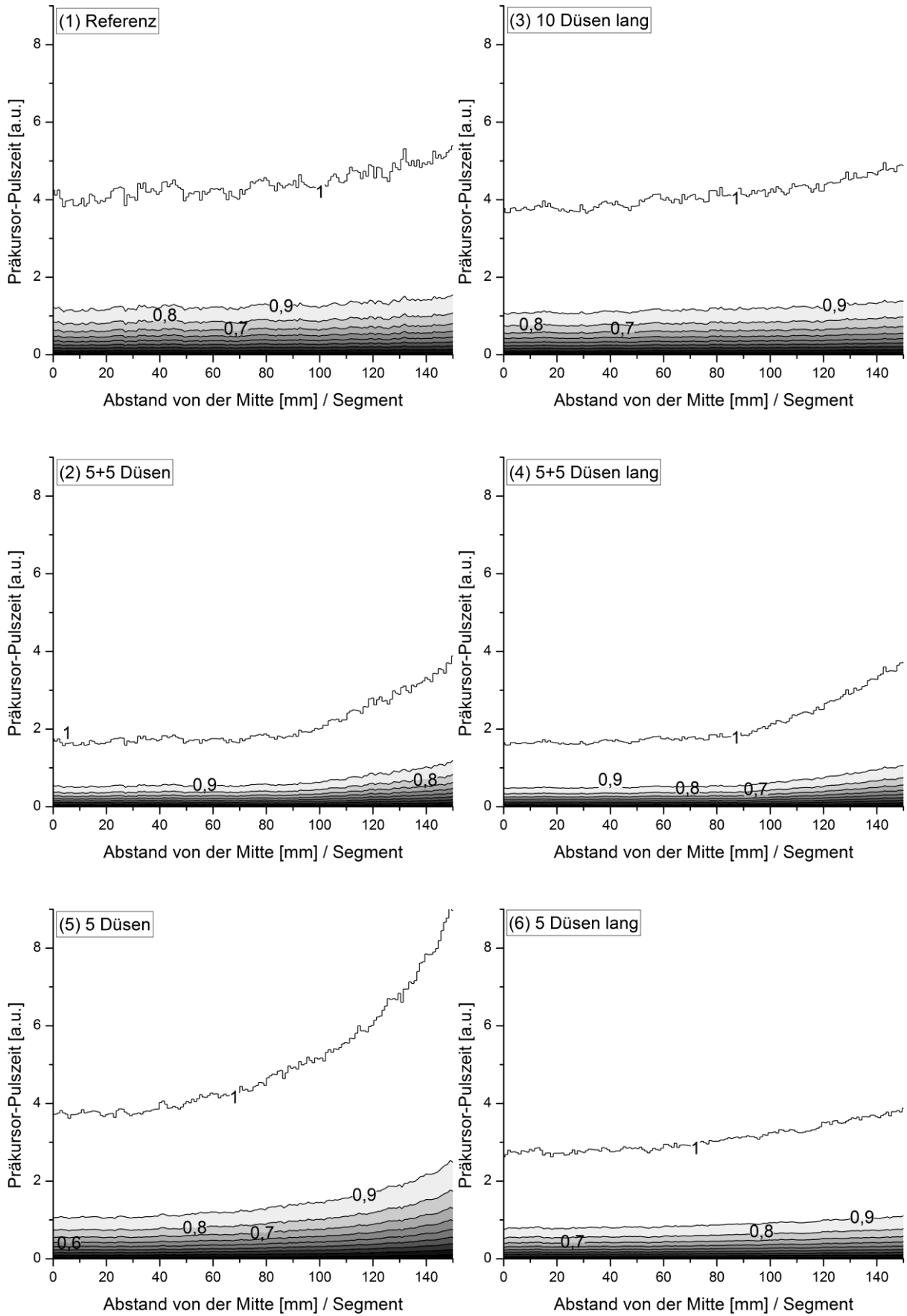


Abbildung 67: Zeitlicher Verlauf der Sättigung in den verschiedenen ALD-Reaktorgeometrien bei für einen 300 mm Wafer $S_{\text{Abs}} = 10^{-3}$, Reaktormitte bei Segment 0, Rand des Substrates bei Segment 150

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Eine anschaulichere Größe als die Gesamteffizienz ist die zur Sättigung des gesamten Substrates benötigte Dosis N_{Subst} . Diese Größe ist proportional zur Pulszeit unter der Annahme, dass die Zusammensetzung des Gases am Einlass zeitlich konstant ist. Diese Annahme ist für gasförmige Präkursoren erfüllt. Für flüssige und feste Präkursoren ist die Annahme erfüllt, wenn das Verdampfersystem den Präkursor in ausreichender und zeitlich konstanter Rate zu verdampfen vermag.

Die Sättigungsdosis N_{Subst} ergibt sich aus der gekoppelten ALD-Simulation (Gl. 28) und ist mit der Gesamteffizienz E und der Anzahl der besetzbaren reaktiven Stellen N_R über die folgende Beziehung verknüpft:

$$N_{Subst} \cdot E = N_R \quad (\text{Gl. 31})$$

(Gl. 31) muss für alle statistischen ALD-Simulationen gelten und kann daher zur Plausibilitätsprüfung der Simulationen genutzt werden. Alle in der vorliegenden Arbeit dargestellten statistischen ALD-Simulationen erfüllen diese Bedingung mit $N_R = 10^8$ pro Segment.

In Abbildung 68 ist die relative Sättigungsdosis über der Gesamteffizienz der ALD-Prozesse mit den verschiedenen absoluten Haftkoeffizienten in den sechs Geometrien dargestellt. Die relativen Sättigungsdosen beziehen sich auf die Sättigungsdosis bei $S_{Abs} = 1$ in der Referenzgeometrie. Es ist deutlich zu sehen, wie die Sättigungsdosis mit abnehmendem absoluten Haftkoeffizienten zunimmt und die Gesamteffizienz fällt.

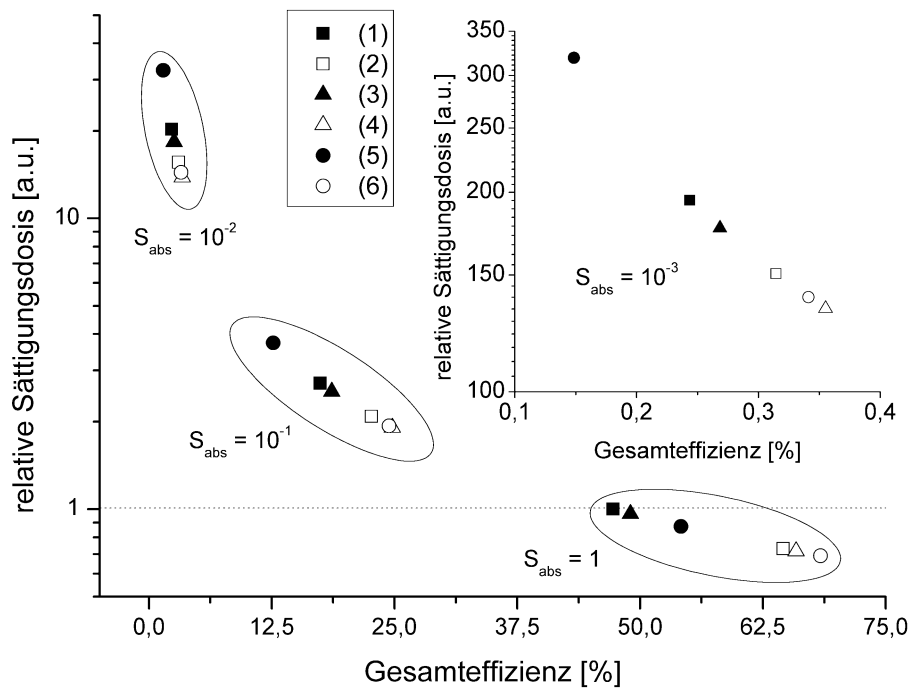


Abbildung 68: Relative Sättigungsdosis und Gesamteffizienz bei der ALD auf 300 mm Wafern für verschiedene Reaktor-geometrien und S_{Abs} , bezogen auf Geometrie (1) und $S_{Abs} = 1$, Gesamteffizienz invers proportional zur Sättigungsdosis

5. Gekoppelte Prozesssimulation

450 mm Wafer

In den langen Geometrien (3), (4) und (6) wurde die statistische ALD-Simulation für 450 mm Substrate durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Tabelle 15 aufgeführt. Alle angegebenen Werte können direkt miteinander verglichen werden, da die Substratgröße identisch ist. Ein Vergleich der Prozesseffizienzen ergibt, dass Geometrie (6) die effizienteste Variante ist, gefolgt von (3) und (4). Diese Reihenfolge gilt unabhängig vom absoluten Haftkoeffizienten.

Bezogen auf die Gesamteffizienz ist ebenfalls Variante (6) am effizientesten. Geometrie (3) und (4) liegen gleich, da die höhere Prozesseffizienz von (3) durch die geringere geometrische Effizienz von (3) reduziert wird.

Tabelle 15: Geometrische Effizienz, Prozesseffizienz und Gesamteffizienz aus der statistischen ALD-Simulation für verschiedene absolute Haftkoeffizienten und Geometrien für einen planaren 450 mm Wafer

Bezeichnung, Segmente	geom. Effizienz E_{Geo} [%]	Prozesseffizienz E_p [%] / Gesamteffizienz E [%]			
		$S_{Abs} = 1$	$S_{Abs} = 10^{-1}$	$S_{Abs} = 10^{-2}$	$S_{Abs} = 10^{-3}$
(3) 10 Düsen lang, 270	91,3	68,2 / 62,4	22,2 / 20,3	2,9 / 2,6	0,30 / 0,27
(4) 5+5 Düsen lang, 270	99,1	63,2 / 62,6	20,5 / 20,3	2,7 / 2,6	0,27 / 0,27
(6) 5 Düsen lang, 270	99,7	70,6 / 70,3	24,0 / 23,9	3,2 / 3,2	0,33 / 0,33

In Tabelle 16 sind die relativen Sättigungsdosen bezogen auf ein 300 mm Substrat in der gleichen Geometrie dargestellt. In einem Reaktor, der sowohl für 300 mm als auch für 450 mm Substrate optimal ist, muss die Sättigungsdosis mit der Fläche des Substrates skalieren. In der 2D Simulation ist die Fläche eines 450 mm Substrates 1,5-mal so groß wie die eines 300 mm Substrates.

In Geometrie (3) beträgt die relative Sättigungsdosis für $S_{Abs} = 1$ nur 118 %. Dieser kleine Wert ergibt sich, da (3) für 300 mm Substrate ineffizient, also nicht optimal, ist. Durch die Vergrößerung des Substrates können mehr Moleküle mit dem Substrat interagieren, womit die geometrische Effizienz steigt. Für kleinere S_{Abs} skaliert die Sättigungsdosis mit der Substratgröße. Daraus folgt, dass die Gesamteffizienz von Geometrie (3) für kleine S_{Abs} unabhängig von der Substratgröße ist.

