

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Physiker Patrik Patzner  
aus  
Freiburg im Breisgau

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2004



# Echtzeitanalyse des photoinduzierten Wachstums von Siliziumoxid mittels spektroskopischer Ellipsometrie und FTIR-Spektroskopie

Gutachter: Prof. Dr. Peter Hess  
Prof. Dr. Bernhard Schramm



# Zusammenfassung

Um die photochemisch induzierte Oxidation von Silizium zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit eine Messapparatur für *in situ* und Echtzeit-Diagnose geplant und aufgebaut. Der Prozess wurde durch die direkte Bestrahlung der Probenoberfläche mit einem Fluorlaser oder einem ArF-Laser induziert. Durch die hohe Photonenenergie dieser UV-Laser von 7,9 eV (Fluorlaser) bzw. 6,4 eV (ArF-Laser) wurden bei diesen Experimenten Moleküle in der Gasphase dissoziiert, wobei atomarer Sauerstoff erzeugt wurde. Dieser war für die Oberflächenoxidation verantwortlich. Es wurden Oxidationsatmosphären mit verschiedenen Konzentrationen an O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O verwendet und die Probentemperatur wurde über einen großen Bereich variiert. In den Oxidationsexperimenten wurde das Wachstum ultradünner Oxidfilme (< 6 nm) auf H-terminierten Siliziumoberflächen untersucht. Dabei kamen amorphe Siliziumfilme, Si(100)-Einkristalle und Si(111)-Einkristalle zum Einsatz.

Der Oxidationsprozess wurde mit FTIR-Spektroskopie und mit spektroskopischer Ellipsometrie in Echtzeit charakterisiert. Mittels FTIR-Spektroskopie konnte die Abnahme der H-Terminierung und das Wachstum der Oxidstruktur beobachtet werden. Für die Modellierung der ellipsometrischen Messungen wurde ein 3-Lagen-Modell entwickelt. Zwischen dem amorphen Siliziumdioxidfilm (a-SiO<sub>2</sub>) und dem Siliziumsubstrat enthält dieses Modell eine Grenzschicht. Diese setzt sich aus einer ultradünnen Lage aus dichtem, amorphem Silizium (a-Si) und aus einer Suboxidlage (SiO<sub>x</sub>, x = 0..2) zusammen.

Der Aufbau der Oxidstruktur auf den drei verschiedenen Siliziumsubstraten wurde untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Oxidationsbedingungen wenig Einfluss auf die Oxidstruktur hatten. Vielmehr war der Aufbau des Oxids charakteristisch für das verwendete Substrat. Auf den amorphen Siliziumfilmen wuchs direkt ein a-SiO<sub>2</sub>-Film ohne die Ausbildung einer Grenzschicht. Im Gegensatz dazu bildete sich auf den Si(100)-Substraten eine Grenzschicht aus, die aus einer (0,1 ± 0,1) nm dicken dichten a-Si-Lage und aus einer (0,40 ± 0,15) nm dicken SiO<sub>x</sub>-Schicht (x = 0,15 ± 0,10) besteht. Die dickste Grenzschicht wurde auf den Si(111)-Oberflächen gemessen. Sie setzte sich aus einer (0,2 ± 0,1) nm dicken dichten a-Si-Lage und aus einer (0,85 ± 0,25) nm dicken SiO<sub>x</sub>-Schicht (x = 0,40 ± 0,15) zusammen. Es wurde der Schluss gezogen, dass die Aufgabe der Grenzschicht darin besteht, die geordnete, kristalline Struktur des Substrats mit der amorphen Struktur des Oxids zu

verbinden und Spannungen bei diesem Übergang abzubauen. Es zeigte sich, dass sich die Grenzschicht in der ersten Oxidationsphase aufbaute und sich während des weiteren Oxidwachstums kaum mehr änderte.

Die Kinetik des SiO<sub>2</sub>-Filmwachstums hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Es hat sich herausgestellt, dass die Oxidation bei hohen Drücken (~ 1000 mbar) stark gehemmt war. Mit höheren Temperaturen (32 °C - 300°C) nahm die Wachstumsrate zu, was bei einem diffusionskontrollierten Prozess zu erwarten war. Der Wachstumsverlauf lässt sich mit dem klassischen Deal-Grove-Modell nicht beschreiben. Die Wachstumsrate ist im frühen Stadium des Oxidationsexperiments größer, und die Selbstlimitierung des Wachstums ist bei dickeren Filmen stärker. Unter Berücksichtigung der Rekombination von atomarem Sauerstoff während der Diffusion im Oxid konnte ein Wachstumsmodell erstellt werden, mit dem das Wachstumsverhalten sehr gut beschreibbar ist. Daraus konnte die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Sauerstoffatomen in a-SiO<sub>2</sub> bestimmt werden ( $E_D = 0,15$  eV). Dieser niedrige Wert erklärt, warum es mit atomarem Sauerstoff möglich ist, selbst bei geringen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen SiO<sub>2</sub>-Filme zu erzeugen.

Es wurden Versuche durchgeführt, in einer ozonhaltigen Atmosphäre die Oberflächenoxidation photochemisch zu induzieren. Aufgrund des hohen Drucks und der Rekombination von Sauerstoffatomen mit Ozon konnte jedoch kein photoinduziertes Oxidwachstum beobachtet werden.

# Abstract

In this work a setup to study the photochemical oxidation of silicon surfaces was built. The oxidation process on the surface was induced by the direct irradiation of F<sub>2</sub>-laser or ArF-laser radiation. Due to the high photon energy of these lasers, 7.9 eV for the F<sub>2</sub> laser and 6.4 eV for the ArF laser, it is possible to create atomic oxygen via the dissociation of molecules in the gas phase. This atomic oxygen enables the surface oxidation at low temperatures. Oxidation atmospheres with different concentrations of O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O were used and the surface temperature was varied between 32 °C and 300 °C. Ultrathin (< 6 nm) amorphous silicon oxide films (a-SiO<sub>x</sub> and a-SiO<sub>2</sub>) were grown onto hydrogen-terminated Si(111), Si(100), and amorphous silicon (a-Si) substrates. The oxidation process was monitored in real-time by FTIR spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. Using FTIR spectroscopy the decrease of the H-termination and the growth of the oxide layer was observed. A three layer model was developed to fit the results of the ellipsometric measurements. Besides the amorphous silicon-dioxide film and the silicon substrate the model includes interface layers which consist of an ultrathin layer of dense amorphous silicon and a suboxide layer.

The constitution of the oxide structure was studied in detail. It was found that the experimental conditions did not affect appreciably the structure of the growing interface. The interface formed by this low-temperature oxidation process seemed to be characteristic for the specific morphology of the substrate surface. On amorphous silicon surfaces the a-SiO<sub>2</sub>-Film grew directly on the silicon substrate without any detectable transition layer. The interface on Si(100) substrates consisted of a  $(0.1 \pm 0.1)$  nm dense amorphous a-Si layer and a  $(0.40 \pm 0.15)$  nm suboxide layer with a stoichiometric index  $x = (0.15 \pm 0.10)$ . On the Si(111) substrates the thickest interface was detected. The thickness of the dense a-Si layer was  $(0.2 \pm 0.1)$  nm, the SiO<sub>x</sub> layer was  $(0.85 \pm 0.25)$  nm thick and its stoichiometric index was  $x = (0.40 \pm 0.15)$ . On the basis of the present results it was concluded that the main reason for the formation of the additional interface layers was to provide a transition between the ordered structure of the crystalline substrate and the disordered structure of the a-SiO<sub>2</sub> film. This reduces the stress concentration that appears in the transition region. It was found that

the interface layer was created during the first stages of the oxidation process and its constitution remained rather constant afterwards.

The kinetics of oxidation was strongly affected by the gas phase chemistry and temperature. It turned out that the oxidation process was strongly inhibited at higher pressures ( $\sim 1000$  mbar). The growth rate increased at higher temperatures. This is a consequence of the diffusion-controlled process. The oxide growth could not be described by the classical Deal-Grove model because the growth rate was faster at the early stage of oxidation but the self limitation of the process for thicker oxide films was much more pronounced. Considering the recombination of atomic oxygen during the diffusion through the existing oxide, a model was proposed that describes quite well the characteristic oxide growth observed in this work. Hence the activation energy for the diffusion of oxygen atoms through the silicon-dioxide layer could be calculated as  $E_D = 0.15$  eV. This comparatively small value explains why the oxidation process was so effective even at room temperature and at low concentrations of atomic oxygen.

First attempts were made to perform a controlled surface oxidation in an ozone containing atmosphere. Due to the high pressure and recombination of atomic oxygen with ozone in the gas phase no observable photo-induced oxidation was obtained under the specific conditions applied in these experiments.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Photoinduziertes Oxidation auf Siliziumoberflächen</b>	7
2.1 Photoinduzierte Gasphasenchemie	8
2.1.1 Oxidation in Sauerstoff-Atmosphäre	12
2.1.2 Oxidation in Distickstoffoxid-Atmosphäre	14
2.1.3 Oxidation in Ozon-Atmosphäre	16
2.2 Oberflächenprozesse	18
2.3 Diffusionskontrolliertes Oxidwachstum	21
2.3.1 Das klassische Deal-Grove-Modell	22
2.3.2 Berücksichtigung der Rekombination von Sauerstoffatomen	23
2.3.3 Der Einfluss der Laserstrahlung	27
2.4 Die Grenzschicht	29
<b>3. Analysemethoden</b>	33
3.1 Spektroskopische Ellipsometrie	33
3.1.1 Beschreibung der Methode	33
3.1.2 Auswertung der gemessenen Daten	36
3.1.3 Modellierung der optischen Konstanten	40
3.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	46
3.2.1 Aufbau des FTIR-Spektrometers	46
3.2.2 FTIR-Messungen	50
3.2.3 FTIR-Spektroskopie von Gasen	52
3.2.4 FTIR-Spektroskopie von Festkörpern	54
3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	59
<b>4. Experimentelles</b>	65
4.1 Die UHV-Apparatur	65
4.2 Der Aufbau der Gaszufuhr	73
4.3 UV-Laser	75
4.4 Präparation der Siliziumoberflächen	77

---

4.4.1 Herstellung der a-Si-Filme	78
4.4.2 H-Terminierung der Siliziumoberflächen	79
4.5 Einschleusen der Proben ins Vakuum	82
4.6 Experimenteller Ablauf	83
<b>5. Ergebnisse</b>	85
5.1 Spektroskopische Charakterisierung der Siliziumoberflächen	85
5.2 Der Aufbau des Oxids auf verschiedenen Siliziumoberflächen	90
5.2.1 Oxidation in Sauerstoff	95
5.2.2 Oxidation in Distickstoffoxid	98
5.2.3 XPS-Analyse der Oxidstruktur	101
5.3 Kinetik des Oxidwachstums	105
5.3.1 Oxidation in Sauerstoff	105
5.3.2 Oxidation in Distickstoffoxid	109
5.4 Photochemisch induzierte Oxidation bei Atmosphärendruck	114
5.4.1 Oxidation in einem Ar-N <sub>2</sub> O-Gemisch	114
5.4.2 Oxidation in Ozon	116
<b>6. Diskussion</b>	121
6.1 Durchführung der Messungen	121
6.2 Der Aufbau der Oxidstruktur	125
6.3 Kinetik des a-SiO <sub>2</sub> -Wachstums	129
6.4 Ausblick	131
<b>Anhang</b>	133
A.1 Literaturverzeichnis	133
A.2 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	139
A.3 Abkürzungen	145

# Kapitel 1

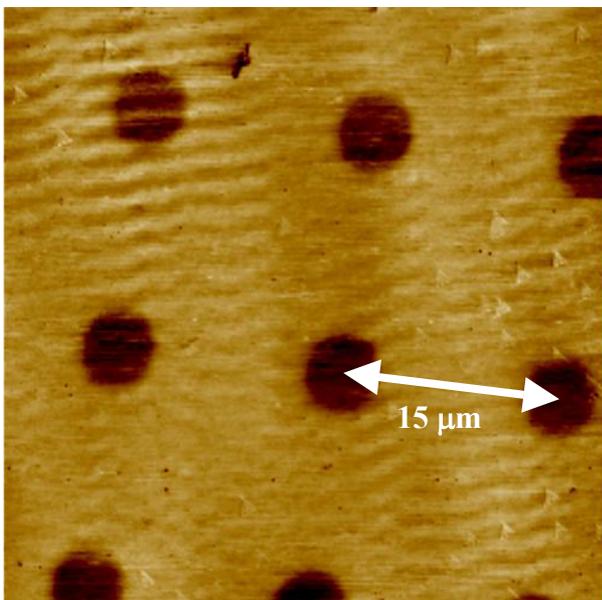
## Einleitung

Die Entwicklung der ersten Laser vor über 40 Jahren war der Beginn eines einmaligen technologischen Siegeszugs. Heute findet man in nahezu jedem Haushalt Lasertechnik in CD-Spielern, Druckern, Laserpointern, usw.. Laser finden in der Materialverarbeitung, in der Analytik und in der Sensorik Anwendung. Gemeinsam haben alle Laser ihre Funktionsweise, die in der englischen Namensgebung bereits erklärt wird: **Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation**. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass ein Lichtstrahl beim Durchlaufen eines Mediums für den Fall, dass das obere Niveau eines erlaubten Übergangs stärker besetzt wird als das untere, verstärkt wird. Mit Hilfe zweier Spiegel kann man erreichen, dass der Strahl das Medium vielfach durchquert. Weil die Verstärkung nur in einem engen Spektralbereich stattfindet, erhält man so einen monochromatischen Lichtstrahl mit einer geringen Divergenz.

Aufgrund der vielfältigen Einsatzgebiete wurden verschiedene Lasertypen entwickelt und deren Eigenschaften auf die jeweiligen Anwendungen optimiert. Zu den charakteristischen Eigenschaften eines Lasers gehören die Strahlqualität, die Lichtleistung, der Betriebsmodus und die Lichtwellenlänge. Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Lasertypen zeichnen sich dadurch aus, dass sie unter den kommerziell erhältlichen Laserquellen die kürzesten Lichtwellenlängen emittieren. Die Photonenenergie des ArF-Lasers von 6,4 eV entspricht einer Wellenlänge von 193 nm, und der Fluorlaser emittiert Photonen mit 7,9 eV, was einer Wellenlänge von 157 nm entspricht. Damit steht genügend Energie zur Verfügung, um bei der Absorption eines Photons durch eine elektronische Anregung in Atomen oder Molekülen chemische Prozesse zu induzieren.

Dadurch können Reaktionen realisiert werden, die unter normalen Bedingungen nicht stattfinden. In dieser Arbeit wurde durch die photochemische Dissoziation von Sauerstoff und Distickstoffoxid atomarer Sauerstoff erzeugt. Da atomarer Sauerstoff sehr reaktiv ist, können damit bereits bei geringen Konzentrationen Oxidationsreaktionen stattfinden, die mit molekularem Sauerstoff erst bei sehr hohen Temperaturen möglich sind.

Bei der Produktion von Halbleiterbausteinen durchläuft ein einzelnes Element eine Vielzahl von Oberflächenbehandlungen. Der Herstellungsprozess kann sich dabei aus mehreren hundert Einzelschritten zusammensetzen. Oberflächenoxidationen sind häufig benötigte Prozesse, sei es, um Oberflächen zu reinigen, um gezielt Schichten von der Oberfläche zu entfernen oder um ein Oxid auf der Oberfläche zu erzeugen [vig84 hey99]. Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten Oberflächen zu oxidieren. Thermische, nasschemische und plasmainduzierte Oxidationsverfahren haben den Nachteil, dass sie nur auf die ganze Probenoberfläche und nicht gezielt auf einen ausgewählten Bereich angewendet werden können. Zudem ist es bei diesen Verfahren technisch nicht einfach, die Dauer der Oxidation genau zu kontrollieren. Der Einsatzbereich einer thermischen Oxidation ist durch die hohen Temperaturen beschränkt, die unerwünschte Veränderungen im Material erzeugen können. Im Gegensatz dazu kann die photochemisch induzierte Oxidation bei Raumtemperatur realisiert werden. Deshalb wird diese Methode im Englischen oft mit „low temperature oxidation“ bezeichnet. Da keine hohen Energiedichten benötigt werden und die Energie idealer Weise in der Gasphase deponiert wird, ist es ein sehr schonendes Verfahren für die Oberfläche. Um vergleichbare Oxidationsraten wie bei der thermischen Oxidation in Sauerstoff zu erreichen, kann die Temperatur um einige hundert Grad gesenkt werden



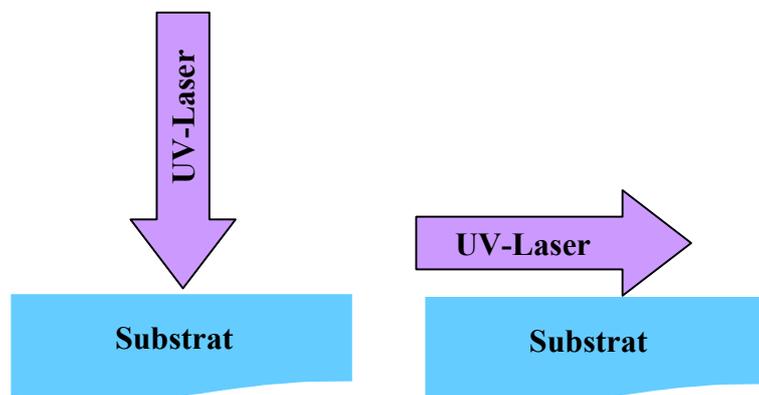
*Abb. 1.1:* Die Lateralkraftaufnahme einer photochemisch strukturierten Siliziumoberfläche ist dargestellt. Eine H-terminierte Si(111)-Oberfläche wurde bei einer Wellenlänge von 172 nm in Luft durch eine Maske oxidiert. Aufgrund der höheren Oberflächenenergie ist die Reibung auf den oxidierten Stellen (Kreise,  $\varnothing = 5 \mu\text{m}$ ) größer [kha04].

[yam97]. Dabei kann die Oxidation durch den Laser jederzeit kontrolliert werden. Da die Oxidation weder bei hohen Temperaturen noch in einer Flüssigkeit stattfindet, ist die Implementierung einer Inline-Analytik zur Prozesssteuerung vergleichsweise problemlos möglich.

Ein weiterer Vorteil ist, dass die Oberflächenoxidation lateral kontrolliert werden kann. Über die Größe des Laserstrahls kann die Oxidation auf kleinere Bereiche beschränkt werden. Durch die Verwendung von Masken ist sogar eine Strukturierung der Oberfläche möglich. In Abb. 1.1 ist die mit einem Rasterkraftmikroskop aufgenommene Reibung auf einer photochemisch strukturierten Si(111)-Oberfläche dargestellt. Die H-terminierte Oberfläche wurde mittels einer Maske durch die Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 172 nm partiell oxidiert. Aufgrund der erhöhten Oberflächenenergie auf den oxidierten Bereichen kommt der Kontrast zustande.

Bei der photochemisch induzierten Oberflächenoxidation kann zwischen zwei geometrischen Anordnungen unterschieden werden. Die Oberfläche kann direkt bestrahlt werden, oder das Licht wird parallel über die Oberfläche gelenkt, so dass die Gasphasenchemie ohne eine Bestrahlung der Oberfläche induziert wird (Abb. 1.2). Das erste Verfahren hat den Vorteil, dass die Fluenz auf der Oberfläche direkt aus der Pulsenergie und der bestrahlten Fläche bestimmt werden kann. Außerdem wird der reflektierte Anteil des Lichts ebenfalls für den photochemischen Prozess genutzt. Bei der parallelen Bestrahlung ist eine reproduzierbare Anordnung schwieriger zu bewerkstelligen. Dies macht sich vor allem bemerkbar, wenn die Energiedichte im Laserprofil nicht homogen ist, und wenn bei höheren Drücken die freie Weglänge im Gas kleiner als der Abstand zwischen Laserstrahl und Probenoberfläche wird. Allerdings hat diese Geometrie den Vorteil, dass die Laserstrahlung nicht in das Medium eindringt, und dass dadurch möglicherweise auftretende Nebeneffekte ausgeschlossen werden können.

**Abb. 1.2:** Darstellung der senkrechten (links) und der parallelen (rechts) Bestrahlungsgemetrie bei der photo-induzierten Oberflächenoxidation



Die Herstellung hochwertiger Siliziumdioxidfilme ist von großem Interesse für Anwendungen in der Halbleiterindustrie. Das wichtigste Element in der Architektur von Halbleiterbausteinen ist der MOSFET (engl. **M**etal **O**xide **S**emiconductor **F**ield **E**ffect **T**ransistor). Bei diesem Transistor fließt ein Strom zwischen den sogenannten Source- und Drain-Elektroden durch einen  $\sim 100$  nm dicken Kanal. Auf diesem Kanal befindet sich eine dritte Elektrode, die sogenannte Gate-Elektrode, welche durch eine dünne Isolatorschicht von dem leitenden Kanal getrennt ist. Diese Isolatorschicht besteht aus einem dünnen Siliziumdioxidfilm, dem sogenannten Gate-Oxid. Durch das Anlegen einer Spannung an die Gate-Elektrode entsteht eine Verarmungszone an Ladungsträgern im leitenden Kanal, wodurch der Transistorstrom gesteuert werden kann. Diese Art der Steuerung benötigt nur kleinste Leistungen, da lediglich die Kapazität zwischen dem leitenden Kanal und der Gate-Elektrode eine Rolle spielt. Um die notwendigen Steuerströme zu minimieren muss die Kapazität  $C$  möglichst klein sein:

$$C = \frac{\kappa_{ox} \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d_{ox}}. \quad (1.1)$$

Dabei ist  $A$  die Grenzfläche der Gate-Elektrode,  $\kappa_{ox}$  ist die dielektrische Konstante und  $d_{ox}$  ist die Dicke des Gate-Oxids [wil01]. Wie man aus (1.1) erkennt, kann die Kapazität reduziert werden, indem das Gate-Oxid möglichst dünn wird. Dies hat aber zur Folge, dass Verluste in Form von Leckströmen zunehmen. Defekte im Gate-Oxid führen ebenfalls zu einer Erhöhung des Leckstroms. Deshalb werden zur Minimierung der notwendigen Steuerleistung für diese Transistoren möglichst dünne, defektfreie Siliziumdioxidfilme benötigt [wil01].

Nach dem momentanen Stand der Technik können Gate-Oxide mit einer Dicke von weniger als 2 nm eingesetzt werden [isa03]. In wenigen Jahren soll jedoch die 1-nm-Grenze unterschritten werden. Je dünner der Oxidfilm wird, desto wichtiger ist, dass der Übergang zwischen dem Silizium und dem Oxid möglichst scharf wird. Es ist bekannt, dass besonders bei thermischen Oxiden eine dickere Grenzschicht entsteht, welche aus einer amorphen Suboxidschicht besteht. Je dünner das Gate-Oxid wird, desto größer wird die Bedeutung dieser Grenzschicht [mul99].

Iwata und Ishizaka untersuchten die Abhängigkeit der Grenzschicht von der Oxidationstemperatur und kommen zu dem Schluss, dass bei tieferen Temperaturen eine dünnere Grenzschicht entsteht [iwa96]. Daher könnte die photochemische Erzeugung von Oxiden für die Herstellung von Isolatorschichten in Frage kommen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein Schwerpunkt auf die Untersuchung der Grenzschicht zwischen dem Siliziumsubstrat und dem photochemisch erzeugten Siliziumdioxidfilm gelegt.

Für viele technische Anwendungen der photoinduzierten Oberflächenoxidation wäre eine Verwendung von Laserquellen im sichtbaren Spektralbereich erstrebenswert. In diesem Bereich gibt es eine Vielzahl günstiger und präziser Lasersysteme. Dazu ist allerdings ein Gas notwendig, bei dem mit entsprechend kleinen Energien bereits Bindungen derart dissoziiert werden können, dass Sauerstoffatome erzeugt werden. Diese Eigenschaft bringt zum Beispiel Ozon mit sich. Die Bindungsenergie der O<sub>2</sub>-O-Bindung beträgt gerade 1,05 eV [oka78]. Außerdem hat Ozon bei einer Wellenlänge von etwa 600 nm ein kleines Absorptionsmaximum. Trotzdem ist die Absorption in diesem Spektralbereich immer noch um drei bis vier Größenordnungen kleiner als im UV-Bereich. Um dieses Defizit ausgleichen zu können, müsste die Ozonkonzentration vergleichsweise hoch sein oder die Laserfluenz müsste durch Fokussieren entsprechend gesteigert werden. Deshalb war es ein weiteres wichtiges Ziel der Arbeit, den Einfluss einzelner Prozessparameter zu verstehen und die für eine effektive Oberflächenoxidation notwendigen Bedingungen abzuschätzen.



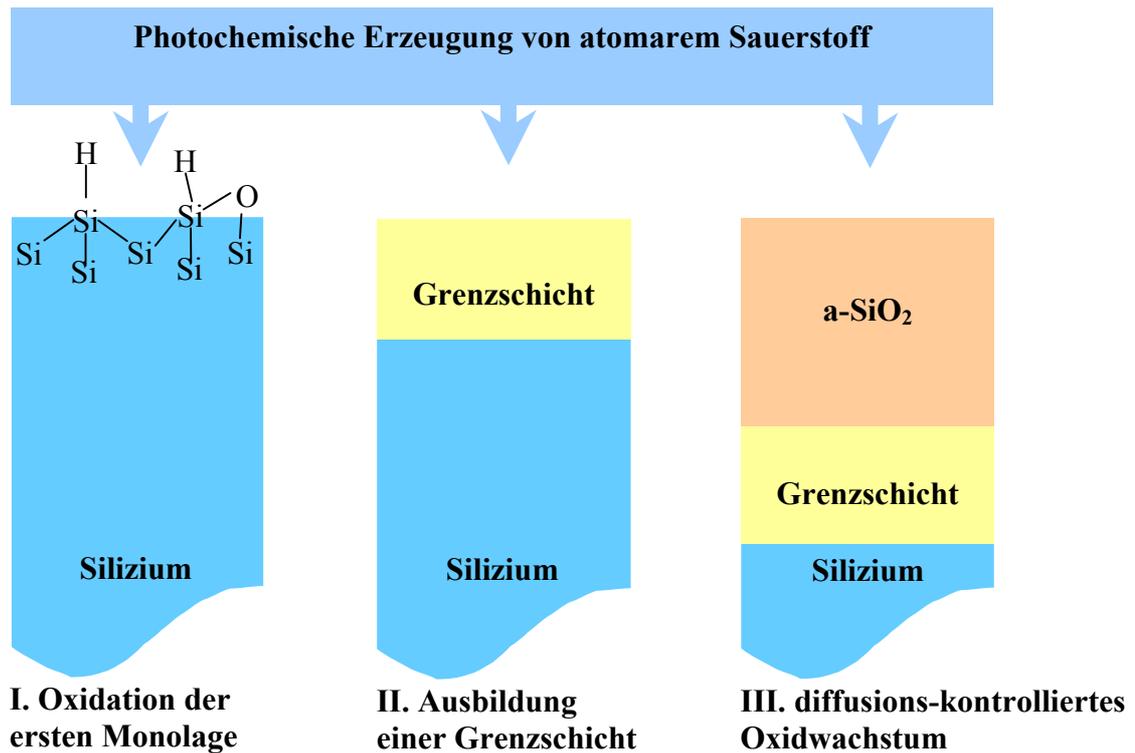
## Kapitel 2

### Photoinduzierte Oxidation auf Siliziumoberflächen

Bei der Oxidation von Silizium unterscheidet man prinzipiell zwischen der aktiven und der passiven Oxidation. Bei der aktiven Oxidation entsteht  $\text{SiO}$ , welches die Oberfläche verlässt, während bei der passiven Oxidation ein Oxidfilm wächst. Da die aktive Oxidation erst bei Temperaturen über  $800\text{ °C}$  stattfindet [eng91], spielt sie unter den in diesen Oxidationsexperimenten herrschenden Bedingungen keine Rolle.

Die Abfolge des Oxidationsprozesses der H-terminierten Siliziumoberfläche kann in drei Schritte untergliedert werden. Im ersten Schritt wird die H-terminierte Oberfläche oxidiert. Dieser Prozess wurde in [cha01, lam02] eingehend beschrieben. Dann bildet sich im nächsten Schritt eine Suboxidschicht aus. Es wird angenommen, dass die Oxidation in dieser Schicht stattfindet (engl.: reaction layer) [sto87a, pas01]. Durch das Wachstum eines  $\text{SiO}_2$ -Films im dritten Schritt wandert die Suboxid-Zwischenschicht von der Oberfläche in das Substrat. In dieser Phase ist die Diffusion von Sauerstoff durch das bereits bestehende Oxid der bestimmende Schritt im Oxidationsprozess.

Im gesamten Oxidationsprozess müssen einige Teilprozesse betrachtet werden, die in den nächsten Abschnitten diskutiert werden. Aufgrund der vielen Freiheitsgrade, die den Gesamtprozess beeinflussen, ist eine hohe Reproduzierbarkeit zur experimentellen Untersuchung der Oxidation notwendig. In dieser Arbeit wurde so vorgegangen, dass bei den einzelnen Experimenten jeweils nur ein Parameter variiert wurde. Durch die Bestimmung des Einflusses von Substrat, Temperatur, Oxidationsatmosphäre und der Laserwellenlänge bei Verwendung einfacher Modellsysteme wird es möglich, einzelne Prozessschritte zu verstehen.



*Abb. 2.1: Schematische Darstellung des photochemisch induzierten Oxidwachstums auf H-terminiertem Silizium in drei Schritten*

## 2.1 Photoinduzierte Gasphasenchemie

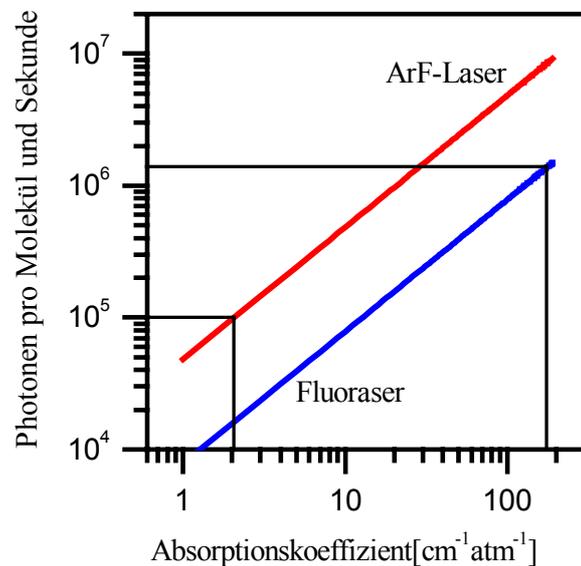
Im Vergleich zu molekularem Sauerstoff sind Sauerstoffatome bedeutend reaktiver und mobiler, so dass sie die Oxidation eines Oxidfilms bereits bei Raumtemperatur ermöglichen. Eine Möglichkeit, atomaren Sauerstoff zu erzeugen, ist die Zersetzung von Gasmolekülen durch Bestrahlung mit Licht oder in einem Plasma. In dieser Arbeit wurden O<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>O- und O<sub>3</sub>-Moleküle in der Gasphase mit UV-Lasern (157 bzw. 193 nm Wellenlänge) dissoziiert und die Oxidation durch den entstehenden atomaren Sauerstoff untersucht.

Mit einem Laser können hohe Photonendichten erreicht werden, so dass es möglich ist, eine hohe Konzentration von angeregten Molekülen zu erzeugen. Nur wenn der Anteil der angeregten Moleküle während der Laserbestrahlung klein ist, kann das Beer'sche Absorptionsgesetz angewendet werden. Die Anzahl der absorbierten Photonen pro Kubikzentimeter  $\Delta P$  während eines Laserpulses errechnet sich bei kleinen Absorptionen aus der Laserfluenz  $F$ , dem Absorptionskoeffizienten  $K$ , dem Partialdruck des absorbierenden Gases  $p$  und der Photonenenergie  $h\nu$ .  $\Delta P = F \cdot K \cdot p \cdot (h\nu)^{-1}$ .

Dividiert man die absorbierten Photonen durch die Anzahl der Gasmoleküle in einem Volumen, kann man die Anzahl der Photonen, die jedes Molekül durchschnittlich während eines Laserpulses absorbieren muss, abschätzen:

$$\frac{\Delta P}{N} = \frac{F \cdot K \cdot p}{h\nu \cdot N_0 \cdot \frac{p}{p_0}} = F \cdot K \cdot \frac{1}{h\nu} \cdot \frac{p_0}{N_0} \quad (2.1)$$

In Abb. 2.2 ist die Rate der Photonen, die jedes Molekül während eines 15 ns langen Laserpulses absorbiert, gegen den Absorptionskoeffizienten aufgetragen. Dabei wurden für die Oxidationsexperimente typische Pulsenergiegedichten für den Fluorlaser (4 mJ/cm<sup>2</sup> @ 157 nm) und den ArF-Laser (20 mJ/cm<sup>2</sup>, 193 nm) verwendet. Der Absorptionskoeffizient für den Fluorlaser beträgt in einer Sauerstoffatmosphäre etwa 180 cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> [wat53], während das Licht des ArF-Lasers (193 nm) kaum absorbiert wird. In Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O) hingegen ist der Absorptionskoeffizient bei 193 nm mit 2,1 cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> sogar etwas höher als bei 157 nm mit 0,85 cm<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> [zel53]. Man erkennt aus Abb. 2.2, dass während eines Laserpulses im Mittel etwa 10<sup>5</sup> - 10<sup>6</sup> Photonen pro Sekunde und Molekül absorbiert werden. Da dies deutlich kleiner als typische Lebensdauern angeregter Zustände bei diesen Wellenlängen (~ ps) ist, kann von einem linearen Absorptionsverhalten bei diesen Prozessen ausgegangen werden.



**Abb. 2.2:** Die Anzahl der absorbierten Photonen pro Gasmolekül und Sekunde ist gegen den Absorptionskoeffizienten aufgetragen.

Die Absorption eines Photons führt nicht zwangsläufig zur Dissoziation des Moleküls. Zunächst wird das Molekül elektronisch angeregt:  $A + h\nu \rightarrow A^*$  (Photoaktivierung). Es hat dann entweder die Möglichkeit, aus diesem Zustand zu dissoziieren ( $A^* \rightarrow B + C$ ), durch spontane Emission eines Photons in den elektronischen Ausgangszustand zu zurückzukehren ( $A^* \rightarrow A + h\nu$ ) oder seine Energie durch Stöße abzugeben:  $A^* + M \rightarrow A + M$  (Stoßdesaktivierung). Während die Dissoziation vom Zustand und den möglichen Übergängen im Molekül abhängen, ist die Stoßdesaktivierung auch vom Druck und der Gasart abhängig. Wenn chemische Prozesse zunächst nicht betrachtet werden, berechnet sich die effektive Lebensdauer  $\tau_{eff}$  eines angeregten Zustands unter Berücksichtigung seiner natürlichen Lebensdauer  $\tau$  sowie der Stoßdesaktivierung zu

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau} + N \cdot Q \cdot v_r, \quad (2.2)$$

wobei  $N$  die Konzentration,  $Q$  der Wirkungsquerschnitt für die Stoßdesaktivierung und  $v_r$  die mittlere Relativgeschwindigkeit sind. Die effektive Lebensdauer des angeregten Zustands verringert sich also durch die Stoßdesaktivierung. Aufgrund der geringeren Konzentration der Moleküle im angeregten Zustand sinkt somit die Rate für Reaktionen  $A^* \rightarrow \text{Produkte}$ . In einem sogenannten Stern-Volmer-Diagramm wird die inverse Reaktionsrate einer photoaktivierten Reaktion gegen den Druck aufgetragen. Aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse kann die Reaktionsrate ohne Stoßdesaktivierung bestimmt werden.

Bei der Diskussion der laserinduzierten Gasphasenchemie müssen die einzelnen möglichen Reaktionsschritte betrachtet werden. Aufgrund der großen Bedeutung der Photochemie in der Atmosphäre sind viele mögliche Reaktionen bereits eingehend untersucht worden, weshalb eine Menge kinetischer Daten zur Verfügung steht.

Für die Oberflächenoxidation werden zuallererst Moleküle in der Gasphase dissoziiert, so dass atomarer Sauerstoff entsteht. Die Reaktivität von Sauerstoffatomen ist so groß, dass Prozesse, die mit anderen Oxidantien erst bei hohen Temperaturen stattfinden, so bereits bei Raumtemperatur möglich sind. Eine Reihe von geeigneten Gasen absorbieren erst im Ultravioletten (UV) ab einer Wellenlänge  $\lambda_{gr}$ . (siehe Tab. 2.1). Die Dissoziation aus dem Grundzustand ist erst dann energetisch möglich, wenn die Photonenenergie größer als die Bindungsenergie  $D_0$  ist.

Bei der photochemischen Erzeugung von Sauerstoffatomen können diese sowohl im Grundzustand  $O(^3P)$  als auch in angeregten Zuständen entstehen. Der  $O(^1D)$ -Zustand befindet sich 1,967 eV und der  $O(^1S)$ -Zustand 4,189 eV über dem Grundzustand [oka78]. Die Anregungsenergien wirken sich auf die Gasphasenchemie insoweit aus, als dass manche Reaktionen aus dem Grundzustand nicht möglich sind.

Die Quantenausbeute für ein bestimmtes Endprodukt einer photochemischen Reaktion ist definiert als die Anzahl der entstandenen Teilchen dieses Produkts pro absorbiertem Photon. Dabei werden üblicherweise auch Sekundärreaktionen berücksichtigt, so dass der Wert der Quantenausbeute durchaus größer als eins sein kann.

Molekül	mögliche Dissoziation	Absorption	Bindungsenergie
$O_2$	$O_2 + h\nu \rightarrow O+O$	$\lambda_{gr} < 200 \text{ nm}$	$D_0(O-O) = 5,115 \pm 0,002 \text{ eV}$
$O_3$	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2+O$	$\lambda_{gr} < 900 \text{ nm}$	$D_0(O_2-O) = 1,05 \pm 0,02 \text{ eV}$
$H_2O$	$H_2O + h\nu \rightarrow H_2+O$ $H_2O + h\nu \rightarrow OH+H$	$\lambda_{gr} < 185 \text{ nm}$	$D_0(HO-H) = 5,65 \pm 0,1 \text{ eV}$
$CO_2$	$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O$	$\lambda_{gr} < 170 \text{ nm}$	$D_0(OC-O) = 5,453 \pm 0,002 \text{ eV}$
$N_2O$	$N_2O + h\nu \rightarrow N_2+O$ $N_2O + h\nu \rightarrow NO+N$	$\lambda_{gr} < 240 \text{ nm}$	$D_0(N_2-O) = 1,672 \pm 0,005 \text{ eV}$ $D_0(N-NO) = 4,992 \pm 0,005 \text{ eV}$
$NO$	$NO + h\nu \rightarrow NO^*$ $NO^* + NO \rightarrow N_2O + O$	$\lambda_{gr} < 230 \text{ nm}$	$D_0(N-O) = 6,496 \text{ eV}$
$NO_2$	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO+O$	k. A.	$D_0(ON-O) = 3,118 \pm 0,01 \text{ eV}$
$SO_2$	$SO_2 + h\nu \rightarrow SO+O$	$\lambda_{gr} < 219 \text{ nm}$	$D_0(OS-O) = 5,65 \pm 0,1 \text{ eV}$

**Tab. 2.1:** Photochemische Dissoziation einiger zwei- und drei-atomiger Moleküle (Quelle: [oka78])

In den Oxidationsexperimenten wurden drei verschiedene Ausgangsgase benutzt: Sauerstoff, Distickstoffoxid und Ozon. Bei der Betrachtung der Gasphasenchemie ist die Produktion von atomarem Sauerstoff nur ein einzelner Prozess, der keine Voraussage über mögliche Konzentrationen zulässt. Vielmehr müssen Folgereaktionen berücksichtigt werden, so dass die Kinetik der Gasphasenchemie nur selten exakt berechenbar ist. Um den Oxidationsmechanismus zu untersuchen, ist es aber wichtig, mögliche Einflüsse der experimentellen Bedingungen zumindest abschätzen zu können.

### 2.1.1 Oxidation in Sauerstoff-Atmosphäre

Die Bindungsenergie von  $O_2$  beträgt 5,115 eV, womit eine Dissoziation ab einer Wellenlänge von 240 nm energetisch möglich ist. Oberhalb von 200 nm gibt es allerdings keinen erlaubten Übergang aus dem Grundzustand, weshalb die Absorption in diesem Bereich sehr gering

ist [oka78]. Bei Wellenlängen, die kleiner als 175 nm sind, ist die Bildung von angeregten Sauerstoffatomen möglich. Die möglichen Dissoziationsprodukte und ihre Grenzwellenlängen sind in Tab. 2.2 dargestellt. Das Bandensystem zwischen 175 nm und 200 nm ist die sogenannte Schumann-Runge-Bande. Innerhalb des Schumann-Runge-Kontinuums zwischen 130 nm und 175 nm zeigt Sauerstoff eine sehr starke Absorption. Das Licht in diesem Wellenlängenbereich wird auch als vakuum-ultraviolett (VUV) bezeichnet, da es unter Atmosphärendruck in Luft stark absorbiert wird und daher nur unter Vakuumbedingungen eingesetzt werden kann. Der Absorptionskoeffizient von Sauerstoff zwischen 110 nm und 200 nm wurde von Watanabe [wat53] gemessen und ist in Abb. 2.3 dargestellt.

Für die Oxidationsexperimente standen ein Fluorlaser (157 nm) sowie ein ArF-Laser (193 nm) zur Verfügung. Die Absorption bei 193 nm ist fast drei Größenordnungen schwächer als bei 157 nm (siehe Abb. 2.3). Deshalb wurde bei den Oxidationsexperimenten in Sauerstoffatmosphäre ausschließlich der Fluorlaser eingesetzt.