In Geometrie (4) skaliert die Sättigungsdosis sehr gut mit der Substratgröße, die Abhängigkeit von S_{Abs} ist nur gering. Damit ist Geometrie (4) sowohl für 300 mm als auch für 450 mm Substrate effizient.

Für große S_{Abs} skaliert die Sättigungsdosis in (6) sehr gut, während für kleinere S_{Abs} das Fehlen des Gasvorhangs ins Gewicht fällt, da Moleküle am Rand des großen Substrates mit einer größeren Wahrscheinlichkeit abgesaugt werden.

In Tabelle 17 sind die relativen Sättigungsdosen, bezogen auf Geometrie (3) dargestellt. An der Tatsache, dass Geometrie (4) für 450 mm Substrate keine Verbesserung gegenüber (3) darstellt, wird klar, dass die Effizienz von (3) für 450 mm Substrate nicht durch die Düsen begrenzt ist. Das Fehlen des Gasvorhangs in (6) führt zu einer effizienteren Abscheidung auf 450 mm Substraten, da die Präkursormoleküle gleichmäßig über eine größere Strecke verteilt werden. Durch die Länge des Reaktors wird eine frühzeitige Absaugung der Moleküle verhindert.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Tabelle 16: Relative Sättigungsdosis für einen planaren 450 mm Wafer bezogen auf ein 300 mm Substrat im gleichen Reaktor bei identischem absoluten Haftkoeffizienten

Bezeichnung, Segmente	Relative Sättigungsdosis [%]			
	$S_{Abs} = 1$	$S_{Abs} = 10^{-1}$	$S_{Abs} = 10^{-2}$	$S_{Abs} = 10^{-3}$
(3) 10 Düsen lang, 270	118	138	148	149
(4) 5+5 Düsen lang, 270	146	153	156	157
(6) 5 Düsen lang, 270	158	183	195	196

Tabelle 17: Relative Sättigungsdosis bezogen auf Geometrie (3) bei identischem absoluten Haftkoeffizienten für einen planaren 450 mm Wafer

Bezeichnung, Segmente	Relative Sättigungsdosis [%]			
	$S_{Abs} = 1$	$S_{Abs} = 10^{-1}$	$S_{Abs} = 10^{-2}$	$S_{Abs} = 10^{-3}$
(3) 10 Düsen lang, 270	100 (▼)	100 (▼)	100 (▼)	100 (▼)
(4) 5+5 Düsen lang, 270	99	99	99	99
(6) 5 Düsen lang, 270	89	85	83	83

5.2.4. Gekoppelte ALD-Simulation für strukturierte Substrate

In Kapitel 4.2 ist deutlich geworden, dass sich das Adsorptionsverhalten von strukturierten Substraten grundlegend von dem planarer Substrate unterscheidet. Aus diesem Grunde wurde die statistische ALD-Simulation auch für strukturierte Substrate durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Simulation dargestellt.

Das Substrat hat einen Durchmesser von 300 mm und ist in 1 mm lange Segmente unterteilt. Jedes Segment hat eine Breite von 100 nm und enthält 1666 zylindrische Gräben mit einem Durchmesser von 100 nm und einer Tiefe von 2, 4 oder 8 μm . Ein Substrat mit 2, 4 oder 8 μm tiefen Gräben besitzt eine 10, 20 beziehungsweise 40-mal größere reaktive Oberfläche als ein planares Substrat.

Die Simulation der ALD erfolgt nach dem in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Algorithmus. Der planare Teil des Substrates wird in dieser Simulation als gesättigt angenommen. Es wird also nur die Adsorption innerhalb der Gräben simuliert. Dazu werden in Schritt 1. b. Nur die Präkursormoleküle berücksichtigt, die einen Grabeneingang treffen. Der Anteil der Moleküle, die einen Grabeneingang treffen ist gleich dem Verhältnis zwischen der Fläche aller Grabeneingänge und der Gesamtfläche. Für das oben beschriebene Substrat beträgt dieses Verhältnis 0,1309. Die restlichen Moleküle werden im nächsten Schritt verteilt beziehungsweise abgesaugt.

Die simulierten Prozess- und Gesamteffizienzen der sechs ALD-Reaktorgeometrien für die verschiedenen S_{Abs} sind in Tabelle 18 dargestellt. Die geometrische Effizienz ist unverändert, da sie durch die Gasdynamik (DSMC-Simulation) und nicht durch die Adsorption bestimmt wird. In der Tabelle sind die Ergebnisse für 2 und 8 μm tiefe Gräben untereinander dargestellt. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass die Reihenfolge der Geometrien bezüglich der Gesamteffizienz für

5. Gekoppelte Prozesssimulation

strukturierte Substrate gleich der für planare Substrate (Tabelle 12) ist. Die Diskussion des Einflusses der Geometrien auf die Effizienz ist damit analog zu der aus dem vorhergehenden Kapitel.

Tabelle 18: Geometrische Effizienz, Prozesseffizienz und Gesamteffizienz aus der statistischen ALD-Simulation für verschiedene absolute Haftkoeffizienten und Geometrien für strukturierte 300 mm Wafer mit 2 μm (obere Zeile) beziehungsweise 8 μm (untere Zeile) tiefen Gräben

Bezeichnung, Segmente	geom. Effizienz E_{Geo} [%]	Prozesseffizienz E_p [%] / Gesamteffizienz E [%]			
		$S_{Abs} = 1$	$S_{Abs} = 10^{-1}$	$S_{Abs} = 10^{-2}$	$S_{Abs} = 10^{-3}$
(1) Referenz, 170	66,0	29,4 / 19,4 10,5 / 6,9	28,6 / 18,9 10,5 / 6,9	21,6 / 14,3 10,8 / 7,1	5,4 / 3,6 8,0 / 5,3
(2) 5+5 Düsen, 170	96,0	26,4 / 25,3 9,4 / 9,0	25,7 / 24,7 9,4 / 9,0	19,3 / 18,5 9,6 / 9,2	4,8 / 4,6 7,2 / 6,9
(3) 10 Düsen lang, 270	91,3	22,6 / 20,6 8,2 / 7,5	22,0 / 20,1 8,2 / 7,5	16,7 / 15,3 8,4 / 7,7	4,2 / 3,9 5,8 / 6,3
(4) 5+5 Düsen lang, 270	99,1	27,7 / 27,4 10,1 / 10,0	27,0 / 26,7 10,1 / 10,0	20,5 / 20,3 10,3 / 10,2	5,2 / 5,1 7,7 / 7,7
(5) 5 Düsen, 155	93,2	15,5 / 14,4 4,8 / 4,5	15,0 / 14,0 4,8 / 4,5	10,7 / 10,0 5,0 / 4,6	2,4 / 2,2 3,6 / 3,4
(6) 5 Düsen lang, 270	99,7	27,3 / 27,2 9,7 / 9,7	26,6 / 26,5 9,7 / 9,7	20,0 / 19,9 9,9 / 9,9	5,0 / 5,0 7,4 / 7,4

Die Absolutwerte der Gesamteffizienz für strukturierte Substrate liegen jedoch für kleine S_{Abs} deutlich über denen der planaren Substrate. Dieser fundamentale Unterschied zwischen planaren und strukturierten Substraten wird deutlich sichtbar, wenn die Sättigungsdosen für planare und strukturierte 300 mm Substrate verglichen werden. In Tabelle 19 sind relative Sättigungsdosen für strukturierte Substrate, bezogen auf planare Substrate bei gleichem S_{Abs} in der gleichen Geometrie, dargestellt.

Dieser Vergleich zeigt, dass zur Sättigung eines strukturierten Substrates ein Vielfaches der Sättigungsdosis für planare Substrate benötigt wird, falls S_{Abs} groß ist. Für $S_{Abs} = 1$ und 2 μm tiefe Gräben wird die 25 bis 48-fache Dosis benötigt, für 8 μm tiefe Gräben sogar die 283 bis 616-fache Dosis. Für $S_{Abs} = 10^{-3}$ hingegen wird für 2 μm tiefe Gräben in allen Geometrien außer (5) eine kleinere Sättigungsdosis als für ein planares Substrat benötigt. Für 8 μm tiefe Gräben wird die 1,9 bis 4,2 fache Dosis benötigt. Die kleinen relativen Sättigungsdosen für kleine S_{Abs} resultieren aus dem effektiven Haftkoeffizienten für strukturierte Substrate, der größer als S_{Abs} sein kann, wie in Kapitel 4.2.3 dargestellt.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

Tabelle 19: Relative Sättigungsdosis bezogen auf planare Substrate bei gleichem S_{Abs} in der gleichen Geometrie für strukturierte 300 mm Wafer mit 2 μm (obere Zeile) und 8 μm (untere Zeile) tiefen Gräben

Bezeichnung, Segmente	geom. Effizienz E_{Geo} [%]	Relative Sättigungsdosis N_{Subst}			
		$S_{Abs} = 1$	$S_{Abs} = 10^{-1}$	$S_{Abs} = 10^{-2}$	$S_{Abs} = 10^{-3}$
(1) Referenz, 170	66,0	25,6 283	9,7 105	1,7 14,5	0,72 1,9
(2) 5+5 Düsen, 170	96,0	28,5 318	10,7 118	1,9 16,2	0,81 2,1
(3) 10 Düsen lang, 270	91,3	33,3 361	12,6 134	2,2 18,5	0,91 2,4
(4) 5+5 Düsen lang, 270	99,1	27,2 295	10,2 109	1,8 15,1	0,75 2,0
(5) 5 Düsen, 155	93,2	48,7 616	18,5 228	3,5 31,4	1,6 4,2
(6) 5 Düsen lang, 270	99,7	27,6 306	10,4 113	1,9 15,6	0,78 2,1

Aus dieser Betrachtung folgt, dass Geometrie (4) und (6) auch für strukturierte Substrate die effizientesten sind.

5.3. Einfluss der Randbedingungen auf die geometrische Effizienz

Bei der in Kapitel 5.2 dargestellten Optimierung einer Gasdusche waren die Randbedingungen in den verschiedenen Geometrien sehr ähnlich. Lediglich die Optimierung der Düsen, also die Veränderung der Zusammensetzung des Gases am Einlass, stellt eine Veränderung der Randbedingungen dar.

In diesem Teil der Arbeit wird der Einfluss der Randbedingungen auf die geometrische Effizienz der Referenzgeometrie untersucht. Dazu wurden der Einlassdruck, die Substrattemperatur und der Prozessdruck variiert. In jeder Simulation wurde eine Größe verändert, die anderen blieben jeweils gleich. In Tabelle 20 sind die geometrischen Effizienzen für die variierten Randbedingungen angegeben.