Unter Bestrahlung bei 157 nm dissoziiert ein Sauerstoffmolekül unter Bildung zweier Sauerstoffatome. Dabei können auch elektronisch angeregte Sauerstoffatome ( $O(^1D)$ ) entstehen [oka78]:

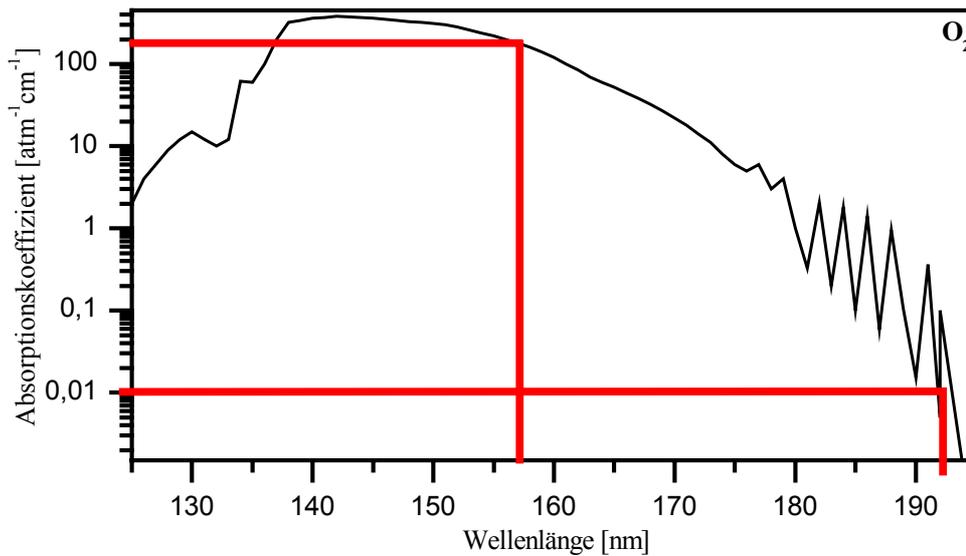


Der atomare Sauerstoff kann mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagieren. Dafür wird allerdings ein Stoßpartner M benötigt:



$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	für $\lambda < 242,4$ nm
$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	für $\lambda < 175,0$ nm
$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1S)$	für $\lambda < 133,2$ nm

**Tab. 2.2:** Grenzwellenlänge für die Bildung von angeregten Sauerstoffatomen [oka78]



**Abb. 2.3:** Absorptionskoeffizient von Sauerstoff (aus [wat53])

Das sich bildende Ozon reagiert ebenfalls mit atomarem Sauerstoff zu molekularem Sauerstoff. Da hier zwei Sauerstoffmoleküle entstehen, kann diese Reaktion auch ohne einen Stoßpartner stattfinden:



Die Reaktionskoeffizient  $k_2$  ist daher vor allem bei niedrigen Drücken klein im Vergleich zu  $k_3 \cdot [M]$  [dav73], so dass selbst geringe Konzentrationen von Ozon in der Gasphasenchemie eine Rolle spielen können. Ozon wird durch die UV-Bestrahlung ebenfalls dissoziiert:



Bei Wellenlängen, die kürzer als 300 nm sind, wird durch die Dissoziation von Ozon praktisch nur atomarer Sauerstoff im angeregten Zustand produziert [lin73].

Berechnet man den Nettoumsatz an Ozon aus (2.4), (2.5) und (2.6), so erhält man

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 \cdot [O_2] \cdot [O] \cdot [M] - k_3 \cdot [O_3] \cdot [O] - k_4 \cdot [O_3] \cdot [h\nu]. \quad (2.7)$$

Dabei wird die Laserfluenz durch  $[h\nu]$  ausgedrückt. In der Annahme, dass sich eine konstante Ozonkonzentration einstellt (quasi-stationärer Zustand), gilt dann:

$$[O_3] = \frac{k_2 \cdot [O_2] \cdot [O] \cdot [M]}{k_3 \cdot [O] + k_4 \cdot [h\nu]}. \quad (2.8)$$

Analog kann der Umsatz des atomaren Sauerstoffs berechnet werden:

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1 \cdot [h\nu] \cdot [O_2] - k_2 \cdot [M] \cdot [O_2] \cdot [O] - k_3 \cdot [O_3] \cdot [O] + k_4 \cdot [O_3] \cdot [h\nu]. \quad (2.9)$$

Setzt man die Ozonkonzentration aus (2.8) unter der Annahme eines quasistationären Zustands ein und löst nach der O-Konzentration auf, so erhält man:

$$[O] = \frac{h\nu}{[M]} \cdot \frac{I}{k_2} \cdot \left( \frac{k_1}{2} + \sqrt{\frac{k_1}{4k_3} + \frac{k_1 k_2 k_4 [M]}{k_3}} \right). \quad (2.10)$$

In (2.9) erkennt man, dass die Konzentration der Sauerstoffatome proportional zur eingestrahlten Laserfluenz ist. Des Weiteren wird deutlich, dass die Konzentration mit steigender Anzahl von Stoßpartnern sinken sollte.

Die Rekombination von atomarem Sauerstoff

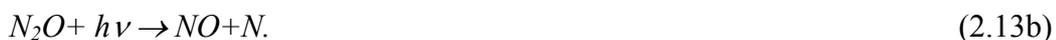
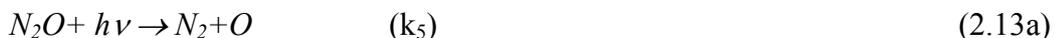


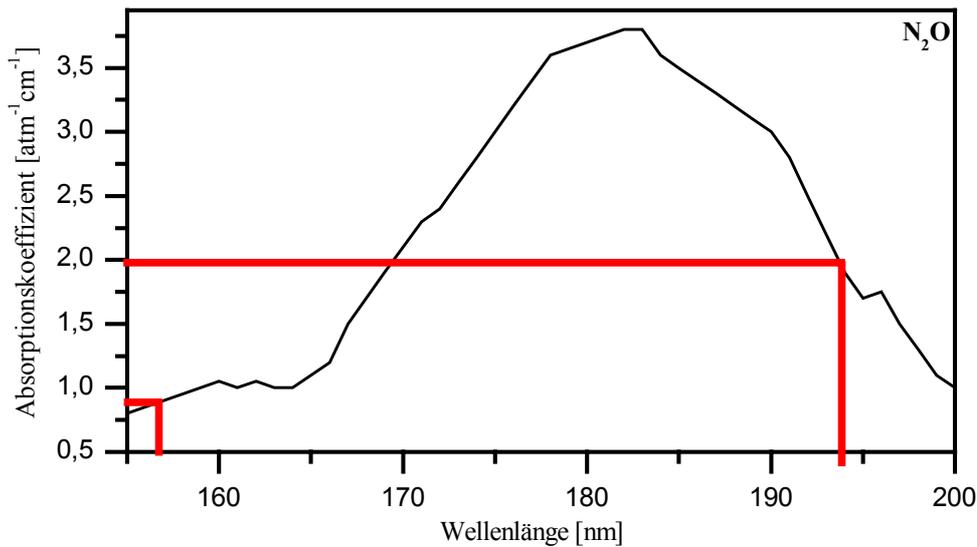
spielt in der Gasphase aufgrund der kleinen Konzentration an Sauerstoffatomen und des notwendigen Stoßpartners keine große Rolle. An der Oberfläche hingegen wird kein Stoßpartner benötigt. Für die Rekombination von atomarem Sauerstoff wirkt die Oberfläche S deshalb wie ein Katalysator [hac61]:



### 2.1.2 Oxidation in Distickstoffoxid-Atmosphäre

Unterhalb von 240 nm beginnt die Absorption von Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O). Der Absorptionskoeffizient von N<sub>2</sub>O wurde von Zelikoff et al. im Bereich von 108 nm bis 210 nm vermessen [zel53] und ist in Abb. 2.4 dargestellt. Die Dissoziationsenergie der N<sub>2</sub>-O-Bindung liegt mit 1,67 eV deutlich unter den 4,99 eV der N-NO-Bindung. Es sind bei der Dissoziation zwei Reaktionen möglich:





**Abb. 2.4:** Absorptionskoeffizient von Distickstoffoxid (aus [zel53])

Preston und Barr untersuchten die beiden Dissoziationsreaktionen und fanden, dass zwischen 185 nm und 229 nm der Anteil von der zweiten Reaktion (2.13b) unter 2 % liegt [pre71].

Der primäre Prozess ist im Wesentlichen somit die photochemische Erzeugung von atomarem Sauerstoff. Man kann davon ausgehen, dass überwiegend angeregter atomarer Sauerstoff erzeugt wird. Unterhalb von 212 nm ist sogar die Bildung von  $O(^1S)$  energetisch möglich. Die Quantenausbeute steigt mit der Photonenenergie und wurde von Young und Black bei einer Wellenlänge von 147 nm zu nahezu 50 % abgeschätzt. Bei 129 nm bestimmten McEwan et al. einen Anteil von praktisch 100 %  $O(^1S)$ . Es bildet sich also sowohl bei 193 nm als auch bei 157 nm noch hauptsächlich  $O(^1D)$ .

In Folgereaktionen kann der atomare Sauerstoff mit  $N_2O$  reagieren. Dabei sind zwei Reaktionen möglich:



Das Verhältnis der Produkte aus (2.14a) und (2.14b) wurde durch verschiedene Methoden ermittelt. Es stellte sich heraus, dass beide Reaktionsraten etwa gleich groß sind [gre67]. Greiner bestimmte die Quantenausbeuten für die Photochemie bei einer Wellenlänge von 184,9 nm für  $N_2$  (1,44),  $O_2$  (0,40) und  $NO$  (0,81) [gre67].

Es muss bei den Oxidationsexperimenten beachtet werden, dass Nebenprodukte auch eine Rolle in der Photochemie spielen können. Durch die weitere Reaktion von  $NO$  kann auch  $NO_2$  gebildet werden. So ist der Absorptionskoeffizient für  $NO_2$  bei 193 nm etwa einen Faktor 10

größer als für  $N_2O$ . Deshalb wurde die Gaszusammensetzung während der Experimente in dieser Arbeit mittels IR-Spektroskopie kontrolliert.

Berücksichtigt man die Reaktionen (2.13a), (2.14a) und (2.14b) bei der Abschätzung der Konzentration des atomaren Sauerstoffs, kann man die Netto-Produktion des atomaren Sauerstoffs schreiben als:

$$\frac{d[O]}{dt} = k_5 \cdot [N_2O] \cdot [h\nu] - (k_6 + k_7) \cdot [N_2O] \cdot [O]. \quad (2.15)$$

Geht man hier von einem quasi-stationären Zustand aus, erhält man:

$$[O] = \frac{k_5 \cdot [h\nu]}{k_6 + k_7}. \quad (2.16)$$

Die Bildung von atomarem Sauerstoff sollte demnach proportional zur Strahlungsdichte und unabhängig von der  $N_2O$ -Konzentration sein. Die Rekombination von Sauerstoffatomen in der Gasphase wurde aus den gleichen Gründen wie im vorangegangenen Abschnitt vernachlässigt.

### 2.1.3 Oxidation in Ozon-Atmosphäre

Für viele Anwendungen ist die Oberflächenoxidation bei längeren Wellenlängen interessant, weil dann flexible und günstigere Lasersysteme zur Verfügung stehen. Um im sichtbaren Spektralbereich atomaren Sauerstoff zu erzeugen, braucht man ein relativ instabiles Molekül, mit einer vergleichsweise hohen Absorption. Die Dissoziationsenergie der  $O_2$ -O-Bindung von Ozon beträgt 1,05 eV [oka78], so dass der Bindungsbruch bereits im infraroten Spektralbereich möglich ist. Da zur Herstellung von Ozon normalerweise Sauerstoff dissoziiert wird und dieser beim Zerfall wieder entsteht, ist es technisch sehr aufwendig, reines Ozon herzustellen. Zur Untersuchung von reinem Ozon, werden Sauerstoff und Ozon getrennt, indem man das Ozon unter sehr reinen Bedingungen an einer kalten Oberfläche ausfriert.

Für die Oxidationsexperimente wurde Ozon durch die Dissoziation von Sauerstoff mit einer UV-Lampe (172 nm Wellenlänge) hergestellt. Es konnte maximal ein Ozon-Sauerstoff-Verhältnis von 12 % erreicht werden. Aus technischen Gründen wurden die Experimente bei Normaldruck in einem Argonfluss durchgeführt.

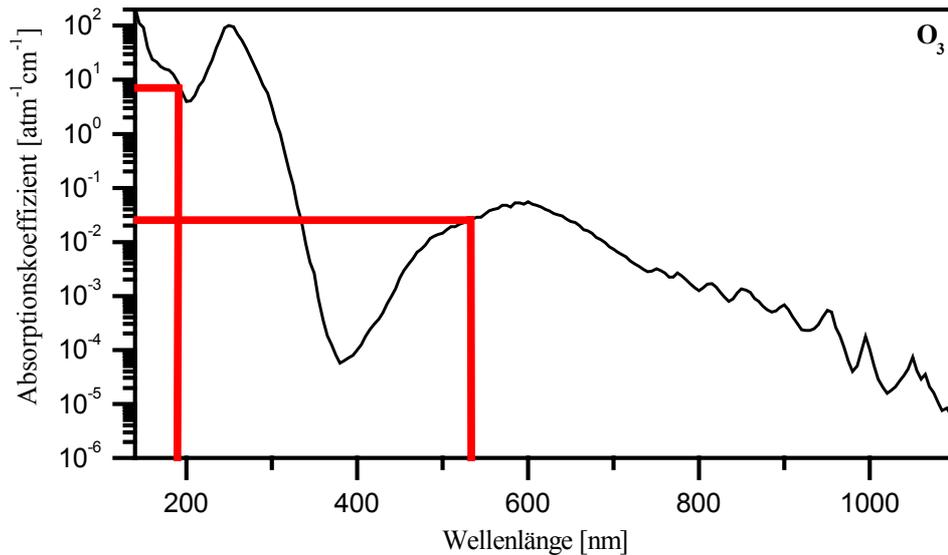
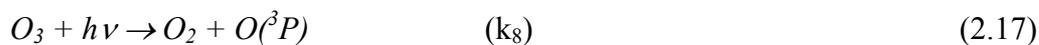
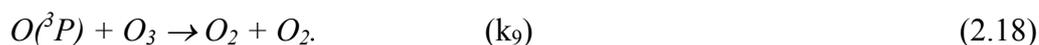


Abb. 2.5: Absorptionskoeffizient von Ozon [gri68]

In Abb. 2.5 ist das Absorptionsspektrum von Ozon dargestellt [gri68]. Zwar sinkt die Absorption oberhalb einer Wellenlänge von 300 nm stark ab, man erhält aber um die 600 nm ein kleines Absorptionsmaximum. Dieses liegt in der Chappuis-Bande (440 - 850 nm). In diesem Bereich entsteht bei der Dissoziation atomarer Sauerstoff im Grundzustand:



welcher weiter mit Ozon reagiert

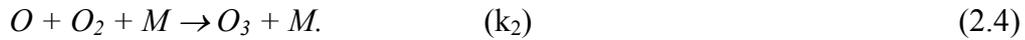


In der Huggins- und der Hartley-Bande (300 - 360 nm bzw. 200 - 320 nm) entsteht angeregter atomarer Sauerstoff ( $O(^1D)$ ). Dies führt in der Folgereaktion zu



In diesem Fall kann die Bildung von angeregten Sauerstoffatomen eine wichtige Rolle spielen. Die Quantenausbeute für die Bildung atomaren Sauerstoffs ( $O(^3P)$ ) zwischen 200 und 360 nm kann nach (2.17) und (2.19) doppelt so groß sein wie im langwelligen Spektralbereich [cas62]. Da die Sauerstoffatome nochmals mit Ozon reagieren können, beträgt die Quantenausbeute für die Zersetzung von Ozon zwischen 200 und 360 nm 4 [cas72]. Im noch kurzwelligeren Spektralbereich unter 200 nm wurden sogar Quantenausbeuten von bis zu 6 für die Zersetzung von Ozon gemessen [oka78]. Dies kann durch die Bildung von angeregten Sauerstoffmolekülen erklärt werden, die bei einer Kollision den Zerfall von Ozon induzieren können.

Molekularer Sauerstoff kann bei Vorhandensein eines Stoßpartners ebenfalls mit atomarem Sauerstoff reagieren:



Betrachtet man die Reaktionen (2.17), (2.18) und (2.4), so kann man den Nettoumsatz des atomaren Sauerstoffs berechnen:

$$\frac{d[O]}{dt} = k_8 \cdot [O_3] \cdot [h\nu] - k_9 \cdot [O_3] \cdot [O] - k_2 \cdot [M] \cdot [O_2] \cdot [O]. \quad (2.20)$$

Setzt man den stationären Fall und eine reine O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-Mischung voraus, gilt:

[O<sub>2</sub>] = [M] - [O<sub>3</sub>]. Man erlangt aus (2.20) für die O-Konzentration:

$$[O] = \frac{k_8 [h\nu]}{k_9 + k_2 \left( \frac{M^2}{O_3} - M \right)}. \quad (2.21)$$

Man sieht in (2.21), dass für eine reine Ozonatmosphäre die Konzentration der O-Atome nur noch von der Laserfluenz abhängt. Da  $k_2 \cdot [M]$  viel kleiner ist als  $k_9$  ( $k_2 \cdot [M]/k_9 \approx 10^{-2}$ - $10^{-3}$  bei Normaldruck [cas62]), gilt dies auch für kleine Gesamtdrücke. Steigt die Konzentration an O<sub>2</sub> an, wird die Rekombination (2.4) wichtiger, und es ist zu erwarten, dass die Konzentration an atomarem Sauerstoff sinkt.

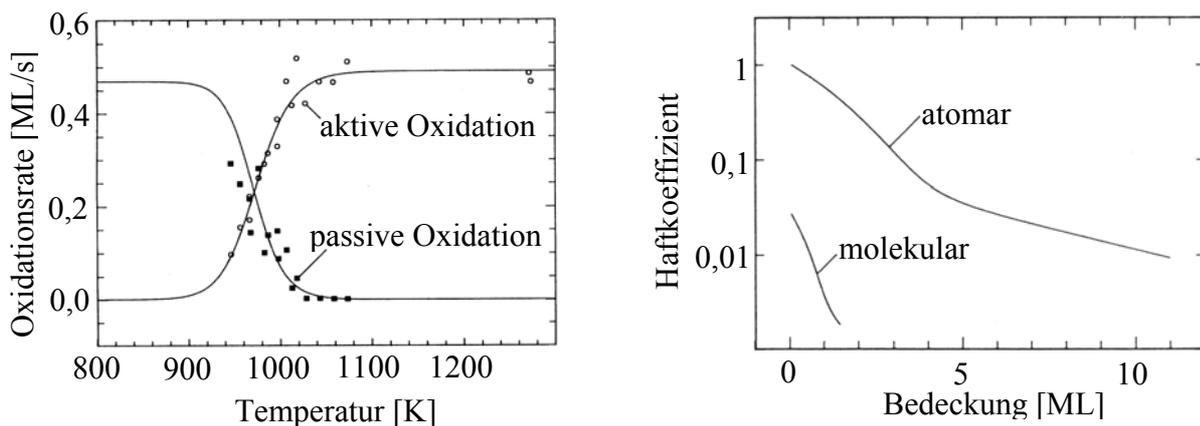
## 2.2 Oberflächenprozesse

Die für die Oberflächenchemie relevanten Oberflächenprozesse sind Adsorption, Reaktion, Oberflächendiffusion und Desorption. Leider sind die meisten oberflächensensitiven Analysemethoden nur im Hochvakuum einsetzbar, so dass ein mikroskopisches Verständnis von Transportprozessen und Reaktionen an Oberflächen nur für wenige, sehr spezielle Fälle vorliegt.

Abhängig von der Oberflächentemperatur und vom Druck findet bei der Oxidation der Siliziumoberfläche Oxidwachstum oder Ätzen der Siliziumoberfläche statt. Niedrige Drücke (z.B.  $10^{-6}$  mbar) führen zu einer kleinen Sauerstoffbedeckung der Oberfläche. Hohe Temperaturen ( $> 600$  °C) ermöglichen die Desorption von SiO, so dass unter diesen Bedingungen ein Ätzen der Oberfläche stattfinden kann [ros01]. Dieser Prozess, bei dem durch Desorption von SiO immer die reine, reaktive Siliziumoberfläche zurückbleibt, nennt

man aktive Oxidation. Bei höheren Drücken und kleineren Temperaturen findet die sogenannte passive Oxidation statt, bei der ein Oxidfilmwachstum stattfindet. In Abb. 2.6 (links) ist die Oxidationsrate im frühen Oxidationsstadium gegen die Temperatur aufgetragen [eng01]. Man erkennt den Übergang von der passiven zur aktiven Oxidation zwischen 900 und 1050 K. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, wurde in dieser Arbeit nur die passive Oxidation untersucht.

Engstrom et al. untersuchten die Reaktion von molekularem und atomarem Sauerstoff mit der Siliziumoberfläche [eng91, eng92]. Es konnte die Adsorptionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung gemessen werden, und man fand heraus, dass diese auf einer reinen Siliziumoberfläche für Sauerstoffatome mehr als einen Faktor 10 größer ist als für Sauerstoffmoleküle. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit aus [eng92] ist in Abb. 2.6 (rechts) dargestellt. Des Weiteren zeigt sich, dass für die Adsorption bei kleinen Bedeckungen ein Langmuirmechanismus erster Ordnung vorliegt. Dieser beschreibt die Kinetik der Chemisorption in Abhängigkeit von der Bedeckung. Das bedeutet, dass Oberflächendiffusion und -rekombination sich in der Adsorptionskinetik zunächst nicht bemerkbar machen. Der Wendepunkt bei einer Bedeckung von etwa vier Monolagen stellt eine Abweichung von der Langmuir-Kinetik dar und ist auf den Beginn der diffusionskontrollierten Oxidation zurückzuführen [eng91]. Ebenso zeigen diese Messungen keinen signifikanten Unterschied bezüglich der Adsorption auf Si(111)- oder Si(100)-Oberflächen.



**Abb. 2.6:** Links ist die Oxidationsrate im frühen Oxidationsstadium für die passive bzw. aktive Oxidation gegen die Temperatur aufgetragen. Rechts ist der Haftkoeffizient für atomaren und molekularen Sauerstoff in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt.

Die Oberflächenchemie der Oxidation von Silizium wurde vor allem mittels FTIR-Spektroskopie und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. Es stellte sich heraus, dass bei der Oxidation der H-terminierten Oberfläche mit  $O_2$  nicht die Si-H-Bindung, sondern erst eine Si-Si-Bindung oxidiert wird [niw94a, hat96, kat98]. Ob dies auch auf die Oxidation mit atomarem Sauerstoff zutrifft, konnte noch nicht bewiesen werden. In [niw94b] wurde bei einer UV-Oxidation in Ozonatmosphäre der Angriff sowohl auf die Si-H-Bindungen als auch auf die Si-Si-Rückbindungen beobachtet. Sowohl bei der Oxidation mit atomarem als auch mit molekularem Sauerstoff beobachtet man ein Inselwachstum des Oxids auf der H-terminierten Si(111)-Oberfläche [lam02]. Die Kopplung der Si-H-Streckschwingung innerhalb von Domänen auf der Si(111)-(1x1):H-Oberfläche führt zu einer Blauverschiebung der IR-Bande [dum90, jal91, new99]. Während durch die direkte photochemische Dissoziation der Si-H-Bindung im Vakuum bei 157 nm-Bestrahlung diese Domänen zerstört werden, bleiben sie in einer Oxidationsatmosphäre erhalten und verkleinern sich lediglich [lam02].

Während der Oxidation verändert sich die Chemie der Oberfläche. Auf dem anfangs reinen oder H-terminierten Silizium wächst eine gegen weitere Oxidation inerte Oxidoberfläche. Deshalb finden in diesem Stadium nur noch Reaktionen zwischen adsorbierten Molekülen auf der Oberfläche statt. Die dominierenden Prozesse sind sehr verschieden im Vergleich zur nicht-oxidierten Oberfläche. Die Rekombination von zwei Sauerstoffatomen auf der Oberfläche ist deutlich effektiver als in der Gasphase, weil hier kein Dreierstoß benötigt wird. Deshalb kann die Oberfläche bei der Rekombination von Sauerstoffatomen als Katalysator bezeichnet werden [hac61]. Bei sehr hohen O-Konzentrationen kann die Rekombinationswärme sogar zu einer merklichen Erhitzung der Oberfläche führen. Zum Beispiel konnte in theoretischen und experimentellen Arbeiten gezeigt werden, dass dieser Effekt unter den extremen Bedingungen beim Eintritt eines Space-Shuttles in die Erdatmosphäre zur Erwärmung der Außenhülle beiträgt.

Die Tatsache, dass sich die oxidierte Oberfläche chemisch nicht mehr ändert, vereinfacht die theoretische Behandlung von Transportprozessen. Da der adsorbierte Sauerstoff aber in den meisten Fällen nur durch seine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden kann, stehen in diesem Fall keine direkt gemessenen experimentellen Daten über die Oberflächenkonzentration zur Verfügung.

Bei der Studie der thermischen Oxidation mit molekularem Sauerstoff kann man einen Henry-Koeffizienten an der Oberfläche verwenden, der durch das Verhältnis der Konzentrationen direkt über und direkt unter der Grenzfläche definiert ist [roc86]. Voraussetzung für den linearen Zusammenhang sind kleine Bedeckungen, also hohe Temperaturen und kleine Drücke, und der Ausschluss chemischer Oberflächenprozesse. Da diese Voraussetzungen für die Oxidation mit atomarem Sauerstoff bei tiefen Temperaturen nicht erfüllt sind, ist nicht zu erwarten, dass bei diesem Prozess das Henry-Gesetz angewendet werden kann.

### 2.3 Diffusionskontrolliertes Oxidwachstum

In einem Netzwerk, in dem jedes Siliziumatom an vier Sauerstoffatomen gebunden ist, kann Sauerstoff ohne zu reagieren durch das Oxid diffundieren [sto87a]. Aufgrund der Oxidation existiert immer ein Sauerstoffgradient zwischen dem Silizium und der Oxidoberfläche. Deshalb diffundiert ein Teil des Sauerstoffs von der Oberfläche in das Oxid. Sind Oxide dünn im Vergleich zu ihrer lateralen Ausdehnung, kann die Diffusion in einer Dimension beschrieben werden. Wenn ausschließlich die Diffusion betrachtet wird, bildet sich ein linearer Gradient in einem  $\text{SiO}_2$ -Film mit der Dicke  $H(t)$ . Die Teilchenstromdichte  $j$  erhält man aus dem Fick'schen Gesetz:

$$j(t) = -D \cdot \frac{dn(t)}{dx} = -D \cdot \frac{n_0 - n_1}{H(t)}, \quad (2.22)$$

wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $n_0$  die Oberflächenkonzentration und  $n_1$  die Konzentration zwischen dem Silizium und dem  $\text{SiO}_2$ -Film an Sauerstoff sind. Mit wachsender Oxiddicke  $H(t)$  verringert sich der Sauerstoffgradient. Für ein hinreichend dickes Oxid ist das Filmwachstum diffusions-kontrolliert. Da die Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Dicke des  $\text{SiO}_2$ -Films beliebig klein wird, nennt man diesen Prozess auch selbstlimitiertes Oxidwachstum.

### 2.3.1 Das Deal-Grove-Modell

Das 1965 von Deal und Grove veröffentlichte Modell bildet die Grundlage für praktisch alle Beschreibungen des Oxidwachstums auf Silizium [dea65]. Der Ausgangspunkt ist ein Siliziumsubstrat und ein  $\text{SiO}_2$ -Film mit der Dicke  $H(t)$  in einer Oxidationsatmosphäre (Abb. 2.7). Das Oxidans kann z.B. Sauerstoff oder Wasser sein. Seine Konzentration an der Oberfläche ist  $n_0$  und in der Grenzschicht  $n_1$ . Es wird angenommen, dass die Oxidation ausschließlich in dieser Grenzschicht stattfindet.

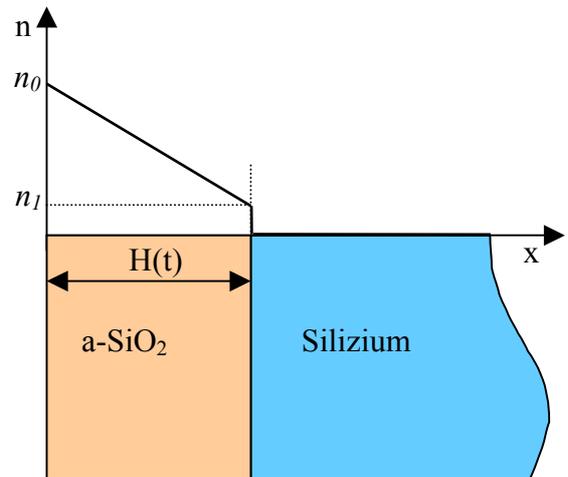


Abb. 2.7: Schema der Siliziumoxidation nach dem Deal-Grove-Modell

Im stationären Zustand ist die Menge des diffundierenden Oxidans gleich der Oxidationsrate. Das Wachstum der Filmdicke kann mit dem Volumen  $N_0$  pro oxidiertem Siliziumatom über die Oxidationsrate berechnet werden:

$$\frac{dH}{dt} = k_r n_1 \cdot \frac{1}{N_0} = D \frac{(n_0 - n_1)}{H} \cdot \frac{1}{N_0}, \quad (2.23)$$

wobei  $k_r$  die Oxidationsgeschwindigkeit ist. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist das sogenannte Deal-Grove-Gesetz:

$$\frac{H^2}{k_p} + \frac{H}{k_L} = t \quad (\text{Deal-Grove-Gesetz}) \quad (2.24)$$

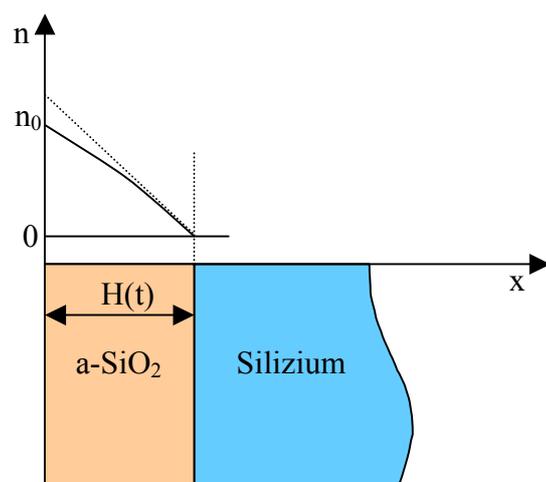
wobei  $k_p$  als parabolische und  $k_L$  als lineare Oxidationskonstante bezeichnet werden. Man sieht, dass für sehr dünne Filme das Wachstum linear ist. In diesem Bereich ist die Oxidation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für dicke Filme limitiert die Diffusion die Kinetik, und das Wachstum wird parabolisch ( $H(t)^2 \propto t$ ).

Als Oxidantien können Sauerstoff oder Wasser fungieren. Im parabolischen Teil beschreibt das Deal-Grove-Modell das Oxidwachstum in vielen Fällen sehr gut. Differenzen wurden vor allem im linearen Teil gemessen, wo die Reaktion eine limitierende Rolle spielt. Deshalb wurden für verschiedenste experimentelle Bedingungen eine Reihe von Korrekturen

vorgeschlagen. Eine Übersicht hierzu findet sich in [Mot89]. Bei den Korrekturen spielen vor allem zwei Annahmen des Deal-Groves-Modells eine Rolle. Zum Einen wird eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit für die Oxidation angenommen. Man kann aber nicht in jedem Fall davon ausgehen, dass der Zustand des Oxidans in allen Schichtdicken gleich ist. Zum Anderen wird ein konstanter Diffusionskoeffizient vorausgesetzt. Es hat sich herausgestellt, dass dieser für  $O_2^-$  bedeutend höher als für  $O_2$  ist. Zudem kann ein durch Ionen erzeugtes Feld den Transport erheblich beschleunigen [cab49]. Young beschreibt, dass Elektronen auf den Sauerstoff übertragen werden können [you87] und zeigt, dass dieser Effekt durch die direkte UV-Bestrahlung noch verstärkt werden kann. Daher ist es möglich, dass die oxidierende Spezies während der Oxidation nicht immer die Gleiche ist. Genauso kann der Diffusionskoeffizient lokal verschieden sein. Dies ist insbesondere in einer Suboxidzwischen-schicht und in deren Umgebung plausibel, wo sich Spannungen im  $SiO_2$ -Film bemerkbar machen können, was wiederum besonders bei dünnen Filmen die größten Auswirkungen zeigen würde [alm00].

### 2.3.2 Die Berücksichtigung der Rekombination von Sauerstoffatomen

Im Gegensatz zur thermischen Oxidation ist es bei der photochemischen Oxidation möglich, bei Raumtemperatur einen Oxidfilm auf der Oberfläche zu bilden. Der prinzipielle Unterschied besteht darin, dass bei der photochemischen Oxidation Sauerstoffatome gebildet werden, die viel reaktiver als Sauerstoffmoleküle sind und die besser durch den  $SiO_2$ -Film diffundieren können. Es stellte sich heraus, dass sich die photochemisch induzierte Oxidation mit dem klassischen Deal-Grove-Modell nicht beschreiben lässt [fog87, orl88, sai99]. Die Oxidation im frühen Stadium ist sehr schnell und die Selbstlimitierung bei dickeren Oxiden ist stärker, so dass das parabolische Wachstumsgesetz (2.24) den diffusionskontrollierten Prozess nicht mehr korrekt beschreibt.



**Abb. 2.8:** Schema der Siliziumoxidation unter Berücksichtigung der Rekombination von Sauerstoffatomen

Die schnelle Oxidation in der Anfangsphase lässt sich mit der erhöhten Reaktivität und der größeren Diffusionskonstanten erklären. Während molekularer Sauerstoff in Siliziumdioxid keine Reaktionen eingeht, können Sauerstoffatome miteinander rekombinieren. Benötigen sie in der Gasphase hierfür noch einen dritten Stoßpartner, so ist dieser im Festkörper automatisch vorhanden. Durch die dauernden Stöße kann die freiwerdende Rekombinationsenergie schnell abgegeben werden.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Andrey Osipov<sup>1</sup> ein Modell für das diffusionskontrollierte Oxidwachstum durch Sauerstoffatome entwickelt. Dieser Ansatz unterscheidet sich vom Deal-Grove-Modell durch das Konzentrationsprofil des Oxidans. Die Konzentration sinkt aufgrund der Rekombination der Sauerstoffatome nicht mehr linear und ist in der reaktiven Grenzschicht null.

Dabei werden für die Diffusion durch einen SiO<sub>2</sub>-Film mit der Dicke  $H(t)$  folgende Annahmen gemacht:

- 1.) Die Oberflächenkonzentration von Sauerstoffatomen ist während eines Experiments konstant:

$$n(0,t) = n_0. \quad (2.25)$$

- 2.) Die Oxidation findet in der Grenzschicht zwischen Silizium und Siliziumdioxid statt. Die Oxidation von Silizium mit atomarem Sauerstoff ist so schnell, dass dafür praktisch keine Aktivierungsenergie benötigt wird. Deshalb ist die Konzentration an Sauerstoffatomen in der Grenzschicht jederzeit null:

$$n(H(t),t) = 0. \quad (2.26)$$

- 3.) Die Rekombination von Sauerstoffatomen während der Diffusion durch das Oxid wird durch einen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{rek.}$ , die Reaktionsordnung  $b$  und die Konzentration wie folgt beschrieben:

$$k_{rek.} \cdot n(x,t)^b. \quad (2.27)$$

---

<sup>1</sup> Prof. A.V. Osipov, Inst. of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, St.Petersburg

- 4.) Aufgrund der fehlenden Aktivierungsenergie für die Oxidation ist der Prozess jederzeit diffusionskontrolliert. Mathematisch wird das Modell über die allgemeine Diffusions-Reaktions-Gleichung formuliert:

$$\frac{dn(x,t)}{dt} = -D \frac{d^2 n(x,t)}{dx^2} - k_{rek.} \cdot n(x,t)^b. \quad (2.28)$$

- 5.) Setzt man quasistationäre Bedingungen voraus, so kann die Wachstumsrate des Oxids über den Sauerstoff-Fluss in der Grenzschicht bestimmt werden. Da die Sauerstoffatomkonzentration laut (2.26) null ist, findet dort keine Rekombination statt und es gilt:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{2N_0} j(H,t) = \frac{1}{2N_0} \cdot D \cdot \frac{dn(H,t)}{dx}. \quad (2.29)$$

Das Gleichungssystem kann über das Integral

$$\int_0^{H/H_0} \frac{d\xi}{C(\xi)} = \frac{t}{t_0}. \quad (2.30)$$

gelöst werden. Dabei ist  $H_0 = \sqrt{Db/2k_{rek.}n_0^{b-1}}$ ,  $t_0 = bN_0/k_{rek.}n_0^b$  und  $C(\xi)$  die Wurzel der Gleichung

$$\int_0^l \frac{dx}{\sqrt{C+x^{b+1}}} = \xi. \quad (2.31)$$

Die Reaktionsordnung  $b$  der Rekombination  $k_{rek.} \cdot n^b$  ist nicht bekannt. Im einfachsten Fall wird die Rekombination durch  $O + O \rightarrow O_2$  beschrieben und die Reaktionsordnung wäre zwei. Da die Oberflächenkonzentration der Sauerstoffatome unbekannt ist, können der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Oberflächenkonzentration  $n_0$  nicht unabhängig voneinander bestimmt werden.

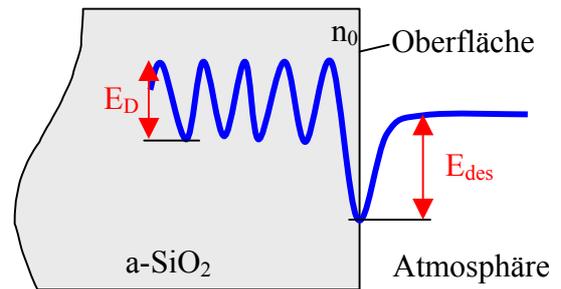
Im Vergleich zur Gasphase ist die Diffusion im Festkörper stark temperaturabhängig. Dies ist damit zu erklären, dass im Festkörper Platzwechsel für die Diffusion maßgebend sind [wed87]. Die Platzwechsel der Sauerstoffatome sind in Abb. 2.9 durch den periodischen Potenzialverlauf im Oxid angedeutet. Sie erfordern eine Aktivierungsenergie, so dass die

Temperaturabhängigkeit der Diffusion durch eine der Arrheniusschen Gleichung entsprechenden Beziehung

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (2.32)$$

beschrieben wird. In einem einfachen Modell kann man sich die Diffusion im Festkörper als Sprünge von Sauerstoffatomen von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz vorstellen, wobei bei jedem Schritt die Aktivierungsenergie  $E_D$  benötigt wird.

Es muss beachtet werden, dass die Konzentration von atomarem Sauerstoff  $n_0$  an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche in diesem Modell ebenfalls temperaturabhängig ist. Bei kleinen Bedeckungen kann man von einer konstanten Adsorptionsrate  $R_{ads}$  ausgehen, während für die Desorption eine Aktivierungsenergie  $E_{des}$  aufgebracht werden muss. Wenn sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingestellt hat, gilt:



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung des Potentials der Sauerstoffatome bei der Diffusion in den Festkörper

$$R_{ads} = R_{des} \cdot n_0 \cdot e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}} \quad (2.33)$$

In Tab. 2.3 sind einige Literaturwerte für den Diffusionskoeffizienten  $D$  bzw. für seine Aktivierungsenergie  $E_A$  von verschiedenen Sauerstoffspezies in Silizium und Siliziumdioxid angegeben. Es wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie für atomaren Sauerstoff erheblich kleiner als für molekularen Sauerstoff ist.

Spezies	Medium	$E_A$ [eV]	$D$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	Quelle
$\text{O}^-$	$\text{SiO}_2$	0,11-0,27		[you01]
$\text{O}_2$	Si	2,561	$0,23 \cdot \exp(-2,561 \text{eV}/kT)$	[wat82]
$\text{O}_2$	Si	2,53	$0,13 \cdot \exp(-2,53 \text{eV}/kT)$	[tak98]
$\text{O}_2$	$\text{SiO}_2$	1,12		[bon02]
O	$\text{SiO}_2$	0,86		[man98]
O	$\text{SiO}_2$	0,7		[pac97]

**Tab. 2.3:** Diffusionskoeffizienten bzw. Aktivierungsenergien für die Diffusion verschiedener Sauerstoffspezies in Si oder  $\text{SiO}_2$ .

### 2.3.3 Der Einfluss der Laserstrahlung

Die Beschleunigung des Oxidwachstums durch die Bestrahlung mit Excimer-Lasern kann neben photochemischen Effekten verschiedene andere Ursachen haben. Bei hohen Laserleistungen kann die Oxidation durch den Temperaturanstieg oder das Aufschmelzen unterstützt werden [fog92]. Die Temperaturverteilung auf der Oberfläche kann mit der gewöhnlichen Wärmediffusionsgleichung

$$\rho \cdot c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + F \quad (2.34)$$

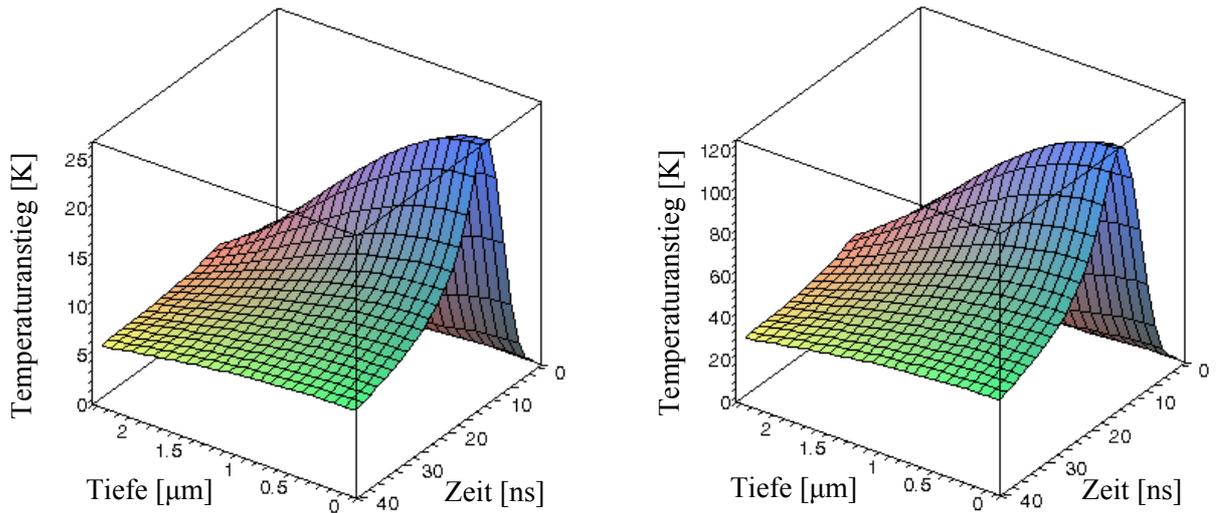
berechnet werden, wobei  $F$  die durch das Laserlicht eingestrahelte Leistungsdichte ist.  $\rho$ ,  $c$  und  $\lambda$  sind jeweils die Dichte, die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit von Silizium. Da im Fall einer Bestrahlung der Oberfläche von mehreren  $\text{cm}^2$  die laterale Ausdehnung groß im Vergleich zur Eindringtiefe des Laserlichts ist, genügt es Gleichung (2.34) eindimensional zu behandeln. Zudem kann die Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften von Silizium bei kleinen Temperaturanstiegen vernachlässigt werden. Unter diesen Voraussetzungen ist die Wärmeleitungsgleichung (2.34) analytisch lösbar. Mithilfe der Laplace-Methode erhält man für das zeitabhängige Temperaturprofil [car59]:

$$T(x, t) = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi \rho c}} \cdot \int_0^t F(t - \tau) \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}} \cdot e^{-\frac{\rho c x^2}{4 \lambda \tau}} d\tau \quad (2.35)$$

In entsprechenden Berechnungen von (2.35) zeigte sich, dass die Pulsform wenig Einfluss auf den Temperaturverlauf hat. Deshalb kann zum Beispiel ein Gaussprofil für die Pulsform  $F(t)$  mit der Pulsdauer  $d$ , welches auf die Pulsenergie  $Q$  normiert ist, verwendet werden. Damit kann die Integration von (2.35) vergleichsweise schnell mit einem Rechner bestimmt werden:

$$F(t) = \frac{4Q}{\sqrt{\pi} D} e^{-\left(\frac{4t}{D} - 2\right)^2} \quad (2.36)$$

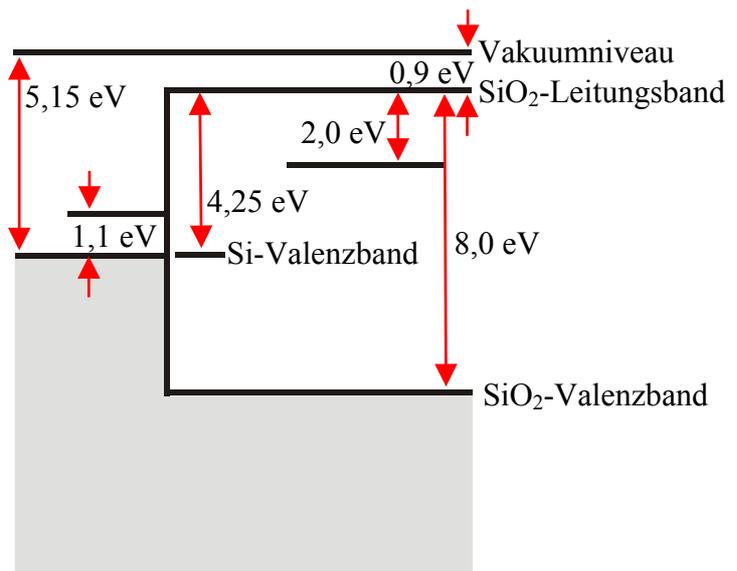
In Abb. 2.10 ist der simulierte zeitliche Verlauf der Temperatur im Tiefenprofil für einen 17 ns langen Laserpuls mit einer Energiedichte  $Q$  von  $4 \text{ mJ/cm}^2$  (Fluorlaser) bzw.  $20 \text{ mJ/cm}^2$  (ArF-Laser) dargestellt. Man erkennt, dass der maximale Temperaturanstieg klein ist und nur für sehr kurze Zeit besteht. Zwischen den Pulsen lagen bei den Oxidationsexperimenten mindestens 50 ms, so dass die Oberfläche immer auf ihre Ausgangstemperatur abkühlte. Wenn die benötigte Zeit zum Abkühlen einige  $\mu\text{s}$  beträgt, wird die Oberfläche während eines



**Abb. 2.10:** Simulation des Temperaturanstiegs auf einer Siliziumoberfläche für einen gaussförmigen Laserpuls mit einer Pulslänge von 17 ns für Pulsenergien von a)  $4 \text{ mJ/cm}^2$  und b)  $20 \text{ mJ/cm}^2$

Oxidationsexperiments mit typischerweise 100 000 Laserpulsen in der Summe nur einige Sekunden erwärmt. Bei maximalen Temperaturanstiegen von ca.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  können thermische Effekte aufgrund von Laserheizung bei diesen Oxidationsexperimenten praktisch ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Effekt, der durch die UV-Laserstrahlung verursacht werden kann, ist die Erzeugung von freien Ladungsträgern in der Grenzschicht zwischen Silizium und Oxid. Bei der direkten Bestrahlung können Elektronen aus dem Siliziumvalenzband in das Leitungsband des  $\text{SiO}_2$  gehoben werden [fog87]. Die dafür erforderliche Energie von  $4,25 \text{ eV}$  (siehe Abb. 2.11) wird sowohl mit dem ArF-Laser ( $6,4 \text{ eV}$ ) als auch mit dem Fluorlaser ( $7,9 \text{ eV}$ ) überschritten. Aus dem Leitungsband können diese Elektronen an den im  $\text{SiO}_2$  gelösten Sauerstoff abgegeben werden.



**Abb. 2.11:** Schema der elektronischen Bänder beim Übergang von Silizium zu Siliziumdioxid (aus [wil65])

Es wird davon ausgegangen, dass diese Ionen die Oxidation beschleunigen [fog87]. Die Unterstützung der Oxidation durch diesen Effekt kann mit dem Cabrera-Mott-Modell beschrieben werden, das zur Erklärung der Oxidation von Metallen entwickelt wurde [cab49].

## 2.4 Die Grenzschicht

Aus technologischer Sicht wird eine Minimierung der Grenzschicht zwischen dem  $\text{SiO}_2$ -Film und dem Siliziumsubstrat angestrebt. Sie gilt als limitierender Faktor bei der Reduzierung der Schichtdicke des Gateoxids in der Halbleiterindustrie [wil01]. Für das Zustandekommen der Grenzschicht gibt es sowohl thermodynamische als auch kinetische Ursachen. Aus thermodynamischer Sicht ist ein nahezu abrupter Übergang von Si auf  $\text{SiO}_2$  möglich [sto87a]. Die Grenzschicht besteht dann idealer Weise nur aus einer Monolage einer Suboxidschicht, in der die Siliziumatome dann Oxidationszahlen zwischen +1 und +3 besitzen.

Die Hauptgründe für eine dickere Grenzschicht sind vermutlich Spannungen, die sich durch den Volumenzuwachs während der Oxidation bilden sowie Transportprozesse. Da die Massendichten von Silizium und Siliziumdioxid vergleichbar sind, erfolgt während der Oxidation fast eine Verdopplung des Volumens. Senkrecht zur Oberfläche kann das Volumen problemlos zunehmen, wohingegen parallel zur Oberfläche praktisch keine Ausdehnung möglich ist. Es wurden zwei Ansätze vorgeschlagen, wie diese Spannungen, die an der Siliziumgrenzfläche entstehen, abgebaut werden können. 1984 schlug Doremus [dor84] vor, dass dies durch einen linearen Dichtegradienten innerhalb des Oxidfilms geschähe. Die heutige Vorstellung entspricht aber eher dem von Grovenor 1986 vorgeschlagenen Modell [gro86, sto87a], nach dem sich während des Wachstums zunächst eine amorphe Suboxid-Grenzschicht bildet, in der die Spannung im Wesentlichen abgebaut wird. Sie behält während des weiteren Oxidwachstums eine Gleichgewichtsdicke und wandert in das Medium hinein. Es wird davon ausgegangen, dass die Oxidation innerhalb dieser Suboxidschicht stattfindet. Dabei muss nicht angenommen werden, dass der Sauerstoff ohne zu reagieren in die Grenzschicht diffundiert. Genauso ist es möglich, dass aus der Suboxidschicht Silizium zum  $\text{SiO}_x$ - $\text{SiO}_2$ -Übergang diffundiert [sto87a].

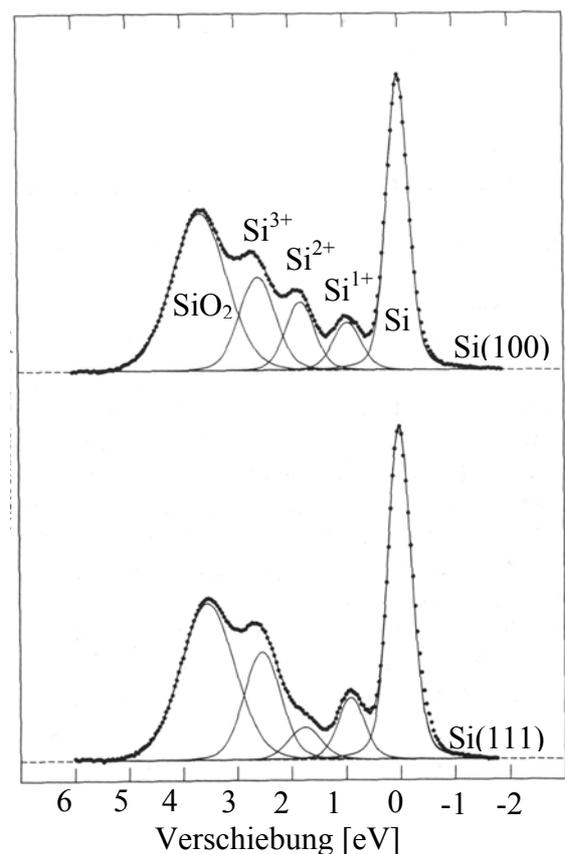
In molekular-dynamischen Simulationen untersuchten Pasquarello et al. [pas98, pas01] den Aufbau der Suboxidstruktur. Dabei teilte er die Grenzschicht in zwei Bereiche auf. In der dickeren Suboxidschicht findet die Oxidation statt. Aus dem Siliziumdioxid diffundiert Sauerstoff in diese Schicht. Gleichzeitig existiert eine nur ein bis drei Monolagen dicke amorphe Siliziumschicht zwischen dem Silizium und dem Suboxid, aus der Si-Atome in das

Suboxid diffundieren. Sie entsteht dadurch, dass auch Si-Atome aus dem Suboxid in das Silizium zurückgedrängt werden. Es wird erwartet, dass das amorphe Silizium bis zu 1,5 mal dichter als kristallines Silizium ist [pas01].

Zur Charakterisierung der Grenzschicht werden vor allem Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (RPS), FTIR-Spektroskopie und spektroskopische Ellipsometrie (SE) verwendet. Die RPS ist sehr oberflächenempfindlich und man kann die verschiedenen Oxidationsstufen des Siliziums detektieren. Der Anteil der Suboxide im Vergleich zum  $\text{SiO}_2$  kann somit abgeschätzt werden. So untersuchten Grunthaler et al. 1987 die Grenzschicht von einem thermischen Oxid auf Si(111)- und Si(100)-Oberflächen und schätzten in beiden Fällen die Dicke der Suboxidschicht zu 0,6 – 1,0 nm ab [gru87].

Ein Jahr später erhielten Himpsel et al. für die Dicke der Suboxide mit 0,3 – 0,7 nm kleinere Werte, was sie auf die Verwendung besserer Materialkonstanten zurückführten [him88]. Außerdem wird in dieser Arbeit erstmals von einem Unterschied in der Gewichtung der Oxidationsstufen auf Si(111)- und Si(100)-Oberflächen berichtet. Wie in Abb. 2.12 zu sehen ist, treten im Vergleich zur Si(100)-Oberfläche auf der Si(111)-Oberfläche deutlich mehr Siliziumatomen mit der Oxidationsstufe  $1^+$  und  $3^+$  auf, was auf die Ausrichtung der Bindungen im Kristallgitter zurückzuführen ist. Die ultradünnen Oxide wurden bei 750 °C in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von  $2,5 \times 10^{-5}$  Torr gewachsen [him88].

Iwata und Ishizaka kommen in [iwa96] zu dem Schluss, dass bei thermischen Oxiden die Suboxidlage bei niedrigeren Oxidationstemperaturen kleiner wird. Sie berichten von 0,2 - 0,3 nm dünnen Suboxiden bei 600 °C. Allerdings wird auf mögliche Unsicherheiten bei der Wahl von Materialkonstanten in der Größenordnung von 50 % hingewiesen. Der Einfluss der Verwendung von Sauerstoff, Distickstoffoxid oder Wasser als Oxidans



**Abb. 2.12:** Vergleich der Röntgen-Photoelektronen-Spektren von ultradünnen Oxiden auf Si(111)- und Si(100)-Oberflächen: Die Filme wurden bei 750 °C in reinem Sauerstoff hergestellt (aus [him88]).

erweist sich als gering im Vergleich zum Einfluss der Kristallorientierung [roc97]. Fukano und Oyanagi untersuchten die Struktur von Oxiden, die durch VUV-Photooxidation erzeugt wurden und erklärten, dass die Dicke der Grenzschicht dünner sei als bei thermischen Oxiden [fuk03].

Die FTIR-Spektroskopie hat den Vorteil, dass sie im Gegensatz zur RPS keine Vakuumbedingungen benötigt, so dass *in situ*-Messungen der Oxidation möglich sind [kol88]. So kann ein Defizit an Oberflächenempfindlichkeit ausgeglichen werden. Es werden Absorptionen im  $\text{SiO}_x$ - Streckschwingungsbereich ( $x = 0,5 - 2,0$ ) detektiert. Dabei reagiert vor allem das Phononenpaar bei  $1076 \text{ cm}^{-1}$  (TO-Mode) und  $1260 \text{ cm}^{-1}$  (LO-Mode) auf die Eigenschaften des Oxids empfindlich. Die Lage und Breite der TO-Bande hängen von Spannungen im Oxid [yam94], von der Grenzflächenrauigkeit [que99] und insbesondere vom stöchiometrischen Index  $x$  des Suboxides  $\text{SiO}_x$  [pai86, wel99, que00] ab. Die Lage verschiebt sich von  $940 \text{ cm}^{-1}$  nach  $1080 \text{ cm}^{-1}$ , wenn der stöchiometrische Index  $x$  sich von  $x = 0,5$  nach  $x = 2,0$  ändert [pai86, wel99]. Ono und Ikarashi verwenden zur Charakterisierung des Suboxids die Formel  $\omega_{\text{TO}}(\text{SiO}_x) = (900 + 90 \cdot x) \text{ cm}^{-1}$  für  $x = 0..2$  [ono98]. Bei einer genaueren Analyse kann man die Effekte, die durch Spannung oder durch das Suboxid entstehen, interpretieren. Aus dem Verhältnis der Intensitäten, der Breiten und der Lagen der Banden haben Chowdhuri et al. den Aufbau der Oxidstruktur modelliert [cho04].

Bei den ersten beiden Methoden kann zwischen amorphem und kristallinem Silizium nicht unterschieden werden. Der Vorteil der spektroskopischen Ellipsometrie ist, dass auch die Schichtdicke einer amorphen Siliziumschicht bestimmt werden kann. Zur Charakterisierung des Suboxids haben Aspnes und Theeten 1979 ein Modell entwickelt [asp79a, asp79b], das auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Damit ist es möglich, Aussagen über die Dicke und die Zusammensetzung der Grenzschicht zu machen. Die ellipsometrischen Messungen von Aspnes und Theeten ergaben eine Dicke für die Suboxidschicht von  $\sim 0,7 \text{ nm}$  [asp97a].

Das Verständnis des Einflusses der Oxidationsmethode und der Oxidationsparameter auf den Aufbau der Grenzschicht ist ein wichtiger Schritt, wenn man diese minimieren will. In Röntgen-Photoelektronen-Analysen wurden Suboxidschichten mit Dicken bis zu  $1 \text{ nm}$  gemessen. Mit anderen Messmethoden werden amorphe Siliziumlagen und die Mikrorauigkeit berücksichtigt, so dass Stoneham abschätzt, dass die Grenzschicht unter Umständen bis zu  $2 \text{ nm}$  dick werden kann [sto87a]. Eine wichtige Rolle spielt dabei die

Substrattemperatur. Da die Entstehung der Grenzschicht wohl überwiegend ein kinetischer Prozess ist, würde man zunächst erwarten, dass eine höhere Temperatur eine dünnere Grenzschicht nach sich zieht. Legt man allerdings die Annahme zu Grunde, dass Si-Atome aus der Grenzschicht in den SiO<sub>2</sub>-Film diffundieren, um dort oxidiert zu werden, würde eine Temperaturerhöhung eher eine Vergrößerung der reaktiven Zone und somit der Grenzschicht nach sich ziehen. In verschiedenen Publikationen wurden kontroverse Schlüsse zum Einfluss der Temperatur auf die Bildung der Grenzschicht gezogen. Unbestritten ist zumindest, dass eine Erhitzung des Oxids unter Vakuumbedingungen nach der Oxidation auf 600 bis 900 °C (engl.: post annealing) die Dicke der Grenzschicht verringert [asu02].

# Kapitel 3

## Analysemethoden

### 3.1 Spektroskopische Ellipsometrie

#### 3.1.1 Beschreibung der Methode

Die wichtigste Analysemethode dieser Arbeit ist die spektroskopische Ellipsometrie. Sie ermöglicht die Untersuchung des Aufbaus und der Zusammensetzung von Filmstrukturen bis in den Monolagenbereich. Das Prinzip dieser sehr oberflächensensitiven Messmethode beruht auf der Bestimmung der Reflektivität der Oberfläche in Abhängigkeit von der Polarisierung des Lichts. Teilt man das elektrische Feld des Lichts in parallele (p) und senkrechte (s) Komponenten relativ zur Reflexionsebene auf, so kann man die Auswirkung der Reflexion auf die Amplitude  $|r_j|$  ( $j = p, s$ ) und die Phase  $\delta_j$  des Lichts mit Hilfe von Reflexionskoeffizienten  $r_j$  beschreiben:

$$\frac{E_{rj}}{E_{0j}} = r_j = |r_j| e^{i\delta_j}. \quad (3.1)$$

Dabei sind  $E_{0j}$  das einfallende und  $E_{rj}$  das reflektierte Feld. Die Reflexionskoeffizienten lassen sich mit Hilfe der Fresnelgleichungen als Funktion der Wellenlänge des Lichts und des Brechungsindex des Substrats berechnen. Dabei soll im Folgenden der komplexe Brechungsindex

$$n'(\omega) = n(\omega) + i \cdot \kappa(\omega) \quad (3.2a)$$

bzw. die komplexe dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega) \quad (3.2b)$$

verwendet werden, wobei die Dielektrizitätskonstante mit dem Brechungsindex über die Beziehung  $\varepsilon(\omega) = (n'(\omega))^2$  verknüpft ist. In dieser Darstellung verändert sich die elektrische Feldstärke  $E_0 e^{i\omega(t-z/c)}$  des Lichts, das sich in z-Richtung in einem Medium bewegt durch  $\mathbf{E}_0 e^{i\omega(t-z/c')} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega(t-z \cdot n'/c)} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega(t-z/c)} \cdot e^{i\omega(z \cdot (n-1)/c)} \cdot e^{-\omega(z \cdot \kappa'/c)}$ . Der Realteil  $n(\omega)$  beschreibt die Verminderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Medium, und der Imaginärteil  $\kappa(\omega)$  beschreibt die Dämpfung der Feldstärke. Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind nicht unabhängig voneinander. Sie lassen sich über eine Kramers-Kronig-Transformation ineinander überführen:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_0 + \frac{2}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \\ \varepsilon_2(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi\end{aligned}\quad (3.3)$$

Dabei ist  $\varepsilon_0(\omega)$  die Dielektrizitätskonstante für  $\omega \rightarrow 0$ . Da die Wechselwirkung des Lichts mit der Materie auf ein endliches Volumen „unter“ der Oberfläche lokalisiert ist, ist es möglich, ein Stück weit in das Material „hineinzuschauen“. Bei einer einfachen Reflexionsmessung erhält man lediglich die Amplituden des reflektierten Lichts. Betrachtet man einen hinreichend großen Teil eines Reflexionsspektrums, so kann man auch die Phase mit Hilfe einer Kramers-Kronig-Transformation (KKT) erhalten [rös84]. Oftmals führen jedoch in der Praxis mangelnde spektrale Auflösung und ein begrenzter Spektralbereich der Messdaten zu unbrauchbaren Phasenspektren. Die Ellipsometrie liefert hingegen für jeden einzelnen Datenpunkt die entsprechende Amplituden- und Phaseninformation.

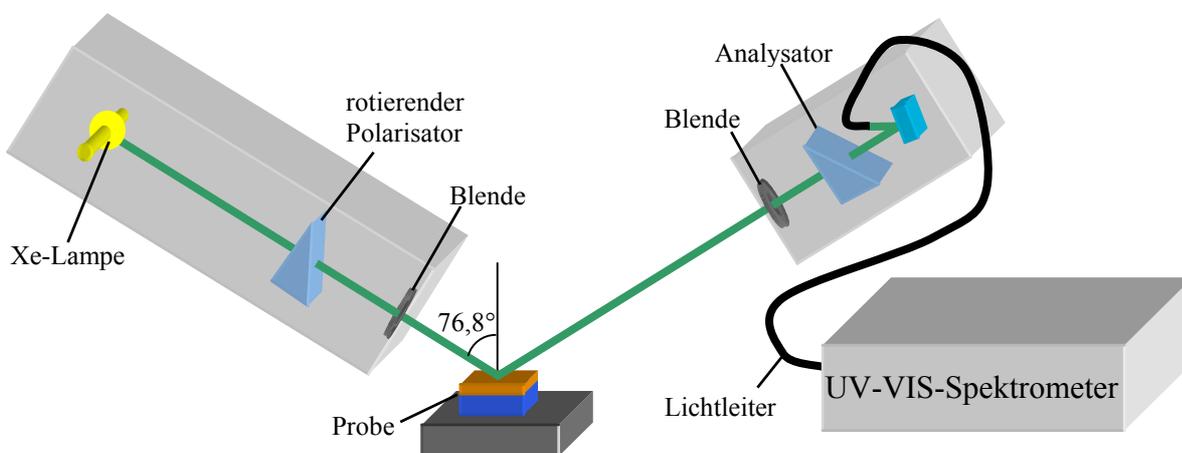
Bei der Auswertung ellipsometrischer Messungen ist es üblich, den sogenannten „ellipsometrischen Parameter“  $\rho$  zu betrachten, der wie folgt definiert ist:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta}.\quad (3.4)$$

Man beachte, dass sich in (3.4) die einfallende Feldstärke  $E_{0j}$  herausdividiert, so dass in  $\rho$  keine instrumentellen Parameter mehr enthalten sind. Mit  $\psi$  und  $\Delta$  sind die sogenannten ellipsometrischen Winkel definiert. Ihre anschauliche Bedeutung kann man sich bei der Reflexion von linear polarisiertem Licht erklären.  $\psi$  stellt das Verhältnis der Reflektivität zwischen dem parallel und dem senkrecht polarisierten Anteil des Lichts dar, während  $\Delta$  der entstehenden Phasendifferenz zwischen den beiden Komponenten entspricht. Das reflektierte Licht ist also elliptisch polarisiert. Daher stammt der Name dieser Messmethode.

Man unterscheidet zwei Typen von Ellipsometern. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist ein spektroskopisches Ellipsometer. Strahlungsquelle und Optik sind hier breitbandig. Ein Spektrometer ermöglicht die Datenaufnahme über einen großen Wellenlängenbereich. Im Gegensatz dazu gibt es Ellipsometer, die nur bei einer oder wenigen Wellenlängen messen. Diese haben den Vorteil, dass der Einsatz von Lasern als Strahlungsquellen eine sehr präzise und kostengünstige Optik ermöglichen. Der Nachteil ist, dass die ellipsometrischen Winkel bei einer Wellenlänge nicht charakteristisch für ein System sind, so dass zur Auswertung der Messung normalerweise eine recht genaue Kenntnis des Systems Voraussetzung ist. Deshalb kommen solche Geräte vor allem zur Prozesskontrolle, z.B. in Beschichtungsreaktoren, zum Einsatz und weniger in der Analytik.

In dieser Arbeit wurde das spektroskopische Ellipsometer ES4G der Firma SOPRA verwendet. In Abb. 3.1 ist der Aufbau des Geräts dargestellt. Als Strahlungsquelle dient eine Xe-Lampe mit einem Emissionsbereich von 185 - 2000 nm. Das Licht wird mit einem rotierenden Polarisator, bestehend aus einem doppelbrechenden Kristall, linear polarisiert und verlässt den Polarisatorarm über eine 1 mm große Blende. Nach der Reflexion auf der Probenoberfläche tritt der Lichtstrahl über eine weitere 1 mm große Blende in den Analysatorarm ein. Dort durchquert er einen zweiten Polarisator mit variabel einstellbarem Winkel, den sogenannten Analysator, und wird in einen Lichtleiter eingekoppelt. Anschließend gelangt er in das UV-VIS-Spektrometer. Nach einer Schlitzblende wird das Licht mit einem konkaven Spiegel gesammelt, in einem Prisma spektral zerlegt und in einem optischen Mehrkanal-Analysator (OMA) detektiert. Dieser besitzt eine Peltierkühlung und besteht aus 1024 Photodioden. Die Messelektronik des Geräts liest den OMA sequentiell aus, digitalisiert die Intensitäten und berechnet die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$ .



**Abb. 3.1** : Schematischer Aufbau des spektroskopischen Ellipsometers ES4G von SOPRA

### 3.1.2 Auswertung der gemessenen Daten

Zum Verständnis des Messprinzips kann die Amplitude des Signals am Detektor in ihre parallelen und senkrechten Anteile aufgeteilt werden. Betrachtet man den Strahlengang des Lichts mit  $A_{s0}$  bzw.  $A_{p0}$  über den Polarisator mit dem Polarisationswinkel  $P$ , der Reflexion auf der Probe und dem Analysator mit dem Polarisationswinkel  $A$ , so kann man den parallelen und den senkrechten Teil des Detektorsignals beschreiben durch:

$$\begin{aligned} A_{pD} &= A_{p0} \cdot \cos P \cdot r_p \cdot \cos A \\ A_{sD} &= A_{s0} \cdot \sin P \cdot r_s \cdot \sin A \end{aligned} \quad (3.5)$$

Für die Intensität am Detektor gilt dann

$$I_D = |A|^2 = \text{const.} \cdot \left( I + \frac{\left| \frac{\rho_p}{\rho_s} \right|^2 - \tan^2 A}{\left| \frac{\rho_p}{\rho_s} \right|^2 + \tan^2 A} \cdot \cos(2P) + \frac{2 \operatorname{Re} \left( \frac{\rho_p}{\rho_s} \right) \cdot \tan A}{\left| \frac{\rho_p}{\rho_s} \right|^2 + \tan^2 A} \cdot \sin(2P) \right) \quad (3.6)$$

Das lässt sich mit dem ellipsometrischen Parameter  $\rho$  (3.4) durch

$$I_D \propto I + \frac{\tan^2 \psi - \tan^2 A}{\tan^2 \psi + \tan^2 A} \cdot \cos(2P) + \frac{2 \cdot \tan \psi \cdot \cos \Delta \cdot \tan A}{\tan^2 \psi + \tan^2 A} \cdot \sin(2P) \quad (3.7)$$

beschreiben. Zur Vereinfachung kann dieser Term durch die Konstanten  $I_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  ausgedrückt werden:

$$I_D = I_0 \cdot (I + a_1 \cos 2P + a_2 \sin 2P) \quad \text{mit} \quad \tan \psi = \sqrt{\frac{I + a_1}{I - a_1}} \cdot \tan A; \quad \cos \Delta = \frac{a_2}{\sqrt{I - a_1^2}}. \quad (3.8)$$

Während der Messung dreht sich der Polarisator relativ zur Probenoberfläche um  $180^\circ$ . Dabei wird die Signalintensität am Detektor jeweils von  $0^\circ - 45^\circ$ , von  $45^\circ - 90^\circ$ , von  $90^\circ - 135^\circ$  und von  $135^\circ - 180^\circ$  aufsummiert. Die eigentlichen Messwerte sind also die vier Integrale:

$$\begin{aligned} S_1 &= \int_{\pi/4}^{\pi/4} I(P) dP = \frac{I_0}{2} \cdot (a_1 + a_2 + \pi/2) \\ S_2 &= \int_{\pi/2}^{\pi/2} I(P) dP = \frac{I_0}{2} \cdot (-a_1 + a_2 + \pi/2) \\ S_3 &= \int_{3\pi/4}^{\pi/4} I(P) dP = \frac{I_0}{2} \cdot (-a_1 - a_2 + \pi/2) \\ S_4 &= \int_{3\pi/4}^{\pi} I(P) dP = \frac{I_0}{2} \cdot (a_1 - a_2 + \pi/2) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Über diese vier Messwerte können die Konstanten  $a_1$  und  $a_2$  bestimmt werden

$$\begin{aligned} a_1 &= I/I_0 \cdot (S_1 - S_2 - S_3 + S_4) \\ a_2 &= I/I_0 \cdot (S_1 + S_2 - S_3 - S_4) \quad \text{mit } I_0 = (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) / \pi. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Aus (3.7) können damit  $\tan \Psi$  und  $\cos \Delta$  ermittelt werden. Wie man sieht, ist die Bestimmung der optischen Konstanten unabhängig von der Intensität  $I_0$ . Deshalb müssen die Intensität der Lichtquelle und die Empfindlichkeit der Detektoren nicht berücksichtigt werden, was ein großer Vorteil der Ellipsometrie im Vergleich zu vielen anderen Messmethoden darstellt. Bei dem verwendeten Ellipsometer mit rotierendem Analysator wird lediglich die Anforderung an die Lichtquelle gestellt, dass die Abstrahlung möglichst isotrop ist.

Mit der Messung der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  erlangt man aber noch keine direkte physikalische Information über die zu untersuchende Probe. Aus der ellipsometrischen Messung kann man den effektiven komplexen Brechungsindex  $n'(\omega)$  der Oberfläche mit Hilfe der Fresnelkoeffizienten und mit (3.3) berechnen:

$$n'(\omega) = \sin \alpha \cdot \sqrt{I + \tan^2 \alpha \cdot \left( \frac{I - \rho}{I + \rho} \right)^2}, \quad (3.11)$$

wobei  $\alpha$  der Einfallswinkel des Messstrahls auf der Probe ist. Im einfachsten Fall liegt ein homogenes Substrat vor. Dann hat man mit (3.11) die optischen Eigenschaften des Materials bestimmt.

Liegt ein Filmsystem vor, so erlangt man mit (3.11) „effektive“ optische Konstanten, welche durch die Eigenschaften und die Dicken verschiedener Lagen beeinflusst werden. In diesem Fall erhält man die physikalische Information durch den Vergleich der gemessenen Daten mit berechneten Daten. Dazu muss zunächst ein physikalisch sinnvolles Modell des Filmsystems erstellt werden. Damit werden die ellipsometrischen Winkel  $\Psi^{mod}$  und  $\Delta^{mod}$  berechnet und mit den experimentell bestimmten Daten  $\Psi^{exp}$  und  $\Delta^{exp}$  verglichen. Um diesen Schritt zu quantifizieren wird die mittlere quadratische Abweichung für alle  $N$ -Datenpunkte definiert (engl.: mean squared error, MSE):

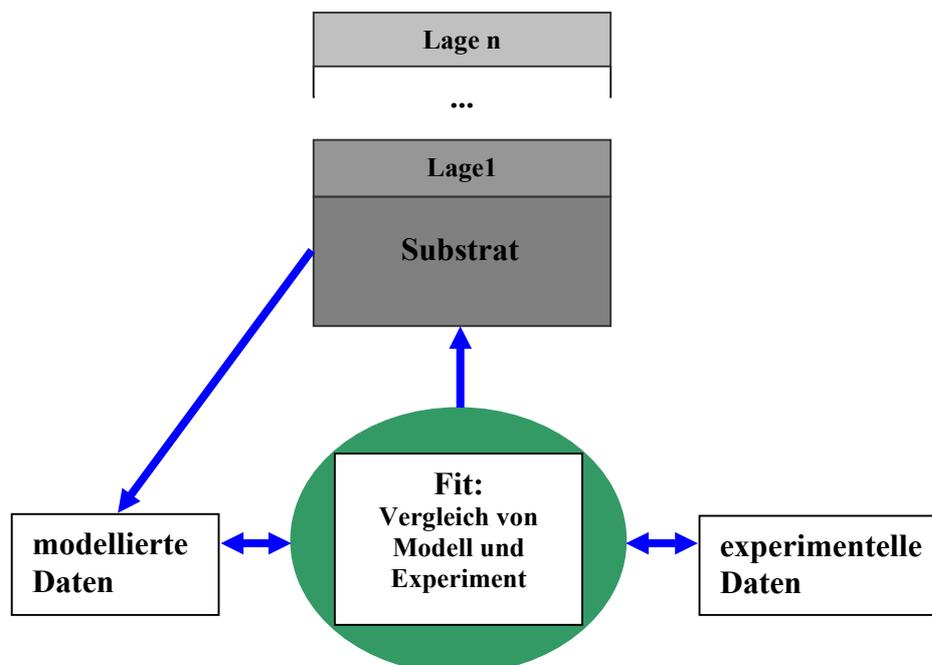
$$MSE = \frac{1}{N - M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\tan \Psi_i^{mod} - \tan \Psi_i^{exp}}{\tan \Psi_i^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\cos \Delta_i^{mod} - \cos \Delta_i^{exp}}{\cos \Delta_i^{exp}} \right)^2 \right] \quad (3.12)$$

Dabei ist  $M$  die Anzahl der variablen Modellparameter. Durch die Normierung der Differenzen erhält man die relative Abweichung zwischen Modell und Experiment.

In einer sogenannten Regressionsanalyse werden die  $M$ -freien Parameter des Filmsystems solange variiert, bis der mittlere quadratische Fehler minimiert ist. Dazu stehen verschiedene mathematische Algorithmen zur Verfügung. Die gängigsten sind der Levenberg-Marquardt-, der Simplex- und der Quasi-Newton-Algorithmus, wobei das Ergebnis der Regressionsanalyse nicht durch die verwendete Methode beeinflusst wird. Der Algorithmus wirkt sich nur darauf aus, wie schnell das Minimum gefunden wird. Für die Echtzeitanalyse des Oxidwachstums in dieser Arbeit hat sich der Quasi-Newton-Algorithmus am besten bewährt. In Abb. 3.2 ist die Vorgehensweise bei der Regressionsanalyse schematisch dargestellt.

Um die maximale Empfindlichkeit des Messsystems zu erreichen, muss die Optik möglichst optimal justiert und kalibriert sein. Zu diesem Zweck muss eine vom Gerätehersteller empfohlene Routine in regelmäßigen Zeitabständen durchgeführt werden. Dabei wird zunächst die Optik auf maximalen Lichtdurchsatz justiert. Das Ausgangssignal des OMA's wird dafür mit einem Oszilloskop ausgelesen.

Anschließend muss die Nullstellung des Analysators bestimmt werden. Hierfür wird eine Kalibrationsprobe, bestehend aus einem 2530 nm dicken thermischen Oxidfilm, benutzt.



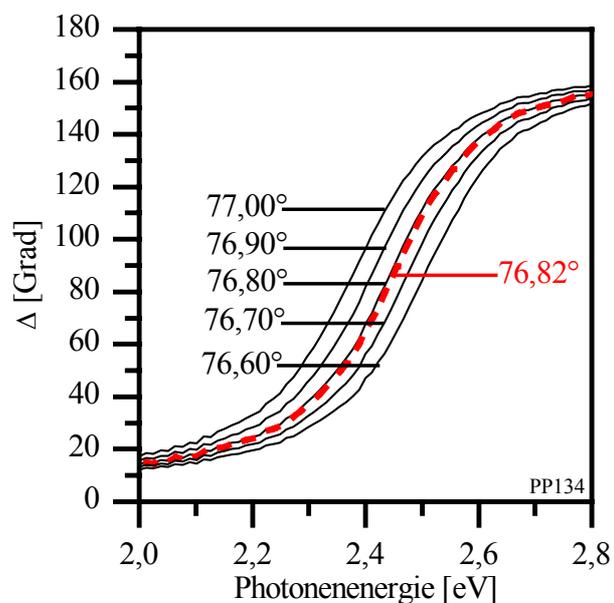
**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Regressionsanalyse zur Modellierung der ellipsometrischen Daten

Während der Polarisator um die Reflexionsebene gedreht wird, summiert die Messelektronik die Signale aller Wellenlängen in Abhängigkeit vom Winkel auf. Da bei einer geeigneten Probe für parallel polarisiertes Licht die Reflektivität minimal ist, wird in der Kalibrationsroutine dieses Minimum durch Angleichen einer Parabel gesucht und als Nullstellung für den Analysator gespeichert.

Insbesondere zur Analyse von sehr dünnen Filmen muss der Einfallswinkel des Messstrahls sehr akkurat bestimmt worden sein. Die beste Methode hierfür ist, eine möglichst wohldefinierte Oberfläche mit bekannten optischen Konstanten zu messen und den Einfallswinkel als freien Parameter in der Regressionsanalyse zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine H-terminierte Si(111)-Oberfläche verwendet. Diese eignet sich deshalb besonders gut, weil sie eine der topologisch idealsten Oberflächen ist und weil die optischen Konstanten von Silizium sehr genau bestimmt worden sind.

In Abb. 3.3 ist  $\Delta$  für verschiedene Einfallswinkel zwischen  $76,60^\circ$  und  $77,00^\circ$  modelliert und mit einer Kalibrationsmessung bei einem Einfallswinkel von  $76,82^\circ$  verglichen. Durch die Bestimmung der Position des Wendepunkts kann der Einfallswinkel mit einer Genauigkeit von  $0,02^\circ$  bestimmt werden. Ein besonderer Vorteil der Verwendung der Methode in dieser Arbeit liegt darin, dass bei den Oxidationsexperimenten oft eine H-terminierte kristalline Siliziumoberfläche verwendet wurde, so dass praktisch keine zusätzlichen Kalibrationsmessungen notwendig waren.

Aufgrund der endlichen Apertur eines Ellipsometers setzt sich das Messsignal aus einer Verteilung um einen mittleren Einfallswinkel zusammen. Um diesen Fehler zu minimieren, wurden sowohl am Polarisatorausgang wie auch am Analysatoreingang Blenden mit einem Durchmesser von etwa zwei Millimetern angebracht. Dadurch wird der maximale Öffnungswinkel auf  $0,05^\circ$  reduziert, was beinahe der Messgenauigkeit von  $0,02^\circ$  entspricht. Diese Verteilung führt im Allgemeinen nicht zu einem systematischen Fehler, sondern sie hat den Effekt, dass ein



**Abb. 3.3:** Der ellipsometrische Winkel  $\Delta$  ist für verschiedene Einfallswinkel simuliert und mit einer Messkurve (gestrichelt) verglichen.

steiler Spektrenverlauf abgeflacht wird. Die hohe Genauigkeit des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus ist vor allem auf die Möglichkeit der *in-situ*-Messung zurückzuführen, wodurch die Änderung des Einfallswinkels zwischen zwei Messungen praktisch null ist.

Da das Rauschen am Detektor unabhängig von der Signalintensität ist, sollte das Signal möglichst groß sein. Wie man in (3.7) erkennt, ist dies erfüllt, wenn der ellipsometrische Winkel  $\Psi$  ungefähr dem Analysatorwinkel  $A$  entspricht, und wenn der ellipsometrische Winkel  $\Delta \approx 90^\circ$  ist. Der Analysatorwinkel kann bei jeder Messung so eingestellt werden, dass die erste Bedingung erfüllt ist. Da  $A$  vom Einfallswinkel abhängt, ist es deutlich schwieriger, diese Größe zu beeinflussen. In besonders ungünstigen Fällen, was bei der Messung von Metalloberflächen vorkommen kann, ist es möglich mit einem weiteren optischen Element, dem sogenannten „Retarder“, die Phasendifferenz zu verschieben. Der Einfallswinkel in dieser Arbeit wurde auf Silizium optimiert, so dass im empfindlichsten Spektralbereich zwischen 2 und 3 eV der ellipsometrische Winkel  $\Delta 90^\circ$  beträgt (siehe Abb. 3.3).

### 3.1.3 Modellierung der optischen Konstanten

Bei der Entwicklung eines ellipsometrischen Modells werden die optischen Konstanten der verschiedenen Lagen benötigt. Besteht das Modell aus mehr als einer Lage, so ist es nicht mehr möglich, die optischen Konstanten direkt aus der Messung zu erhalten. Im einfachsten Fall können diese dann aus Datenbanken, wie z.B. Paliks „Handbuch der optischen Konstanten“ [pal97], bezogen werden. Bei vielen Materialien kommt es aber je nach Herstellung der Probe zu Unterschieden in der Zusammensetzung, der Dichte oder der Struktur, was sich auf die optischen Eigenschaften auswirken kann.

Deshalb ist es oftmals notwendig, die optischen Konstanten für das vorliegende System zu modifizieren oder sogar selbst zu modellieren. In dieser Arbeit wurde nur mit dem Modell optisch isotroper Festkörper gearbeitet, das heißt, dass sich das optische Verhalten dieser Materialien mit den zwei realen Parametern  $n(\omega)$  und  $\kappa(\omega)$  korrekt beschreiben lässt. Diese beiden Parameter sind nicht unabhängig voneinander. Der Brechungsindex  $n(\omega)$  und der Absorptionskoeffizient  $\kappa(\omega)$  lassen sich mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation (Gl. 3.3) ineinander überführen.

### Effektive Medium-Theorie

Liegt ein Material nicht als homogenes, dichtes Medium vor, so können optische Konstanten oft mit einer EMA (eng.: Effective Media Approximation) modelliert werden. Diese Abschätzungen basieren auf der Effektiven Medien Theorie (EMT). Ziel dieser Theorie ist es, die physikalischen Eigenschaften von heterogenen Materialien aus denen ihrer Komponenten, aus ihren Konzentrationen und aus (relativ wenigen) anderen Parametern, welche die Mikrostruktur der Probe charakterisieren, zu berechnen. Voraussetzung ist, dass die optischen Konstanten der reinen Komponenten vorliegen, und dass diese in einem mikroskopischen Bereich auch in der Mischung physikalisch gültig sind. Die EMT besagt dann, dass die effektiven Materialkonstanten  $\epsilon_{eff}$  sich über den räumlichen Mittelwert der einzelnen Komponenten berechnen lassen:

$$\epsilon_{eff} = \frac{\langle \vec{D} \rangle}{\langle \vec{E} \rangle} = \frac{\sum_i c_i \epsilon_i \langle \vec{E} \rangle}{\sum_i c_i \langle \vec{E} \rangle} \quad \text{mit} \quad \sum_i c_i = 1. \quad (3.13)$$

Gl. (3.13) ist exakt. Das Problem ist somit auf die Bildung des räumlichen Mittelwerts reduziert. In nur wenigen Fällen kann dieser berechnet werden, so dass eine Reihe von Abschätzungen entwickelt worden ist. Die in der Spektroskopie am häufigsten verwendeten Methoden sind die Maxwell-Garnet- und die Bruggemann-EMA [gar04, gar05, bru35]. Beide gehen von einer Form der Mischung mit kugelförmigen Einschlüssen aus. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Bruggemann-EMA verwendet. Sie ist auf Mischungen aus zwei oder drei Komponenten anwendbar und ist symmetrisch in Bezug auf die Vertauschung derselben. Ein Material mit einer geringeren Dichte lässt sich durch Mischung mit Vakuumkonstanten beschreiben. Gleichsam lässt sich Oberflächenrauigkeit durch eine dünne EMA-Schicht mit mindestens 50 % Vakuumanteil simulieren [asp79c, koh96].