Der Druck am Einlass kann über den Gasfluss, der in den Reaktor strömt, eingestellt werden, wenn die Stellung des Drosselventils konstant ist. Mit abnehmendem Einlassdruck fällt der Gesamtdruck im Reaktor. Damit erfolgen weniger Stöße zwischen Molekülen, die aus der Reaktormitte zum Auslass strömen, mit Molekülen, die aus den äußeren Einlassdüsen einströmen. Die Moleküle aus den äußeren Düsen werden also bei einem niedrigeren Einlassdruck weniger stark aus dem Reaktor gedrängt und können damit mit einer größeren Wahrscheinlichkeit das Substrat treffen. Eine Halbierung des Einlassdrucks erhöht die geometrische Effizienz um 15 %. Die Temperatur im Reaktionsvolumen fällt bei der Halbierung des Einlassdrucks nur um 10 K.

Die Substrattemperatur beeinflusst die Temperaturverteilung im Reaktor wesentlich. Durch die Erhöhung von 150 auf 700 °C steigt die Temperatur nahe des Auslasses von 145 auf 360 °C, die Dichte sinkt entsprechend, während der Druck nahezu konstant bleibt. Durch die niedrigere Dichte und die erhöhte thermische Geschwindigkeit können die Moleküle mit einer größeren Wahrscheinlichkeit mit dem Substrat wechselwirken. Im Vergleich zum Einlassdruck ist der Einfluss der Substrattemperatur auf E_{Geo} eher gering.

Der Druck im Reaktor kann bei konstantem Gasfluss über die Wahrscheinlichkeit mit der Moleküle an der Absaugung aus der Simulation entfernt werden, analog zu einem Drosselventil eingestellt werden. Durch eine Reduzierung der Adsorptionswahrscheinlichkeit von 100 auf 50 % steigt der Druck von 0,2 auf 1,4 mbar. E_{Geo} steigt dabei um 11 %. Durch den erhöhten Druck am Auslass treffen die Moleküle, die aus den äußeren Einlassdüsen strömen, mit einer größeren Wahrscheinlichkeit das Substrat.

Tabelle 20: Geometrische Effizienz der Referenzgeometrie (1) in Abhängigkeit von den Randbedingungen

Einlassdruck [mbar]	1,2 81 %	1,8 71 %	2,3 (1) 66 %
Substrattemperatur [°C]	150 63 %	400 (1) 66 %	700 69 %
Prozessdruck [mbar]	0,2 62 %	0,9 (1) 66 %	1,4 73 %

5.4. Vergleich zwischen Simulation und Experiment

Zuerst wird in diesem Kapitel gezeigt, dass die statistische Methode zur Simulation der ALD aus Kapitel 5.1 Ergebnisse liefert, die qualitativ auch im Experiment beobachtet werden können. Da die Methode das Sättigungsverhalten einer Monolage nachbildet, wird das Sättigungsverhalten im Experiment mit dem in der Simulation verglichen. Dazu muss ein Prozessparameter sowohl in der Simulation als auch im Experiment variiert werden. Der Parameter sollte dabei möglichst so gewählt werden, dass der Einfluss auf die Sättigung eindeutig ist.

Der Trägergasfluss (Einlassdruck) ist nicht geeignet, da die Gasdusche in der Simulation nur vereinfacht nachgebildet ist. Die Substrattemperatur ist ebenfalls nicht geeignet, da sie einen großen Einfluss auf die Temperatur im Reaktor, und damit auf die Gasdynamik, sowie auf den absoluten Haftkoeffizienten hat. Die Pulszeit bietet sich an, aber es ist nicht klar, ob die Konzentration der Metallpräkursormoleküle im Trägergas während eines einzelnen Pulses konstant ist. Aus diesem Grund ist ein Vergleich mit der Simulation schwer, da der Zusammenhang zwischen der Dosis in der Simulation und der Pulszeit im Experiment unklar ist. Im Gegensatz zur Metallpräkursorkonzentration kann die Ozonkonzentration während eines Ozonpulses als konstant angenommen werden. Ein Vergleich mit der Simulation ist aber nicht eindeutig, da der absolute Haftkoeffizient von Ozon nicht bestimmt wurde.

Der Prozessdruck hingegen bietet sich für den Vergleich an, da er nur einen geringen Einfluss auf die Temperatur im Reaktor und somit auf die Substrattemperatur hat, wenn die Druckänderung klein ist. Wie in Tabelle 20 gezeigt wurde, hat der Prozessdruck einen relativ großen Einfluss auf die geometrische Effizienz. Daraus folgt, dass die Sättigung bei hohem Druck für eine konstante Präkursordosis weiter voranschreitet, als bei niedrigem Druck. Die konstante Dosis in der Simulation entspricht einer konstanten Präkursorpulszeit im Experiment, unabhängig von dem experimentellen Zusammenhang zwischen Präkursordosis und Pulszeit.

Die Aussage der Simulation ist, dass die Sättigung für eine bestimmte Dosis, bedingt durch die geometrische Effizienz, für hohe Drücke weiter voran schreitet als für niedrige. Um diesen Trend mit dem Experiment zu vergleichen, wurden HfO₂-Schichten aus 100 ALD-Zyklen bei verschiedenen Prozessdrücken abgeschieden. Die Präkursorpulszeit betrug 400 ms, um ein Sättigungsprofil auf dem 300 mm Wafer zu erzeugen. Die Ozonpulszeit war 1,4 s um eine komplette Sättigung der Oberfläche zu gewährleisten. Wie in Abbildung 69 gezeigt ist, steigt die mittlere Schichtdicke mit zunehmendem Prozessdruck. Bei einem Druck von 1 mbar genügt die Dosis nicht um auf einem planaren Substrat eine gesättigte Monolage zu erzeugen. Durch die Erhöhung des Prozessdruckes steigt die geometrische Effizienz so dass mehr Präkursormoleküle an der Oberflächenreaktion teilnehmen können. Die Vergrößerung der geometrischen Effizienz führt zu einem verstärkten Schichtwachstum. Damit zeigt das Experiment ein Verhalten wie es in der Simulation gefunden wurde.

5. Gekoppelte Prozesssimulation

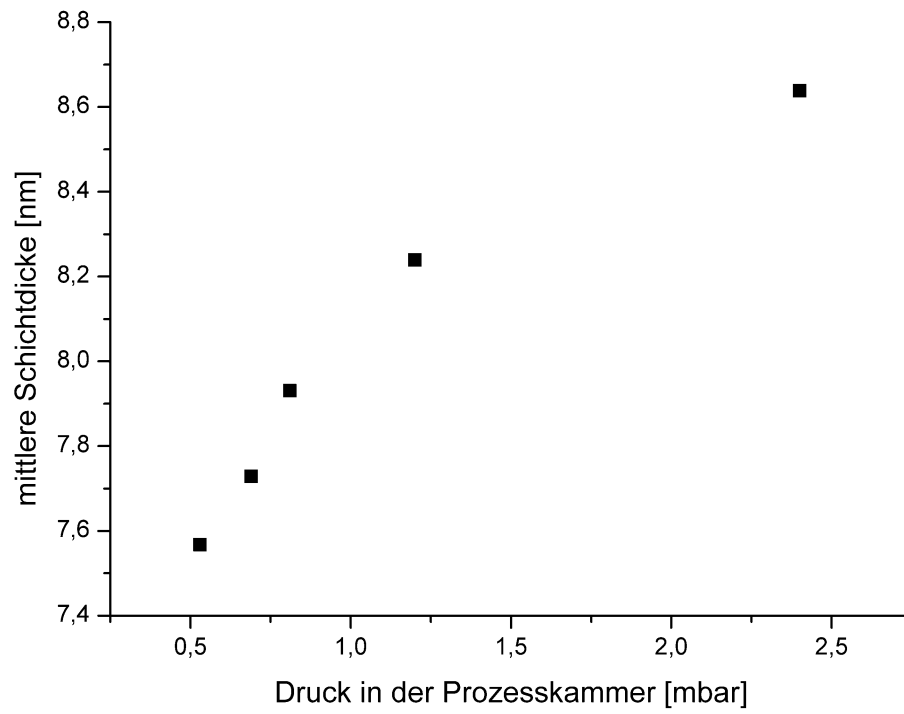


Abbildung 69: Mittlere Schichtdicke in Abhängigkeit des Prozessdrucks

5. Gekoppelte Prozesssimulation

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Atomlagenabscheidung (ALD) von den drei technologisch relevanten Materialien Al_2O_3 , TiO_2 und HfO_2 untersucht. Es wurde eine neue Methode erarbeitet, mit deren Hilfe der absolute Haftkoeffizient, also die Reaktivität der Präkursormoleküle quantifiziert werden konnte. Es wurden Modelle für die Adsorption von Präkursormolekülen an planaren und strukturierten Substraten entwickelt. Diese Modelle wurden in eine neu entwickelte statistische Simulationmethode eingebunden. Mit dieser Methode konnte der Einfluss des absoluten Haftkoeffizienten auf die Effizienz einer Gasdusche untersucht. Schließlich wurde das Design einer ALD-Prozesskammer mit Gasdusche durch Modifikation der Geometrie und der Randbedingungen (Prozessparameter) am Einlass optimiert.

Der erste Abschnitt des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit beschreibt die ALD von TiO_2 mit Tetrakis(dimethylamino)titan (TDMAT) und mit Pentamethylcyclopentadienylnitrat-trimethoxid ($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$) sowie die ALD von HfO_2 mit Tetrakis(Ethylmethylamino)hafnium (TEMAHf). Der Oxidant ist jeweils Ozon. Der TDMAT/ O_3 Prozess wurde bereits in der Literatur beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurden bisher nicht betrachtete Aspekte, wie das Temperaturfenster sowie der Kohlenstoffgehalt der abgeschiedenen Schichten untersucht. Diese Untersuchungen ergaben, dass bis zu einer Substrattemperatur von 205 °C selbstlimitierendes Wachstum stattfindet. Der Kohlenstoffgehalt der Schichten kann über die Substrattemperatur eingestellt werden und nimmt mit steigender Temperatur ab.

Der $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3/\text{O}_3$ Prozess ist ein neuer ALD-Prozess, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Zuerst wurde das selbstlimitierende Wachstum auf 300 mm Siliziumwafern nachgewiesen. Temperaturabhängige Abscheidungen ergaben, dass das Wachstum pro Zyklus (WPZ) bis zu einer Temperatur von 325 °C nur leicht ansteigt. Oberhalb dieser Temperatur steigt das WPZ sprunghaft an. Die Dichte der abgeschiedenen TiO_2 -Schichten ist bei 325 °C maximal. Auch bei diesem Prozess nimmt der Kohlenstoffgehalt mit steigender Substrattemperatur ab. Die XPS-Analyse ergab, dass die abgeschiedenen Schichten nahezu stöchiometrisch sind. Es konnte gezeigt werden, dass die auf Titanitrid abgeschiedenen TiO_2 -Schichten in der Anatas-Struktur und die auf Ruthenium abgeschiedenen Schichten in der Rutil-Struktur kristallisieren.

Die ALD von HfO_2 mit TEMAHf/ O_3 ist in der Literatur beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurde das ALD-Fenster dieses Prozesses untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das Schichtwachstum zwischen 150 und 320 °C selbstlimitierend ist. Dieses Ergebnis war eine Voraussetzung für die nachfolgenden in-situ ALD-Prozessuntersuchungen, da sichergestellt sein muss, dass sie innerhalb des ALD-Fensters durchgeführt werden.

Im zweiten Abschnitt des experimentellen Teils werden die Ergebnisse der mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) durchgeführten Prozessstudien dargestellt. Es wurde die ALD von TiO_2 mit $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ und Ozon, die ALD von HfO_2 mit TEMAHf und Ozon sowie die ALD von Al_2O_3 und Ozon untersucht. Als Substrate dienten strukturierte Wafer mit einer reaktiven Oberfläche von 2 m².

6. Zusammenfassung

Es konnte ergänzend zur Literatur gezeigt werden, dass während des Ozonpulses im TMA/O₃ Prozesses Wasser entsteht. Daraus folgt, dass die Spülzeit nach dem Ozonpuls in Anwendungen mit großen reaktiven Oberflächen lang gewählt werden muss. Das Wasser entsteht wahrscheinlich in der Ozonatmosphäre bei der Oxidation der abgetrennten Liganden.

Eine wichtige Beobachtung während des TEMAHf-Präkursorpulses im TEMAHf/O₃ Prozess war ebenfalls das Entstehen von Wasser. Damit kann das in der Literatur berichtete inhomogene Schichtwachstum in einem Reaktor mit einer extrem großen reaktiven Oberfläche erklärt werden. Das während des Präkursorpulses entstehende Wasser reagiert mit dem Metallpräkursor in der Gasphase und bildet Moleküle, die nicht selbstlimitierend auf dem Substrat abgeschieden werden. Eine mögliche Erklärung für das Entstehen des Wassers aus der Literatur ist das Vorhandensein von aktivem Sauerstoff an der Oberfläche nach dem Ozonpuls. Dieser Effekt resultiert aus der Prozesschemie. Ein möglicher Lösungsansatz an dieser Stelle ist das Einführen einer dritten Oberflächenreaktion nach dem Ozonpuls. In dieser dritten Reaktion muss der aktive Sauerstoff reduziert werden. Dazu eignen sich Gase, die schwach gebundene Wasserstoffatome besitzen, zum Beispiel Silan oder Methan. Durch eigene Versuche mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Helium konnte kein positiver Effekt erzielt werden.

Die Reaktionsprodukte des Cp*Ti(OMe)₃/O₃ Prozesses konnten erstmalig nachgewiesen werden. Bei einem Prozessdruck von 7 mbar entsteht während des Präkursorpulses Methanol, und während des Ozonpulses CO₂ und Wasser. Bei einem Druck von 3·10⁻³ mbar konnte gezeigt werden, dass während des Ozonpulses ebenfalls Methanol und der Cp*-Ligand frei werden. Daraus folgt, dass das Cp*Ti(OMe)₃ Molekül via den OMe-Liganden an der Oberfläche chemisorbiert. Der große Cp*-Ligand der chemisorbierten Präkursormoleküle verursacht während des Präkursorpulses sterische Hinderung, die wiederum zu dem relativ kleinen Wachstum pro Zyklus führt.

Es konnte gezeigt werden, wie die Massenspektrometrie zur Prozessüberwachung eingesetzt werden kann, indem der zeitliche Verlauf der Konzentration eines gasförmigen Reaktionsproduktes während der ALD aufgezeichnet wird.

Im ersten Abschnitt des theoretischen Teils der Arbeit wurden Modelle, welche die Adsorption von Präkursormolekülen beschreiben, entwickelt. Die Adsorption durch planare Substrate wurde nach Langmuir beschrieben. Der wichtigste Parameter in diesem Modell ist der absolute Haftkoeffizient (S_{Abs}), der die Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen einem Präkursormolekül und einer freien reaktiven Stelle angibt. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit eines teilweise gesättigten makroskopischen Substrates wurde durch den effektiven Haftkoeffizienten (S_{Eff}) beschrieben. S_{Eff} ist eine Funktion der Bedeckung und entspricht S_{Abs} , falls noch keine Bedeckung vorliegt.

Das Adsorptionsmodell wurde dann auf einen zylindrischen Graben übertragen. Ein grundlegender Unterschied zur Adsorption durch ein planares Substrat besteht im Antransport der Moleküle. Der S_{Abs} hat einen großen Einfluss auf das Schichtwachstum in einem Graben. Für S_{Abs} nahe 1 wächst die Schicht von oben in den Graben hinein, während sie für kleine S_{Abs} entlang der gesamten Grabenwand gleichzeitig wächst. Auch für strukturierte Substrate hat der S_{Abs} einen großen Einfluss auf S_{Eff} und die zur Sättigung des Substrates benötigte Dosis.

Die Modellierung der Adsorption in einem zylindrischen Graben lieferte zwei grundlegende Ergebnisse: Erstens wurden effektive Haftkoeffizienten ermittelt, mit denen im zweiten Abschnitt des

6. Zusammenfassung

theoretischen Teils die vollständige Simulation der ALD durchgeführt werden konnte, und zweitens erfolgte die Bestimmung der Sättigungsprofile entlang der Grabenwand, mit denen es möglich wurde, den absoluten Haftkoeffizienten zu bestimmen.

Die Bestimmung des S_{Abs} erfolgte über einen Vergleich eines experimentellen Schichtdickenprofils mit den simulierten Sättigungsprofilen. Dabei wird für jeden S_{Abs} das Sättigungsprofil mit der besten Übereinstimmung gesucht. Der S_{Abs} mit der besten Übereinstimmung ist der S_{Abs} des Präkursormoleküls.

Der absolute Haftkoeffizient von TDMAT für den ALD-Prozess in Kombination mit Ozon bei einer Substrattemperatur von 180 °C ist $2 \cdot 10^{-2}$. Die Fehlerabschätzung ergab, einen Fehler von $\pm 10^{-2}$.

Der absolute Haftkoeffizient von $Cp^*Ti(OMe)_3$ bei einer Temperatur von 270 °C liegt zwischen 10^{-2} und $5,6 \cdot 10^{-3}$. Die Genauigkeit mit der dieser Wert bestimmt werden konnte war durch die Tiefe der Gräben begrenzt. In tieferen Gräben kann der Wert genauer bestimmt werden.

Erstmalig wurde die Temperaturabhängigkeit des S_{Abs} von TEMAHf untersucht. Der S_{Abs} steigt exponentiell von $3,1 \cdot 10^{-2}$ bei 180 °C über $1,5 \cdot 10^{-1}$ bei 230 °C auf $5,6 \cdot 10^{-1}$ bei 270 °C. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses beträgt 0,62 eV. Aus der Betrachtung aller in der vorliegenden Arbeit bestimmten S_{Abs} wurde eine Hypothese über den Zusammenhang der molekularen Symmetrie eines Präkursormoleküls und dem absoluten Haftkoeffizienten abgeleitet. Ein Molekül ist symmetrisch, wenn es gleiche Liganden besitzt (zum Beispiel TEMAHf und TDMAT). Ein symmetrisches Molekül trifft die reaktive Oberfläche mit einer größeren Wahrscheinlichkeit in einer passenden Orientierung als ein unsymmetrisches Molekül und reagiert daher mit einer größeren Wahrscheinlichkeit. Daraus folgt, dass die Temperaturabhängigkeit des absoluten Haftkoeffizienten symmetrischer Moleküle einen größeren präexponentiellen Faktor besitzen muss, als die unsymmetrischer Moleküle. Falls diese Hypothese durch weitere Experimente unterstützt wird, kann daraus abgeleitet werden, dass symmetrische Moleküle reaktivere und damit effizientere ALD-Präkursoren sind. Von großem Interesse wäre es, die Temperaturabhängigkeit eines Präkursors zu untersuchen, der sowohl über Stickstoff gebundene Liganden (wie TEMAHf) als auch anders gebundene Liganden, die nicht während des Präkursorpulses reagieren, besitzt. Nach der Hypothese sollte die Temperaturabhängigkeit dieses Präkursors eine ähnliche Aktivierungsenergie und einen reduzierten präexponentiellen Faktor im Vergleich zu TEMAHf zeigen. Des Weiteren wäre es interessant, die Temperaturabhängigkeit für einen symmetrischen Präkursor, dessen Liganden anders gebunden sind, zu untersuchen.

Der Einfluss des absoluten Haftkoeffizienten auf die Effizienz von ALD-Prozessen wurde im zweiten Abschnitt des theoretischen Teils behandelt. Da praktisch keine öffentlich zugängliche Software zur Simulation der ALD existiert, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine statistische Methode zur vollständigen Simulation der ALD entwickelt. Der erste Schritt ist die Simulation der Gasströmung im Reaktorvolumen, die mit der Discrete Simulation Monte Carlo (DSMC) Methode durchgeführt wurde. G. A. Bird stellte sein Programm DS2 für diese wissenschaftliche Arbeit zur Verfügung. Aus der DSMC-Simulation wurden statistische Funktionen, die den Transport der Präkursormoleküle vollständig beschreiben, extrahiert. Die Koppelung der Adsorption durch das Substrat mit dem Gastransport im Reaktor erfolgte mit den in dieser Arbeit entwickelten Adsorptionsmodellen. Mit der entwickelten Methode war es möglich die Effizienz des Reaktors losgelöst von der Prozesschemie zu untersuchen.

6. Zusammenfassung

Die geometrische Effizienz gibt den Anteil der eingelassenen Präkursormoleküle an, die das Substrat treffen. Die Prozesseffizienz beschreibt den Einfluss des absoluten Haftkoeffizienten und betrachtet nur die Moleküle, die das Substrat treffen.

Die Simulation erfolgte für planare und strukturierte Substrate mit zylindrischen Gräben in einem vereinfachten ALD-Reaktor mit Gasdusche. Diese Simulation ergab, dass der absolute Haftkoeffizient einen starken Einfluss auf die zur Sättigung eines Substrates benötigte Dosis hat. Ein überraschendes Ergebnis dieser Simulation war, dass strukturierte Substrate bei kleinen S_{Abs} effizienter beschichtet werden können als planare. Es wurde deutlich, dass die Effizienz des als Referenz dienenden ALD-Reaktors durch die Düsen am Rande der Gasdusche limitiert ist.