Stehen gar keine geeigneten optischen Konstanten für die Modellierung der Messung zur Verfügung, so muss man sich diese anhand physikalisch sinnvoller Überlegungen selbst erzeugen. Für verschiedene Arten von Materialien stehen eine Reihe von Modellen zur Verfügung. Isotrope Festkörper lassen sich grob in drei Kategorien einteilen:

1. Hat das Medium in einem Wellenlängenbereich keine nennenswerte Absorption, so zeigt es dielektrisches Verhalten. Das heißt, der Absorptionskoeffizient ist praktisch null und der Brechungsindex hat eine schwache normale Dispersion.

2. Absorbiert das Material, so sind im Absorptionskoeffizient  $\kappa$  Absorptionsbanden zu erkennen. Die Bandenform und -breite hängt dabei von der Art des optischen Übergangs ab. Für den Brechungsindex resultiert dann im Allgemeinen auf der kurzwelligen Flanke der Absorption ein Minimum und auf der langwelligen Seite ein Maximum.
3. Metallisches Verhalten äußert sich derart, dass sowohl der Absorptionskoeffizient wie auch der Brechungsindex mit steigender Photonenenergie sinken. Das sogenannte Drude-Modell [dru90] erklärt dieses Verhalten: Das Absorptionsmaximum liegt im Nullpunkt, so dass man sich vom Infraroten bis ins Ultraviolette auf der Flanke einer breiten Absorptionsbande befindet. Dies wird deutlich, wenn man bedenkt, dass das freie Elektronengas keine Minimalenergie zur Absorption benötigt. Die meisten Metalle werden erst im fernen UV transparent, wenn die Photonenenergie die Höhe der Übergänge im Leitungsband überschreitet.

Sollen optische Konstanten an das Experiment angepasst werden, so kann dies für jeden einzelnen Datenpunkt beliebig genau berechnet werden. Dies hat allerdings den Nachteil, dass der Rechenaufwand sehr aufwendig ist, da 800 freie Parameter bestimmt werden müssen. Andererseits ist das Ergebnis nicht unbedingt physikalisch sinnvoll, da alle Messfehler, wie z.B. die begrenzte spektrale Auflösung oder Rauschen, sich in den Materialkonstanten wiederfinden. Insbesondere können durch Interferenzen an Filmen scharfe Oszillationen oft nicht richtig aufgelöst werden, so dass diese Oszillationen bei der Berechnung als „Materialeigenschaften“ erscheinen. Aus diesem Grund werden Modelle mit einer sogenannten Parametrisierung entwickelt, in denen charakteristische Kurvenverläufe mit einer begrenzten Anzahl von typischerweise einem bis zehn Parametern an die experimentellen Messungen angepasst werden können. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten Modelle zur Berechnung von optischen Konstanten näher erläutert werden.

### Cauchy-Modell

Mit dem Cauchy-Modell können die optischen Konstanten der meisten Medien mit geringer Absorption kreierte werden. Dies gilt insbesondere für Dielektrika und für Halbleiter bei Photonenenergien unterhalb der optischen Bandlücke. Der Brechungsindex wird aus der empirischen Cauchyformel mit den drei Fitparametern  $A$ ,  $B$  und  $C$  berechnet:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C\lambda^4 + \dots \quad (3.14a)$$

Des Weiteren kann eine exponentielle Absorption im kurzwelligen Bereich mit einer Amplitude  $\alpha$ , einem Exponentialfaktor  $\beta$  und einer Bandkante  $\gamma$  berücksichtigt werden:

$$K(\lambda) = \alpha \exp(\beta \cdot 12400 \cdot (1/\lambda - 1/\gamma)). \quad (3.14b)$$

In dieser Arbeit wurde dieses Modell zur Bestimmung der optischen Konstanten von amorphen Siliziumdioxidfilmen (a-SiO<sub>2</sub>) verwendet. Dabei reichte es aus, die ersten beiden Cauchy-Parameter  $A$  und  $B$  zu variieren. Es wurde keine Absorption angenommen.

Mit der Sellmeier-Formel lassen sich Dielektrika über einen größeren Spektralbereich beschreiben (vom mittleren IR bis in den UV-Bereich). Diese Formel basiert auf einer Summierung von Oszillatoren, welche die optischen Konstanten angleichen. Sie wird zum Beispiel in der Glasindustrie verwendet, wo Hersteller sogar die Sellmeier-Parameter zu ihren Gläsern angeben.

#### Lorentz-Modell und Tauc-Lorentz-Oszillatoren für Halbleiter

Findet im Medium z.B. aufgrund von Inter- oder Intradbandübergängen Absorption statt, so muss zur Anpassung dieser Banden eine geeignete Parametrisierung gefunden werden. In den meisten Fällen wird bei diesen Modellen die Absorption angepasst und der Brechungsindex über die Kramers-Kronig-Integration (3.3) berechnet. Deshalb ist neben der korrekten Beschreibung der Bandenform auch die Kramers-Kronig-Konsistenz des mathematischen Ausdrucks wichtig. Das einfachste Modell ist das Lorentz-Modell, in dem eine Anzahl von  $N$  Lorentzoszillatoren aufsummiert wird:

$$\varepsilon_2(E) = \varepsilon_\infty \left( 1 + \sum_{k=1}^N \frac{A_k^2}{E_k^2 - E^2 + i\Gamma_k E} \right). \quad (3.15)$$

Jeder Oszillator ist durch seine Lage  $E_k$ , seine Breite  $\Gamma_k$  und seine Amplitude  $A_k$  charakterisiert. In diesem Modell erhält man also  $3N$ -Fitparameter.

Um die optischen Eigenschaften von verschiedensten Materialien zu parametrisieren, wurde eine Vielzahl mathematischer Modelle entwickelt. Die meisten basieren auf dem Lorentz-Modell und enthalten zusätzliche Parameter, um die Bandenform der Lorentz-Oszillatoren zu korrigieren. Jellison und Modine stellten 1996 eine Tauc-Lorentz-Parametrisierung vor, die sie zur Berechnung der optischen Konstanten von amorphen Halbleitern benutzten [jel96].

Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit zur Modellierung von amorphen Siliziumlagen verwendet. Die dielektrische Funktion  $\varepsilon_2$  erhält man, indem man den Tauc-Ausdruck für die Zustandsdichte nahe der Bandkante

$$\varepsilon_2(E) = A_\tau \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \Theta(E - E_g) \quad (3.16)$$

mit dem Ausdruck des Lorentz-Modells (3.15) multipliziert:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{A\Gamma(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2} \cdot \frac{E_0}{E} & \text{für } E > E_g \\ 0 & \text{für } E \leq E_g \end{cases} \quad (3.17)$$

Dabei ist  $A$  das Produkt aus Tauc-Konstante  $A_\tau$  und Lorentzamplitude,  $E_g$  die optische Bandlücke,  $\Gamma$  der Verbreiterungsterm und  $E_0$  der zentrale Bandenabstand. Den Realteil  $\varepsilon_1$  der dielektrischen Funktion erhält man wieder durch die Kramers-Kronig-Transformation (3.3), so dass man für die Modellierung dieser Lage 6 variable Parameter erhält: die Filmdicke und die fünf Parameter der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_{l\infty}$ ,  $E_g$ ,  $E_0$ ,  $\Gamma$  und  $A$ .

### Aspnes-Theeten-Modell für Suboxide

Wie in Kapitel 2 diskutiert wird, ist zu erwarten, dass sich zwischen dem Siliziumdioxidfilm und dem Siliziumsubstrat eine Suboxidlage ( $\text{SiO}_x$ ) befindet. Da diese Lage weder die optischen Eigenschaften von Silizium noch von Siliziumdioxid hat, müssen diese mit einem weiteren Modell bestimmt werden. Es ist anzunehmen, dass die Zusammensetzung des Suboxids und somit seine optischen Eigenschaften sich während des Experiments ändern. 1979 modellierten Aspnes und Theeten erstmals solch ein amorphes Suboxid, indem sie dieses als chemische Mischung aus kristallinem Silizium und kristallinem Siliziumdioxid betrachteten. Sie wendeten dieses Modell erfolgreich bei Si-SiO<sub>2</sub>- und Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Mischungen an [asp79a, asp79b]. Später modellierten Mui und Smith mit demselben Modell die optischen Konstanten von Silizium-Kohlenstoff-Verbindungen [mui87].

Basierend auf einem Tetraeder-Modell von Philipp [phi70, phi71] wird a-SiO<sub>x</sub> aus Si-Si<sub>4</sub>-, Si-Si<sub>3</sub>O-, Si-Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-, Si-SiO<sub>3</sub>- und Si-O<sub>4</sub>-Tetraedern zusammengesetzt. Die statistische Gewichtung des Beitrags jedes Tetraeders zur dielektrischen Funktion von SiO<sub>x</sub> wird durch den stöchiometrischen Index  $x$  bestimmt. Diese Vorgehensweise ähnelt dem in der organischen Chemie verwendeten Verfahren zur Bestimmung des Brechungsindex auf der Basis der Polarisierbarkeiten von Molekülen. Die dort angewendete Clausius-Mossotti-

Beziehung gilt aber nur für den Fall, dass ein Molekül isoliert in einem Hohlraum eines Mediums untergebracht ist. Da aber in einem Festkörper sich polare Wechselwirkungen über den nächsten Nachbarn hinaus auswirken, kann hier die Polarisierbarkeit einer solchen Mischung nicht linear extrapoliert werden. Deshalb wird für die Polarisierbarkeit der Si-O-Bindung in den Si-Si<sub>4-v</sub>O<sub>v</sub>-Tetraedern der Wert von kristallinem SiO<sub>2</sub> eingesetzt und für die Si-Si-Bindungen wird folgende Skalierungsfunktion zur Berechnung der dielektrischen Funktion bei der Photonenenergie  $E$  benutzt:

$$\varepsilon_v = 1 + c_{1v} [\varepsilon_{a-Si}(c_{2v}E) - 1]. \quad (3.18)$$

Darin sind  $c_{1v}$  und  $c_{2v}$  Skalierungsparameter, die in [asp79a] bestimmt worden sind. Die dielektrische Funktion  $\varepsilon_{SiO_x}$  des Suboxides kann dann als EMA-Schicht in Abhängigkeit des stöchiometrischen Indexes  $x$  bestimmt werden.

Unter Verwendung der von Aspnes und Theeten bestimmten Skalierung verbleiben für die Modellierung des Suboxides mit dem stöchiometrischen Index  $x$  und der Schichtdicke zwei variable Parameter.

#### Modellierung nicht idealer Parameter

Weil in den meisten Fällen ein nicht-ideales System vorliegt, ist das modellierte Ergebnis stets „exakter“ als die Messung. Da die Auswertung der Filmparameter indirekt erfolgt, kann auch bei einer erheblichen Diskrepanz zwischen Experiment und Modell das Ergebnis sehr genau sein. Typische Ursachen sind die beschränkte Auflösung des Spektrometers, eine zu große Apertur, die Inhomogenität von Filmdicken und die Oberflächenrauigkeit. Diese Parameter können im Modell berücksichtigt werden, wodurch der Unterschied zwischen Experiment und Modell teilweise stark reduziert werden kann, ohne dass sich die variierten Parameter ändern. Damit wird vor allem die Beurteilung, ob man ein akkurates Modell erstellt hat, einfacher.

## 3.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) wird üblicherweise zur Analyse von Molekül- und Festkörperschwingungen benutzt. Gemessen wird die Absorption von infrarotem Licht beim Durchqueren eines zu untersuchenden Mediums. IR-Absorption kann dann stattfinden, wenn sich bei der Wechselwirkung mit dem Licht das Dipolmoment des Mediums ändert.

Seit der Entwicklung von FTIR-Spektrometern zu kommerziellen Geräten haben diese die dispersen Spektrometer im Infrarot-Bereich praktisch verdrängt. Der wesentliche Unterschied zu anderen Spektrometertypen besteht darin, dass bei der FTIR-Spektroskopie das Licht moduliert wird. Dadurch ist es möglich, alle Wellenlängen gleichzeitig zu messen. Die spektrale Information erhält man nach einer Fouriertransformation der Messdaten. Dies zieht eine Reihe von Vorteilen gegenüber dispersiven Geräten nach sich. Zunächst wird die Messzeit um ein Vielfaches reduziert, da das räumliche Abfahren des dispersiv zerlegten IR-Strahls nicht mehr notwendig ist (Fellgett-Vorteil). Die schlitzförmige Blende bei dispersiven Instrumenten kann durch eine runde Blende ersetzt werden, was die Einkopplung des IR-Lichts vereinfacht und zu einem höheren Lichtleitwert führt (Jaquinot-Vorteil). Des Weiteren findet bei FTIR-Geräten die Frequenzkalibration über den Vergleich mit einem He/Ne-Laser für den gesamten Spektralbereich während der Messung statt (Connes-Vorteil). An dieser Stelle sollen die wichtigsten Grundlagen der FTIR-Spektroskopie erläutert werden. Es existiert hinreichend weiterführende Literatur zu diesem Thema, z.B. [gün96, wei88 und gri86].

### 3.2.1 Aufbau des FTIR-Spektrometers

Der Aufbau des verwendeten FTIR-Spektrometers ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Die wichtigsten Komponenten sind die Lichtquelle, das Michelson-Interferometer, die Probenkammer mit diverser Messoptik und der IR-Detektor. Das Detektorsignal wird extern auf einer Messkarte in einem Computer verarbeitet. Zur weiteren Auswertung und zur Ansteuerung der Optik steht entsprechende Software des Spektrometerherstellers zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde ein IFS66v FTIR-Spektrometer mit dem Softwarepaket OPUS NT 3.1 der Firma BRUKER verwendet. Die Optik dieses Geräts ist komplett evakuiert ( $\sim 1$  mbar).

Als Strahlungsquelle im mittleren Infrarot (MIR, ca.  $400 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ ) dienen überwiegend thermische Keramikheizer. Der früher eingesetzte Nernststift wird erst bei höheren Temperaturen elektrisch leitend, so dass es notwendig ist, ihn vorzuheizen. Moderne Keramiken, wie die heute übliche Siliziumcarbidwendel (Globar), sind bereits bei Raumtemperatur leitend. Da die Messqualität wesentlich von der Intensität des IR-Strahls abhängt, sollte die Globartemperatur möglichst hoch sein. Typischerweise liegt sie zwischen  $1200$  und  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei höheren Temperaturen entstehen durch die Zersetzung von Luft Stickoxide im Spektrometer, die zu ungewollten Absorptionen führen und durch Korrosion Schäden im Gerät verursachen können. Des Weiteren sollte für stabile Messungen die Temperatur der Strahlungsquelle möglichst konstant gehalten werden. Dies wird im IFS66v durch eine permanente Wasserkühlung erreicht. Trotzdem macht sich das Auskühlen beim Belüften der Optik im Spektrum bemerkbar. Deshalb wird darauf geachtet, dass der Druck im Spektrometer vor einem Experiment einige Stunden möglichst konstant ist. Neben dem Globar befindet sich noch eine NIR-Quelle (nahes infrarot,  $2000 - 15000 \text{ cm}^{-1}$ ) in Form einer Halogenlampe im Gerät. Über einen beweglichen Spiegel kann die Strahlquelle ausgewählt werden. Diese Lichtquelle hat im Bereich über  $2000 \text{ cm}^{-1}$  eine höhere Intensität als der

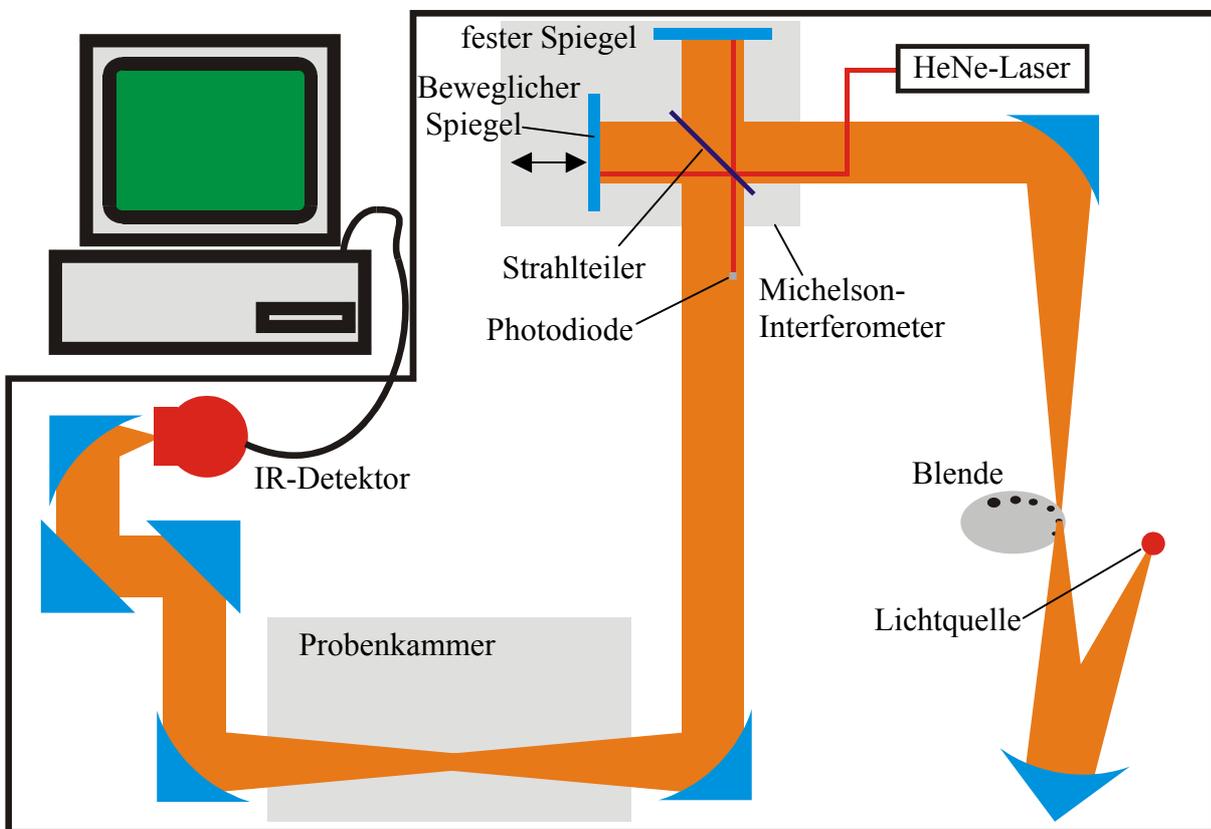


Abb. 3.4: Aufbau des FTIR-Spektrometers IFS66v

Global. Dabei lässt der verwendete Strahlteiler sogar genügend sichtbares Licht durch, so dass man damit die Messoptik justieren kann.

Über einen konkaven Spiegel wird das Licht auf eine Lochblende („Jaquinot-Blende“) fokussiert. Optisch stellt diese Blende, deren Durchmesser von 0,25 bis 12 mm eingestellt werden kann, die eigentliche Strahlungsquelle des Spektrometers dar. Das Licht wird mit einem 90°-Parabolspiegel ( $f = 153 \text{ mm}$ ) gesammelt, und der dann parallele Strahl wird in das Michelson-Interferometer eingekoppelt. Diese Blendenöffnung wird über die Optik auf die Probe und letztlich auf den IR-Detektor abgebildet.

Das Michelson-Interferometer ist das Herzstück des FTIR-Spektrometers, bestehend aus einem Strahlteiler (ein mit Germanium beschichteter KBr-Einkristall), einem festen Spiegel und einem beweglichen Spiegel. Der Strahlteiler reflektiert die Hälfte des Lichts auf den festen Interferometerspiegel, während das restliche Licht auf den beweglichen Spiegel transmittiert wird. Anschließend rekombinieren die beiden Teile wieder am Strahlteiler, wo sie je nach Phasendifferenz miteinander konstruktiv oder destruktiv interferieren. Der bewegliche Spiegel fährt auf einem Schlitten kontinuierlich hin und her, so dass die Phasendifferenz der beiden Interferometerarme für jede Wellenlänge ständig moduliert wird. Die detektierte Signalintensität in Abhängigkeit von der Spiegelposition aufgetragen nennt man Interferogramm. Haben die beiden Spiegel exakt den gleichen Abstand zum Strahlteiler, dann resultiert für alle Wellenlängen eine konstruktive Interferenz und das Interferogramm hat sein absolutes Maximum (engl.: Centre Burst). Für die Berechnung der Spektren muss die Position des beweglichen Spiegels genau bekannt sein. Diese wird während der Messung dynamisch bestimmt, indem das Interferogramm eines HeNe-Lasers über eine Photodiode detektiert wird. Aufgrund der schmalen Linienbreite des Lasers ist dieses sinusförmig, wobei die Abstände der Nullstellen genau der halben Laserwellenlänge ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) entsprechen. Die Mess-Software sucht im Interferogramm den Centre Burst und kann dann mit Hilfe des HeNe-Signals die Position des Interferometerspiegels bestimmen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass das Licht in Richtung des Interferometereingangs mit einer um 180° verschobenen Phasendifferenz abgestrahlt wird. Insgesamt verlässt also jeweils die Hälfte der eingestrahnten Intensität das Interferometer über einen der beiden Interferometerarme.

Nach dem Interferometer passiert der IR-Strahl das zu analysierende Medium und wird auf einen IR-Detektor fokussiert. Je nach Anforderung wurden verschiedene Detektoren verwendet. DTGS-Detektoren (deutrieretes Triglycerinsulfat) arbeiten thermisch. Sie decken

Typ	Spektralbereich [cm <sup>-1</sup> ]	Fenstermaterial	Fläche [mm <sup>2</sup> ]	Empfindlichkeit [cm·Hz <sup>-1/2</sup> ·W <sup>-1</sup> ]	Zeitkonstante [s]	Messtemperatur [K]
DTGS	200 - 9000	KBr	2	4 x 10 <sup>8</sup>	10 <sup>-3</sup>	300
MCT	600 - 7000	ZnSe	1	2 x 10 <sup>10</sup>	10 <sup>-6</sup>	77
MCT	700 - 7000	ZnSe	1	4 x 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-6</sup>	77
InSb	1850 - 10000	Saphir	1	1 x 10 <sup>11</sup>	10 <sup>-6</sup>	77

**Tab. 3.1:** Eigenschaften der verwendeten IR-Detektoren

einen großen Spektralbereich ab und funktionieren bei Raumtemperatur. InSb- (Indium-Antimonid) und MCT-Detektoren (Mercury-Cadmium-Tellurid) haben eine erheblich bessere Empfindlichkeit. Sie sind Halbleiterelemente, die entweder photovoltaisch oder als Photowiderstand fungieren. Die typischen Halbleitereigenschaften wie thermisches Rauschen und die Existenz einer Bandlücke führen dazu, dass sie mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen, und dass der Spektralbereich eingeschränkt ist. In Tab. 3.1 sind die Eigenschaften der verwendeten Detektoren zusammengefasst.

Das Signal wird direkt am Detektor mit einem Vorverstärker in ein Spannungssignal umgewandelt und anschließend im Elektronikmodul des Spektrometers mit einem Analog-Digital-Wandler digitalisiert. Die Nulldurchgänge des HeNe-Lasersignals dienen als Triggersignal, welches dem Analog-Digital-Wandler den Befehl erteilt, einen Datenpunkt auszulesen. Der Abstand der Datenpunkte im Interferogramm entspricht also immer 316,4 nm. Das Interferogramm wird im Computer gespeichert und weiterverarbeitet.

Während der Messung wird die Intensität am Detektor in Abhängigkeit von der Spiegelposition aufgenommen und über die gewählte Anzahl der Interferogramme gemittelt. Eine einzelne Wellenlänge  $\omega_i$  würde in einem Spektrum mathematisch durch das Produkt der Intensität  $I(\omega)$  mit einer Deltafunktion  $\delta(\omega_i - \omega)$  beschrieben, so dass das ganze Spektrum der Summe  $\sum I(\omega_i) \cdot \delta(\omega_i - \omega)$  entspricht. Im Interferogramm hat eine einzelne Wellenlänge die Form einer Kosinusfunktion, so dass das Interferogramm sich mathematisch als Überlagerung der  $i$ -Kosinusfunktionen darstellt. Sowohl das Interferogramm als auch das Spektrum enthalten die gleiche physikalische Information. Eine Fouriertransformation ermöglicht den Wechsel zwischen diesen beiden Darstellungen.

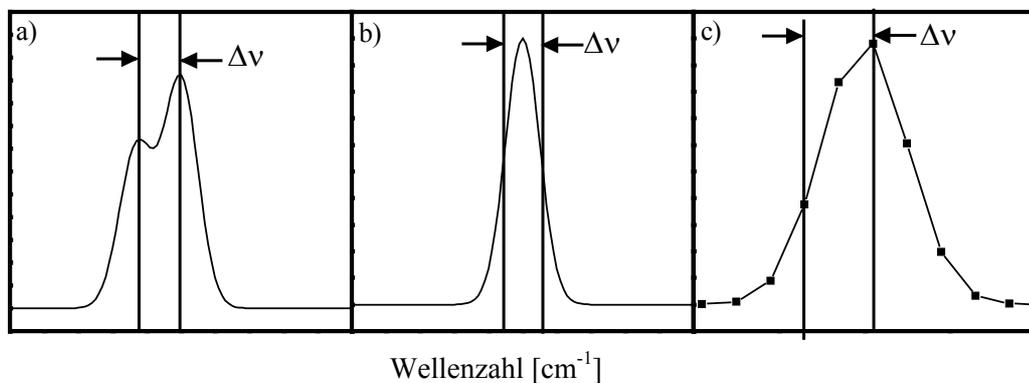
Obwohl die Berechnung des Spektrums der wichtigste Schritt in der FTIR-Spektroskopie ist, soll hier auf die mathematische Formulierung der Fouriertransformation nicht näher eingegangen werden. Sie wird von der Mess-Software automatisch ausgeführt, so dass der

Anwender kaum damit zu tun hat. In Büchern zur FTIR-Spektroskopie (z.B. [gün96, gri86]) oder im Benutzerhandbuch der Spektrometerhersteller ist die mathematische Herleitung der allgemeinen Formel und von den in der Praxis angewendeten Variationen, die meist den Rechenaufwand reduzieren sollen und üblicherweise mit FFT (eng.: Fast Fourier Transformation) bezeichnet werden, ausführlich dargestellt.

### 3.2.2 FTIR-Messungen

Für das Messergebnis sind vor allem zwei Parameter interessant: das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl.: signal-to-noise ratio) und die spektrale Auflösung. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu optimieren, kann das Signal maximiert oder das Rauschen reduziert werden. Das Erste hängt von der Messgeometrie ab und kann normalerweise nur schwer beeinflusst werden. Das Rauschen wird reduziert, indem mehrere Interferogramme gemessen werden und über diese gemittelt wird. Mittelt man  $N$ -Interferogramme, so verbessert sich das Rauschen um den Faktor  $\sqrt{N}$ . Entsprechend wird die Messzeit verlängert, so dass ein Kompromiss zwischen Messzeit und Signal-zu-Rausch-Verhältnis gefunden werden muss.

Rayleigh definierte die Auflösung eines Spektrometers dadurch, dass zwei benachbarte Banden gerade noch differenziert werden können (siehe Abb. 3.5a). Seitdem es Laser gibt, wird die Auflösung als die Halbwertsbreite der Bande definiert, mit der monochromatisches Licht detektiert wird (Abb. 3.5b). Die Auflösung, mit der FTIR-Spektrometer messen, basiert aber auf einem anderen Kriterium. Sie bezieht sich auf die Datenpunktdichte. Der Abstand der Datenpunkte ist halb so groß wie die gewählte Auflösung (Abb. 3.5c).



**Abb. 3.5:** Verschiedene Definitionen der spektralen Auflösung: a) nach Rayleigh, b) nach der minimal auflösbaren Halbwertsbreite und c) nach dem doppelten Abstand der Datenpunkte im FTIR-Spektrum

Eine höhere Auflösung im Spektrum (Frequenzdomäne) bedingt ein längeres Interferogramm (Ortsdomäne), was bedeutet, dass der Interferometerspiegel einen größeren Bereich abfahren muss. Die Auflösung ist antiproportional zum doppeltem Verfahrweg des Spiegels, wodurch bei dem IFS66v bei einem Verfahrweg von maximal 5 cm eine Auflösung von fast  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  resultiert. Da die Spiegelgeschwindigkeit nur wenig variiert werden kann, zieht eine höhere Auflösung eine längere Messzeit nach sich.

Die optimalen Messeinstellungen hängen vom System ab. Die Auflösung sollte so hoch sein, dass die schmalsten Banden des Spektrums aufgelöst werden können und die Anzahl der aufgenommenen Interferogramme sollte so groß sein, dass die kleinste Bande, die detektiert werden soll, sich noch deutlich aus dem Rauschen abhebt.

Neben der Auflösung und der Anzahl der gemittelten Interferogramme sind die Apodisation und das Zerofilling wichtige Einstellungen in der Mess-Software. Da sie nur die Fouriertransformation betreffen, können diese Parameter aber durch eine erneute Berechnung des Spektrums jederzeit geändert werden. Am Ausgang des Detektors liegen während der Messung typischerweise Signale im Frequenzbereich von 1 bis 100 kHz an. Da die Empfindlichkeit der Elektronik frequenzabhängig ist, ist es wichtig, dass die Geschwindigkeit des Interferometerspiegels möglichst konstant ist. Weil dies an den Enden des Verfahrwegs nicht gegeben ist, wird das Signal dort abgeschaltet. Tritt an dieser Stelle ein Sprung im Interferogramm auf, so können durch die Fouriertransformation Artefakte entstehen. Diese treten typischerweise in Form von Überschwingern an den Seiten schmaler Banden auf. Um dies zu verhindern, stehen Funktionen zur Verfügung, die diesen Übergang abrunden: die Apodisationsfunktionen. Ohne Apodisation, was einer „Boxcar-Funktion“ entspricht, erhält man die beste Linienschärfe, wobei die Linienform aber verzerrt werden kann. Ist die Apodisation zu stark, verbreitert sich die Bandenform im Spektrum.

Aufgrund der endlichen Länge des Interferogramms erhält man eine begrenzte spektrale Auflösung, was sich durch die Dichte an Datenpunkten bemerkbar macht. Beim Verbinden der Datenpunkte entstehen Ecken. Das sogenannte Zerofilling verlängert das Interferogramm hinreichend durch das Hinzufügen von Nullen, so dass die Banden eine „schöne“, runde Form erhalten.

Eine einzelne IR-Messung enthält als Information neben der Absorption der Probe auch die Eigenschaften von Lichtquelle, Optik und Detektor. Um die gerätespezifischen Merkmale zu eliminieren, werden zwei Messungen miteinander verrechnet. Neben der eigentlichen

Messung wird eine Referenzmessung durchgeführt, die idealer Weise bis auf die fehlende Probe identisch mit der Probenmessung ist.

In der IR-Spektroskopie ist es üblich, entweder Transmissions- oder Absorptionsspektren zu verwenden. Ein Transmissionsspektrum erhält man, wenn man die Probenmessung  $I_{tr}$  durch die Referenzmessung  $I_0$  dividiert:

$$Transmission = I_{tr}/I_0 \quad (3.19)$$

Man erhält somit die relative Transmission der Probe. Die Absorption stellt der negative natürliche Logarithmus der Transmission dar:

$$Absorption = -\ln(I_{tr}/I_0) \quad (3.20)$$

Sowohl die Transmission als auch die Absorption sind dimensionslos. Man beachte, dass die Halbwertsbreite von Absorptionsbanden von der Darstellung der Spektren abhängt. Sie ist bei Absorptionsspektren kleiner, weshalb Spektren in dieser Darstellung oft klarer aussehen.

Den Absorptionskoeffizienten erhält man, wenn man die Absorption auf Parameter, wie z.B. Druck oder Weglänge, die von der Art der Probe abhängen, normiert.

### 3.2.3 FTIR-Spektroskopie von Gasen

Die IR-Analyse von Gasen ist oft mit einem großen instrumentellen Aufwand verbunden. Das Problem liegt vor allem in den kleinen Konzentrationen eines Stoffes im Dampf, die schon etwa einen Faktor 1000 geringer sind als in einer Flüssigkeit. Normalerweise ist der Partialdruck des zu untersuchenden Gases zudem deutlich kleiner als eine Atmosphäre. Um hinreichend große Absorptionen zu erhalten, ist dann eine entsprechend lange Mess-Strecke notwendig. Deshalb werden oft Multireflexionszellen benutzt, mit denen Mess-Strecken von über 10 m im Labor realisierbar sind [got97].

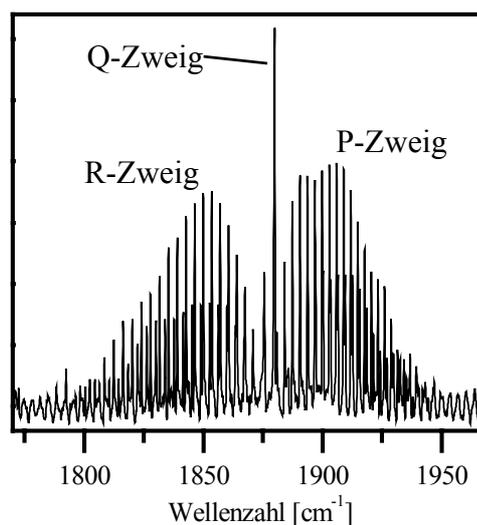
In dieser Arbeit wurde die Gasanalyse zur Kontrolle der Reaktionsatmosphäre benutzt. Dabei wurde mit relativ hohen Partialdrücken von  $10^{-3}$  bis 10 mbar gearbeitet, so dass bei einer einfachen Transmission auf einer Strecke von 30 cm durch die UHV-Apparatur die Absorption gut messbar war.

Die Anregung von Schwingungen und Rotationen eines Moleküls in der IR-Spektroskopie ist dann möglich, wenn damit eine Änderung des Dipolmoments verbunden ist. Obwohl die Übergangsenergien von Molekülrotationen normalerweise im Mikrowellenbereich liegen, spielen diese in der IR-Spektroskopie an Gasen insofern eine Rolle, da die Vibrationsanregung meist mit einer Änderung des Rotationszustands einhergeht. Ein N-atomiges Molekül hat in der Gasphase 3 Translations-, 3 Rotations-

und  $3N-6$  Schwingungsfreiheitsgrade. Ausnahmen sind lineare Moleküle, bei denen ein Rotationsfreiheitsgrad zugunsten eines Schwingungsfreiheitsgrads wegfällt.

Ein typisches Schwingungs-Rotations-Spektrum ist in Abb. 3.6 gezeigt. Je nachdem ob sich die Rotationsquantenzahl des Moleküls um  $+1$ ,  $-1$  oder gar nicht ändert, wird das Spektrum in einen R-, P- oder Q-Zweig eingeteilt. Der Q-Zweig entspricht einem reinen Schwingungsübergang ohne Änderung der Rotation. Er tritt nicht bei allen Molekülen auf. Die Struktur der Rotationslinien kann recht kompliziert aufgebaut sein. Wasser hat beispielsweise drei unterschiedliche Trägheitsmomente, die sich in einem Zweig überlagern. Kohlenstoffdioxid verfügt als lineares Molekül hingegen nur über ein einziges Trägheitsmoment. Aufgrund der Rotationsaufweitung sind die Abstände der Rotationslinien nicht exakt gleich.

Die natürliche Linienbreite, die auf die Lebensdauer eines angeregten Zustands bis zu seinem spontanen Zerfall zurückzuführen ist, spielt in der IR-Spektroskopie meistens keine Rolle, da die effektive Lebensdauer durch die Wechselwirkungen mit der Umgebung stark verkürzt wird. Im Allgemeinen sind die Absorptionslinien in Gasspektren vergleichsweise schmal, da die Wechselwirkung kleiner ist als in Flüssigkeiten oder Festkörpern. Die Linien werden durch Stöße verbreitert, weswegen dieser Effekt auch Druckverbreiterung genannt wird. Deshalb sollte bei einem Gasspektrum neben der gemessenen Auflösung, der Gasart, der Konzentration und der Messlänge auch der Druck angegeben sein. Die Banden sind durch die Rotationsstruktur für das entsprechende Molekül charakteristisch. Will man die Rotationsstruktur auflösen, werden im Allgemeinen aufgrund der höheren Auflösung und des



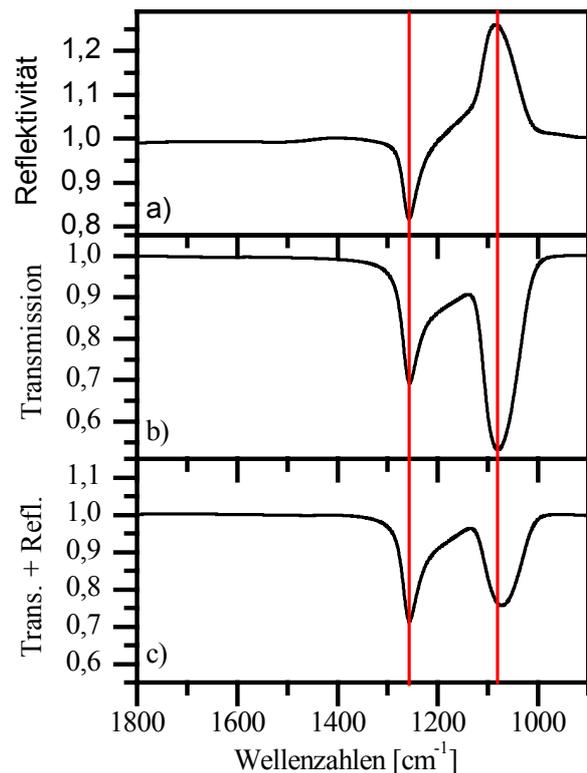
*Abb. 3.6: NO- Gasphasenspektrums, mit  $0,25 \text{ cm}^{-1}$  Auflösung gemessen*

notwendigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses lange Verfahrenwege des Interferometerspiegels, die Aufnahme vieler Interferogramme und damit längere Messzeiten benötigt. Für eine quantitative Analyse müssen die Rotationslinien jedoch nicht unbedingt aufgelöst werden. Man muss nur darauf achten, dass ein Vergleichsspektrum unter den gleichen Bedingungen (Auflösung und Druck) aufgenommen wurde und man kann dann durch eine lineare Skalierung die Konzentration bestimmen. Dazu eignen sich der P-Zweig und, falls vorhanden, der Q-Zweig.

### 3.2.4 FTIR-Spektroskopie von Festkörpern

Neben der Analyse der Gasphase wurde die FTIR-Spektroskopie in dieser Arbeit auch zur Charakterisierung der Chemie an der Siliziumoberfläche eingesetzt. Sowohl die H-Terminierung als auch das Oxid können auf Silizium mit hoher Empfindlichkeit detektiert werden.

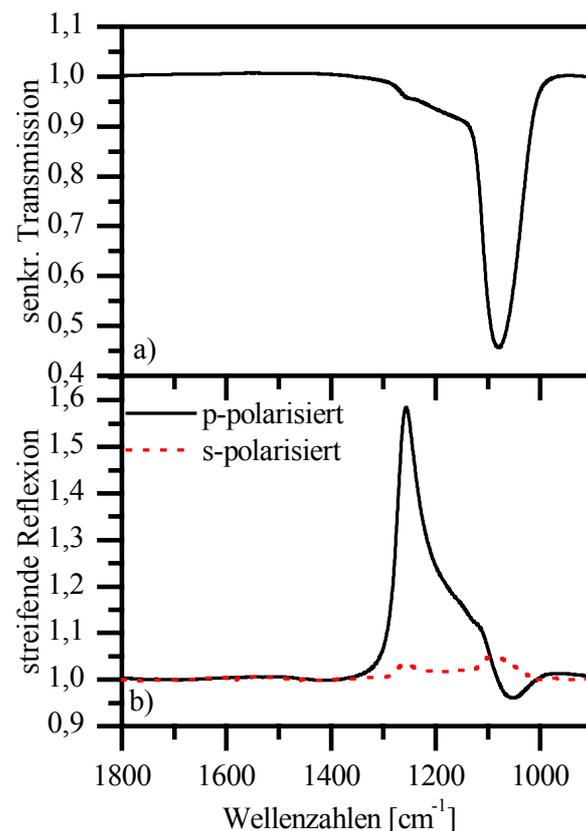
Im Vergleich zur Gasphasenanalyse werden an die Spektroskopie von Festkörpern ganz andere Anforderungen gestellt. Viele Festkörper absorbieren so stark, dass es nur möglich ist, die Reflexion zu messen. Ist die Probe im interessanten Frequenzbereich transparent genug für eine Transmissionsmessung, so spiegelt sich die Reflektivität trotzdem im Spektrum wieder, da das reflektierte Licht genauso wenig transmittiert wie das absorbierte Licht. Bei Filmen, die deutlich dicker sind als die Eindringtiefe des Lichts, spielt dieser Oberflächeneffekt kaum eine Rolle. Dies gilt aber weder für die H-Terminierung noch für ultradünne ( $< 6$  nm)  $\text{SiO}_x$ -Filme, die in dieser Arbeit untersuchten Systeme. Die Reflektivität ist sehr eng mit der Absorption verknüpft. In der Umgebung einer Absorption vollzieht



**Abb. 3.7:** Vergleich der FTIR-Spektren eines 100 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Filmes auf  $\text{Si}(100)$ : a) in Reflexion, b) in Transmission und c) Summe aus Transmission und Reflexion

der Brechungsindex, der die Reflektivität bestimmt, starke Änderungen. Betrachtet man eine einzelne Absorptionsbande, so hat die Reflektivität an der langwelligen Flanke ein Maximum und an der kurzwelligen Seite ein Minimum. Liegt eine Überlagerung von mehreren Absorptionen vor, so sind Bandenlage, -intensität und -breite nicht mehr ohne Weiteres exakt zuzuordnen. Als Beispiel sind in Abb. 3.7 a) das Transmissions- und b) das Reflexionsspektrum eines ca. 100 nm dicken thermischen Oxids auf einem einseitig polierten Siliziumwafer dargestellt. Dabei wurden das reflektierte und das transmittierte Signal in derselben Probenposition bei einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  gemessen. Als Referenz diente eine oxidfreie, H-terminierte Oberfläche. Da an der  $1075\text{ cm}^{-1}$ -Bande im Reflexionsspektrum die Intensität erhöht ist, wird klar, dass aus dieser Messung ein korrektes Absorptionsspektrum nicht bestimmt werden kann. Verrechnet man die Summe aus Transmission und Reflexion von Probe und Referenz durch  $(I_{\text{ox}}^{\text{trans.}} + I_{\text{ox}}^{\text{refl.}}) / (I_{\text{ref}}^{\text{trans.}} + I_{\text{ref}}^{\text{refl.}})$  erhält man den wirklich absorbierten Anteil der Probe bei dieser Messung (Abb. 3.7 c)). Dabei fällt vor allem auf, dass die  $1075\text{ cm}^{-1}$ -Bande im Transmissionspektrum aufgrund des reflektierten Anteils überhöht ist.

Bei den *in situ* Messungen des Oxidwachstums konnte dieses Verfahren leider nicht angewendet werden, da es bei den sehr dünnen Filmen und den damit verbundenen kleinen Absorptionen extrem wichtig ist, dass während der Messreihe keine Änderungen an der Optik vorgenommen werden. In diesem Fall, wie in den meisten publizierten Spektren ultradünner  $\text{SiO}_2$ -Filme, können Spektren nur dann verglichen werden, wenn die identische Messgeometrie verwendet würde. Bei Festkörpern spielt im Gegensatz zu Gasmessungen die Polarisationsrichtung des Lichts eine wesentliche Rolle. Zum Einen hängt die Reflektivität von der Polarisationsrichtung ab. Die Auswirkungen der Reflektivität wurden bereits diskutiert. Ein weiterer Effekt tritt bei der Reflexion auf



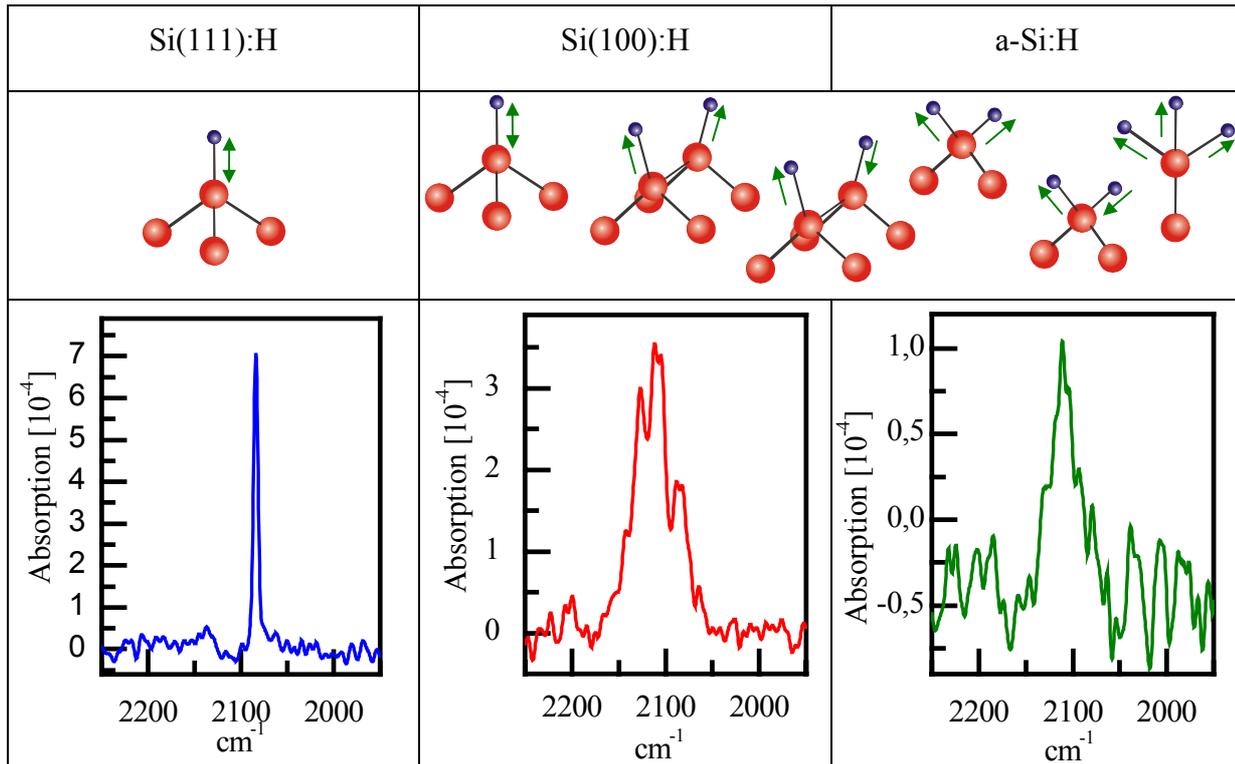
**Abb. 3.8:** Einfluss der Polarisationsrichtung des Lichtes auf das IR-Spektrum eines 100 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Films: a) in senkrechter Transmission und b) in streifender Reflexion gemessen

Leitern auf. Direkt aus den Maxwell-Gleichungen folgt, dass die parallele Komponente des elektrischen Feldes auf einer leitenden Grenzfläche null sein muss, während die senkrechte Komponente durch ein gespiegeltes Feld sogar verstärkt wird.

Darüber hinaus gibt es in Festkörpern und an Oberflächen IR-Banden, die sich nur mit einer bestimmten Polarisationsrichtung anregen lassen. Dies betrifft zum Beispiel die Si-H-Bindung auf der Si(111):H-Oberfläche. Da die Bindung, und somit auch das Dipolmoment, senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist, kann diese Bande nur mit parallel polarisiertem Licht angeregt werden. Im Gegensatz dazu können optische Phononenbanden im Festkörper prinzipiell nur senkrecht polarisiertes Licht absorbieren. In Abb. 3.8 ist der 100 nm SiO<sub>2</sub>-Film aus dem vorangegangenen Absatz mit polarisiertem Licht gemessen worden. In senkrechter Transmission ist das Licht immer senkrecht polarisiert, während in streifender Reflexion bei einem Einfallswinkel von 79 ° das Licht mit einem Polarisator polarisiert werden muss. In der Transmissionsmessung kann praktisch nur die Bande bei 1075 cm<sup>-1</sup> detektiert werden. Mit dem parallel polarisierten Licht in streifender Reflexion ist nur die 1250 cm<sup>-1</sup>-Bande zu sehen, wohingegen mit s-polarisiertem Licht beide Banden eine erhöhte Reflektivität aufzeigen.

Diese Darstellung soll vor allem verdeutlichen, dass es keine Messgeometrie gibt, die für alle Festkörper optimal ist. Insbesondere an Oberflächen kann durch eine geeignete Messtechnik die Empfindlichkeit um mehrere Größenordnungen optimiert werden.

Zu Beginn jedes Experiments war es wichtig, die Qualität der H-Terminierung auf der Oberfläche zu kontrollieren. Abhängig von der Siliziumoberfläche besteht die Terminierung aus SiH-, SiH<sub>2</sub>- oder SiH<sub>3</sub>-Gruppen. Die SiH<sub>x</sub>-Biegeschwingung tritt zwischen 610 und 640 cm<sup>-1</sup> auf. Besonders interessant ist allerdings der SiH<sub>x</sub>-Streckschwingungsbereich zwischen 2065 und 2150 cm<sup>-1</sup>, da sich in diesem Frequenzbereich weder Absorptionen des Siliziumsubstrats noch von störenden Restgasen befinden. Daher erhält man eine glatte Basislinie in den Spektren. Ein weiterer Grund besteht darin, dass die Kombination aus Globar, Strahlungsquelle und MCT-Detektor in diesem Bereich das stärkste Signal und somit das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis zeigt. In Abb. 3.9 sind Messungen der H-Terminierung auf den verwendeten Siliziumoberflächen dargestellt.



**Abb. 3.9:** FTIR-Spektren der H-terminierten Substrate: Das kristalline Silizium wurde in Transmission und das a-Si in Reflexion gemessen.

Die Si-H-Streckschwingung auf der Si(111)(1x1):H-Oberfläche ist die schmalste bekannte Adsorbatschwingung. Der Grund dafür ist, dass bei der nasschemischen Präparation atomar ebene Plateaus geätzt werden, auf denen die Si-H-Bindungen senkrecht stehen. Somit existieren relativ wenige Defekte, die zu einer inhomogenen Bindungsverteilung führen könnten. Des Weiteren können innerhalb der wohlgeordneten Domänen die zueinander parallel angeordneten Oszillatoren miteinander koppeln, was zu einer schmalen Linienbreite führt [cha88, dum90, jak91]. Die Breite und Lage der Bande ist sehr stark von der Domänengröße und von Defekten abhängig und eignet sich deshalb hervorragend zur Charakterisierung der Oberflächenqualität [new99].

Die H-terminierten Si(100)- und amorphen Silizium-Oberflächen sind chemisch inhomogen, so dass alle  $\text{SiH}_x$ -Spezies detektiert werden können (siehe Abb. 3.9). Aufgrund der Gewichtung der einzelnen  $\text{SiH}_x$ -Moden kann die Oberflächenpräparation in Bezug auf die Rauigkeit optimiert werden [maz99]. Im Gegensatz zu den kristallinen Substraten wurde die amorphe Siliziumoberfläche in Reflexion gemessen. Deshalb sind die Absorptionsspektren nicht direkt vergleichbar. In Tab. 3.2 sind die Absorptionsfrequenzen der  $\text{SiH}_x$ -Streckschwingungsmoden an Oberflächen zusammengefasst.

Oberfläche		Schwingungsmode	Lage
Si-H	Si(111)-(1x1):H	Streckschwingung	2083 cm <sup>-1</sup>
H-Si-Si-H	Si(110)-(1x1):H	Streckschwingung, gegen Phase	2070,8 cm <sup>-1</sup>
H-Si-S-iH	Si(110)-(1x1):H	Streckschwingung, in Phase	2089,3 cm <sup>-1</sup>
H-Si-S-iH	Si(100):H und a-Si:H	Streckschwingung, gegen Phase	2087 cm <sup>-1</sup>
H-Si-Si-H	Si(100):H und a-Si:H	Streckschwingung, in Phase	2090 cm <sup>-1</sup>
Si-H <sub>2</sub>	Si(100):H und a-Si:H	symmetrische Streckschwingung	2105 cm <sup>-1</sup>
Si-H <sub>2</sub>	Si(100):H und a-Si:H	asymmetrische Streckschwingung	2115 cm <sup>-1</sup>
Si-H <sub>3</sub>	Si(100):H und a-Si:H	symmetrische Streckschwingung	2130 cm <sup>-1</sup>

**Tab. 3.2:** Lagen der SiH-Streckschwingungen auf verschiedenen H-terminierten Oberflächen. Die Werte wurden aus der Dissertation von Jochen Lambers [lam02] übernommen.

Siliziumdioxid kann über seine Gitterschwingungen (Phononen) mittels IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Man unterscheidet in Festkörpern zwischen akustischen und optischen Phononen, die beide transversale und longitudinale Moden besitzen. Mit akustischen Phononen werden Gitterschwingungen bezeichnet, durch die keine effektive Ladungsverschiebung im Festkörper stattfindet. Die Kopplung von optischen Phononen beruht auf weitreichenden Dipol-Wechselwirkungen. Deshalb sind sie vor allem in Festkörpern mit sehr polaren Bindungen, wie z.B. in Salzen, detektierbar.

Im Gegensatz zu akustischen Phononen geht bei optischen Phononen die Dispersionsrelation nicht durch den Ursprung, das heißt, dass bei einer unendlichen Wellenlänge die Schwingungsfrequenz von null verschieden ist [wei88]. Dies entspricht einer gleichsinnigen Bewegung aller Gitteratome einer Sorte. Betrachtet man die Absorption als eine Wechselwirkung, bei der ein Photon vernichtet und ein Phonon erzeugt wird, müssen Energie- und Impuls erhalten bleiben. Dies entspricht den Schnittpunkten in der Dispersionsrelation, wobei für das Licht gilt:  $v = c/\lambda = 2\pi \cdot c \cdot k$ . Da die Lichtgeschwindigkeit sehr viel größer als die Schallgeschwindigkeit ist, können solche Wechselwirkungen praktisch nur für  $k = 0$  stattfinden. Weil nur bei optischen Phononen die Dispersionsrelation eine endliche Frequenz bei  $k = 0$  ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) aufweist, können demnach nur diese in einem Ein-Photonen-Prozess absorbieren [wei88].

Neben den Erhaltungssätzen muss die Kopplung zwischen der IR-Strahlung und den Phononen betrachtet werden. Für Ein-Quantenübergänge findet man nur für transversale optische (TO) Phononen ein nicht-verschwindendes Übergangsmatrixelement [car75].

Im Frequenzbereich der TO-Phononenmode von amorphem  $\text{SiO}_2$  bei  $1075 \text{ cm}^{-1}$  wurden von Harbecke et al. das Transmissions- und Reflexionsverhalten von amorphem  $\text{SiO}_2$  untersucht [har85]. Zwar kann die LO-Phononenbande zwischen  $1200$  und  $1300 \text{ cm}^{-1}$  nicht mit IR-Spektroskopie gemessen werden. Trotzdem ist bei  $1260 \text{ cm}^{-1}$  eine Wechselwirkung mit parallel polarisiertem Licht festgestellt worden. Diese ist auf den sogenannten **Berremann-Effekt** zurückzuführen [ber63]. Da bei parallel polarisiertem Licht das elektrische Feld eine auf der Oberfläche senkrecht stehende Komponente besitzt, kann dieses Oberflächenladungen induzieren. Diese generieren eine Resonanz im Bereich der LO-Phononenmode.

Mit Hilfe der Phononenbanden ist es möglich, Informationen über die Struktur des Oxids zu gewinnen. Die Lage und Breite der TO-Bande hängen von Spannungen im Oxid [yam94] und insbesondere vom stöchiometrischen Index  $x$  des  $\text{SiO}_x$  [pai86, wel99, que00] ab. Die Lage verschiebt sich von  $940 \text{ cm}^{-1}$  nach  $1080 \text{ cm}^{-1}$ , wenn der stöchiometrische Index  $x$  sich von  $x = 0,5$  nach  $x = 2$  ändert [pai86, wel99]. Ono und Ikarashi verwenden zur Charakterisierung des Suboxids die Formel  $\omega_{\text{TO}}(\text{SiO}_x) = (900 + 90 \cdot x) \text{ cm}^{-1}$  für  $x = 0..2$  [ono98]. Darüber hinaus ändert sich die Bande für stöchiometrisches  $\text{SiO}_2$  mit der Schichtdicke derart, dass die Lage der TO-Phononenbande von  $1072$  nach  $1090 \text{ cm}^{-1}$  wandert, wenn sich die Schichtdicke von  $0$  bis  $500 \text{ nm}$  ändert [mar95].

### 3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

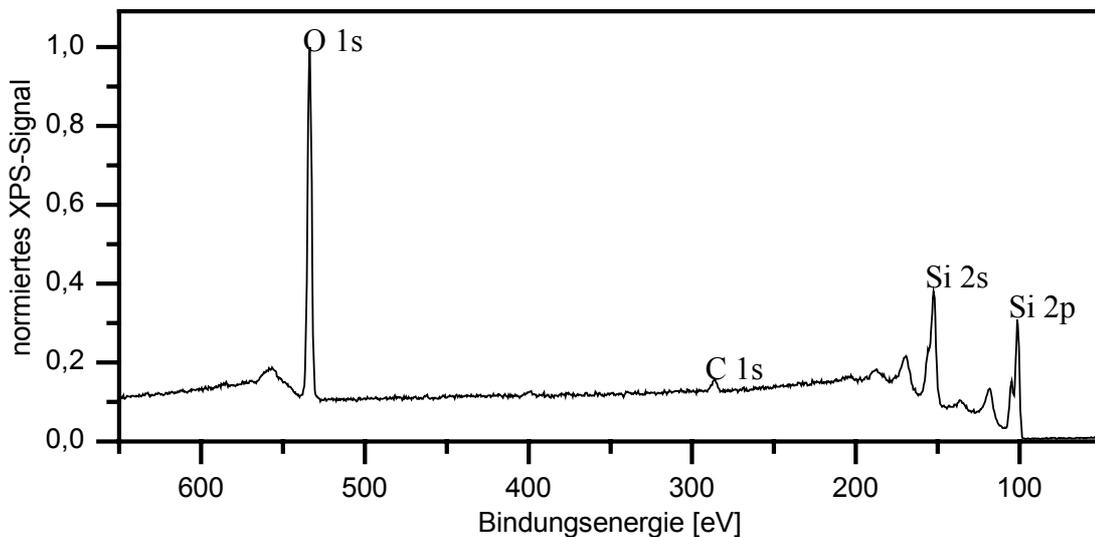
Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine sehr oberflächensensitive Methode zum Nachweis von chemischen Elementen. Der Name ist auf den sogenannten Photoeffekt zurückzuführen, bei dem ein Festkörper durch die Bestrahlung mit UV-Licht Elektronen emittiert. Verwendet man monochromatisches Licht mit bekannter Photonenenergie  $h\nu$ , so kann aus der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen auf deren Bindungsenergie  $E_B$  geschlossen werden:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_{Probe} - \Phi_S \quad (3.21)$$

Dabei beschreiben  $\Phi_{Probe}$  und  $\Phi_S$  Potenziale, die das Photoelektron beim Austritt aus der Probe und beim Eintritt ins Spektrometer überwinden muss. Da diese Potenziale für alle Photoelektronen gleich sind, führen sie zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums, was bei der Auswertung korrigiert werden kann. Bei der Photoelektronenspektroskopie wird

üblicherweise Al  $K_{\alpha}$ - (1486,6 eV) oder Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung (1253,6 eV) benutzt. Mit diesen hohen Energien werden Elektronen aus den tiefsten Schalen herausgeschlagen. Die Bindungsenergien sind charakteristisch für das jeweilige Element. Eine chemische Bindung bedingt eine energetische und räumliche Umstrukturierung der Hüllenelektronen. Diese wirkt sich bis auf die Bindungsenergie der Rumpfelektronen aus und kann als Verschiebung im Photoelektronenspektrum gemessen werden. Somit ist es möglich, mit dieser Messmethode auch chemische Informationen zu erhalten.

In der Darstellung der Spektren wird das detektierte Photoelektronensignal entweder gegen die kinetische Energie oder die Bindungsenergie aufgetragen. Die Bezeichnung der Banden wird von den Schalen der emittierten Elektronen übernommen. In Abb. 3.10 ist ein Übersichtsspektrum einer oxidierten Siliziumoberfläche dargestellt. Trotz der Ultrahochvakuumbedingungen befinden sich auf der Oberfläche Kohlenwasserstoffe und Wasser, welche man an dem C 1s- (281 – 290 eV) und dem O 1s-Signalen (530 – 536 eV) identifiziert. Vom Silizium ist die Si 1s- und die Si 2p-Bande detektiert worden.



**Abb. 3.10:** Übersichtsspektrum einer oxidierten Siliziumoberfläche

Die Oxidstruktur auf Silizium kann besonders gut anhand der Si 2p-Bande untersucht werden [him88]. Ist die Auflösung des Geräts gut genug, kann die Aufspaltung dieser Bande in eine Si 2p<sup>3/2</sup>- und eine Si 2p<sup>1/2</sup>-Linie gemessen werden. Je nach Oxidationsstufe verschiebt sich die Bindungsenergie dieses Dubletts von 99,7 eV bis zu ca. 105 eV. Die Aufspaltung bei den Oxiden kann aber wegen der Verbreiterung der Einzellinien normalerweise nicht mehr beobachtet werden. In Tab. 3.3 sind die Bindungsenergien der Photoelektronen der Si 2p-Bande für die verschiedenen Oxidationsstufen zusammengestellt.

Kollidiert ein Photoelektron, so verliert es einen Teil seiner kinetischen Energie und somit seine chemische Information. Daher ist es unabdingbar, diese Messungen im Ultrahochvakuum durchzuführen.

Auf dieser Tatsache beruht auch die hohe Oberflächensensitivität. Die Röntgenstrahlung dringt zwar recht

tief in einen Festkörper ein und erzeugt Photoelektronen. Da die freie Weglänge im Festkörper aber sehr begrenzt ist, beträgt die sogenannte Informationstiefe nur typischerweise 5 - 10 nm.

Aufgrund der endlichen freien Weglänge der Photoelektronen ist es auch möglich, Filmdicken zu bestimmen, vorausgesetzt sie überschreiten die Informationstiefe nicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photoelektron aus einer Tiefe  $x$  ungestreut die Oberfläche ( $x = 0$ ) erreicht, ist  $e^{-x/\lambda}$ , wodurch die freie Weglänge  $\lambda$  definiert wird. Diese hängt stark von der Art des Mediums ab, jedoch nur schwach von der kinetischen Energie der Photoelektronen. Da die Absorptionslänge der Röntgenstrahlung viel größer als die freie Weglänge ist, kann die Erzeugung von Photoelektronen im Messvolumen als konstant angesehen werden.

Die Anzahl der Photoelektronen, welche die Grenzfläche eines Films mit der Dicke  $d$  erreicht, ist dann proportional zum Integral über die Filmdicke:

$$I \propto \int_0^d e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = \lambda \cdot \left( I - e^{-\frac{d}{\lambda}} \right). \quad (3.22)$$

Darüber hinaus ist das Integral über das Signal einer Bande proportional zur Anzahl der detektierten Photoelektronen. Im idealen Fall eines unendlich dicken Festkörpers detektiert man das maximal Signal  $I^\infty$ . Da der direkte Zusammenhang zwischen  $I^\infty$  und der Anzahl der Photoelektronen von Geräteparametern abhängt, ist es sinnvoll, (3.22) mit  $I^\infty$  zu normieren:

$$I = \frac{I^\infty}{\lambda} \cdot \int_0^d e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = I^\infty \cdot \left( I - e^{-\frac{d}{\lambda}} \right). \quad (3.23)$$

Damit kann man bei bekanntem  $I^\infty$  und  $\lambda$  die Schichtdicke eines Films bestimmen. Im Falle der Analyse der Oxidstrukturen liegt ein Mehrlagensystem vor. Bei der Auswertung muss neben dem Oxid auf dem Silizium noch eine Kontaminationsschicht aus Kohlenwasserstoffen

Oxidationsstufe	Verschiebung	Linienbreite
Si <sup>0</sup>	0	0,28
Si <sup>1+</sup>	-0,95	0,44
Si <sup>2+</sup>	-1,75	0,58
Si <sup>3+</sup>	-2,48	0,66
Si <sup>4+</sup>	-3,9	1,15

**Tab. 3.3:** Lagen und Breiten der Si 2P-Banden für die verschiedenen Oxidations-stufen (aus [hoc88])

auf der Oberfläche berücksichtigt werden. Das Signal dieser Kontaminationsschicht kann mit (3.23) berechnet werden:

$$I_c = \frac{I_c^\infty}{\lambda_c} \cdot \int_0^{d_c} e^{-\frac{x}{\lambda_c}} dx = I_c^\infty \cdot \left( 1 - e^{-\frac{d_c}{\lambda_c}} \right). \quad (3.24)$$

Da die Photoelektronen des darunter liegenden Oxids die Kontaminationsschicht durchqueren müssen, muss für das Signal  $I_{SiO_2}$  die Transmissionswahrscheinlichkeit  $e^{-d_c/\lambda_c}$  für diese Schicht berücksichtigt werden:

$$I_{SiO_2} = \frac{I_{SiO_2}^\infty}{\lambda_{SiO_2}} \cdot e^{-\frac{d_c}{\lambda_c}} \cdot \int_0^{d_{SiO_2}} e^{-\frac{x}{\lambda_{SiO_2}}} dx = I_{SiO_2}^\infty \cdot e^{-\frac{d_c}{\lambda_c}} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{d_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} \right). \quad (3.25)$$

Folglich müssen die Photoelektronen aus dem Silizium das Oxid und die Kontaminationsschicht durchqueren. Da das Silizium das Substrat darstellt, muss über den gesamten Halbraum integriert werden, was per Definition gerade  $I_{Si}^\infty$  entspricht:

$$I_{Si} = \frac{I_{Si}^\infty}{\lambda_{Si}} \cdot e^{-\frac{d_c}{\lambda_c}} \cdot e^{-\frac{d_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}} \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{x}{\lambda_{Si}}} dx = I_{Si}^\infty \cdot e^{-\frac{d_c}{\lambda_c}} \cdot e^{-\frac{d_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}}}. \quad (3.26)$$

Mit Hilfe von Gl. (3.25) und Gl. (3.26) kann  $d_K/\lambda_K$  eliminiert werden, und man erhält für die Schichtdicke des SiO<sub>2</sub>-Filmes:

$$d_{SiO_2} = \lambda_{SiO_2} \cdot \ln \left( \frac{I_{SiO_2}}{I_{Si}} \cdot \frac{I_{Si}^\infty}{I_{SiO_2}^\infty} + 1 \right). \quad (3.27)$$

Der Vorteil dieser Methode ist, dass der Einfluss der Kontamination nicht mehr berücksichtigt werden muss. Da  $I_{SiO_2}/I_{Si}$  aus ein und demselben Spektrum bestimmt wird, ist der Messfehler praktisch vernachlässigbar. Im Verhältnis von  $I_{Si}^0$  zu  $I_{SiO_2}^0$  kürzen sich sämtliche Geräteparameter heraus, so dass dafür Literaturdaten benutzt werden können. Das gleiche gilt für die freie Weglänge  $\lambda_{SiO_2}$ . Es muss beachtet werden, dass die freie Weglänge leicht von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Diese berechnet sich aus der Röntgenwellenlänge und der Bindungsenergie. Hill et al. bestimmten Werte für die Informationstiefe in Silizium und Siliziumdioxid 1976 mittels winkelabhängiger Messungen [hil76]. Sie erhielten  $(3,7 \pm 0,4)$  nm für SiO<sub>2</sub> und  $(2,7 \pm 0,6)$  nm für Silizium. Hochella und Carim untersuchten die Konstanten für SiO<sub>2</sub> und Si nochmals sehr gründlich und kamen mit 2,6 nm (SiO<sub>2</sub>) und 1,6 nm (Si) zu deutlich kleineren Informationstiefen [hoc88]. Sie

begründen diese Diskrepanz mit der unzureichenden Charakterisierung der Proben von Hill, weisen aber auf die prinzipiell sehr hohe Unsicherheit dieser Konstanten hin. Wie in den meisten Publikationen werden in dieser Arbeit die Werte von Hochella und Carim verwendet.

Aus den gleichen Messungen stammt der Wert für  $\frac{I_{SiO_2}^{bulk}}{I_{Si}^{bulk}} = 0,82$ .

Die XPS-Messungen für diese Arbeit wurden am Deutschen Wollforschungsinstitut (DWI) in Aachen in Auftrag gegeben. Das dort verwendete Gerät ist ein Ultra Axis<sup>TM</sup>-Spektrometer der Firma KRATOS Analytical. Es wurde eine Al K<sub>α</sub>-Röntgenquelle benutzt und die Photoelektronen wurden senkrecht zur Oberfläche detektiert. Um eine unnötige Kontamination und eine ungewollte Oxidation zu vermeiden, wurden die frisch präparierten Oxidfilme zum Transport in einem trockenen, heißen Gefäß unter Argonspülung verschlossen. Insbesondere Wasser könnte durch eine fortschreitende Oxidation das Ergebnis verfälschen. Zur Kontrolle wurde von einer Probe ein Stück der Rückseite gemessen, die keinen Oxidfilm zeigte. Des Weiteren wurden innerhalb einer Messreihe alle Proben identisch behandelt, insbesondere auf einem gemeinsamen Probenhalter in die Apparatur eingeschleust und nacheinander gemessen.



# Kapitel 4

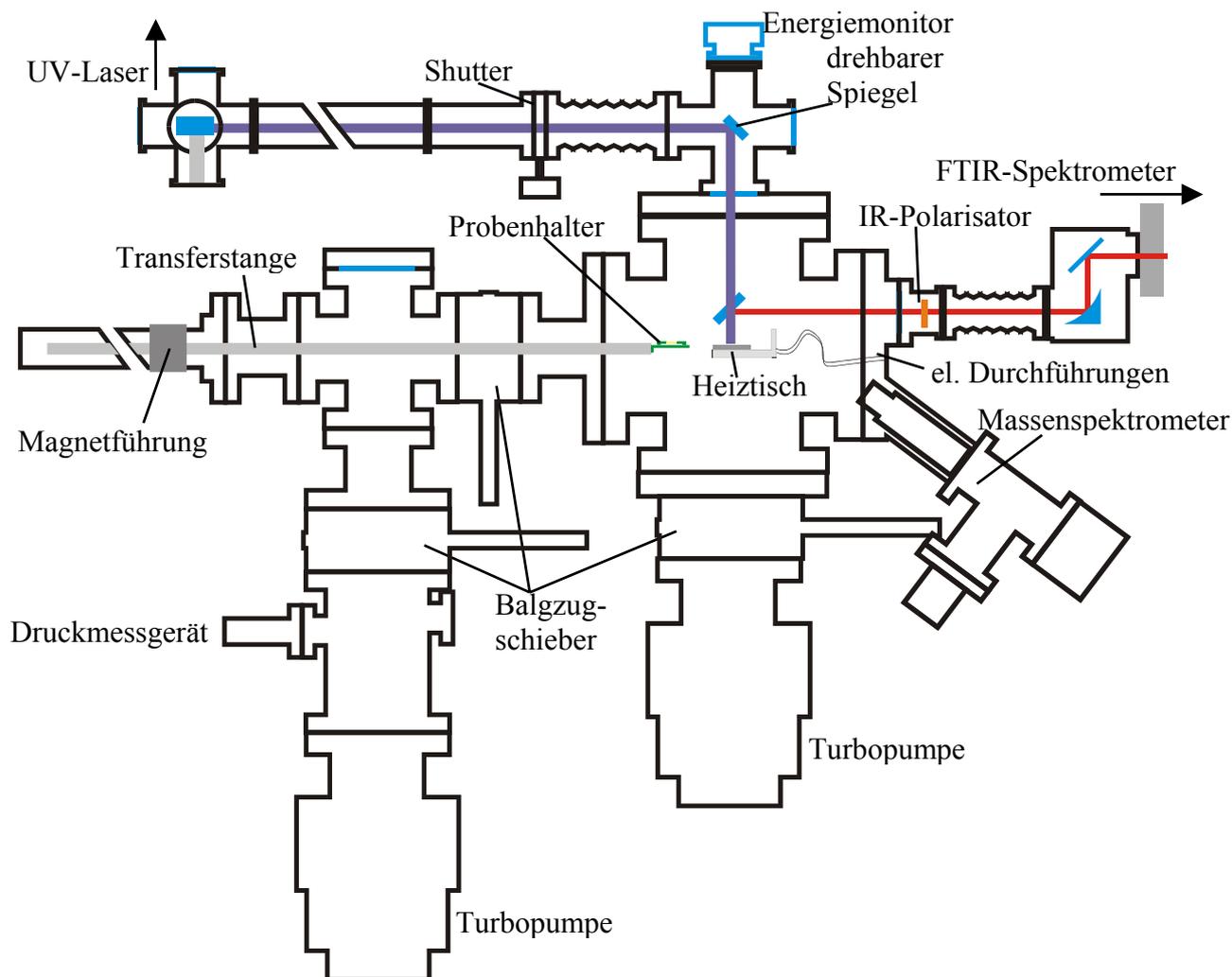
## Experimentelles

### 4.1 Die UHV-Apparatur

Für die Untersuchungen photoinduzierter Oberflächenoxidationen wurde eine eigene UHV-Apparatur geplant und aufgebaut. Die Zielsetzung bestand darin, die Oberflächen in verschiedenen Atmosphären und bei verschiedenen Temperaturen durch direkte Laserbestrahlung bei 157 nm bzw. 193 nm zu oxidieren. Das Oxidwachstum sollte mittels spektroskopischer Ellipsometrie in Echtzeit und mit FTIR-Spektroskopie *in situ* analysiert werden. Zu diesem Zweck standen ein Fluorlaser (LPF205, LAMBDA PHYSIK), ein ArF-Laser (EMG201MSC, LAMBDA PHYSIK), ein spektroskopisches Ellipsometer (EM4G, SOPRA) und ein FTIR-Spektrometer (IFS66v, BRUKER) zur Verfügung.

Die Apparatur besteht aus einer Hauptkammer und einer Vorkammer. Um die Hauptkammer immer evakuiert zu halten, muss die Probe über die Vorkammer eingeschleust werden. Das Belüften der Vorkammer geschieht mit Stickstoff.

Es hat sich herausgestellt, dass die H-Terminierung auf Silizium beim Abpumpen der Vorkammer leicht degradieren kann [lam02]. Deshalb wird beim Einschleusen dieser Proben eine strenge Routine eingehalten. Bis ins Feinvakuum wird die Vorkammer mit einer Drehschieberpumpe evakuiert. Eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle ermöglicht es, die Kontamination der Probe während des Pumpvorganges weitgehend zu verhindern. Zwischen  $10^{-2}$  und  $2 \times 10^{-8}$  mbar wird die Vorkammer mit einer Turbopumpe (TPU 240, BALZER) evakuiert. Zur Bestimmung des Drucks in der Vorkammer stehen ein kapazitives Manometer (Baratron, MKS) für den Bereich von 10 bis 0,01 mbar und ein Kaltkathodendruckmessgerät für den Bereich unterhalb von  $10^{-3}$  mbar zur Verfügung. Über eine magnetisch geführte Transferstange wird der Halter mit der montierten Probe in die Hauptkammer gefahren.



*Abb. 4.1: Seitenansicht der UHV-Apparatur*

Die Hauptkammer besteht aus einem Doppelkreuz. Die sechs Flansche an den Seiten wurden an die speziellen Anforderungen für die optischen Strahlengänge angepasst. Die gleichzeitige Verwendung von zwei baugleichen Turbopumpen (Turbovac 361, LEYBOLD) ermöglicht eine hohe Pumprate beim Evakuieren der Kammer (800 l/s), so dass die Apparatur nach einem Oxidationsexperiment schnell wieder einsatzbereit ist. Eine der Turbopumpen ist mit einer mit fluoriertem Pumpenöl (Fomblin<sup>®</sup>, LEYBOLD) betriebenen Vorpumpe ausgestattet, die das Abpumpen von reaktiven Gasen ermöglicht. Die Druckmessung zwischen 1000 mbar und  $10^{-10}$  mbar erfolgt mit einem kombinierten Manometer (Combivac, LEYBOLD). In diesem sind ein thermischer Sensor und ein Heißkathodensensor installiert, die über eine gemeinsame Steuerung ausgelesen werden. Es wurde festgestellt, dass solche Sensoren aufgrund ihrer Funktionsweise die H-Terminierung einer Oberfläche degradieren [lam02]. Aus diesem Grund darf solch ein Druckmessgerät während des Experiments nicht eingeschaltet sein. Der Druck während des Experiments wird daher über kapazitive

Manometer bestimmt. An der Hauptkammer befindet sich eines vom Typ Baratron mit einem Messbereich zwischen 0,001 und 1 mbar. Zur Restgasanalyse steht ein Quadrupolmassenspektrometer (QMG 420, BALZER) zur Verfügung. In der UHV-Kammer kann ein Druck von  $10^{-9}$  mbar erreicht werden.

Es müssen für die verschiedenen Strahlengänge vitongedichtete Spezialfenster benutzt werden. Für den Laserstrahlengang wird ein 3 mm dickes  $\text{MgF}_2$ -Fenster verwendet, das eine Transmission in den Wellenlängenbereich bis unterhalb von 150 nm gewährleistet. Die beiden KBr-Fenster für die IR-Spektroskopie sind im Infraroten bis  $400\text{ cm}^{-1}$  transparent. Da die optischen Komponenten für die spektroskopische Ellipsometrie den Polarisationszustand des Messstrahls nicht verändern dürfen, wird dafür ein synthetisches Glas als Fenstermaterial verwendet (Suprasil I, HERASIL), welches absolut isotrop ist. In Tab. 4.1 sind die Eigenschaften der verwendeten Fenstermaterialien zusammengefasst.

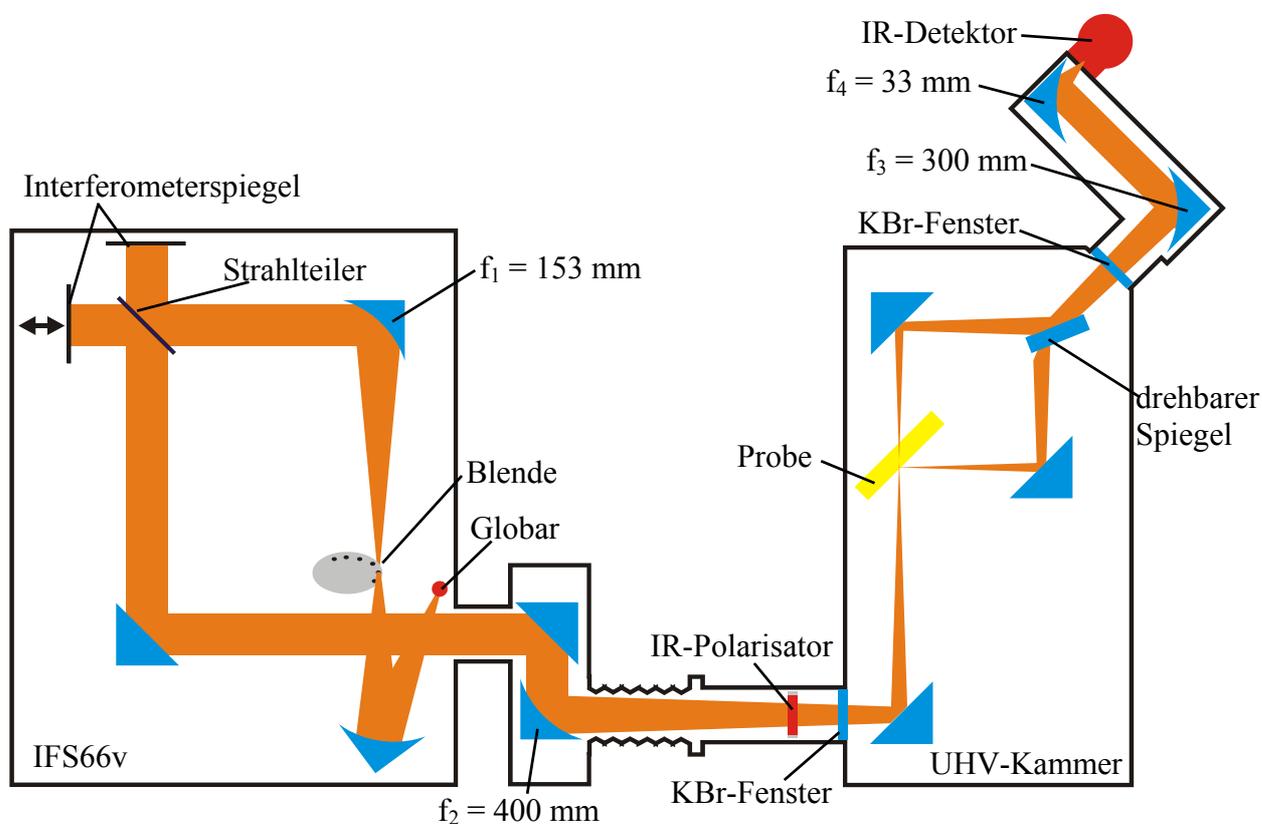
Material	Einsatzgebiet	Transmissionsbereich	Lieferant
$\text{MgF}_2$	UV-Laser	110 nm - 7,5 $\mu\text{m}$	Korth Kristalle
Suprasil <sup>®</sup> 1	Ellipsometrie	180 nm - 3,6 $\mu\text{m}$	Heraeus
KBr	FTIR-Spektroskopie	230 nm - 25 $\mu\text{m}$ ( $400\text{ cm}^{-1}$ )	Korth Kristalle

**Tab. 4.1:** Eigenschaften der verwendeten Fenstermaterialien (Lieferantenangaben).

Der Laserstrahl wird von oben durch das  $\text{MgF}_2$ -Fenster direkt auf die Probe gelenkt (Abb. 4.1). Bei Verwendung des Fluorlasers muss aufgrund der Absorption der Luft der gesamte Strahlengang mit Stickstoff gespült werden. Deshalb wird der Laserstrahl in einem Edelstahlrohr geführt. Mit einem evakuierten Strahlengang wurden insofern schlechte Erfahrungen gemacht, als bei dieser kurzen Wellenlänge durch die Zersetzung einer nicht vermeidbaren Kontamination Radikale entstehen können, welche sich auf den Spiegeln absetzen können. Im Stickstofffluss ist die freie Weglänge dieser Spezies so klein, dass sie die optischen Komponenten kaum erreichen. Vor Inbetriebnahme wird der Strahlengang zunächst mit einer Drehschieberpumpe auf ca. 0,01 mbar evakuiert und anschließend mit Stickstoff geflutet. Der Stickstoffstrom verläuft über einen Einlass am Laserfenster bis zum Auslass am  $\text{MgF}_2$ -Fenster der Apparatur in ein mit Ethylenglycol gefülltes Gefäß, mit dem der Fluss kontrolliert werden kann. Ethylenglycol wurde aufgrund seines geringen Dampfdrucks

verwendet. Der Laserstrahl kann mit einem drehbaren Spiegel anstatt in die UHV-Kammer auf einen Energiemonitor gelenkt werden (siehe Abb. 4.1). Abgesehen von Reflexionsverlusten am  $\text{MgF}_2$ -Fenster ( $\sim 6\%$ ) sind die Strahlengänge zur Probe und zum Energiemonitor identisch, so dass jederzeit die Laserleistung auf der Probe sehr genau bestimmt werden kann.