Ausgehend von der Referenzgeometrie wurden die Geometrie der Gasdusche und die Randbedingungen für den ALD-Prozess mit dem Ziel variiert, den Reaktor zu optimieren. Die geometrischen Veränderungen waren einmal eine Verlängerung des Reaktors, die den Druckabfall über dem Substrat reduziert und somit die Effizienz erhöht. Eine zweite Modifikation war die Reduktion der Zahl der Einlassdüsen, was jedoch zu einer Reduktion der Effizienz führt. Damit wurde der aufstauende Effekt des Trägergases aus den äußeren Düsen deutlich. Ein weiterer Schritt in der Optimierung des Reaktors war die Modifikation der Zusammensetzung des Gasgemisches am Einlass. Die Düsen wurden so konfiguriert, dass aus den Düsen in der Mitte des Reaktors ein Gemisch aus Trägergas und Präkursor und aus den äußeren Düsen nur Trägergas in den Reaktor strömt. Mit dieser Konfiguration betrug die geometrische Effizienz nahezu 100 %. Die Optimierung der Gasdusche ergab, dass die Präkursormoleküle in den mittleren Düsen eingelassen werden sollten. Am Rande des Reaktors sollte ein Gasvorhang die vorzeitige Absaugung der Moleküle verhindern.

Auf dem Gebiet der ALD-Prozesssimulation gibt es mehrere Ansatzpunkte für weiterführende Arbeiten. Zum ersten ist das die Untersuchung und Bewertung alternativer Reaktorgeometrien. Eine Fragestellung wäre zum Beispiel wie gut die Gasdusche und deren Optimierung auf Substrate mit einem Durchmesser über 300 mm übertragen werden kann. Vorstellbar sind Reaktoren, die konzeptionell zwischen Gasdusche und Querfluss-Reaktor liegen.

Eine weitere Aufgabe könnte die Optimierung eines Reaktors für Substrate mit extrem großer innerer Oberfläche sein. Für solche Substrate sind Gasduschen wegen der geringen Effizienz ungeeignet. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methodik ermöglicht es, für diese Substrate Adsorptionsmodelle zu entwickeln und diese in eine vollständige ALD-Simulation einzubinden.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Suntola, J. Antson „Method for producing compound thin films“ US Patent 4058430
- [2] T. Suntola „Atomic Layer Epitaxy“, Materials Science Reports 1989, 4, S. 261.
- [3] M. Ritala, M. Leskelä „Atomic Layer Deposition“ Handbook of Thin Film Materials, Volume 1: Deposition and Processing of Thin Films, Academic Press 2002.
- [4] R. L. Puurunen „Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process“ Journal of Applied Physics 2005, 97, S. 121301.
- [5] K. Kukli, J. Ihanus, M. Ritala, M. Leskela „Tailoring the dielectric properties of HfO₂-Ta₂O₅ nanolaminates“ Applied Physics Letters 1996, 68, S. 3737.
- [6] D. H. Levy, D. Freeman, S. F. Nelson, P. J. Cowdery-Corvan, L. M. Irving „Stable ZnO thin film transistors by fast open air atomic layer deposition“ Applied Physics Letters 2008, 92, S. 192101.
- [7] S. M. George, A. W. Ott, J. W. Klaus „Surface Chemistry for Atomic Layer Growth“, The Journal of Physical Chemistry 1996, 100, S. 13121.
- [8] S. M. Rossnagel, A. Sherman, F. Turner „Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers“ Journal of Vacuum Science and Technology B 2000, 18, S. 2016.
- [9] Y.-H. Lee, J.-C. Kwak, B.-S. Gang, H.-C. Kim, B.-H. Choi, B.-K. Jeong, S.-H. Park, K.-H. Lee „Photo-Induced Atomic Layer Deposition of Tantalum Oxide Thin Films from Ta(OC₃H₅)₅ and O₂“ Journal of the Electrochemical Society 2004, 151, S. C52.
- [10] M. Ritala, M. Leskelä „Titanium Isopropoxide as a Precursor in Atomic Layer Epitaxy of Titanium Dioxide Thin Films“ Chemistry of Materials 1993, 5, S. 1174.
- [11] R. Matero, A. Rahtu, M. Ritala, M. Leskelä, T. Sajavaara „Effect of water dose on the atomic layer deposition rate of oxide thin films“ Thin Solid Films 2000, 368, S. 1.
- [12] M. Yan, Y. Koide, J. R. Babcock, P. R. Markworth, J. A. Belot, T. J. Marks, R. P. H. Chang „Selective-area atomic layer epitaxy growth of ZnO features on soft lithography-patterned substrates“ Applied Physics Letters 2001, 79, S. 1709.
- [13] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg „Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO₂ thin films“ Thin Solid Films 1999, 340, S. 110.
- [14] K. Kukli, M. Ritala, J. Aarik, T. Uustare, M. Leskelä „Influence of growth temperature on properties of zirconium dioxide films grown by atomic layer deposition“ Journal of applied physics 2002, 92, S. 1833.
- [15] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, S. M. George „Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition“, Chemistry of Materials 2004, 16, S. 639.
- [16] M. Leskelä, M. Ritala „Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures“ Thin Solid Films 2002, 409, S. 138.
- [17] T. T. Van, J. P. Chang „Radical-enhanced atomic layer deposition of Y₂O₃ via a b-diketonate precursor and O radicals“ Surface Science 2005, 596, S. 1.

- [18] C. L. Dezelah IV, J. Niinistö, K. Arstila, L. Niinistö, C. H. Winter „Atomic Layer Deposition of Ga₂O₃ Films from a Dialkylamido-Based Precursor“ *Chemistry of Materials* 2006, 18, S. 471.
- [19] J. W. Elam, A. B. F. Martinson, M. J. Pellin, J. T. Hupp „Atomic Layer Deposition of In₂O₃ Using Cyclopentadienyl Indium: A New Synthetic Route to Transparent Conducting Oxide Films“ *Chemistry of Materials* 2006, 18, S. 3571.
- [20] K. Kukli, M. Ritala, T. Sajavaara, T. Hänninen, M. Leskelä „Atomic layer deposition of calcium oxide and calcium hafnium oxide films using calcium cyclopentadienyl precursor“ *Thin Solid Films* 2006, 500, S. 322.
- [21] M. Rooth, E. Lindahl, A. Hårsta „Atomic Layer Deposition of Co₃O₄ Thin Films Using a CoI₂/O₂ Precursor Combination“ *Chemical Vapor Deposition* 2006, 12, S. 209.
- [22] Z. Li, A. Rahtu, R. G. Gordon „Atomic Layer Deposition of Ultrathin Copper Metal Films from a Liquid Copper(I) Amidinate Precursor“, *Journal of the Electrochemical Society* 2006, 153, S. C787.
- [23] N.-J. Bae, K.-I. Na, H.-I. Cho, K.-Y. Park, S.-E. Boo, J.-H. Bae J.-H. Lee „Thermal and Electrical Properties of 5-nm-Thick TaN Film Prepared by Atomic Layer Deposition Using a Pentakis(ethylmethylamino)tantalum Precursor for Copper Metallization“ *Japanese Journal of Applied Physics* 2006, 45, S. 9072.
- [24] J. Lee, Y. W. Song, K. Lee, Y. Lee, H. K. Jang, „Atomic Layer Deposition of Ru by Using a New Ru-Precursor“ *ECS Transactions* 2006, 2, S. 1.
- [25] C. L. Dezelah IV, P. Myllymäki, J. Päiväsäari, K. Arstila, L. Niinistö, C. H. Winter „The growth of Er_xGa_{2-x}O₃ films by atomic layer deposition from twodifferent precursor systems“ *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, S. 1308.
- [26] C. L. Dezelah IV, O. M. El-Kadri, K. Kukli, K. Arstila, R. J. Baird, J. Lu, L. Niinistö C. H. Winter „A low valent metalorganic precursor for the growth of tungsten nitride thin films by atomic layer deposition“ *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17, S. 1109.
- [27] J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, F. Song, P. Williams, P. N. Heys, R. Odedra „Atomic Layer Deposition of HfO₂ Thin Films Exploiting Novel Cyclopentadienyl Precursors at High Temperatures“ *Chemistry of Materials* 2007, 19, S. 3319.
- [28] T. Pilvi, M. Ritala, M. Leskelä, M. Bischoff, U. Kaiser, N. Kaiser „Atomic layer deposition process with TiF₄ as a precursor for depositing metal fluoride thin films“ *Applied optics* 2008, 47, S. C271.
- [29] K.-S. An, W. Cho, B. K. Lee, S. S. Lee, C. G. Kim „Atomic Layer Deposition of Undoped an Al-Doped ZnO Thin Films Using the Alkoxide Precursor Methylzinc Isopropoxide“ *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2008, 8, S. 4856.
- [30] A. L. Brazeau , S. T. Barry „Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide Thin Films from a Heteroleptic, Amidinate-Containing Precursor“ *Chemistry of Materials* 2008, 20, S. 7287.
- [31] P. Majumder, G. Jursich, A. Kuelzo, C. Takoudis „Atomic Layer Deposition of Y₂O₃ Films on Silicon Using Tris(ethylcyclopentadienyl) Yttrium Precursor and Water Vapor“ *Journal of the Electrochemical Society* 2008, 155, S. G152.