Der IR-Strahl wird vom FTIR-Spektrometer über eine Spiegelkammer in die UHV-Kammer eingekoppelt. Dabei wird er mit einem flachen Spiegel zunächst nach unten gelenkt und anschließend mit einem  $90^\circ$ -Parabolspiegel (400 mm Brennweite) in die Kammer fokussiert. Über die beiden Spiegel ist eine bequeme Justage des Strahls möglich. Der Strahlengang ist ständig evakuiert. Die Spiegelkammer ist über einen Kunststoffflansch mit dem Spektrometer und über einen Balg mit der UHV-Kammer verbunden. Dadurch ist eine elektrische Isolierung und eine mechanische Dämpfung gewährleistet. In ein 40 mm langes Zwischenstück, welches gleichzeitig als Fassung für das KBr-Fenster dient, kann ein IR-Polarisator eingesetzt werden. Ein Stahleinsatz in der Polarisatorhalterung ermöglicht die Einstellung der Polarisationsrichtung von außen mit einem Magneten. In der UHV-Kammer



**Abb. 4.2:** Schema des IR-Strahlengangs durch die UHV-Apparatur und seine optischen Komponenten.

wird der IR-Strahl mit flachen Spiegeln geführt. Die Spiegelemente bestehen aus einem 0,5 mm dicken Siliziumwafer, auf den eine ca. 5 nm dicke Titan-Haftsicht und eine ca. 200 nm dicke Goldschicht aufgedampft sind\*. Damit ist gewährleistet, dass die Oberflächen absolut sauber und eben sind. Zudem konnten die verschiedenen Spiegel auf das optimale Format zugeschnitten werden. Der IR-Strahl wird in der UHV-Kammer um 90° auf die Probe gelenkt. Unter einem Einfallswinkel von 45° trifft er auf die Probenoberfläche. Über einen drehbaren Spiegel kann gewählt werden, ob der transmittierte oder der reflektierte Anteil des IR-Strahls durch das zweite KBr-Fenster aus der UHV-Kammer ausgekoppelt werden soll. In der anschließenden Detektorkammer wird der IR-Strahl mit einem 90°-Parabolspiegel (300 mm Brennweite) gesammelt. Ein zweiter Parabolspiegel mit einer sehr kurzen Brennweite (33 mm) fokussiert den Strahl anschließend auf das Detektorelement. Die kurze Brennweite dieses Spiegels gewährleistet einen kleinen Fokus und damit eine hohe Signalintensität am Detektor. Der Detektor ist mit einem Kunststoffring versehen, so dass er mit zwei Klemmen elektrisch isoliert an der Detektorkammer fixiert werden kann. Die Detektorkammer wird mit einer Drehschieberpumpe ständig auf etwa 0,2 mbar evakuiert. Der gesamte IR-Strahlengang mit allen optischen Elementen ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die Größe des Messflecks  $D$  auf der Probe und auf dem Detektorelement kann über die Fokusslängen  $f$  in Abhängigkeit von der Blendenöffnung  $D_{Blende}$  berechnet werden:

$$D_{Pr\ o\ be} = \frac{400\text{mm}}{153\text{mm}} \cdot D_{Blende} \approx 2,6 \cdot D_{Blende} \quad (4.1)$$

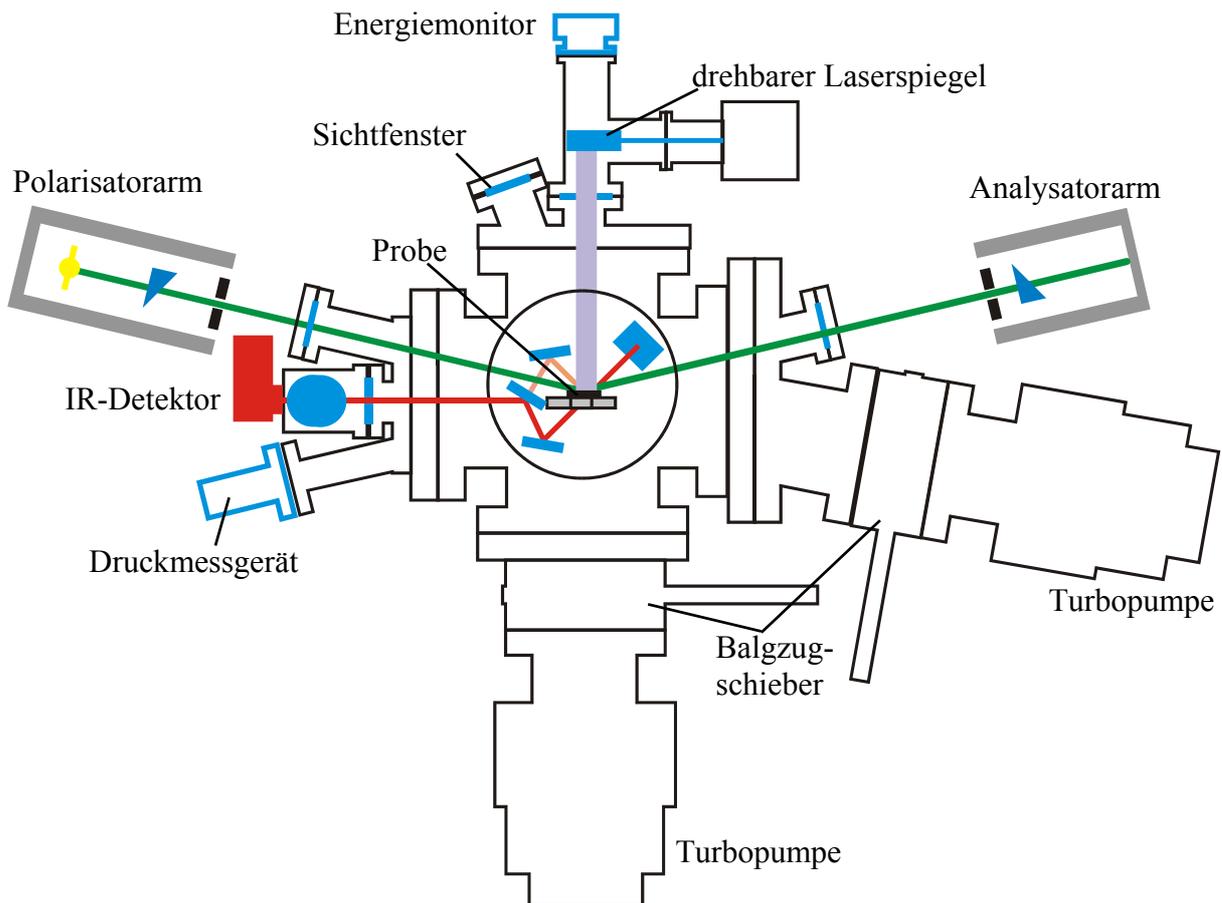
$$D_{Det.} = \frac{400\text{mm}}{153\text{mm}} \cdot \frac{33\text{mm}}{300\text{mm}} \cdot D_{Blende} \approx 0,3 \cdot D_{Blende}$$

Daraus folgt, dass bei einer maximalen Blendenöffnung von 3 mm praktisch noch das ganze Signal auf das 1 x 1 mm<sup>2</sup> große Detektorelement fokussiert werden kann. In den meisten Fällen konnten die Messungen mit einer 1 mm großen Blende durchgeführt werden. Auf der Probe war der IR-Strahl somit etwa 2,6 x 3,7 mm<sup>2</sup> groß.

Wie in Abb. 4.3 zu sehen ist, befinden sich die beiden Spektrometerarme des Ellipsometers seitlich an der Apparatur. Um die Polarisation des Messstrahls nicht zu beeinflussen, wurden die Fensterflansche in einem Winkel von 13° auf den Hauptflansch aufgeschweißt, so dass der Messstrahl praktisch senkrecht auf die Fenster auftrifft.

---

\* Georg Albert, PVD-Beschichtungen, Heidelberg



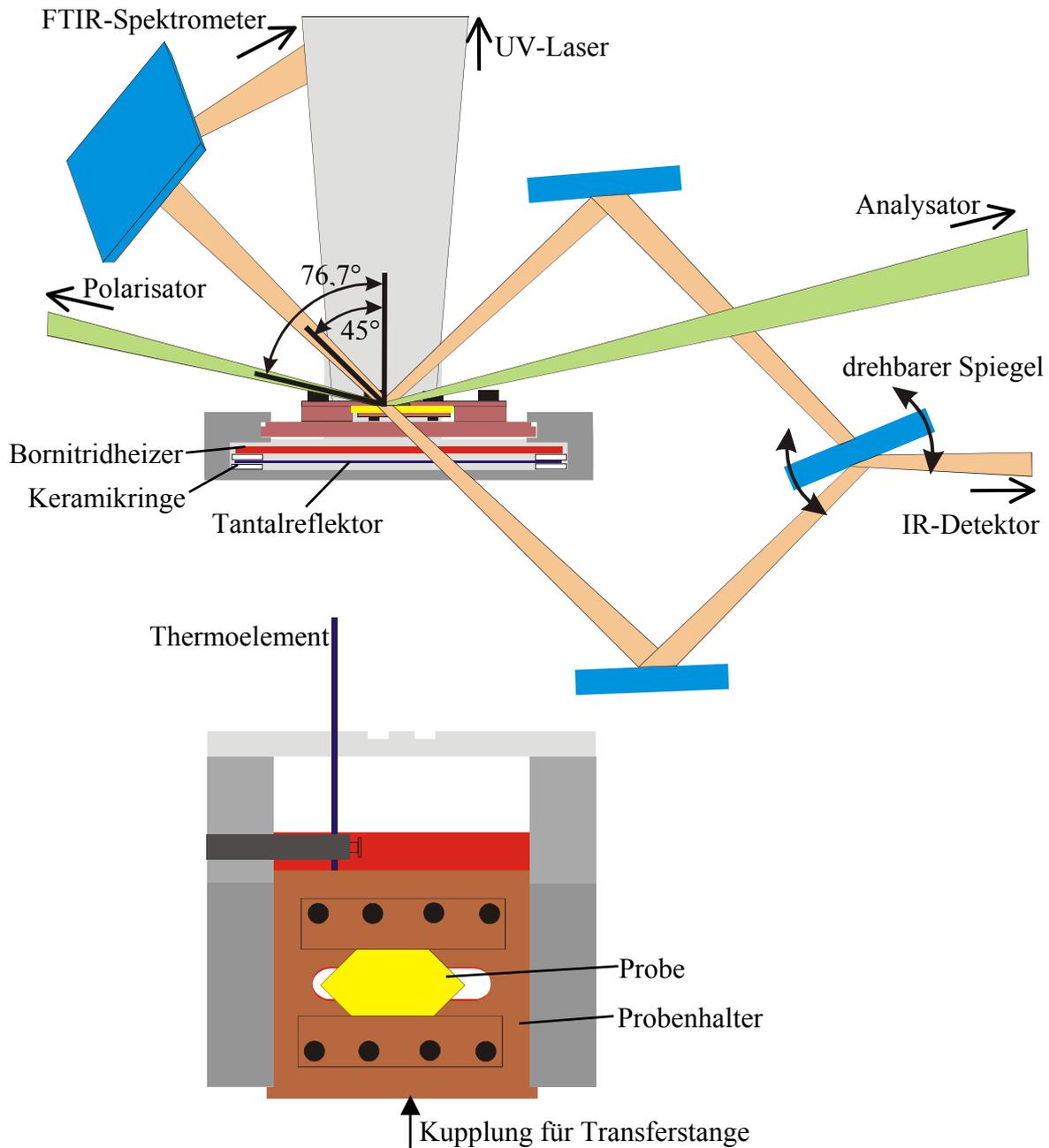
*Abb. 4.3: Frontansicht der UHV-Apparatur mit Ellipsometer*

Im Deckelflansch wurden neben dem Laserfenster zwei Sichtfenster angeschweißt, die zum Einschleusen der Proben benötigt werden. Durch sie ist es auch möglich, die Oberflächentemperatur mit einem Pyrometer (IS120, IMPAC) zu messen.

Um zusätzlich den Einfluss der Temperatur auf die Oxidation der Oberfläche untersuchen zu können, wurde ein heizbarer Proben Tisch gebaut. Bei der Konstruktion des Tisches mussten folgende Anforderungen beachtet werden:

- Der Betrieb muss in einer oxidierenden Atmosphäre ( $O_2$  oder  $N_2O$ ) in einem gewissen Rahmen möglich sein, ohne dass der Heizer verbrennt. Da er deshalb nicht zu heiß werden darf, sollte die Wärme möglichst effektiv auf die Probe übertragen werden.
- Eine erhöhte Temperatur kann als Hintergrund die FTIR-Messung stören. Deshalb sollten die heißen Flächen gut gegen den IR-Strahl abgeschirmt sein.
- Da der Einfallswinkel bei der ellipsometrischen Messung eine sehr wichtige Rolle spielt, sollte dieser so stabil wie möglich sein. Deshalb muss die Halterung der Probenplatte eine möglichst steife Konstruktion sein.

In Abb. 4.4 ist der verwendete Probenisch dargestellt. Auf der Probenoberfläche treffen sich der Laserstrahl, der IR-Strahl und der Messstrahl des Ellipsometers an einem Punkt. Der IR-Strahl ist normalerweise ca.  $3 \times 4 \text{ mm}^2$  und der Messstrahl des Ellipsometers ist ca.  $3 \times 14 \text{ mm}^2$  groß. Der Laserstrahl ist mit  $10 \times 40 \text{ mm}^2$  (Fluorlaser) bzw.  $6 \times 25 \text{ mm}^2$  (ArF-Laser) deutlich größer als die beiden Messstrahlen.

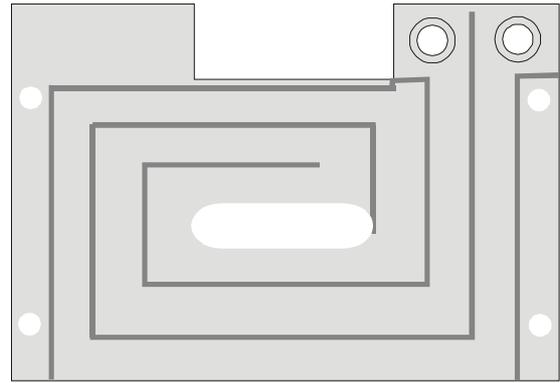


**Abb. 4.4:** Der Probenisch mit Heizung und Strahlengängen ist dargestellt.

Der Probenhalter besteht aus einer 3 mm dicken Kupferplatte, an deren Kopfseite sich die Kupplung für die Transferstange befindet. In die gegenüberliegende Seite wurde ein Loch gebohrt, in das sich beim Einschieben des Probenhalters in den Heiztisch ein Thermoelement etwa 10 mm tief versenkt. Damit soll gewährleistet werden, dass die Temperatur möglichst nah an der Probe gemessen wird. Auf dem Probenhalter sind zwei Schienen derart montiert, dass der Abstand zur Oberfläche

des Halters 3 mm beträgt. Mit zwei Kupferplättchen wird die Probe an die Unterseite der beiden Schienen gepresst. Auf diese Reflexionsebene ist die gesamte Optik der Apparatur justiert.

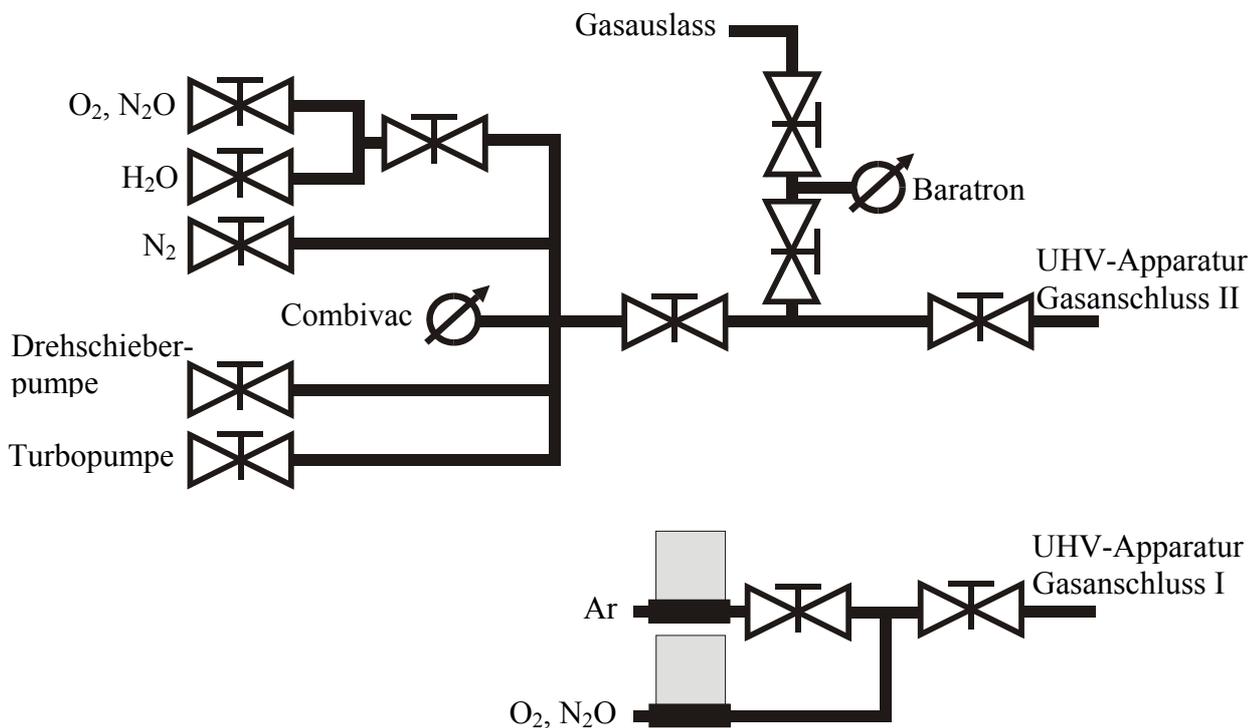
Die Grundkonstruktion des Heiztisches besteht aus zwei Profilen, die auf einer Grundplatte verschraubt sind. In diesen befindet sich die Führung für den Probenhalter. Mit der Grundplatte bilden die beiden Profile eine Wanne, in der sich das Heizelement befindet. Es besteht aus einer 1,4 mm dicken Bornitrid-Platte, auf die eine 16  $\mu\text{m}$  dicke leitende Graphitschicht aufgetragen wurde. Aus der Graphitschicht ist ein Heizwendel ausgefräst (Abb. 4.5). Damit IR-Messungen in Transmission möglich sind, wurde das Heizelement mit einem Schlitz in der Mitte versehen. Um den Graphit vor Oxidation zu schützen, wurde bei diesem Modell eine Schutzschicht aus Bornitrid aufgebracht. Das Heizelement funktioniert mit Gleich- und Wechselstrom. Es hat eine maximale Heizleistung von 500 W. An Luft kann es laut Herstellerangaben bis etwa 700 °C betrieben werden. Die Maximaltemperatur hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab. Für den Betrieb in Oxidationsatmosphäre bei geringeren Drücken liegen hierzu keine Angaben vor. Zudem kann die Temperatur direkt am Heizelement nicht gemessen werden. Unter dem Heizer befindet sich ein Reflektor aus Tantal, welcher die Wärmeverluste nach unten minimieren soll. Aus der Edelstahlwanne ragen vier Schrauben in den Heizraum. Heizelement und Reflektor sind beide nur lose auf diese Schrauben mit Keramikringen als Abstandshalter gesteckt. Dadurch werden thermische Verluste durch Wärmeleitung minimiert.



**Abb. 4.5:** Skizze des Bohrnitrid-Heizelements. Die hellgrauen Flächen stellen die leitende Graphitschicht dar, welche auf den dunkel-grauen Stellen abgefräst wurde.

## 4.2 Der Aufbau der Gaszufuhr

Um den Oxidationsmechanismus untersuchen zu können, muss eine wohldefinierte und für die Dauer des Experiments konstante Atmosphäre sichergestellt werden. Beispielsweise könnten schon Spuren von Wasser das Experiment beeinflussen. Daher wurde eine Gaszufuhr aufgebaut, mit der einerseits eine Reihe von unterschiedlichen Atmosphären in der UHV-Kammer realisiert werden können und die andererseits eine hohe Reinheit gewährleistet. In Abb. 4.6 ist der Aufbau schematisch dargestellt.



**Abb. 4.6:** Aufbau der Gaszufuhr

An der UHV-Kammer sind zwei Anschlüsse für die Gaszufuhr installiert. Durch den Gasanschluss I kann die Kammer mit Reinstgasen befüllt werden. Es können praktisch alle Drücke zwischen  $10^{-8}$  und 1000 mbar realisiert werden. Bei Drücken bis  $10^{-4}$  mbar wird das Gas ständig über eine Turbomolekularpumpe abgepumpt, während die Zufuhr über ein Nadelventil sehr genau geregelt werden kann. Bei größeren Drücken wird die Gasfüllung eindosiert und die Kammer danach geschlossen.

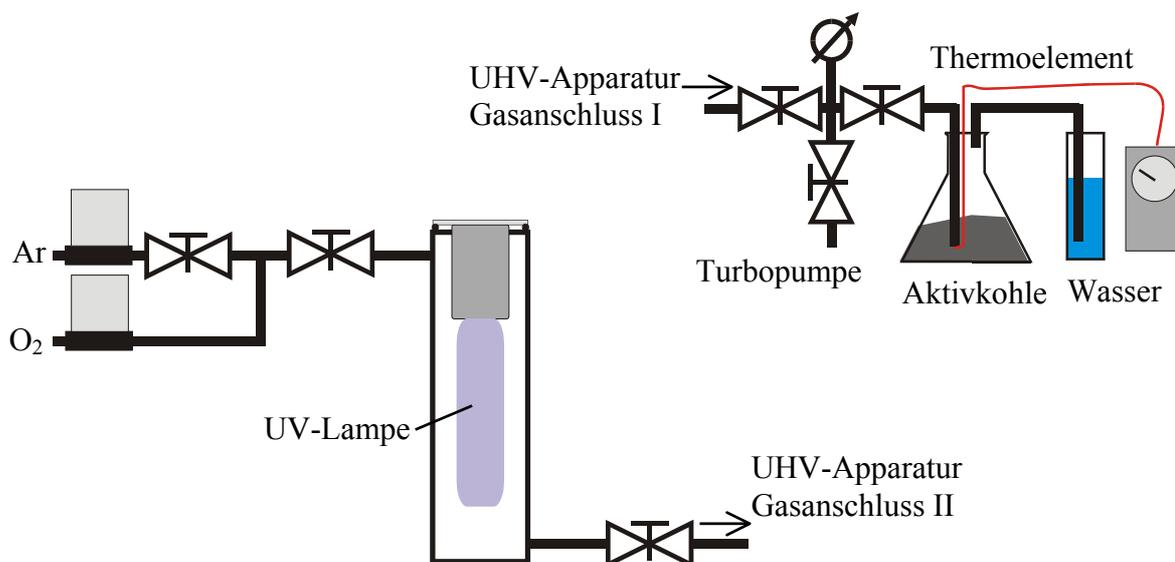
Für alle Verbindungen wurden Edelstahlrohre mit einem Innendurchmesser von 4 mm benutzt. Da das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen bei solch einem Rohrsystem vakuumtechnisch ungünstig ist, ist es schwierig, dieses zu evakuieren. Aus diesem Grund

wurden die langen Rohrstücke mit einer Heizschnur versehen und mit Aluminiumfolie thermisch isoliert. Damit war es ohne großen Aufwand möglich, die Leitungen bei 400 °C auszuheizen.

Die Gaszufuhr kann mit Stickstoff gespült und mit einer Drehschieberpumpe oder der Turbopumpe der Vorkammer evakuiert werden. Der Druck wird mit einem Combivac gemessen. Als Oxidantien werden Sauerstoff und Distickstoffoxid verwendet. Durch ein Septum kann auch Wasser eindosiert werden.

Der Gasanschluss II wird als Einlass benutzt, wenn Experimente im konstanten Gasfluss bei Drücken über  $10^{-4}$  mbar durchgeführt werden. Der Gasanschluss I fungiert bei diesen Experimenten dann als Gasauslass. Die Flüsse der Oxidantien werden mit einem Massenflussregler (FC260, TYLAN) im Bereich zwischen 0,2 und 10 Sccm (1 Sccm = 1 cm<sup>3</sup> pro Minute unter Standardbedingungen) kontrolliert. Kleinere Flüsse werden über ein Nadelventil eingestellt. Mit einem zweiten Massenflussregler können Gasmischungen realisiert werden. Der Fluss kann zwischen 100 und 5000 Sccm eingestellt werden. Werden die Experimente bei Atmosphärendruck durchgeführt, fließt das Gas über den Gasauslass ab. Um zu kontrollieren, dass das Ventil am Gasauslass nicht im evakuierten Zustand geöffnet wird und Luft in das UHV-System eindringt, ist unmittelbar davor ein Baratron (1 - 1000 mbar) installiert. Bei niedrigeren Drücken wird der Gasfluss entweder über die Drehschieber- oder die Turbomolekularpumpe abgesaugt.

Für die Oxidationsexperimente in Ozon wurde die Gaszufuhr modifiziert. Zur Erzeugung wurde ein Ozongenerator gebaut, der an den Gasanschluss II angeschlossen wurde. Dieser besteht aus einem Edelstahlgehäuse, durch das Sauerstoff oder eine Argon-



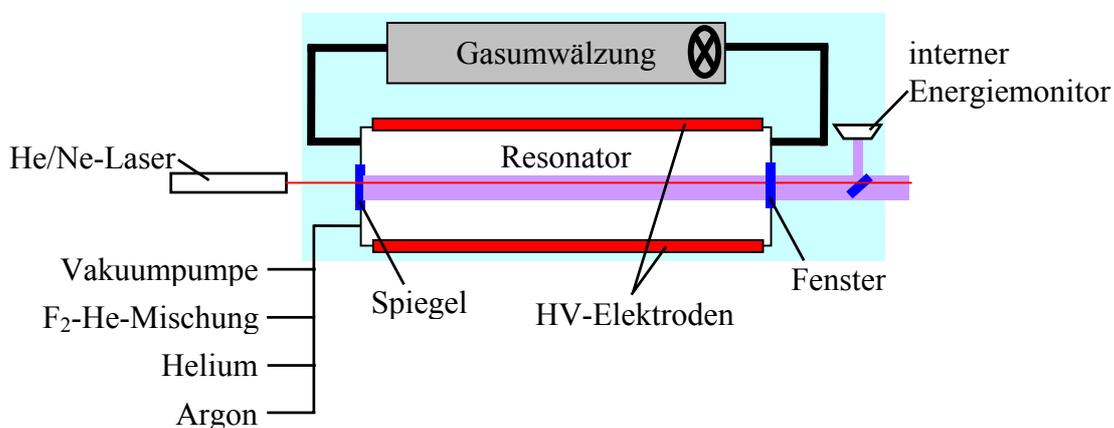
**Abb. 4.7:** Ozonerzeuger und Ozonzersetzer.

Sauerstoffmischung gespült wird (Abb. 4.7). In dem Generator befindet sich eine Xe<sub>2</sub>-Excimer-Lampe, die UV-Licht mit einer Wellenlänge von 172 nm emittiert (XERADEX). Bei dieser Wellenlänge wird Sauerstoff sehr effektiv dissoziiert, wodurch ein Ozon-Sauerstoffgemisch entsteht. Die Lampe hat eine Linienbreite von 10 nm und emittiert innerhalb dieses Spektralbereichs eine UV-Leistung von 8 W.

Da die nicht unerheblichen Mengen an Ozon nicht mit einer Vakuumpumpe abgepumpt werden können, wurde bei Ozonexperimenten immer unter Atmosphärendruck im Fluss gearbeitet. Nachdem die Ozonmischung über den Gasauslass die Kammer verlässt, reagiert es in einem Aktivkohlegranulat ab. Die dabei entstehende Wärme wird mit einem Thermoelement kontrolliert. Der Kolben selbst wird mit Eiswasser gekühlt. Während des Ozonflusses steigt die Temperatur in der Aktivkohle um etwa 10 bis 30 K an. Um den Gasfluss sichtbar zu machen, wird das Gas nach der Aktivkohle in ein Wasserbad geleitet. Nach Beendigung des Experiments wird das gesamte System einige Minuten mit Argon oder Stickstoff gespült. Als Materialien für die Gasleitungen wurden nur Edelstahl und Teflon verwendet.

### 4.3 UV-Laser

Zur Induzierung der photochemischen Oberflächenoxidation wurden ein ArF-Laser und ein Fluorlaser mit einer Wellenlänge von 193 nm bzw. 157 nm verwendet. In der Funktionsweise ähneln sich die beiden Gaslaser. Die Tatsache, dass die Laser durch eine Gasentladung gepumpt werden, hat zur Konsequenz, dass sie nur im gepulsten Modus mit einer typischen Pulslänge von 10 - 20 ns arbeiten [gre92]. In Abb. 4.8 ist der typische Aufbau eines solchen



**Abb. 4.8:** Schematischer Aufbau eines Gaslasers.

Lasers skizziert. Der etwa 1 m lange Resonator ist mit der Lasergasmischung befüllt. Die Anregung des Gases erfolgt über eine Gasentladung. Um eine homogene Anregung zu ermöglichen, wird das Gas während des Laserbetriebs ständig umgewälzt. Da die Kontamination des Lasergases sehr kritisch ist, muss dieses nach einer Betriebszeit von drei bis vier Stunden gewechselt werden. Der Fluorlaser besitzt zusätzlich eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle, in der Verunreinigungen des Gases während der Umwälzung ausgefroren werden.

Beim Fluorlaser wird ein kleiner Teil der Strahlung auf einen internen Energiemonitor ausgekoppelt. Dadurch ist es möglich, die Pulsenergie während des Betriebs jederzeit abzulesen. Um die UV-Laser auf die Probenposition zu justieren, wird ein HeNe-Laserstrahl in den Strahlengang eingekoppelt. Beim Fluorlaser besteht der reflektierende Spiegel aus einem mit einer dielektrischen Reflexionsschicht versehenen  $\text{MgF}_2$ -Fenster. Dies ermöglicht die Einkopplung des HeNe-Lasers von der Rückseite des Lasers. Da der Al-beschichtete Reflektor des ArF-Lasers im sichtbaren Spektralbereich nicht transparent ist, muss der HeNe-Laser an der Frontseite in den Strahlengang eingekoppelt werden. Der HeNe-Laserstrahl wird auch zur Justage der Resonatorspiegel verwendet.

Während der ArF-Laserstrahl noch ohne wesentliche Ozonentwicklung durch das Labor gelenkt werden kann, muss der Strahlengang des Fluorlasers komplett im Stickstoffstrom geführt werden. In Tab. 4.2 sind die Spezifikationen der beiden Laser verglichen.

Der Fluorlaser verfügt zusätzlich über eine PC-Steuerung, mit der die wesentlichen Funktionen des Lasers betrieben werden, und mit der auch der interne Energiemonitor ausgelesen werden kann.

	F <sub>2</sub> -Laser (LPF205)	ArF-Laser (EMG201MSC)
Wellenlänge	157 nm (7,9 eV)	193 nm (6,4 eV)
max. Pulsenergie	60 mJ	120 mJ
Pulsdauer	17 ns	20 ns
Gasmischung	240 mbar F <sub>2</sub> -Mischung*	270 mbar Ar
	7760 mbar He	120 mbar F <sub>2</sub> -Mischung* 1410 mbar He
Entladungsspannung	26 kV	24 kV
Repetitionsrate	0 - 50 Hz	0 - 80 Hz
Spiegel	dielektrischer $\text{MgF}_2$ -Spiegel	Al-beschichtetes $\text{MgF}_2$
Fenster	$\text{MgF}_2$	$\text{MgF}_2$

**Tab.4.2:** Vergleich der Spezifikationen des Fluor- und des ArF-Lasers.

\* 5 % F<sub>2</sub> in He

## 4.4 Präparation der Siliziumoberflächen

Das Oxidwachstum wurde auf amorphen Siliziumoberflächen (a-Si) und auf kristallinen Si(111)- und Si(100)-Oberflächen untersucht. Bei den kristallinen Oberflächen kamen 0,375 mm dicke, undotierte Siliziumwafer zum Einsatz, die von der FA. CRYSTEC (Berlin) bezogen wurden. Es wurden doppelseitig polierte Substrate verwendet um die Streuung des Lichts bei FTIR-Transmissionsmessungen zu verhindern.

Amorphes Silizium wurde in Form eines Films mit einer typischen Dicke von 200 nm verwendet. Um Verfälschungen der Ergebnisse der IR-Spektroskopie zu vermeiden, wurde auf einen Siliziumwafer als Substrat ein etwa 1000 nm dicker Titanfilm aufgebracht\*. Auf diesem wurde dann in einer CVD-Anlage (engl.: **C**hemical **V**apour **D**eposition) ein amorpher Siliziumfilm abgeschieden. Bei der FTIR-Messung in Reflexion fungiert die Titanschicht als Spiegel, so dass kein Signal vom Siliziumträger gemessen wird.

Die Siliziumoberflächen wurden vor dem Experiment in einer nasschemischen Präparation H-terminiert. Zur Untersuchung des Oxidwachstums ist diese Oberflächenterminierung aus verschiedenen Gründen besonders gut geeignet:

- Bei der Präparation wird das native Oxid durch einen Ätzprozess entfernt, so dass ein oxidfreier Ausgangszustand vorliegt.
- Da die freien Bindungen auf der Oberfläche mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind, liegt eine „entspannte“ Siliziumoberfläche vor.
- Die H-Terminierung auf der Oberfläche ist zumindest solange gegen eine Oxidation stabil, bis sie ins UHV eingeschleust werden kann. Wie Messungen gezeigt haben, ist sie dort sogar über Wochen stabil.
- Die Qualität der H-Terminierung auf Silizium kann mittels FTIR-Spektroskopie sehr gut charakterisiert werden, wodurch eine Kontrolle des wohldefinierten Ausgangszustands bei jedem Experiment möglich ist.

---

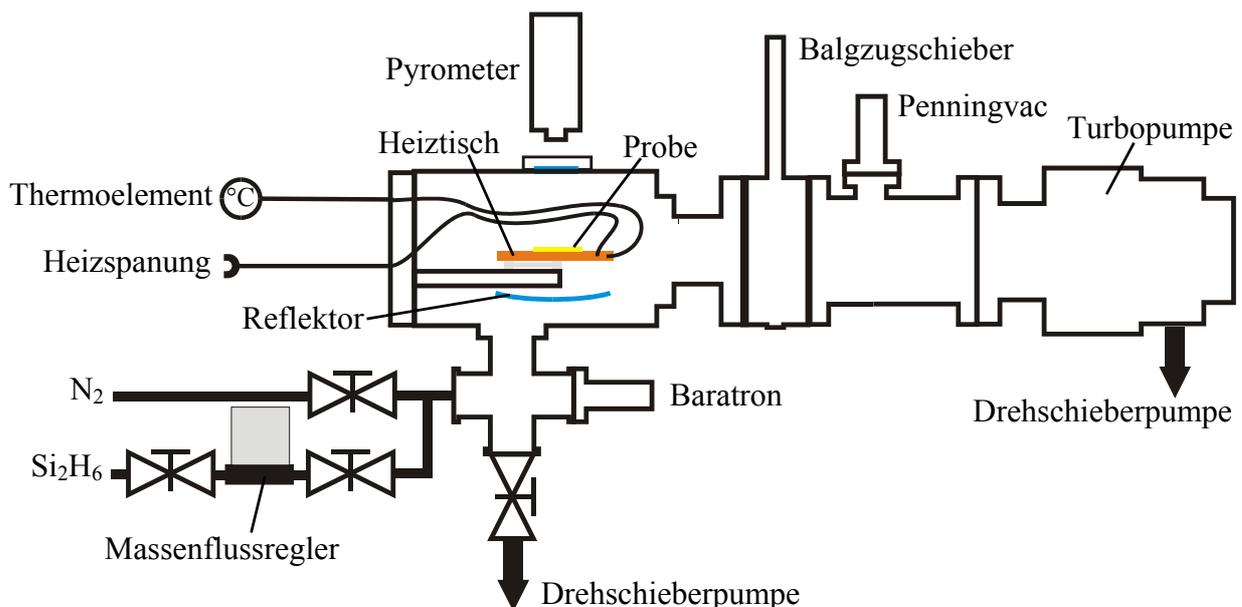
\* Georg Albert, PVD-Beschichtungen, Heidelberg

#### 4.4.1 Herstellung der a-Si-Filme

Um die amorphen Siliziumfilme herzustellen, wurde eigens eine CVD-Anlage aufgebaut. Die Anlage ist eine Weiterentwicklung der in meiner Diplomarbeit [pat01] verwendeten Apparatur. Der Aufbau ist in Abb. 4.9 dargestellt.

Die CVD-Anlage besteht aus einer Pumpenkammer und einer Abscheidungskammer. Eine Turbomolekularpumpe (TPU 170, BALZER) ermöglicht einen Basisdruck von weniger als  $10^{-7}$  mbar. In der Pumpenkammer ist ein Kaltkathodendruckmessgerät (Penningvac, BALZER) für die Druckmessung unterhalb von  $10^{-3}$  mbar eingebaut. Das kapazitive Manometer (Baratron, MKS) an der Abscheidungskammer arbeitet zwischen  $10^{-2}$  und 10 mbar. Die Probe wird auf einen flachen Edelstahltisch gelegt, in den ein Heizdraht (THERMOCOAX) eingelassen ist. Um Reflexionsverluste zu reduzieren, ist an der Unterseite des Tisches ein freistehender Edelstahlreflektor angebracht. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement, das in eine 15 mm tiefe Bohrung in der Heizplatte eingelassen ist. Des Weiteren kann die Oberflächentemperatur durch das Sichtfenster an der Oberseite der Apparatur mit einem Pyrometer gemessen werden (IS120, IMPAC).

Amorphes Silizium wird durch die thermische Zersetzung von Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) auf der Oberfläche abgeschieden. Der Disilanfluss kann mit einem Massenflussregler (FC260, TYLAN) im Bereich zwischen 2 und 100 Scm kontrolliert werden. Bei der Herstellung der

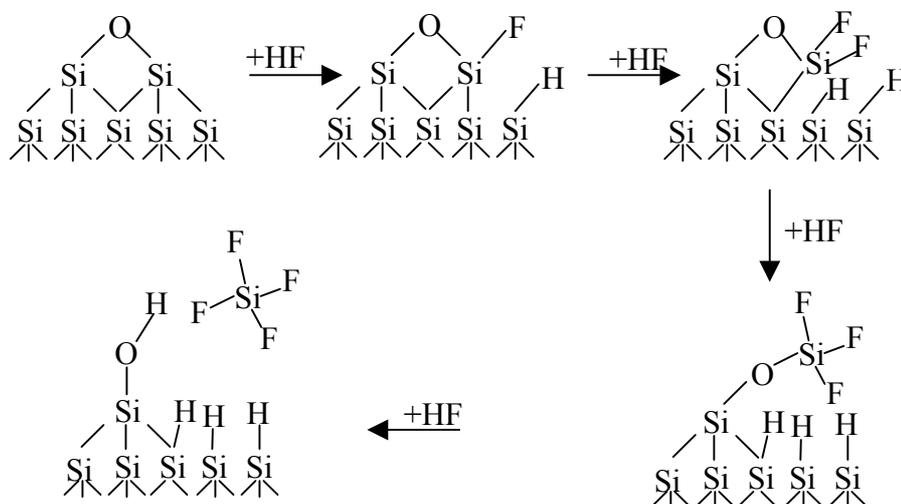


*Abb. 4.9:* Der Aufbau der CVD-Anlage zur Herstellung von amorphen Siliziumfilmen ist dargestellt.

in dieser Arbeit verwendeten Filme wurden Flüsse von 15 Sccm verwendet. Da die Abscheidungskammer während der Abscheidung nicht abgepumpt wurde, stieg der Druck stetig an. Disilan zersetzt sich auf der Oberfläche thermisch ab etwa 350 °C [wea77]. Es entstehen bevorzugt SiH<sub>3</sub>-Radikale, welche mit der Oberfläche reagieren können. Die Haftung von Silizium auf Titan und umgekehrt ist aufgrund der ähnlichen Eigenschaften der Oxide besonders stabil [gal02]. Ist die Oberflächentemperatur nicht bedeutend höher als 400 °C, so liegt während des Filmwachstums eine hohe Bedeckung mit Wasserstoff vor. Dieser kann dann in Konzentrationen von einigen Prozent auch im Filmmaterial vorkommen. Mit einer Erhöhung der Abscheidungstemperatur sinkt der Anteil an Wasserstoff im Film und die Dichte des Siliziums steigt an [fri89]. Bei Oberflächentemperaturen über 550 °C können polykristalline Siliziumfilme wachsen [fri89]. Um möglichst dichte, wasserstofffreie, aber trotzdem noch amorphe Siliziumfilme herzustellen, wurde die Probe während der Abscheidung auf einer Oberflächentemperatur von 500 °C gehalten.

#### 4.4.2 H-Terminierung der Siliziumoberflächen

Die nasschemische H-Terminierung erfolgt durch das Ätzen des Siliziums mit Fluoridhaltigen Lösungen. Das grundlegende Prinzip ist in Abb. 4.10 veranschaulicht. Obwohl die Si-F-Bindung stärker ist als die Si-H-Bindung, entsteht eine H-terminierte Oberfläche. Dies ist folgendermaßen zu erklären: Aufgrund der polaren Natur der Si-F-Bindung greift das Fluorid bevorzugt an den Siliziumatomen an, die bereits eine Si-F-Bindung haben. Daraus folgt, dass die Ätzgeschwindigkeit für das H-terminierte Silizium sehr viel kleiner als für das



**Abb. 4.10:** Schematische Darstellung des Ätzmechanismus auf Siliziumoberflächen

fluorierte Silizium ist. Deshalb verlassen Siliziumtetrafluoridmoleküle die Oberfläche und es bleibt immer eine H-terminierte Oberfläche zurück.

Der Ätzprozess ist nicht isotrop. Eine Si(111)-Oberfläche wird deutlich langsamer geätzt als die anderen Kristallrichtungen [wil98]. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Bindungsdichte in der Si(111)-Ebene aufgrund deren Struktur am größten ist. Deshalb entstehen bei diesem Ätzverfahren bevorzugt atomar ebene Si(111)-Domänen. Andererseits werden bei anderen Oberflächen ebenfalls Si(111)-Facetten herausgeätzt, was zu einer Aufrauung der Oberfläche führt. Aus diesem Grund ist es dann besser, eine weniger anisotrope Ätzmischung zu verwenden, und die Ätzzeit möglichst zu minimieren.

Für jede Siliziumoberfläche wurde eine optimierte Präparationsvorschrift angewendet. Details zu einzelnen Reaktionsschritten findet man in [tru90, hig90, hon99, cha01]. Für die kristallinen Substrate wurde das Vorgehen aus [lam02] übernommen. Die Präparation der amorphen Oberflächen musste in einigen Punkten modifiziert werden und wurde in dieser Arbeit optimiert.

Voraussetzung für eine gute Präparation ist eine saubere Oberfläche. Deshalb wurden die Proben vor dem Ätzen nasschemisch gereinigt. Eine Aufstellung der verwendeten Chemikalien ist in Tab. 4.3 gegeben. Bei der Präparation wurden ausschließlich Quarzgefäße benutzt. Nur für die fluoridhaltigen Ätzlösungen mussten Teflonbecher eingesetzt werden. Alle Gefäße sowie die Kunststoffpinzetten wurden vor der Präparation 20 min. mit einer basischen Oxidationslösung ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:4$ ) bei 80 °C gereinigt.

Chemikalie	Bezeichnung	Spezifikation	Hersteller
$\text{H}_2\text{O}$	Millipore <sup>®</sup> -Wasser	> 18 M $\Omega$ cm	aus eigener Anlage
$\text{NH}_4\text{OH}$	Amoniak, 25 %	analysenrein	BAKER
HCl	rauchende Salzsäure, 37 %	analysenrein	MERCK
$\text{H}_2\text{O}_2$	Wasserstoffperoxid, 35 %	analysenrein	MERCK
$\text{NH}_4\text{F}$	Amoniumfluorid, 40 %	VLSI Selectipur <sup>®</sup>	MERCK
$\text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$	gepufferte Flusssäure	VLSI Selectipur <sup>®</sup>	MERCK

**Tab. 4.3:** Spezifikation der verwendeten Chemikalien

### Präparation der Si(111)-Oberflächen

1. Ein Wafer wird bei 900 °C in einem Ofen drei Stunden geglüht. Dadurch entsteht ein etwa 100 nm dicker thermischer Oxidfilm. Organische Verunreinigungen verbrennen dabei, Kratzer, die beim Polieren entstanden sind, werden ausgeheilt.
2. Aus dem Wafer wird die Probe (ca. 20 x 30 mm<sup>2</sup>) mit einem Diamantschneider zurechtgeschnitten.
3. Die Probe wird in einer basischen Oxidationslösung (NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 4) 10 min. lang von organischen Verunreinigungen befreit. Dieser Schritt wird auch eine SC1-Reinigung genannt [ker84].
4. Nachdem die Probe in ein Becherglas mit jeweils einem Teil H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelegt wurde, werden vier Teile rauchende Salzsäure zugegeben. Das entstehende Chlor entfernt metallische Verunreinigungen. Dieser Schritt wird SC2-Reinigung genannt. Die Entstehung von Chlor macht sich dabei durch eine gelbe Färbung der Lösung bemerkbar.
5. Nun wird das thermische Oxid durch 5-minütiges Ätzen in gepufferter Flusssäure entfernt.
6. Anschließend wird die Oberfläche nochmals in einer sauren Oxidationslösung (HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 4) bei 80 °C 10 min. lang oxidiert.
7. Im letzten Schritt wird in einer Amoniumfluoridlösung die etwa 1 – 3 nm dicke Oxidschicht erneut abgetragen und die Siliziumoberfläche H-terminiert.
8. Zwischen den einzelnen Präparationsschritten und am Ende wird die Probe in einem Wasserbad abgespült.

### Präparation der Si(100)-Oberflächen

Die Vorbereitung und Reinigung der Probe (Schritt 1. bis 4.) sind absolut identisch mit der Si(111)-Präparation.

5. Um das thermische Oxid zu entfernen, wird die Probe lediglich 90 Sekunden in die gepufferte Flusssäure getaucht.
6. Anschließend erfolgt direkt die H-Terminierung durch das Ätzen für 60 Sekunden in Amoniumfluorid. Die kürzeren Ätzzeiten vermindern die Aufrauung der Oberfläche.
7. Nach jedem Schritt wird die Probe in einem Wasserbad abgespült.

### Präparation der a-Si-Oberflächen

Weil das amorphe Silizium auf einem Filmsystem aufgebaut ist, ist das Glühen der Proben, wie es bei den Wafern gemacht wurde, nicht möglich. Das Auslassen dieses wichtigen Schritts kann aber durch die Verwendung von frisch hergestellten a-Si-Filmen kompensiert werden. Die Proben werden direkt vor der Präparation aus dem Vakuum der CVD-Kammer ( $10^{-7}$  mbar) entnommen, so dass keine bemerkenswerte Kontamination stattfinden kann.

1. Die Probe wird mit Wasser abgespült und in einer basischen Oxidationslösung ( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:4$ ) 20 min. lang von organischen Verunreinigungen gesäubert.
2. Anschließend wird die Probe in Wasser abgespült. Eine saure Reinigungslösung kann den Titanfilm unter Bildung von Hexachloro-titanat angreifen [hol85] und ist deshalb für diese Proben ungeeignet.
3. Innerhalb von zwei Minuten wird in Amoniumfluorid die dünne Oxidschicht entfernt und die Oberfläche H-terminiert.
4. Nach dem letzten Schritt wird die Probe nochmals in einem Wasserbad abgespült.

## **4.5 Einschleusen der Proben ins Vakuum**

Im UHV konnte mittels IR-Spektroskopie beobachtet werden, dass die H-Terminierung über Wochen stabil war. Der Transfer nach der nasschemischen Präparation in die Vakuumanlage ist hingegen ein sehr kritischer Schritt. Da keine systematische Untersuchung der Degradierung während der einzelnen Schritte existiert, wird eine bewährte Prozedur nach der nasschemischen Präparation eingehalten:

- Da die Probe hydrophob ist, perlt das Wasser einfach ab, so dass normalerweise kein Trockenblasen notwendig ist. Haftet immer noch Wasser an der Probe, kann dieses mit Stickstoff über einen sauberen Teflonschlauch abgeblasen werden.
- Der Zeitraum vom Abspülen der Probe bis zum Abpumpen der Vorkammer sollte möglichst kurz gehalten werden. Typischerweise dauert dieser Schritt weniger als eine Minute.
- Die Vorkammer wird zunächst mit einer Drehschieberpumpe unter Verwendung einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfalle rasch bis auf 0,4 mbar abgepumpt. Die Kühlfalle ist zwingend erforderlich, um die Diffusion von Öldämpfen in die Vorkammer und auf die Probe zu vermeiden.

- Anschließend wird über ein Nadelventil mit einer Turbopumpe langsam bis 0,01 mbar evakuiert (max. 0,02 mbar/min).
- Bei 0,01 mbar kann der Balgzugschieber zur Turbopumpe geöffnet werden, und die Vorkammer kann „trocken“ gepumpt werden, bis die Probe in die Hauptkammer transferiert wird.
- Es hat sich herausgestellt, dass während des gesamten Zeitraums nur kapazitive Manometer zur Druckmessung eingeschaltet sein dürfen. IR-Messungen haben gezeigt, dass bei einem Druck von  $4 \times 10^{-9}$  mbar die H-Terminierung innerhalb von 5 min bei eingeschaltetem Heißkathodensensor und innerhalb von 30 min bei eingeschalteter Ionenquelle des Massenspektrometers degradiert ist.

## 4.6 Experimenteller Ablauf

Bei den Oxidationsexperimenten wird zur Vergleichbarkeit der Messungen ein fester zeitlicher Ablauf eingehalten.

- Zuerst werden ein Ellipsogram und ein IR-Spektrum der H-terminierten Oberfläche unter Vakuumbedingungen und bei Raumtemperatur aufgenommen. Diese Spektren dienen zur Kontrolle der Oberflächenpräparation und als Referenz für die weiteren Messungen.
- Gegebenenfalls wird die Probe auf die Solltemperatur hochgeheizt und es werden nochmals Referenzspektren bei dieser Temperatur aufgenommen.
- Anschließend wird die vorgesehene Reaktionsatmosphäre in der Kammer eingestellt und es werden erneut Einzelspektren aufgenommen. Damit kann die Gaszusammensetzung bestimmt und die Qualität oder eine mögliche Degradierung der H-Terminierung überprüft werden.
- Nachdem so der Ausgangszustand des Experiments charakterisiert ist, werden 400 Ellipsogramme im Abstand von jeweils 15 Sekunden gemessen. Nach 10 Ellipsogrammen wird die Laserbestrahlung der Oberfläche gestartet. Die Probe wird immer mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bestrahlt. Zwischen Messung 391 und 400 wird die Bestrahlung der Probe beendet. Unmittelbar vor und nach der Bestrahlung der Probe wird die Pulsenergie des Lasers bestimmt.
- Nach Bestrahlung und Evakuierung der Kammer ( $< 10^{-7}$  mbar) werden erneut Ellipsogramme und IR-Spektren aufgenommen.



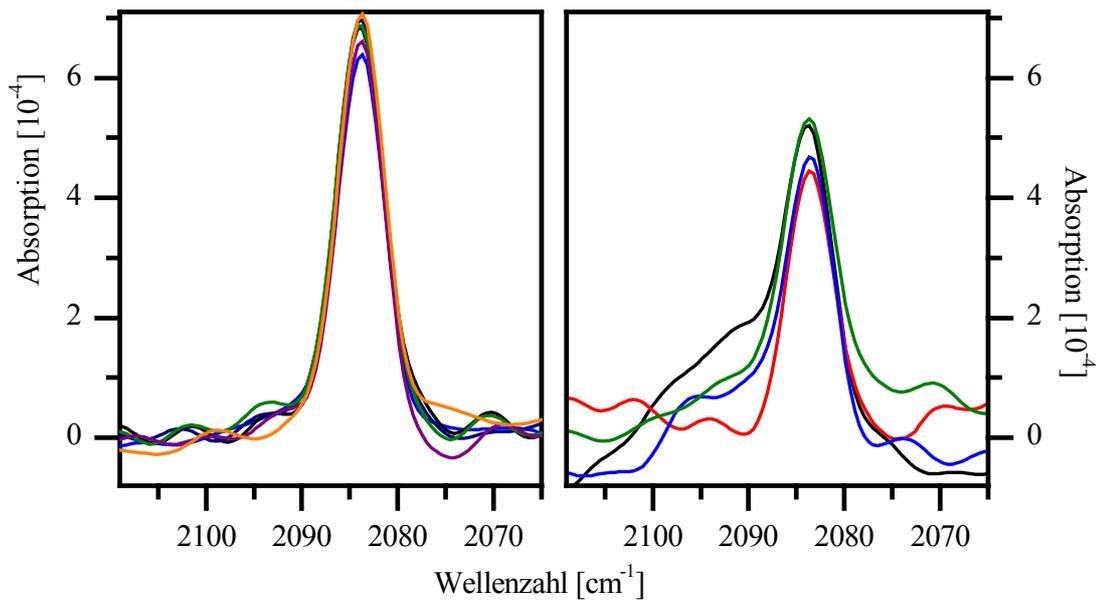
# Kapitel 5

## Ergebnisse

Die Untersuchung der photochemisch induzierten Oxidation von Silizium erfolgte in drei Schritten. Mit dem Aufbau der UHV-Apparatur wurde zu Beginn dieser Arbeit die Möglichkeit geschaffen, die Oxidation mit Realzeit- und *in situ*- Analysemethoden direkt zu studieren. Da die H-terminierte Siliziumoberfläche in allen Messungen als Referenz diente, ist die Voraussetzung für ein akkurates Ergebnis zunächst die zuverlässige Charakterisierung des Ausgangszustands. Im nächsten Schritt wurde der Aufbau der Oxidstruktur analysiert und ein ellipsometrisches Modell erarbeitet. Das 3-Lagen-Modell wurde aus dem Vergleich verschiedener Schichtsysteme unter Optimierung der optischen Konstanten entwickelt. Es konnte auf alle Experimente angewendet werden. Damit war es schließlich möglich, das Oxidwachstum mit hoher Genauigkeit zu messen und den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Prozess zu charakterisieren.

### **5.1 Spektroskopische Charakterisierung der Siliziumoberflächen**

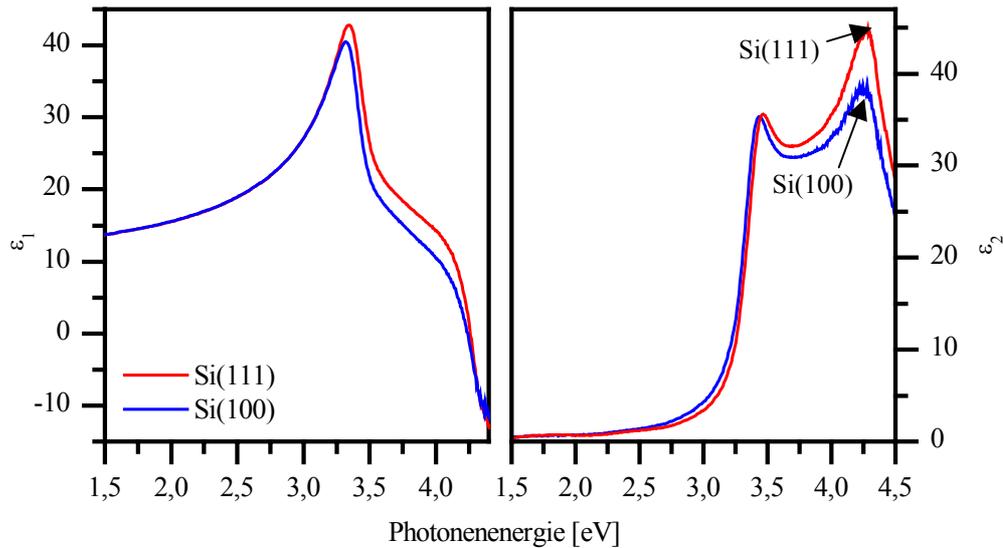
Die Verwendung der H-terminierten Siliziumoberfläche bringt eine Reihe an Vorteilen mit sich. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche nahezu kontaminationsfrei ist, was eine wichtige Voraussetzung für eine Untersuchung des Filmwachstums mit Monolagenempfindlichkeit ist. Des Weiteren ist die H-Terminierung ausreichend lange chemisch stabil, bis die Probe in die UHV-Kammer eingeschleust worden ist. Durch die Kontrolle der H-Terminierung in der endgültigen Probenposition unmittelbar vor dem Experiment kann eine partielle Oxidation der Oberfläche ausgeschlossen werden.



**Abb. 5.1:** FTIR-Spektren der Si-H-Bande auf Si(111)-(1x1):H, gemessen in der UHV-Kammer in 45 °-Transmission a) mit parallel polarisiertem Licht und b) ohne Polarisator. Diese Messungen dienen zur Charakterisierung des Ausgangszustands der Proben.

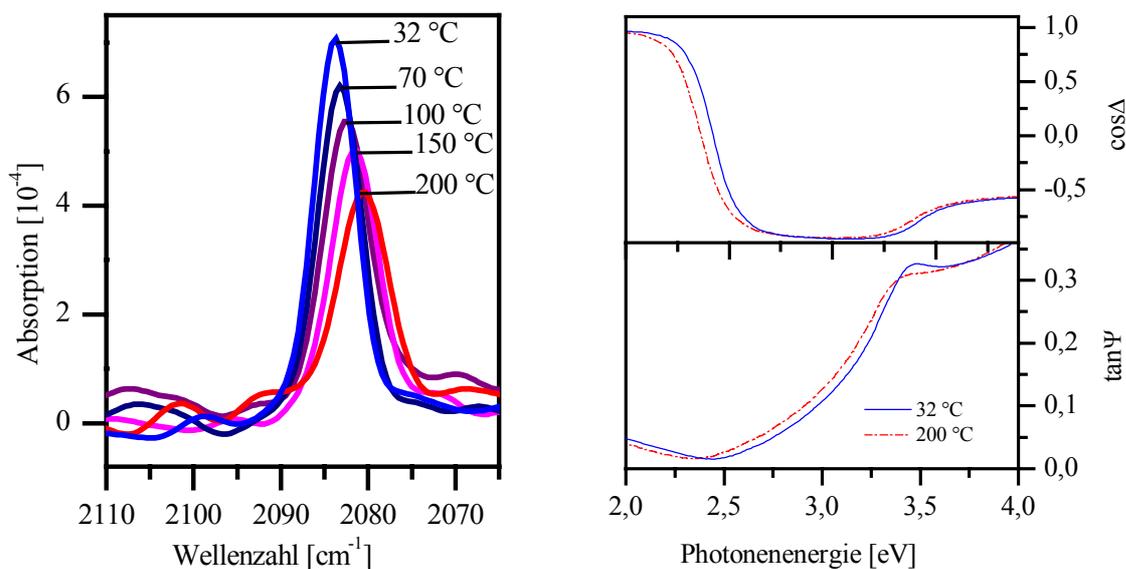
Insbesondere auf der Si(111)-Oberfläche kann die Qualität der H-Terminierung in Submonolagen-Empfindlichkeit kontrolliert werden. In Abb. 5.1 sind die FTIR-Absorptionsspektren der Ausgangssubstrate verschiedener Oxidationsexperimente dargestellt. Die Spektren wurden in Transmission unter einem Einfallswinkel von 45° in der UHV-Kammer aufgenommen. Es wurde teilweise mit polarisiertem Licht gearbeitet, da der senkrecht polarisierte Anteil der IR-Strahlung keinen Beitrag zur Si-H-Absorption auf der Si(111)-Oberfläche beiträgt. Die Linienbreite ist auf die verwendete Spektrometerauflösung von 4 cm<sup>-1</sup> zurückzuführen.

Bezüglich der ellipsometrischen Charakterisierung kann das Maximum bei 4,25 eV des Imaginärteils  $\epsilon_2$  der dielektrischen Funktion als ein Maß für die Ebenheit der Oberfläche dienen [ang98]. Dabei spiegelt sich die homogenere Struktur der Si(111)-Oberfläche gegenüber anderen Kristallorientierungen in der Intensität wieder [Ang00]. Während auf H-terminierten Si(111)-Oberflächen für  $\epsilon_2$  Werte bis 48 erreicht werden können [yas94], lagen die typischen Werte bei den hier gemessenen Si(100)-Oberflächen nur zwischen 35 und 40. In Abb. 5.2 sind die dielektrischen Funktionen zweier H-terminierter Siliziumoberflächen dargestellt. Auf dem Si(111)-Substrat wurden Werte bis zu 45 für das  $\epsilon_2$ -Maximum gemessen.



**Abb. 5.2:** Die mittels spektroskopischer Ellipsometrie gemessenen dielektrischen Funktionen einer H-terminierten Si(111)- und einer H-terminierten Si(100)-Oberfläche werden verglichen..

Bei der Untersuchung des Oxidationsprozesses bei höheren Temperaturen muss der Einfluss auf die Messung berücksichtigt werden. Durch eine Erhöhung der Temperatur sinkt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der FTIR-Spektroskopie erheblich. Es zeigt sich, dass mit diesem Aufbau Transmissionsmessungen auf Siliziumwafern (0,375 mm dick) bei Temperaturen von maximal 300 - 350 °C möglich sind. Zudem verändern sich Lage und Breite der SiH-Streckschwingung. Dies ist in Abb. 5.3 für eine Si(111)-Probe illustriert. Die Substrattemperatur wirkt sich ebenfalls auf die optischen Eigenschaften des Substrats aus.



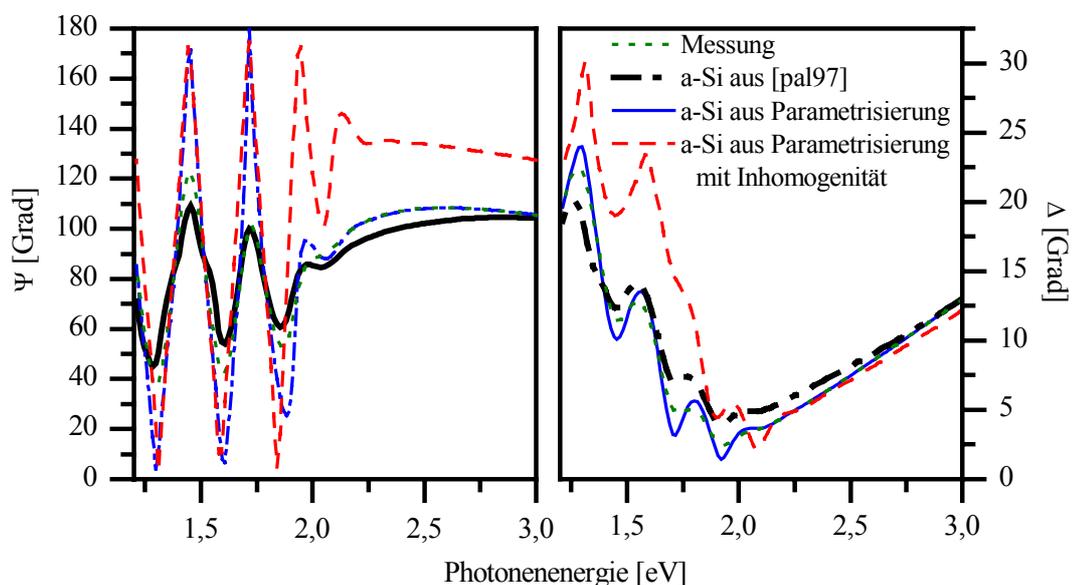
**Abb. 5.3:** IR-Spektren (links) und Ellipsogramme (rechts) einer Si(111)-(1x1):H-Oberfläche gemessen in Transmission bei Temperaturen zwischen 32°C und 200 °C.

Diese Eigenschaft wurde auf Silizium bereits sehr genau vermessen [hum86, sik98]. Da  $\text{SiO}_2$  ein Dielektrikum ist, ist hier die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten viel schwächer, so dass die dadurch entstehenden Abweichungen bei dünnen Filmen kleiner als die Messgenauigkeit sind.

Die optischen Konstanten der H-terminierten amorphen Siliziumfilme wurden mit verschiedenen Methoden modelliert. Um die optischen Konstanten für das Substrat zu bestimmen, wurde ein Titanfilm ohne Siliziumschicht als Referenz gemessen.

In Abb. 5.4 werden die gemessenen Ellipsogramme eines 435 nm dicken amorphen Siliziumfilms mit verschiedenen Modellen verglichen. Die Oszillationen unterhalb von 2 eV sind auf Interferenzen innerhalb des a-Si-Films zurückzuführen. Durch diese kann die Schichtdicke des Films sehr genau bestimmt werden. Aufgrund der leichten Inhomogenität der Filmdicke, die auf einen lateralen Temperaturgradienten während der CVD-Abscheidung der Filme zurückzuführen ist, wird die Amplitude der Oszillationen stark reduziert. Diese Nicht-Idealität der Probe kann bei der Modellierung durch eine gewichtete Variation über einen Schichtdickenbereich in der Dispersionskurve berücksichtigt werden. Bei kürzeren Wellenlängen sind keine Oszillationen vorhanden. In diesem Bereich ist das Silizium nicht mehr transparent genug, so dass keine Interferenzen mit der Titangrenzfläche möglich sind.

Im einfachsten Fall können die optischen Konstanten des amorphen Siliziums aus einer Datenbank verwendet werden. In Abb. 5.4 wurde ein Datensatz von Aspnes benutzt [pal97]. Die Eigenschaften des Materials sind aber vor allem bei amorphen Filmen sehr stark von den Herstellungsbedingungen abhängig, so dass in diesem Fall eine große Differenz zur Messung

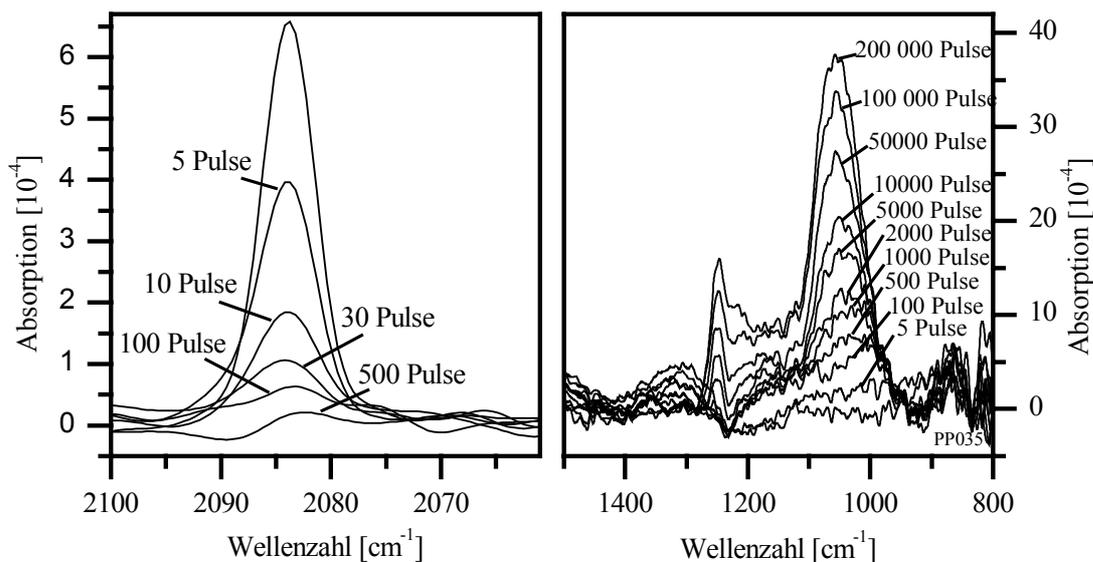


**Abb. 5.4:** Ellipsogramme der H-terminierten a-Si-Oberfläche

auftritt. Durch eine Parametrisierung können die optischen Konstanten genauer angepasst werden. Man erkennt in Abb. 5.4, dass dann die größten Abweichungen zwischen Messung und Modell in den Oszillationen liegen. Unter Berücksichtigung der Inhomogenität der Filmdicke verbessert sich das Ergebnis erheblich. Dabei wurde in Abb. 5.4 eine Schichtdickeninhomogenität von 10 % angenommen.

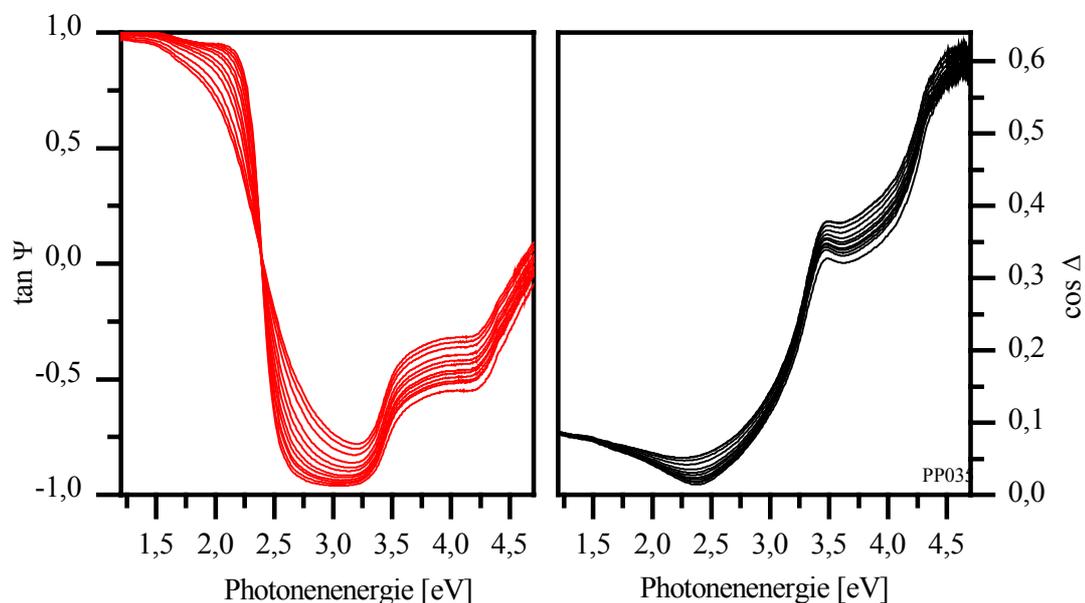
Die hohe Empfindlichkeit bei der Untersuchung des Oxidwachstums ist vor allem der Möglichkeit zu verdanken, dass alle Messungen *in situ*, das heißt bei unveränderter Probenposition, durchgeführt worden sind. Somit werden unter stabilen Messbedingungen nur die Unterschiede während des Filmwachstums detektiert. Systematische Fehler heben sich weitgehend auf. Da Veränderungen der Schichtdicke des Substrats als Folge der Oxidation vernachlässigbar sind, kann der H-terminierte Ausgangszustand immer als Referenz verwendet werden.

Mittels der FTIR-Spektroskopie kann der Oxidationsprozess im Prinzip mit Monolagenempfindlichkeit detektiert werden. Die Entwicklung der Einzelmessungen während der Oxidation einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche ist in Abb. 5.5 veranschaulicht. Dieses Experiment wurde in einer reinen Sauerstoffatmosphäre unter der Bestrahlung mit dem Fluorlaser durchgeführt. Einerseits kann die Abnahme der SiH-Bande während der ersten hundert Pulse beobachtet werden (Abb. 5.5 links). Gleichzeitig wächst die SiO<sub>x</sub>-Bande zwischen 1000 und 1300 cm<sup>-1</sup> (Abb. 5.5 rechts) stetig an.



**Abb. 5.5:** Die FTIR-Spektren stellen die Abnahme der SiH-Bande (links) und das Wachstum der SiO<sub>x</sub>-Bande (rechts) auf einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche während der Laserbestrahlung (20 Hz mit 4 mJ/cm<sup>2</sup> bei 157 nm) in 0,1 mbar O<sub>2</sub> dar. Nach 200 000 Pulsen betrug die ellipsometrisch bestimmte a-SiO<sub>2</sub>-Dicke 2,1 nm.

Die Ellipsogramme des gleichen Experiments sind in Abb. 5.6 dargestellt. Ohne die Regressionsanalyse kann aus den Ellipsogrammen noch keine direkte physikalische Information abgeleitet werden. Bei der Auswertung der ellipsometrischen Daten aus Abb. 5.6 erhält man nach 200 000 Laserpulsen eine Dicke der Oxidschicht von 2,1 nm. Die dynamische Änderung der Ellipsogramme lässt den Schluss zu, dass Änderungen auf der Oberfläche detektiert werden können, die im Monolagenbereich liegen. Die Schwierigkeit der Anwendung dieser Messmethode für die Analyse dünner Filme liegt eher in der Interpretation kleiner Änderungen in den Ellipsogrammen. Man kann also sagen, dass bei diesen Experimenten nicht die Empfindlichkeit der Messmethode, sondern die Zuverlässigkeit der Modellierung die limitierende Größe darstellt.



**Abb. 5.6:** Die Ellipsogramme während der Oxidation einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche durch die Laserbestrahlung (20 Hz mit  $4 \text{ mJ/cm}^2$  bei  $157 \text{ nm}$ ) in  $0,1 \text{ mbar O}_2$  sind dargestellt. Bei diesem Experiment betrug die ellipsometrisch bestimmte Oxiddicke nach 200 000 Pulsen  $2,1 \text{ nm}$ .

## 5.2 Der Aufbau des Oxids auf verschiedenen Siliziumoberflächen

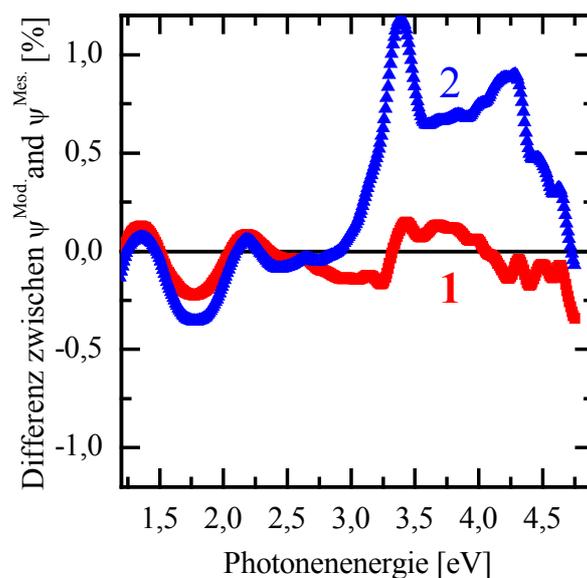
Um das Wachstum anhand ellipsometrischer Messungen analysieren zu können, muss zunächst ein optisches Modell der Probe erstellt werden. Während eines Experiments werden 400 Ellipsogramme in zeitlichen Abständen von jeweils 15 Sekunden aufgenommen. Bei der Regressionsanalyse wird eine begrenzte Zahl von Modellparametern, welche die Schichtdicken und die Zusammensetzung der einzelnen Lagen auf dem Substrat charakterisieren zur Minimierung der Differenz zwischen Modell und Experiment variiert

(siehe Abschnitt 3.1.2). Bei dünnen Filmen ist dieses Minimum sehr flach. Daher ist es bei der Regressionsanalyse sinnvoll, das Ergebnis einer Messung als Anfangsparameter für die nächste Messung zu verwenden.

Eine Mittelung mehrerer Messungen hilft, das Minimum genauer zu bestimmen. Daher wird die Anzahl der Messungen so hoch gewählt, dass die Veränderungen zwischen zwei Messungen in jedem Stadium des Oxidwachstums kleiner als die Empfindlichkeit der Messmethode sind. Zudem ist es für die Entwicklung eines ellipsometrischen Modells wichtig, dass während des Experiments ein hinreichend dickes Oxid entsteht, so dass zumindest die letzten Messungen eines Experiments möglichst zuverlässig modelliert werden können. Aus dem Verlauf der Ellipsogramme können daraus auch kleinere Änderungen interpretiert werden.

Im einfachsten Fall kann die Messung mit einem Einlagenmodell beschrieben werden (siehe Abb. 5.9a). Dann wird auf das Siliziumsubstrat eine Lage aus amorphem Siliziumdioxid modelliert, wobei die Schichtdicke der freie Parameter ist. Die optischen Konstanten für die  $\text{SiO}_2$ -Lage werden über ein Cauchy-Modell (Abschnitt 3.1.3) erzeugt, und für das Substrat wird die Referenzmessung der H-terminierten Ausgangsoberfläche benutzt.

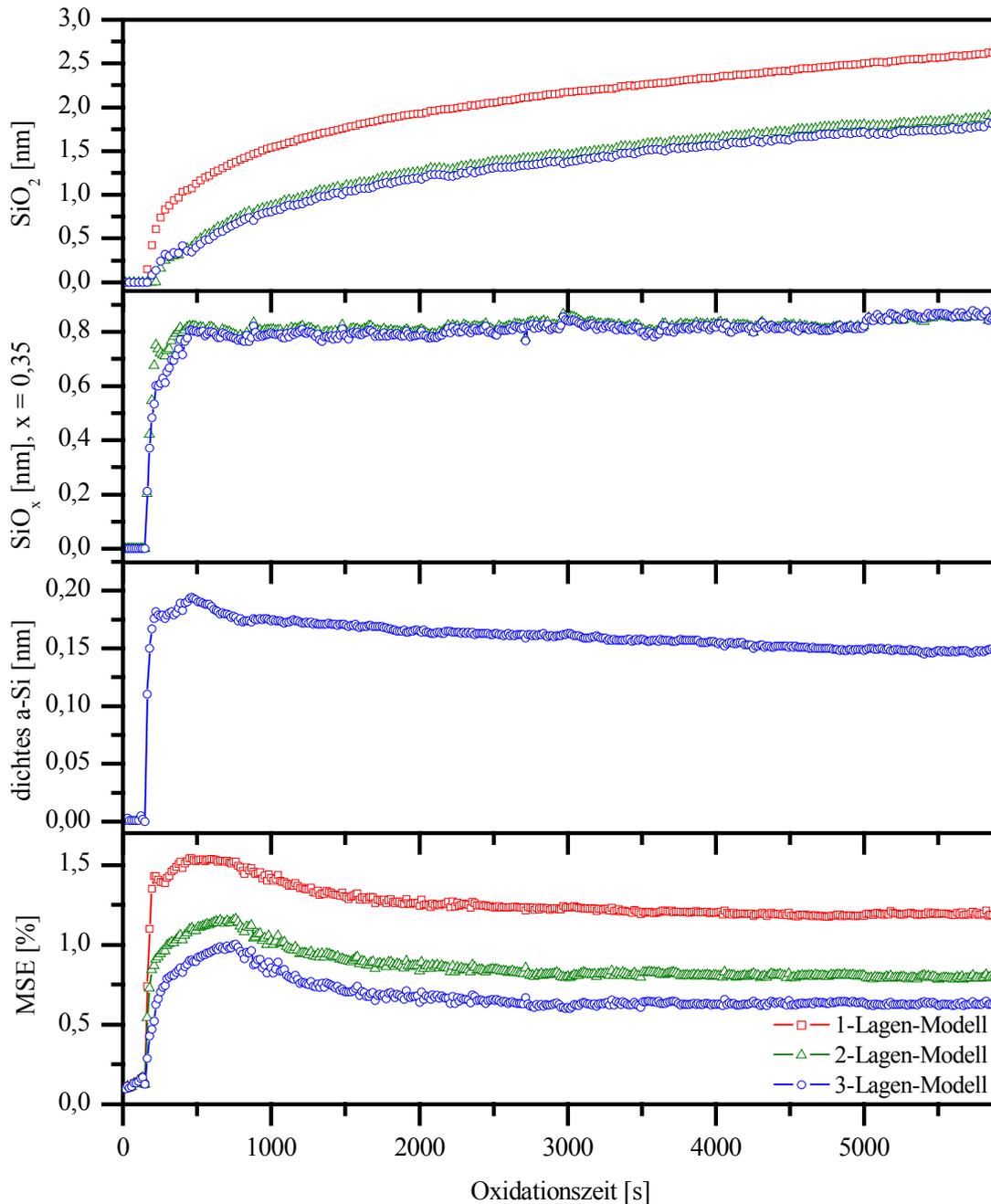
In Abb. 5.8 wird ersichtlich, dass dieses Einlagenmodell bereits ein sinnvolles Ergebnis liefert. Die relative mittlere quadratische Abweichung zwischen Messung und Modellierung liegt etwa bei 1,5 %. Sobald die Bestrahlung der Oberfläche beginnt steigt der Fehler jedoch sprunghaft an, obwohl die  $\text{SiO}_2$ -Filmdicke nur langsam wächst. Dies deutet auf die Existenz mindestens einer weiteren Lage hin. Es liegt nahe, dass neben stöchiometrischem Siliziumdioxid eine Suboxidschicht entsteht. Um diese Grenzschicht zu berücksichtigen, entwickelten Aspnes und Theeten ein Modell, mit dem die optischen Konstanten des Suboxides  $\text{SiO}_x$  in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Index  $x$  bestimmt werden können (Abschnitt 3.1.3). Bei dem Zwei-Lagen-Modell (Abb. 5.9b) erhält man daher drei Modellierungsparameter: den stöchiometrischen Index  $x$ , die Schichtdicke des Suboxids sowie die



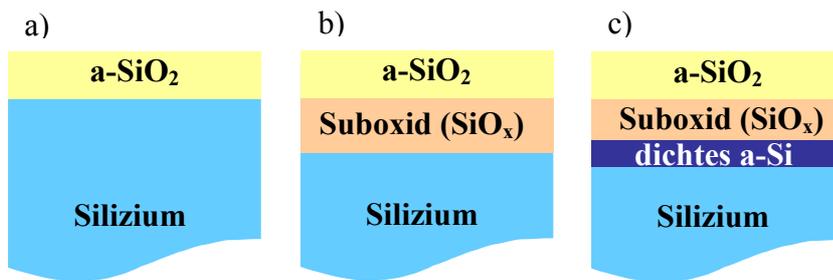
**Abb. 5.7:** Differenz der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  zwischen der Messung und einem 3-Lagenmodell (1) bzw. einem 2-Lagenmodell (2).

Schichtdicke des  $\text{SiO}_2$ -Films. Beim Experiment in Abb. 5.8 wurde ein stöchiometrischer Index von  $x = 0,35$  ermittelt. Der Fehler der Modellierung reduziert sich durch die Berücksichtigung dieser zweiten Lage erheblich.

Allerdings ist zu Beginn der Laserbestrahlung immer noch ein Sprung des Modellierungsfehlers feststellbar. Betrachtet man die Differenz zwischen den modellierten und den gemessenen Daten (Abb. 5.7), erkennt man eine systematische Abweichung zwischen 3 und 4,5 eV. Idealerweise sollte diese Differenz im gesamten Spektralbereich eine



**Abb. 5.8:** Ergebnisse der Modellierung einer mit dem Fluorlaser induzierten Oxidation einer  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche in einer reinen Sauerstoffatmosphäre. Die Entwicklung eines 3-Lagen-Modells reduziert den Fehler (MSE) um einen Faktor drei.



*Abb. 5.9: Verschiedene Modelle zur Analyse der Oxidstruktur auf Silizium*

um die Nulllinie oszillierende Kurve sein. Dies deutet auf eine weitere, bisher nicht berücksichtigte Lage im ellipsometrischen Modell hin.

Pasquarello et al. schlagen auf der Basis ihrer molekular-dynamischen Simulationen eine 3-Lagen-Struktur des Oxids vor [pas98, pas01]. In diesem Modell entsteht durch die Bewegung von Siliziumatomen in der Suboxidschicht eine sehr dünne Lage amorphen Siliziums. Sie ist nur ein bis drei Monolagen dick und hat etwa die 1- bis 1,5-fache Dichte von kristallinem Silizium. Da die optischen Konstanten einer solchen Lage nicht bekannt sind, wurden sie in dieser Arbeit mit dem Tauc-Lorentz-Modell für amorphe Halbleiter modelliert (siehe Abschnitt 3.1.3).

Die Anwendung dieses 3-Lagen-Modells reduziert die Differenz des Modells zum Experiment nochmals stark, so dass der MSE-Wert gegenüber dem 1-Lagen-Modell nur noch etwa ein Drittel beträgt. Entscheidend ist aber, dass durch die Berücksichtigung dieser dritten Lage die Differenz zwischen Experiment und Modell im gesamten Spektralbereich eine oszillierende Funktion um den Nullwert ist, wie in Abb. 5.7 (Kurve 1) ersichtlich ist.

Die physikalische Bedeutung der Modellierung dieser Schicht aus dichtem amorphem Silizium muss kritisch hinterfragt werden, da der Einfluss einer solch dünnen Lage auf die effektiven optischen Konstanten der Probe verschwindend gering ist. Insbesondere ist bekannt, dass die Vertauschung zweier Lagen bei solchen Schichtsystemen praktisch nicht detektierbar ist. Deshalb kann aufgrund der physikalischen Informationen dieser Messungen weder die Position dieser Lage noch die Identifizierung als dichtes amorphes Silizium eindeutig nachgewiesen werden. Es sprechen dennoch einige Tatsachen für die Verwendung dieses Modells:

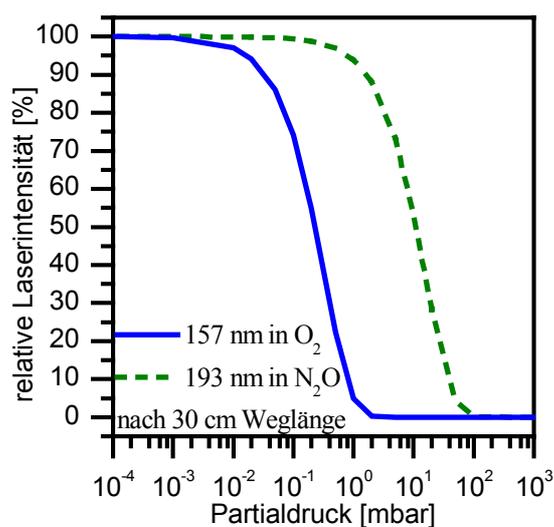
1. Die Existenz der Lage ist physikalisch sinnvoll [pas01].
2. Wie in Abb. 5.8 ersichtlich ist, beeinflusst die Hinzunahme dieser dritten Lage das Ergebnis der anderen beiden Lagen nicht. Da somit keine Korrelation mit anderen Fitparametern auftritt, wird das Modellierungsergebnis nicht verfälscht.
3. Der MSE-Wert wird deutlich gesenkt, und die Differenz zwischen Experiment und Modell deutet nicht auf einen systematischen Fehler des Modells hin (siehe Abb. 5.7).