- [32] R. Katamreddy, B. Feist, C. Takoudis „Bis(diethylamino) Silane as the Silicon Precursor in the Atomic Layer Deposition of HfSiO_x“ *Journal of the Electrochemical Society* 2008, 155, S. G163.
- [33] H. Wang, R. G. Gordon, R. Alvis, R. M. Ulfig „Atomic Layer Deposition of Ruthenium Thin Films from an Amidinate Precursor“ *Chemical Vapor Deposition* 2009, 15, S. 312.
- [34] J. S. Wrench, K. Black, H. C. Aspinall, A. C. Jones, J. Bacsá, P. R. Chalker, P. J. King, M. Werner, H. O. Davies, P. N. Heys „MOCVD and ALD of CeO₂ Thin Films using a Novel Monomeric CeIV Alkoxide Precursor“ *Chemical Vapor Deposition* 2009, 15, S. 259.
- [35] D.-Y. Moon, W.-S. Kim, T.-S. Kim, B.-W. Kang, J.-W. Park „Atomic Layer Deposition of Copper Seed Layers from a (hfac)Cu(VTMOs) Precursor“ *Journal of the Korean Physical Society* 2009, 54, S. 1330.
- [36] K. Kukli, M. Ritala, M. Kemell, M. Leskelä „High Temperature Atomic Layer Deposition of Ruthenium from N,N-Dimethyl-1-ruthenocenylethylamine“ *Journal of the Electrochemical Society* 2010, 157, S. D35.
- [37] M. Leskelä, M. Ritala „Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges“ *Angewandte Chemie International Edition* 2003, 42, S. 5548.
- [38] H. Seidl, A. Sanger, S. Kudelka, M. Gutsche „Trench Capacitor and Method for Fabricating a Trench Capacitor“ *US Patent* 2005/0079679.
- [39] C.-J. Sun, C.-R. Wu „Method for fabricating a bottle-shaped deep trench“ *US Patent* 2005/0250345.
- [40] R. Chau, S. Datta, M. Doczy, B. Doyle, J. Kavalieros, M. Metz „High-k/Metal–Gate Stack and Its MOSFET Characteristics“ *IEEE Electron Device Letters* 2004, 25, S. 408.
- [41] E.P. Guseva, C. Cabral Jr., M. Copela, C. D’Emica, M. Gribelyukb „Ultrathin HfO₂ films grown on silicon by atomic layer deposition for advanced gate dielectrics applications“ *Microelectronic Engineering* 2003, 69, S. 145.
- [42] S. K. Kim, S. Y. Lee, M. Seo, G.-J. Choi, C. S. Hwang „Impact of O₃ feeding time on TiO₂ films grown by atomic layer deposition for memory capacitor applications“ *Journal of Applied Physics* 2007, 102, S. 24109.
- [43] S. W. Lee, O. S. Kwon, C. S. Hwang „Chemically conformal deposition of SrTiO₃ thin films by Atomic Layer Deposition using conventional metal organic precursors and remote-plasma activated H₂O“ *Microelectronic Engineering* 2005, 80, S. 158.
- [44] P. D. Ye, G. D. Wilk, J. Kwo, B. Yang, H.-J. L. Gossmann, M. Frei, S. N. G. Chu, J. P. Mannaerts, M. Sergent, M. Hong, K. K. Ng, J. Bude „GaAs MOSFET With Oxide Gate Dielectric Grown by Atomic Layer Deposition“ *IEEE Electron Device Letters* 2003, 24, S. 209
- [45] H. J. Cho, Y. D. Kim, D. S. Park, E. Lee, C. H. Park, J. S. Jang, K. B. Lee, H. W. Kim, Y. J. Ki, I. K. Han, Y. W. Song „New T1T capacitor with ZrO₂/Al₂O₃/ZrO₂ dielectrics for 60 nm and below DRAMs“ *Solid-State Electronics* 2007, 51, S. 1529.
- [46] S. K. Kim, G.-J. Choi, S. Y. Lee, M. Seo, S. W. Lee, J. H. Han, H.-S. Ahn, S. Han, C. S. Hwang „Al-Doped TiO₂ Films with Ultralow Leakage Currents for Next Generation DRAM Capacitors“ *Advanced Materials* 2008, 20, S. 1429.

- [47] M. Birkholz „Thin Film Analysis by X-Ray Scattering“ Wiley-VCH Verlag 2006.
- [48] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“ ULVAC-PHI Inc.
- [49] L. Reimer, G. Pfefferkorn „Raster-Elektronenmikroskopie“ Springer Verlag 1977.
- [50] L. Reimer „Transmission Electron Microscopy“ Springer Verlag 1989.
- [51] J. M. Walls „Methods of surface analysis: Techniques and Applications“ Cambridge University Press 1989.
- [52] J. C. Vickerman, D. Briggs „ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry“ IM Publications und SurfaceSpectra 2001.
- [53] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara „Ellipsometry and Polarized Light“ North-Holland Personal Library 1988.
- [54] J. Hyvarinen, M. Sonninen, R. Tornqvist „MASS SPECTROMETRY STUDY OF ZnS ATOMIC LAYER EPITAXY PROCESS“ Journal of Crystal Growth 1988, 86, S. 695.
- [55] M. Ritala, M. Juppo, K. Kukli, A. Rahtu, M. Leskela „In situ characterization of atomic layer deposition processes by a mass spectrometer“ Journal de Physique IV France 1999, 9, S. Pr8 – 1021.
- [56] M. Juppo, A. Rahtu, M. Ritala, M. Leskela „In Situ Mass Spectrometry Study on Surface Reactions in Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ Thin Films from Trimethylaluminum and Water“ Langmuir 2000, 16, S. 4034.
- [57] A. Rahtu, T. Alaranta, M. Ritala „In Situ Quartz Crystal Microbalance and Quadrupole Mass Spectrometry Studies of Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide from Trimethylaluminum and Water“ Langmuir 2001, 17, S. 6506.
- [58] R. Matero, A. Rahtu, M. Ritala „In Situ Reaction Mechanism Studies on the Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ from (CH₃)₂AlCl and Water“ Langmuir 2005, 21, S. 3498.
- [59] A. Rahtu, K. Kukli, M. Ritala „In Situ Mass Spectrometry Study on Atomic Layer Deposition from Metal (Ti, Ta, and Nb) Ethoxides and Water“ Chemistry of Materials 2001, 13, S. 817.
- [60] R. Matero, A. Rahtu, M. Ritala „In Situ Quadrupole Mass Spectrometry and Quartz Crystal Microbalance Studies on the Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide from Titanium Tetrachloride and Water“ Chemistry of Materials 2001, 13, S. 4506.
- [61] A. Rahtu, M. Ritala „Reaction mechanism studies on the zirconium chloride–water atomic layer deposition process“ Journal of Materials Chemistry 2002, 12, S. 1484.
- [62] M. Juppo, A. Rahtu, M. Ritala „In Situ Mass Spectrometry Study on Surface Reactions in Atomic Layer Deposition of TiN and Ti(Al)N Thin Films“ Chemistry of Materials 2002, 14, S. 281.
- [63] J. Niinistö, A. Rahtu, M. Putkonen, M. Ritala, M. Leskelä, L. Niinistö „In Situ Quadrupole Mass Spectrometry Study of Atomic-Layer Deposition of ZrO₂ Using Cp₂Zr(CH₃)₂ and Water“ Langmuir 2005, 21, S. 7321.
- [64] A. Rahtu, M. Ritala „Reaction Mechanism Studies on Titanium Isopropoxide-Water Atomic Layer Deposition Process“ Chemical Vapor Deposition 2002, 8, S. 21.

- [65] A. Rahtu, M. Ritala „Reaction Mechanism Studies on the Atomic Layer Deposition of $Zr_xTi_yO_z$ Using the Novel Metal Halide-Metal Alkoxide Approach“ *Langmuir* 2002, 18, S. 10046.
- [66] J. W. Elam, M. D. Groner, S. M. George „Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition“ *Review of Scientific Instruments* 2002, 73, S. 2981.
- [67] J. W. Elam, M. J. Pellin, S. D. Elliott, A. Zydor, M. C. Faia, J. T. Hupp „Mechanism for zirconium oxide atomic layer deposition using bis(methylcyclopentadienyl)methoxymethyl zirconium“ *Applied Physics Letter* 2007, 91, S. 253123.
- [68] J. W. Elam, D. A. Baker, A. J. Hryn, A. B. F. Martinson, M. J. Pellin, J. T. Hupp „Atomic layer deposition of tin oxide films using tetrakis(dimethylamino) tin“ *Journal of Vacuum Science and Technology A* 2008, 26, S. 244.
- [69] W. Lei, L. Henn-Lecordier, M. Anderle, G. W. Rubloff, M. Barozzi, M. Bersani „Real-time observation and optimization of tungsten atomic layer deposition process cycle“ *Journal of Vacuum Science and Technology B* 2006, 24, S. 780.
- [70] L. Henn-Lecordier, W. Lei, M. Anderle, G. W. Rubloff „Real-time sensing and metrology for atomic layer deposition processes and manufacturing“ *Journal of Vacuum Science and Technology B* 2007, 25, S. 130.
- [71] M.-S. Kim, S. A. Rogers, Y.-S. Kim, J.-H. Lee, H.-K. Kang „Atomic Layer Deposition Analysis of $HfSiO_4$ by Mass Spectroscopy and XPS“ *Journal of the Korean Physical Society* 2004, 45, S. 1317.
- [72] R. K. Grubbs, N. J. Steinmetz, S. M. George „Gas phase reaction products during tungsten atomic layer deposition using WF_6 and Si_2H_6 “ *Journal of Vacuum Science and Technology B* 2004, 22, S. 1118.
- [73] D. A. Arthur, D. L. Meixner, M. Boudart, S. M. George „Adsorption, desorption, and surface diffusion kinetics of NH_3 on $MgO(110)$ “ *Journal of Chemical Physics* 1991, 95, S. 8521.
- [74] W. Paul, H. P. Reinhard, U. von Zahn „Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner“ *Zeitschrift für Physik* 1958, 152, S. 143.
- [75] D. N. Goldstein, J. A. McCormick, S. M. George „ Al_2O_3 Atomic Layer Deposition with Trimethylaluminum and Ozone Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy and Quadrupole Mass Spectrometry“ *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, S. 19530.
- [76] J.-J. Park, W.-J. Lee, G.-H. Lee, I.-S. Kim, B.-C. Shin, S.-G. Yoon „Very Thin TiO_2 Films Prepared by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition (PEALD)“ *Integrated Ferroelectrics* 2004, 68, S. 129.
- [77] W. J. Maeng, H. Kim „Thermal and Plasma-Enhanced ALD of Ta and Ti Oxide Thin Films from Alkylamide Precursors“ *Electrochemical Solid-State Letters* 2006, 9, S. G191.
- [78] J. W. Elam, M. Schuisky, J. D. Ferguson, S. M. George „Surface chemistry and film growth during TiN atomic layer deposition using TDMAT and NH_3 “ *Thin Solid Films* 2003, 436, S. 145.
- [79] R. Katamreddy, V. Omarjee, B. Feist, C. Dussarrat „Ti Source Precursors for Atomic Layer Deposition of TiO_2 , STO and BST“ *ECS Transactions*, 2008, 16(4), S. 113.

- [80] U. Diebold „The surface science of titanium dioxide“ Surface Science reports 2003, 48, S. 53.
- [81] U. Diebold „TiO₂ by XPS“ Surface Science Spectra 1996, 4(3), S. 227.
- [82] J. Wankova, A. Kochanovska „Durch mechanische Deformation hervorgerufene Strukturveränderungen am Kristallgitter von Titandioxid“ Kristall und Technik 2006, 1, S. 319.
- [83] X. Liu, S. Ramanathan, A. Longdergan, A. Srivastava, E. Lee, T. E. Seidel, J. T. Barton, D. Pang, R. G. Gordon „ALD of Hafnium Oxide Thin Films from Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium and Ozone“ Journal of the Electrochemical Society 2005, 152, S. G213.
- [84] K. Knapas, M. Ritala „In Situ Reaction Mechanism Studies on Atomic Layer Deposition of ZrO₂ from (CpMe)₂Zr(OMe)Me and Water or Ozone“ Chemistry of Materials 2008, 20, S. 5698.
- [85] E. Granneman, P. Fischer, D. Pierreux, H. Terhorst, P. Zagwijn „Batch ALD: Characteristics, comparison with single wafer ALD, and examples“ Surface and Coatings Technology 2007, 201, S. 8899.
- [86] R. L. Puurunen „Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: Real Application Examples of a Theoretical Model“ Chemical Vapor Deposition 2003, 9, S. 327.
- [87] R. L. Puurunen „Random Deposition as a Growth Mode in Atomic Layer Deposition“ Chemical Vapor Deposition 2004, 10, S. 159.
- [88] M. Ylilammi „Monolayer thickness in atomic layer deposition“, Thin Solid Films 1996, 279, S. 124.
- [89] H.-S. Park, J.-S. Min, J.-W. Lim, S.-W. Kang „Theoretical evaluation of film growth rate during atomic layer epitaxy“ Applied Surface Science 2000, 158, S. 81.
- [90] P. Gupta, C. H. Mak, P. A. Coon, S. M. George „Oxidation kinetics of Si(111) 7x7 in the submonolayer regime“ Physical Review B 1989, 40, S. 7739.
- [91] I. Langmuir „Surface chemistry“, Nobel Lecture, 14. Dezember, 1932.
- [92] M. K. Gobbert, S. G. Webster, T. S. Cale „Transient Adsorption and Desorption in Micrometer Scale Features“ Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149, S. G461.
- [93] R. L. Puurunen, W. Vandervorst, W. F. A. Besling, O. Richard, H. Bender, T. Conard, C. Zhao, A. Delabie, M. Caymax, S. D. Gendt, M. Heyns, M. M. Viitanen, M. de Ridder, H. H. Brongersma, Y. Tamminga, T. Dao, T. de Win, Marcel Verheijen, M. Kaiser, M. Tuominen „Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminum oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy“ Journal of Applied Physics 2004, 96, S. 4878.
- [94] R. L. Puurunen „Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition: A Theoretical Model“ Chemical Vapor Deposition 2003, 9, S. 249.
- [95] A. Pflug „Simulation des reaktiven Magnetron-Sputterns“ Dissertation, I. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen.

- [96] M. K. Gobbert, V. Prasad, T. S. Cale „Predictive modeling of atomic layer deposition on the feature scale“ *Thin Solid Films*, 2002, 410, S. 129.
- [97] M. K. Gobbert, V. Prasad, T. S. Cale „Modeling and simulation of atomic layer deposition at the feature scale“ *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2002, 20, S. 1031.
- [98] J. W. Elam, D. Routkevitch, P. P. Mardilovich, S. M. George „Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition“ *Chemistry of Materials*, 2003, 15, S. 3507.
- [99] R. G. Gordon, D. Hausmann, E. Kim, J. Shepard „A Kinetic Model for Step Coverage by Atomic Layer Deposition in Narrow Holes or Trenches“ *Chemical Vapor Deposition* 2003, 9, S. 73.
- [100] J.-Y. Kim, J.-H. Ahn, S.-W. Kang, J.-H. Kim „Step coverage modeling of thin films in atomic layer deposition“ *Journal of Applied Physics* 2007, 101, S. 73502.
- [101] V. Dwivedi, R. Adomaitis „Multiscale Simulation of Atomic Layer Deposition in a Nanoporous Material“ *ISR Technical Report* 2008-21
- [102] V. Dwivedi, R. Adomaitis „Multiscale modeling of atomic layer deposition processes“ 2009 American Control Conference, 10. – 12. Juni 2009, St. Louis, Mo, USA. ThA15.6.
- [103] J. Dendooven, D. Deduytsche, J. Musschoot, R. L. Vanmeirhaeghe, C. Detavernier „Modeling the Conformality of Atomic Layer Deposition: The Effect of Sticking Probability“ *Journal of the Electrochemical Society* 2009, 156(4), S. P63.
- [104] W. Jacobs, A. Kersch, G. Precht, G. Schulze Icking-Konert „Modeling CVD effects in Atomic Layer Deposition on the Feature Scale“ aus G. Wachutka “Simulation of semiconductor processes and devices 2004: SISPAD 2004” Springer Verlag 2004.
- [105] L. A. Okada, S. M. George „Adsorption and desorption kinetics of tetrakis(dimethylamino)titanium and dimethylamine on TiN surfaces“ *Applied Surface Science*, 1999, 137, S. 113.
- [106] G. Precht, A. Kersch, G. Schulze Icking-Konert, W. Jacobs, T. Hecht, H. Boubekur, U. Schröder „A model for Al₂O₃ conformity and deposition rate from oxygen precursor reactivity“ *IEDM 2003 Technical Digest Session 6*, 2003, S. 245.
- [107] A. W. Ott, J. W. Klaus, J. M. Johnson, S. M. George „Al₃O₃ thin film growth on Si (100) using binary reaction sequence chemistry“ *Thin Solid Films*, 1997, 292, S. 135.
- [108] J. W. Klaus, A. W. Ott, J. M. Johnson, S. M. George „Atomic layer controlled growth of SiO₂ films using binary reaction sequence chemistry“ *Applied Physics Letters* 1997, 70, S. 1092.
- [109] U. Schroeder, S. Jakschik, E. Erben „Recent Developments in ALD Technology for 50 nm Trench DRAM Applications“, 08th ECS Meeting MA2005-02, 16. – 21. Oktober 2005, Los Angeles, Ca. G3 - High Dielectric Constant Gate Stacks III. (Abstract Nr. 501).
- [110] J.-Y. Kim, J.-H. Kim, J.-H. Ahn, P.-K. Park, S.-W. Kang „Applicability of Step-Coverage Modeling to TiO₂ Thin Films in Atomic Layer Deposition“ *Journal of the Electrochemical Society* 2007, 154, H1008.
- [111] I. Perez, E. Robertson, P. Benerjee, L. Henn-Lecordier, S. J. Son, S. B. Lee, G. Rubloff „TEM-Basd Metrology HfO₂ Layers and Nanotubes Formed in Anodic Aluminium Oxide Nanopore Structures“ *small* 2008, 4, S. 1223.

Literaturverzeichnis

- [112] A.M. Lankhorst, B.D. Paarhuis, H.J.C.M. Terhorst, P.J.P.M. Simons, C.R. Kleijn „Transient ALD simulations for a multi-wafer reactor with trenched wafers“ *Surface and Coatings Technology* 2007, 201, S. 8842.
- [113] K.-E. Elers, T. Blomberg, M. Peussa, B. Aitchison, S. Haukka, S. Marcus „Film Uniformity in Atomic Layer Deposition“ *Chemical Vapor Deposition* 2006, 12, S. 13.
- [114] G. A. Bird. „Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows“ Oxford University Press 1994.
- [115] H. Siegloch „Technische Fluidmechanik“ Springer Verlag 2003.
- [116] W. Kast „Der diffusive Stofftransport im Übergangsbereich zwischen Kontinuum und Knudsen-Region“ *Chemie Ingenieur Technik* 2001, 73, S. 1150.
- [117] F. Coron „Derivation of Slip Boundary Conditions for the Navier-Stokes System from the Boltzmann Equation“ *Journal of Statistical Physics* 1989, 54, S. 829.

Anhang

Parameter der modellierten effektiven Haftkoeffizienten

Zylindrischer Graben, Tiefe: 2µm, Durchmesser 100 nm, $S_{\text{Abs}} = 1 - 10^{-3}$

$$S_{\text{Abs}} = 1, S_{\text{Eff}}(x) = a_1 \cdot \exp(-x/t_1) + a_2 \cdot \exp(-x/t_2) + a_3 \cdot \exp(-x/t_3) + y_0$$

$$y_0 = 0,04788$$

$$a_1 = 0,12575 \quad t_1 = 1,93219 \cdot 10^6$$

$$a_2 = 0,26459 \quad t_2 = 244858,60583$$

$$a_3 = 0,49042 \quad t_3 = 38519,37765$$

$$N_{\text{Sat}} = 6,53 \cdot 10^6$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-1}, S_{\text{Eff}}(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_9 \cdot x^9$$

$$a_0 = 0,42482 \quad a_1 = -9,05226 \cdot 10^{-7} \quad a_2 = 1,31274 \cdot 10^{-12} \quad a_3 = -1,13823 \cdot 10^{-18}$$

$$a_4 = 6,05786 \cdot 10^{-25} \quad a_5 = -2,02434 \cdot 10^{-31} \quad a_6 = 4,25314 \cdot 10^{-38} \quad a_7 = -5,44672 \cdot 10^{-45}$$

$$a_8 = 3,8813 \cdot 10^{-52} \quad a_9 = -1,17924 \cdot 10^{-59}$$

$$N_{\text{Sat}} = 6,73 \cdot 10^6$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-2}, S_{\text{Eff}}(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_9 \cdot x^9$$

$$a_0 = 0,16452 \quad a_1 = -5,51162 \cdot 10^{-8} \quad a_2 = 2,18574 \cdot 10^{-14} \quad a_3 = -9,90728 \cdot 10^{-21}$$

$$a_4 = 3,59611 \cdot 10^{-27} \quad a_5 = -8,78052 \cdot 10^{-34} \quad a_6 = 1,3613 \cdot 10^{-40} \quad a_7 = -1,28468 \cdot 10^{-47}$$

$$a_8 = 6,71529 \cdot 10^{-55} \quad a_9 = -1,48574 \cdot 10^{-62}$$

$$N_{\text{Sat}} = 10^7$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-3}, S_{\text{Eff}}(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_9 \cdot x^9$$

$$a_0 = 0,04538 \quad a_1 = -2,41671 \cdot 10^{-9} \quad a_2 = 3,58504 \cdot 10^{-17} \quad a_3 = -5,46751 \cdot 10^{-25}$$

$$a_4 = 7,53314 \cdot 10^{-32} \quad a_5 = -4,16933 \cdot 10^{-39} \quad a_6 = 1,22855 \cdot 10^{-46} \quad a_7 = -2,18608 \cdot 10^{-54}$$

$$a_8 = 2,21012 \cdot 10^{-62} \quad a_9 = -9,63667 \cdot 10^{-71}$$

$$N_{\text{Sat}} = 4,937 \cdot 10^7$$

Zylindrischer Graben, Tiefe: 4µm, Durchmesser 100 nm, $S_{\text{Abs}} = 1 - 10^{-3}$

$$S_{\text{Abs}} = 1, S_{\text{Eff}}(x) = a_1 \cdot \exp(-x/t_1) + a_2 \cdot \exp(-x/t_2) + a_3 \cdot \exp(-x/t_3) + y_0$$

$$y_0 = 0,0275$$

$$a_1 = 0,55094 \quad t_1 = 55345,0965$$

$$a_2 = 0,2212 \quad t_2 = 513332,97623$$

$$a_3 = 0,08198 \quad t_3 = 5,40639 \cdot 10^6$$

$$N_{\text{Sat}} = 2,443 \cdot 10^7$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-1}, S_{\text{Eff}}(x) = a_1 \cdot \exp(-x/t_1) + a_2 \cdot \exp(-x/t_2) + a_3 \cdot \exp(-x/t_3) + y_0$$

$$y_0 = 0,02276$$

$$a_1 = 0,06036 \quad t_1 = 8,65063 \cdot 10^6$$

Anhang

$$\begin{aligned}
 a_2 &= 0,12786 & t_2 &= 1,17308 \cdot 10^6 \\
 a_3 &= 0,22177 & t_3 &= 240287,03979 \\
 N_{\text{Sat}} &= 2,453 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-2}, S_{\text{Eff}}(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_5 \cdot x^5$$

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 0,15704 & a_1 &= -3,53727 \cdot 10^{-8} & a_2 &= 4,62569 \cdot 10^{-15} & a_3 &= -3,11749 \cdot 10^{-22} \\
 a_4 &= 1,02564 \cdot 10^{-29} & a_5 &= -1,3102 \cdot 10^{-37} \\
 N_{\text{Sat}} &= 2,723 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-3}, S_{\text{Eff}}(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_9 \cdot x^9$$

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 0,05446 & a_1 &= -2,04571 \cdot 10^{-9} & a_2 &= 1,0363 \cdot 10^{-16} & a_3 &= -1,00274 \cdot 10^{-23} \\
 a_4 &= 6,90487 \cdot 10^{-31} & a_5 &= -2,92223 \cdot 10^{-38} & a_6 &= 7,4699 \cdot 10^{-46} & a_7 &= -1,12222 \cdot 10^{-53} \\
 a_8 &= 9,12469 \cdot 10^{-62} & a_9 &= -3,10112 \cdot 10^{-70} \\
 N_{\text{Sat}} &= 6,354 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

Zylindrischer Graben, Tiefe: 8µm, Durchmesser 100 nm, $S_{\text{Abs}} = 1 - 10^{-3}$

$$S_{\text{Abs}} = 1, S_{\text{Eff}}(x) = a_1 \cdot \exp(-x/t_1) + a_2 \cdot \exp(-x/t_2) + a_3 \cdot \exp(-x/t_3) + y_0$$

$$\begin{aligned}
 y_0 &= 0,0151 \\
 a_1 &= 0,05248 & t_1 &= 1,59467 \cdot 10^7 \\
 a_2 &= 0,17784 & t_2 &= 1,09962 \cdot 10^6 \\
 a_3 &= 0,57579 & t_3 &= 80076,9326 \\
 N_{\text{Sat}} &= 9,42 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-2}, S_{\text{Eff}}(x) = a_1 \cdot \exp(-x/t_1) + a_2 \cdot \exp(-x/t_2) + a_3 \cdot \exp(-x/t_3) + y_0$$

$$\begin{aligned}
 y_0 &= 0,01372 \\
 a_1 &= 0,10577 & t_1 &= 2,31907 \cdot 10^6 \\
 a_2 &= 0,03994 & t_2 &= 2,23085 \cdot 10^7 \\
 a_3 &= 0,26415 & t_3 &= 310498,9154 \\
 N_{\text{Sat}} &= 9,411 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-2}, S_{\text{Eff}}(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_9 \cdot x^9$$

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 0,15295 & a_1 &= -3,10843 \cdot 10^{-8} & a_2 &= 3,65104 \cdot 10^{-15} & a_3 &= -2,39428 \cdot 10^{-22} \\
 a_4 &= 9,33871 \cdot 10^{-30} & a_5 &= -2,2506 \cdot 10^{-37} & a_6 &= 3,37927 \cdot 10^{-45} & a_7 &= -3,07515 \cdot 10^{-53} \\
 a_8 &= 1,55102 \cdot 10^{-61} & a_9 &= -3,32542 \cdot 10^{-70} \\
 N_{\text{Sat}} &= 9,635 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

$$S_{\text{Abs}} = 10^{-3}, S_{\text{Eff}}(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_9 \cdot x^9$$

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 0,05555 & a_1 &= -1,71924 \cdot 10^{-9} & a_2 &= 4,09259 \cdot 10^{-17} & a_3 &= -7,6849 \cdot 10^{-25} \\
 a_4 &= 1,2776 \cdot 10^{-32} & a_5 &= -1,89282 \cdot 10^{-40} & a_6 &= 2,1512 \cdot 10^{-48} & a_7 &= -1,60389 \cdot 10^{-56} \\
 a_8 &= 6,68463 \cdot 10^{-65} & a_9 &= -1,15672 \cdot 10^{-73} \\
 N_{\text{Sat}} &= 1,2695 \cdot 10^8
 \end{aligned}$$

Hafnium-Dotierung von Titandioxidschichten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden planare Kondensatorstrukturen mit Elektroden aus TiN und Ru hergestellt. Als Dielektrikum wurde reines TiO₂ sowie ein Gemisch aus TiO₂ und HfO₂ verwendet. Die Dielektrika wurden mit den in Kapitel 3.1.2 und 3.3.3 beschriebenen ALD-Prozessen hergestellt. Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung und die Einzelheiten zur Probenherstellung sind in der Diplomarbeit mit dem Titel „Elektrische Charakterisierung von Atomic Layer Deposition high-k Dielektrika in MIM Strukturen“ von Dzmitry Dudkevich dargestellt. Die Arbeit wurde bei der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Dresden angenommen.

Eigene Veröffentlichungen

I Poster

M. Rose und J. W. Bartha "A statistical multi scale approach to the 2D simulation of ALD on structured substrates using DSMC". Poster präsentiert bei: ALD 2008. 8th International Conference on Atomic Layer Deposition; 2008 29. Juni – 2. Juli; Brügge, Belgien.

II Artikel

M. Rose und J. W. Bartha "Method to determine the sticking coefficient of precursor molecules in atomic layer deposition", Applied Surface Science (2009) Band 255, Ausgabe 13-14, Seiten 6620-6623.

III Poster

M. Rose, J. Niinistö, J. W. Bartha, M. Ritala und A. Michaelis "Characteristics and process chemistry of TiO₂ film growth from Cp*Ti(OMe)₃ and ozone". Poster präsentiert bei: BALD 2009. Baltic ALD conference; 2009 15. – 16. Juni; Uppsala, Schweden.

IV Poster

M. Rose, J. W. Bartha und A. Michaelis "Method to determine the sticking coefficient of precursor molecules". Poster präsentiert bei: ALD 2009. 9th International Conference on Atomic Layer Deposition; 2009 19. – 22. Juli; Monterey, USA.

V Vortrag

M. Rose, J. W. Bartha und A. Michaelis "Optimization of a shower head reactor using the 2D DSMC method". Vortrag gehalten bei: ALD 2009. 9th International Conference on Atomic Layer Deposition; 2009 19. – 22. Juli; Monterey, USA.

VI Vortrag

M. Rose, J. Niinistö, J. W. Bartha, P. Kücher, M. Ritala und A. Michaelis "In situ QMS reaction mechanism studies on ozone-based HfO₂, TiO₂ and Al₂O₃ ALD processes". Vortrag gehalten bei: ALD 2009. 9th International Conference on Atomic Layer Deposition; 2009 19. – 22. Juli; Monterey, USA.

VII Poster

M. Rose, I. Endler und S. Teichert "Hf doping of TiO₂ films grown from TDMAT and oxygen". Poster präsentiert bei: ALD 2009. 9th International Conference on Atomic Layer Deposition; 2009 19. – 22. Juli; Monterey, USA.

VIII Artikel

M. Rose, J. Niinistö, P. Michalowski, L. Gerlich, L. Wilde, I. Endler und J. W. Bartha "Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide Thin Films from Cp*Ti(OMe)₃ and Ozone", Journal of Physical Chemistry C (2009), Band 113, Seiten 21825-21830.

IX Artikel

M. Rose, J. W. Bartha und I. Ender “Temperature Dependence of the Sticking Coefficient in Atomic Layer Deposition“, Applied Surface Sciences (2010), Band 256, Seiten 3778-3782.

X Artikel

M. Rose, J. Niinistö, I. Ender, J. W. Bartha, P. Kücher, und Mikko Ritala “In Situ Reaction Mechanism Studies on Ozone-based Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ and HfO₂“, ACS Applied Materials & Interfaces (2010), Band 2, Ausgabe 2, Seiten 347-350.

Lebenslauf

Martin Rose, M. Sc.

Geboren am 13. Juni 1981 in Dresden

eMail: MRose81@gmx.de

Bildung

08/05 – 08/06	Auslandsaufenthalt an der University of Missouri – St. Louis (MO, USA) mit Unterstützung durch das Baden Württemberg Stipendium. Abschluss M.Sc. Physik (GPA 3,9) mit Abschlussarbeit.
10/04 - 08/05	Physik-Hauptstudium an der Universität Stuttgart Vertiefung in Festkörperphysik und Simulationsmethoden
10/02 – 09/04	Physik-Grundstudium an der Universität Stuttgart Vordiplom 1,9
06/01	Abitur am Gymnasium Korntal – Münchingen mit einem Preis für den Durchschnitt von 1,7.
Sprachen	Englisch (fließend, TOEFL 270), Französisch (Grundlagen)

Beruflicher Werdegang

02/07 – 08/10	Doktorand am Fraunhofer IKTS / CNT (Dresden) auf dem Gebiet der Atomlagenabscheidung (Vollzeit). Planung, Koordination, Durchführung und Auswertung von Experimenten, Präsentation und Veröffentlichung der Ergebnisse.
05/04 – 09/04	Hilfswissenschaftler am 5. physikalischen Institut der Universität Stuttgart (30 h/M). Aufbau von elektronischen Schaltungen.
05/03 – 09/03	Praxisstudent bei der Robert Bosch GMBH (7 h/W). Auswertung von Daten aus Steuergeräten und Visualisierung.
03/03 – 04/03	Ferienjob bei der Robert Bosch GMBH (Vollzeit). Programmierung von Excel-Makros zur Datenanalyse.
04/02 – 05/02	Ferienjob bei der Daimler Chrysler AG (Vollzeit). Aufbereitung von Messdaten und Visualisierung.
07/01 – 03/02	Grundwehrdienst beim Gebirgsartillerie Bataillon 225 in Füssen als Obergefreiter. LKW Fahrer mit Gefahrgutschein (Munition) und Tankwart.