Dieses 3-Lagen-Modell wurde zur Auswertung aller Oxidationsexperimente verwendet. Somit wird die Oxidstruktur durch einen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Film und eine Grenzschicht, bestehend aus einer Suboxidlage und einer dünnen Lage von dichtem amorphem Silizium, beschrieben. Die entsprechenden freien Parameter sind die Dicke des  $\text{SiO}_2$ -Films, die Dicke und der stöchiometrische Index  $x$  des Suboxids, sowie die Dicke der dichten  $\text{a-Si}$ -Lage.

Der Einfluss der Oxidationsparameter auf die Struktur des Oxids wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurden bei den Experimenten unterschiedliche Substrate, Temperaturen, Atmosphären und Laserwellenlängen verwendet:

Substrate:	Si(111)-Einkristalle, Si(100)-Einkristalle und a-Si-Filme
Temperatur:	30 °C bis 300 °C
Druck:	$10^{-3}$ bis 10 mbar
Atmosphären:	Sauerstoff, Distickstoffoxid
Laserquellen:	Fluorlaser (157 nm), ArF-Laser (193 nm)

Da die Absorption von Sauerstoff bei 157 nm fast drei Größenordnungen höher ist als bei 193 nm (siehe Abb. 2.3), wurde bei den Sauerstoffexperimenten ausschließlich der Fluorlaser verwendet. Bei Distickstoffoxid ist die Absorption allerdings bei 193 nm sogar etwas größer (siehe Abb. 2.4). Da die erreichbare Laserintensität mit dem ArF-Laser höher ist, wurde bei den Distickstoffoxid-Experimenten der ArF-Laser verwendet. Der Bereich, in dem der



**Abb. 5.10:** Die relative Laserintensität bei 157 nm und 193 nm Wellenlänge auf der Oberfläche ist gegen den Partialdruck aufgetragen.

Partialdruck des Oxidans variiert werden kann, hängt von der Absorption bei der jeweiligen Wellenlänge ab. In Abb. 5.10 ist die relative Intensität der Laserstrahlung auf der Oberfläche in Abhängigkeit vom Partialdruck dargestellt. Die Strecke zwischen Laserfenster und Probe betrug 30 cm. Man erkennt, dass die Absorption für Experimente bei einer Wellenlänge von 157 nm bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 mbar keine Rolle gespielt hat und dass diese Grenze bei 193 nm in  $\text{N}_2\text{O}$  bei etwa 10 mbar liegen sollte.

### 5.2.1 Oxidation in Sauerstoff

Bei den Oxidationsexperimenten in Sauerstoff wurde die Oberfläche unter senkrechtem Einfall mit dem Fluorlaser bestrahlt. Es wurde eine Pulsenergie von  $(32 \pm 4)$  mJ auf einer Fläche von  $2 \times 4 \text{ cm}^2$  auf der Oberfläche gemessen, was bei 20 Hz einer Leistungsdichte von  $(80 \pm 10) \text{ mW/cm}^2$  entspricht. Das Wachstum der Oxidstruktur wurde auf H-terminierten Si(111)-, Si(100)- und a-Si-Oberflächen untersucht. Dabei wurde die Oberflächentemperatur ausgehend von Raumtemperatur in einem Bereich bis  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert. Der Sauerstoffdruck wurde zunächst über einen großen Bereich variiert, wobei aber kein Einfluss auf die Oxidation festgestellt werden konnte. Daher wurden alle weiteren Experimente bei einem  $\text{O}_2$ -Druck von  $2,5 \times 10^{-2}$  mbar durchgeführt.

Auf der amorphen Siliziumoberfläche ist keine Grenzschicht auszumachen. Das bedeutet, dass auf dieser Oberfläche stöchiometrisches  $\text{SiO}_2$  direkt auf der Siliziumgrenzfläche wächst. Die Ergebnisse der Auswertung der ellipsometrischen Messungen auf den kristallinen Substraten sind in Abb. 5.11 dargestellt.

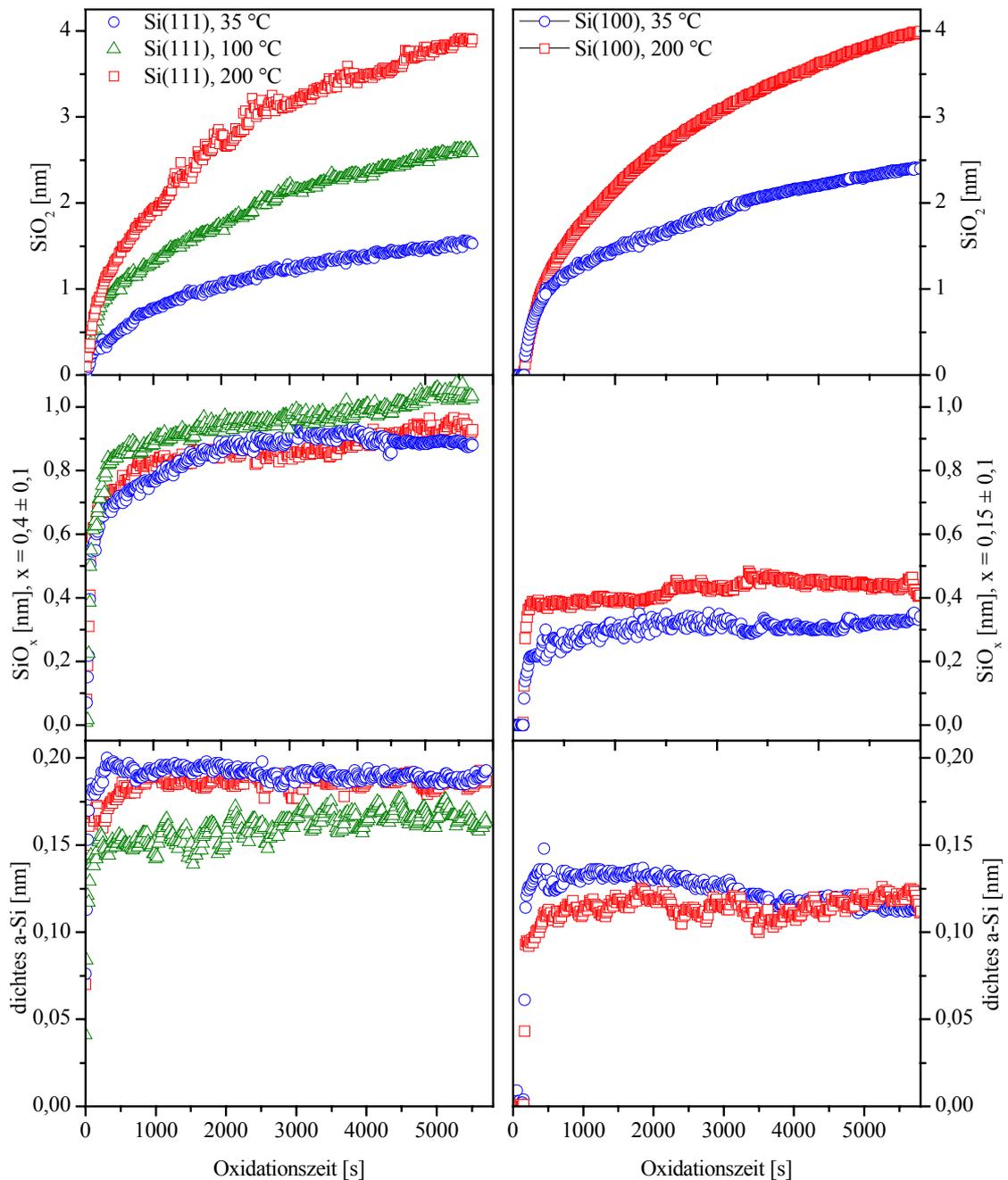
Unmittelbar nach Beginn der Laserbestrahlung bildet sich eine Schicht aus dichtem a-Si. Im Laufe des weiteren Experiments bleiben Schichtdicke und Zusammensetzung dieser Schicht konstant. Deshalb wurden die optischen Konstanten dieser Schicht vor der Modellierung des gesamten Experiments angepasst und bei der eigentlichen Regressionsanalyse nicht mehr variiert. Dadurch läuft der mathematische Anpassungsalgorithmus stabiler. Die Parameter für diese Schicht ändern sich von Experiment zu Experiment nur marginal.

Die Suboxidschicht ( $\text{SiO}_x$ ) wächst hingegen etwas langsamer. Ihre Dicke nimmt im ersten Teil des Oxidationsexperiments stetig zu, während sich der stöchiometrische Index  $x$  kaum ändert. Nach einer Weile stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, so dass die Suboxidschicht mehr oder weniger konstant bleibt. Im Gegensatz dazu steigt die Dicke des  $\text{SiO}_2$ -Films stetig an. Die Abnahme der Wachstumsrate mit der Filmdicke ist typisch für einen diffusionskontrollierten Prozess.

Demnach scheint sich im frühen Stadium des Oxidwachstums zunächst die Grenzschicht auszubilden. Ist dieser Vorgang abgeschlossen, ändert sich der Aufbau dieser Grenzschicht nur noch wenig, während der Siliziumdioxidfilm stetig wächst. Vergleicht man das Wachstum bei verschiedenen Temperaturen, fällt zunächst auf, dass die Struktur der Grenzschicht im Bereich zwischen  $30$  und  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  kaum variiert. Das Wachstum des  $\text{SiO}_2$ -Films ist dagegen

stark temperaturabhängig. Dies ist zu erwarten, wenn das Wachstum dieser Lage durch die Diffusion von Sauerstoff kontrolliert wird.

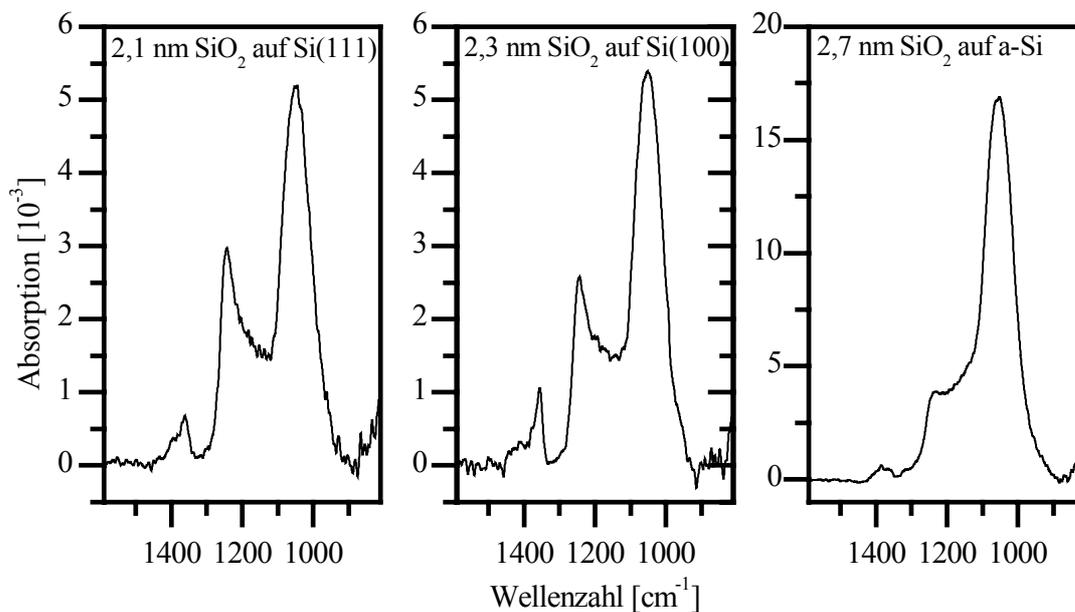
Am stärksten wirkt sich die Kristallorientierung auf den Aufbau der Grenzschicht aus. Auf den Si(111)-Proben setzt sich die Grenzschicht aus einer ca.  $(0,2 \pm 0,1)$  nm dicken dichten a-Si-Lage und einem  $(0,9 \pm 0,1)$  nm dicken Suboxid  $\text{SiO}_x$  mit einem stöchiometrischen Index  $x = (0,35 \pm 0,10)$  zusammen.



**Abb. 5.11:** Ellipsometrische Modellierung des Oxidwachstums auf H-terminierten Si(111)- (links) und Si(100)-Oberflächen (rechts) unter Bestrahlung bei 157 nm in einer reinen Sauerstoffatmosphäre. Die Schichtdicke der drei Lagen ist gegen die Oxidationszeit aufgetragen.

Im Vergleich dazu ist die Grenzschicht auf den Si(100)-Oberflächen viel dünner. Die Dicken der a-Si-Lage betragen  $(0,1 \pm 0,1)$  nm. Das Suboxid ist mit  $(0,35 \pm 0,1)$  nm nicht so dick wie auf Si(111) und besteht praktisch aus amorphem Silizium mit nur einem kleinen Anteil an Sauerstoff ( $x = 0,1 \pm 0,1$ ).

Die FTIR-Spektren der Oxide sind in Abb. 5.12 dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Spektren der Si(111)- und die Si(100)-Oberflächen in Transmission und die der a-Si-Filme in Reflexion aufgenommen wurden. Deshalb sind die Intensitäten und die Bandenform nicht direkt vergleichbar. Die Bandenform auf den kristallinen Substraten ist bei allen Messungen identisch und man erkennt die typische Verschiebung der transversal-optischen Phononenmode zwischen  $950$  und  $1080 \text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen mit wachsender Filmdicke, wie es in Abb. 5.5 bereits demonstriert wurde. Das Integral der Bande korreliert stetig, wenn auch nicht linear, mit der Filmdicke. Damit wäre es möglich, für eine bestimmte Messgeometrie eine Kalibrationskurve zu erstellen, so dass durch das Integral der Bande eine Bestimmung der Schichtdicke möglich ist.



**Abb. 5.12:** Die FTIR-Spektren der Oxidbanden auf Si(111)-, Si(100) und a-Si-Oberflächen sind dargestellt. Die Oxidation erfolgte in 0,025 mbar Sauerstoff unter direkter Bestrahlung mit dem Fluorlaser. Die Spektren auf kristallinem Silizium wurden in Transmission und auf amorphem Silizium in Reflexion nach 200 000 Laserpulsen aufgenommen. Es wurde parallel polarisiertes Licht verwendet und die Auflösung betrug  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Die angegebenen Schichtdicken stammen aus der ellipsometrischen Messung.

### 5.2.2 Oxidation in N<sub>2</sub>O

Der Absorptionskoeffizient von N<sub>2</sub>O ist sowohl für den Fluorlaser als auch für den ArF-Laser deutlich geringer als der von Sauerstoff im Schumann-Runge-Kontinuum. Er ist aber bei 193 nm mit  $2,1 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$  etwas höher als bei 157 nm mit  $0,9 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ . Zudem ist die Ausgangsleistung des ArF-Lasers aufgrund seiner Bauweise bereits größer als die des Fluorlasers und die Optik erlaubt ein Fokussieren des Laserstrahls. Deshalb wurde bei den N<sub>2</sub>O-Experimenten ausschließlich der ArF-Laser benutzt. Die Pulsenergie auf einer  $2 \text{ cm}^2$  großen Fläche auf der Probe betrug  $(40 \pm 4) \text{ mJ}$ , so dass bei 20 Hz eine Leistungsdichte von  $(400 \pm 40) \text{ mW/cm}^2$  erreicht wurde. Diese Experimente wurden in einer reinen N<sub>2</sub>O-Atmosphäre mit Drücken zwischen  $10^{-3}$  und 10 mbar durchgeführt. Wie in Abb. 5.10 zu sehen ist, limitiert die Absorption des Laserlichts erst bei Partialdrücken über 1 mbar N<sub>2</sub>O die Laserleistung auf der Probe.

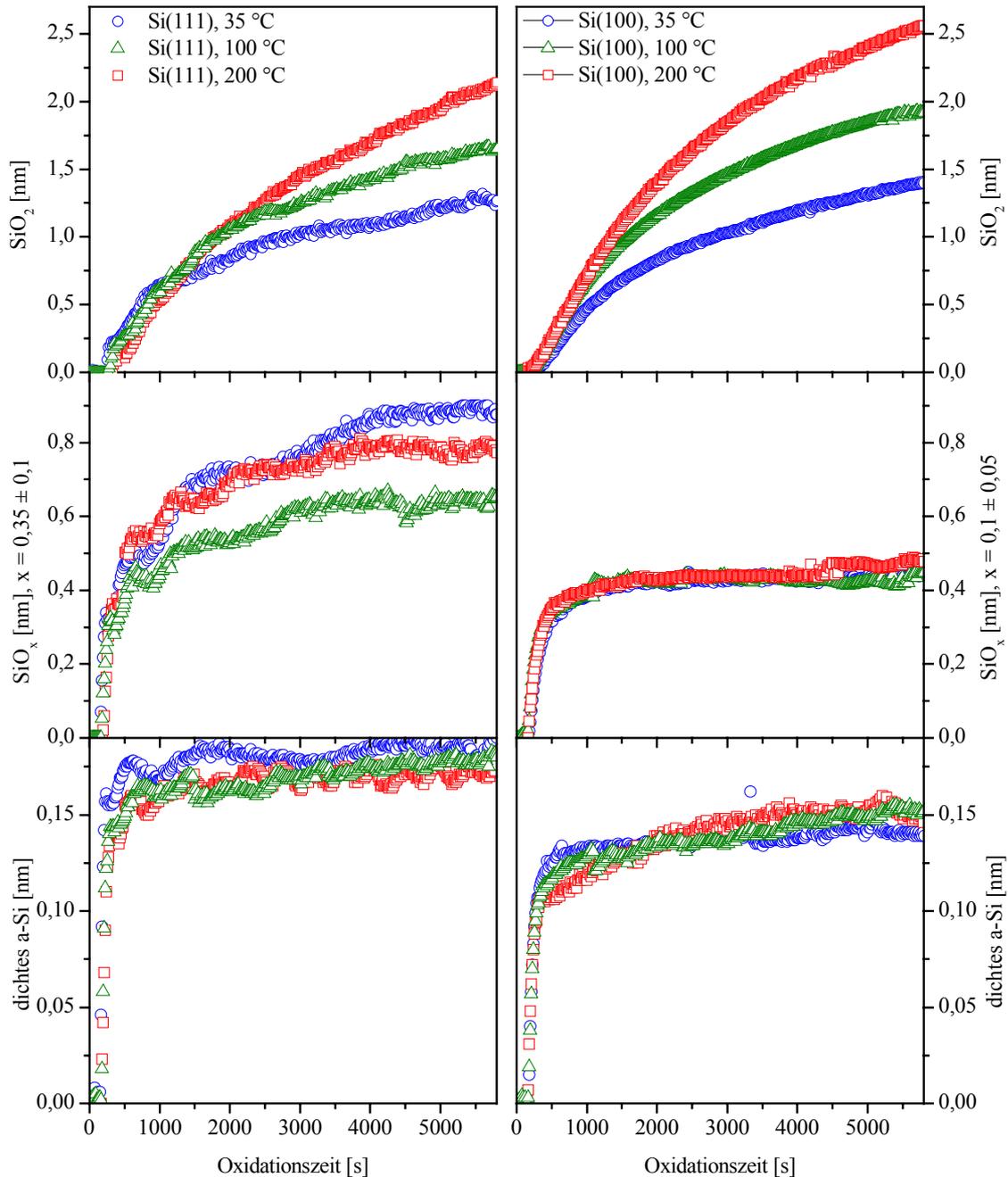
Die Variation des Drucks wirkt sich zwar auf die Wachstumsrate des SiO<sub>2</sub>-Films aus, jedoch konnte kein Einfluss auf den Aufbau der Grenzschicht festgestellt werden. Deshalb wurde in diesen Experimenten der N<sub>2</sub>O-Druck konstant auf  $3 \times 10^{-2}$  mbar gehalten.

Wie im Fall der Sauerstoffexperimente konnte auf den amorphen Siliziumoberflächen keine Grenzschicht zwischen dem Siliziumdioxid und dem Substrat beobachtet werden. Auf den kristallinen Proben wurde ebenfalls ein ähnlicher Aufbau der Grenzschicht modelliert wie bei den Sauerstoffexperimenten.

Im frühen Stadium bildet sich die Grenzschicht, die sich später für alle Schichtdicken kaum mehr ändert. Die Lage aus dichtem amorphem Silizium hat eine Dicke von  $(0,2 \pm 0,1) \text{ nm}$  auf den Si(111)-Proben, und ist auf den Si(100)-Oberflächen etwas dünner. Das Suboxid ist auf Si(111) mit  $(0,8 \pm 0,2) \text{ nm}$  im Bereich der Genauigkeit der Modellierung etwa gleich dick wie bei den Sauerstoffexperimenten und hat den gleichen stöchiometrischen Index  $(0,35 \pm 0,10)$ . Auf der Si(100)-Oberfläche ist der Anteil des Sauerstoffs mit  $x = (0,1 \pm 0,1)$  im SiO<sub>x</sub> sehr gering; das Suboxid hat eine Dicke von  $(0,4 \pm 0,1) \text{ nm}$ .

Der Einfluss der Temperatur im Bereich von 30 °C bis 200 °C beschränkt sich auf die Wachstumsrate des SiO<sub>2</sub>-Films. Auf den Aufbau der Oxidstruktur konnte kein wesentlicher Einfluss festgestellt werden. Die Oxidationsrate bei den N<sub>2</sub>O-Experimenten ist insgesamt etwas geringer als bei den Sauerstoffexperimenten. Vermutlich ist die laserinduzierte Gasphasenchemie weniger effektiv.

Aus den Ergebnissen dieser beiden Messreihen lassen sich einige Erkenntnisse in bezug auf den Einfluss der Oxidationsbedingungen auf den Prozess ableiten. Die Gasphasenchemie hat demnach kaum Einfluss auf die Oxidstruktur. Bei einer Änderung des Druckes, des Gases selbst oder der Laserwellenlänge konnten keinerlei Auswirkungen auf den Aufbau der Grenzschicht beobachtet werden. Lediglich die Effektivität der Oxidation war unterschiedlich.

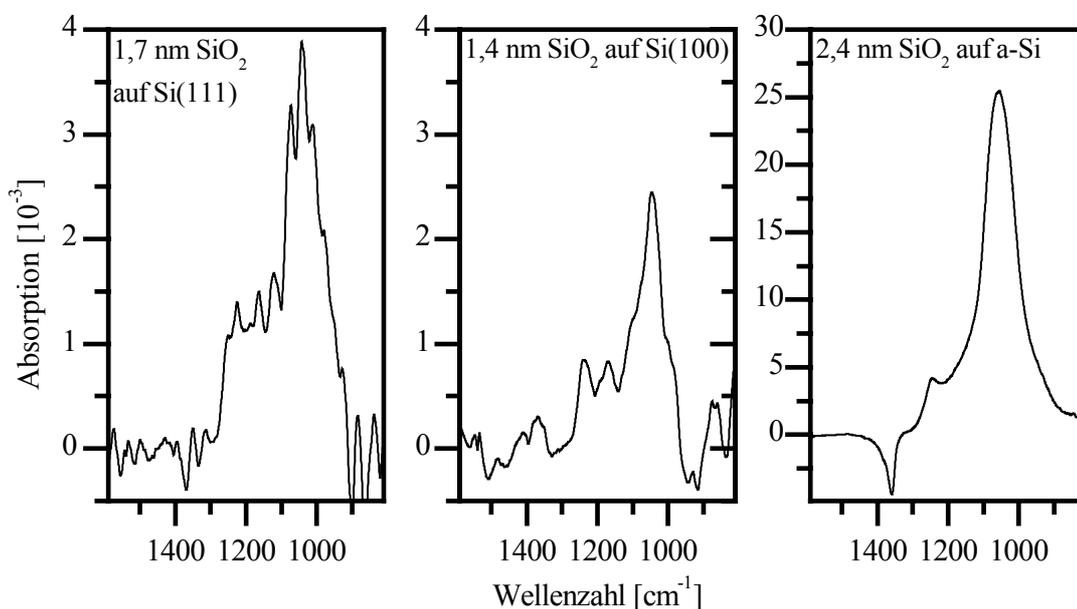


**Abb. 5.13:** Ellipsometrische Modellierung des Oxidwachstums auf H-terminierten Si(111)- (links) und Si(100)-Oberflächen unter Bestrahlung bei 193 nm in einer reinen Distickstoffoxidatmosphäre. Die Schichtdicke der drei Lagen ist gegen die Oxidationszeit aufgetragen.

Das Gleiche gilt für die Probertemperatur, die sich nur auf die Oxidationsrate auswirkte. Der wichtigste Parameter war das Siliziumsubstrat selbst. Die dickste Grenzschicht bildete sich auf Si(111) aus, während sie auf Si(100) deutlich dünner war. Auf amorphem Silizium konnte keinerlei Grenzschicht gemessen werden.

In Abb. 5.14 sind die FTIR-Spektren auf den drei Siliziumoberflächen nach 114 000 Laserpulsen dargestellt. Um die Zusammensetzung der Gasphase zu kontrollieren, wurden die Messungen ohne Polarisator aufgenommen. Die Lage der Banden ist vergleichbar mit den Spektren aus Abb. 5.12, die in Sauerstoffatmosphäre gewonnen wurden. Lediglich die Intensität der Banden unterscheidet sich, weil bei den Sauerstoffexperimenten mit parallel polarisiertem Licht gemessen wurde.

Sowohl in den IR-Spektren der Sauerstoff- als auch der N<sub>2</sub>O-Experimente tritt bei etwa 1365 cm<sup>-1</sup> eine Bande auf deren Ursprung nicht geklärt werden konnte. Das Wachstum der Bande korreliert klar mit dem der Oxidbanden. Da sie wie z.B. auf dem amorphen Silizium in Abb. 5.14 „negativ“ werden kann, ist ausgeschlossen, dass es sich um eine Absorption handelt. Vermutlich ändert sich die Reflektivität des Filmes in diesem Bereich stark, was auf eine Auswirkung der SiO<sub>2</sub>-Phononen zurückzuführen sein könnte.

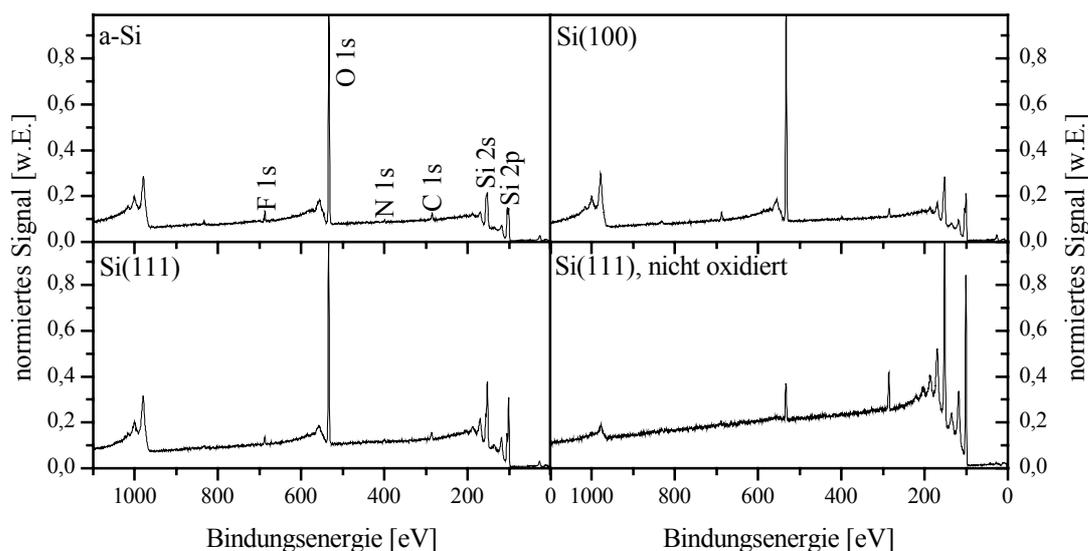


**Abb. 5.14:** Die FTIR-Spektren der Oxidbanden auf Si(111)-, Si(100) und a-Si-Oberflächen sind dargestellt. Die Oxidation erfolgte in 0,030 mbar Distickstoffoxid unter direkter Bestrahlung mit dem ArF-Laser. Die Spektren auf kristallinem Silizium wurden in Transmission und auf amorphem Silizium in Reflexion nach 114 000 Laserpulsen aufgenommen. Es wurde unpolarisiertes Licht verwendet und die Auflösung betrug 4 cm<sup>-1</sup>. Die angegebenen Schichtdicken stammen aus der ellipsometrischen Messung.

### 5.2.3 XPS-Analyse der Oxidstruktur

Um die Ergebnisse der ellipsometrischen Modellierung zu verifizieren, wurden XPS-Messungen der Oxidoberflächen aufgenommen. Die Proben wurden in einer reinen  $N_2O$ -Atmosphäre bei einem Druck von 0,03 mbar oxidiert. Dazu wurden sie mit dem ArF-Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz und einer Fluenz von  $(20 \pm 2) \text{ mJ/cm}^2$  bestrahlt (114 000 Pulse). Nach dem Experiment wurden die Proben direkt aus der UHV-Kammer unter Spülen mit Argon in einem trockenen heißen Behälter verschlossen. Von ein- und derselben Messreihe wurden vier Proben gemessen: jeweils ein Oxidfilm auf einer a-Si-, einer Si(111)- und einer Si(100)-Oberfläche und als Referenz die Rückseite einer Si(111)-Probe, welche unbestrahlt blieb. Abb. 5.15 zeigt die Übersichtsspektren der vier Messungen.

Das verhältnismäßig kleine Kohlenstoffsignal weist auf eine geringe Kontamination der Oberflächen hin. Zudem ist dieses auf allen Proben ungefähr gleich groß. Die Spuren von Fluor können auf Reste der Präparationslösung zurückgeführt werden. Das Sauerstoffsignal kommt von Siliziumoxid, Wasser und zu einem kleinen Teil von organischen Verunreinigungen. An der Korrelation zwischen den O 1s- und den Si 2p-Signalen erkennt man deutlich, dass auf den oxidierten Proben der Großteil des Sauerstoffsignals von dem Oxid kommt. Da bei der nicht-oxidierten Probe der Anteil immer noch deutlich größer als der Kohlenstoffanteil ist, ist hier das Sauerstoffsignal im Wesentlichen auf Wasser zurückzuführen. Kohlenwasserstoffe und Wasser sind im Allgemeinen schwierig auszuwerten, da Wasserstoff mit dieser Methode nicht detektierbar ist.



**Abb. 5.15:** XPS-Übersichtsspektren der photochemisch oxidierten Oberflächen im Vergleich mit einer nicht-oxidierten Oberfläche. Das normierte Photoelektronen-Signal ist gegen die Bindungsenergie aufgetragen.

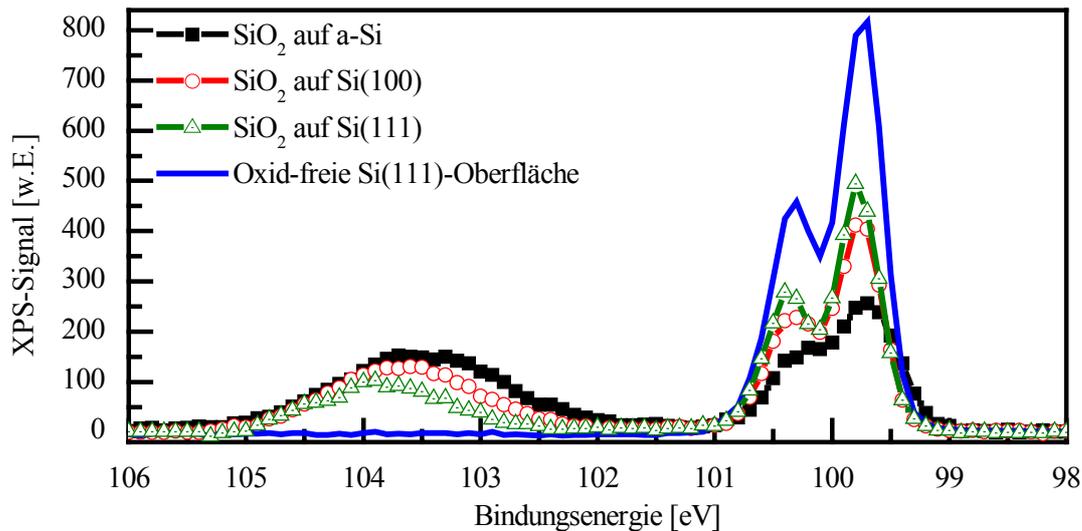
	C 1s	F 1s	O 1s	N 1s	Si 2p
Bindungsenergie	~285 eV	~688 eV	~532 eV	~398 eV	~100 eV
rel. Anteil auf oxid. a-Si	3 %	1 %	53 %	1 %	41 %
rel. Anteil auf oxid. Si(100)	7 %	1 %	49 %	< 1 %	43 %
rel. Anteil auf oxid. Si(111)	6 %	1 %	44 %	1 %	49 %
rel. Anteil auf Si(111)	6 %	1 %	20 %	< 1 %	72 %

**Tab.5.1:** Zusammenstellung der Signalanteile aus den einzelnen XPS-Spektren

An die Banden wurden Gausskurven angepasst. Aus dem Flächenverhältnis der Gausskurve zum Gesamtspektrum wurde der relative Anteil der einzelnen Elemente am Gesamtsignal bestimmt. Die Korrekturfaktoren für die relative Detektionswahrscheinlichkeit können direkt mit der Messsoftware berücksichtigt werden. In Tab. 5.1 sind die Zusammensetzungen der einzelnen Übersichtsspektren zusammengestellt.

Ein besonderes Augenmerk gilt dem Stickstoffsignal. Ein wichtiges Ergebnis dieser XPS-Analyse ist der sehr kleine Stickstoffanteil. Es wird berichtet, dass zumindest in den ersten Monolagen bei der Oxidation in einer N<sub>2</sub>O-Atmosphäre Stickstoff in den Film eingebaut wird [uno88]. Dies wird als Hinweis für eine Oxidation durch NO interpretiert. Da das Stickstoffsignal bei den hier vorliegenden Messungen auf dem Oxid nicht größer als auf der nicht oxidierten Oberfläche ist, und zudem der Anteil im Vergleich zum Oxid oder dem Silizium klein ist, liegt es nahe, dass dieser Reaktionskanal hier keine Rolle spielt.

Zur Auswertung des Oxids wurde das Si 2p-Signal zwischen 99 eV und 106 eV herangezogen. Die Lage dieses Signals verschiebt sich mit höherer Oxidationsstufe von 99,7 eV bis etwa 103,5 eV. Aufgrund der guten Auflösung des Spektrometers konnte die Aufspaltung der Bande in den Si 2p<sup>3/2</sup>- und den Si 2p<sup>1/2</sup>-Anteil klar identifiziert werden. Das Verhältnis dieser beiden Signale muss aufgrund der Entartung des Si 2p<sup>3/2</sup>-Zustands genau 2:1 betragen. Der Bereich des Si 2p-Signals auf den vier Oberflächen ist in Abb. 5.16 dargestellt. Man erkennt, dass auf der unbestrahlten Seite der Si(111)-Probe kein oxidiertes Silizium detektiert werden konnte. Neben der Tatsache, dass während des Experiments scheinbar nur im Bereich der Laserbestrahlung eine effektive Oxidation stattfindet, wird dadurch gezeigt, dass die Oxidation während des Transfers zwischen dem Oxidationsexperiment und der XPS-Anlage nicht mehr messbar fortgeschritten ist.



**Abb. 5.16:** Die Intensität des XPS-Signals der Si<sub>2p</sub>-Photoelektronen ist gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Dargestellt sind die Messungen von Oxiden auf einer Si(111)-, einer Si(100)- und einer a-Si-Oberfläche im Vergleich mit einer nicht oxidierten Si(111)-Oberfläche.

Man erkennt in Abb. 5.16, dass die Lagen des Si<sup>4+</sup>-Signals auf den verschiedenen Oberflächen unterschiedlich sind. Solch ein Effekt kann mit unterschiedlich hohen Grenzflächenpotentialen erklärt werden [iwa96]. Die Spektren wurden bei diesen Messungen auf die Si<sup>0+</sup>-Position der Si 2p-Bande korrigiert. Es ist möglich, dass die Siliziumgrenzfläche und die Oxidoberfläche nicht das gleiche Potenzial besitzen. Insbesondere bei einem guten Isolator wie Siliziumdioxid ist es plausibel, dass der Potentialunterschied von der Dicke und der Struktur des Oxids beeinflusst wird [iwa96].

Mit Gl. 3.27 kann die Schichtdicke der einzelnen SiO<sub>2</sub>-Filme berechnet werden. Die Unsicherheit bei dieser Methode basiert vor allem auf der Verwendung der korrekten Informationstiefen [iwa96]. Da diese direkt proportional zur resultierenden Filmdicke sind, entspricht deren Unsicherheit genau dem relativen Fehler. Berücksichtigt man die Streuung in den Literaturdaten, erscheint eine Genauigkeit von 50 % realistisch. In Tab. 5.2 sind die relativen Intensitäten und die daraus resultierenden Filmdicken dargestellt und mit den ellipsometrisch ermittelten Daten verglichen. Bei der Verwendung von  $\lambda_{\text{SiO}_2} = 2,8 \text{ nm}$  stimmen die verschiedenen Messungen der Filmdicken sehr gut überein.

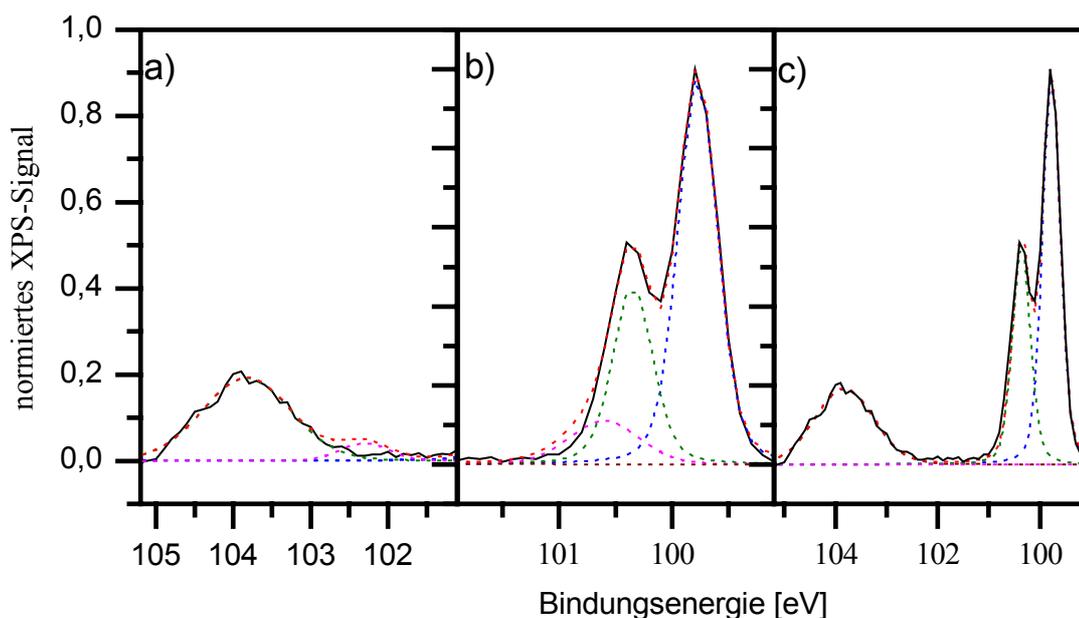
In den gemessenen Spektren sind keine Anteile von Suboxiden erkennbar. Dies sieht man vor allem daran, dass das Spektrum zwischen dem Si<sup>0+</sup>- und dem Si<sup>4+</sup>-Peak praktisch auf die Null-Linie abfällt. Vergleicht man dieses Spektrum mit den Messungen auf thermischen Oxiden in Abb. 2.12, so ist zumindest ein geringerer Anteil an Suboxiden offensichtlich.

	Si <sup>0</sup> -Integral	Si <sup>4+</sup> -Integral	d <sub>SiO<sub>2</sub></sub> (XPS)	d <sub>SiO<sub>2</sub></sub> (SE)
Oxid auf a-Si	47,0 %	53,0 %	2,4 nm	2,42 nm
Oxid auf Si(100)	61,1 %	38,1 %	1,6 nm	1,43 nm
Oxid auf Si(111)	72,5 %	27,5 %	1,1 nm	1,27 nm

**Tab. 5.2:** Die XPS-Signale der Si<sup>0</sup>- und der Si<sup>4+</sup>-Bande aus Abb. 5.16 wurden integriert, mit Gl. (3.27) wurde die SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke bestimmt, wobei  $\lambda_{\text{SiO}_2} = 2,8 \text{ nm}$  verwendet wurde. Das Ergebnis stimmt gut mit den ellipsometrischen Messungen überein.

Um die ellipsometrischen Modellierungen der Grenzschicht zu überprüfen, muss zunächst geklärt werden, ob der geringe Oxidanteil in der Grenzschicht bei der XPS-Analyse überhaupt detektierbar ist. Als Ergebnis der ellipsometrischen Modellierung ist auf Si(111)-Oberflächen die dickste Suboxidschicht gemessen worden. Diese hatte eine Dicke von etwa 0,8 nm und einen stöchiometrischen Index von  $\sim 0,4$ . Um das Suboxidsignal abzuschätzen, kann man in guter Näherung annehmen, dass die Eigenschaften denen von Silizium ähneln. Fügt man eine SiO-Zwischenschicht in die XPS-Auswertung mit diesen Parametern ein, erhält man für das Verhältnis von SiO- zum Si-Signal folgenden Ausdruck:

$$\frac{I_{\text{Si}^{1+}}}{I_{\text{Si}}} = \frac{0,2 \cdot (e^{\frac{d_{\text{SiO}_x}}{\lambda_{\text{Si}}}} - 1)}{1 + 0,8 \cdot (e^{\frac{d_{\text{SiO}_x}}{\lambda_{\text{Si}}}} - 1)} \approx 8,5\%$$



**Abb. 5.17:** Anpassung von Gausskurven an das Spektrum eines photochemisch erzeugten Oxides auf einer Si(111)-Oberfläche. Es wurden a) kein Suboxid, b) 8 % Si<sub>3</sub>-Si-O und c) 3 % Si-Si-O<sub>3</sub> modelliert.

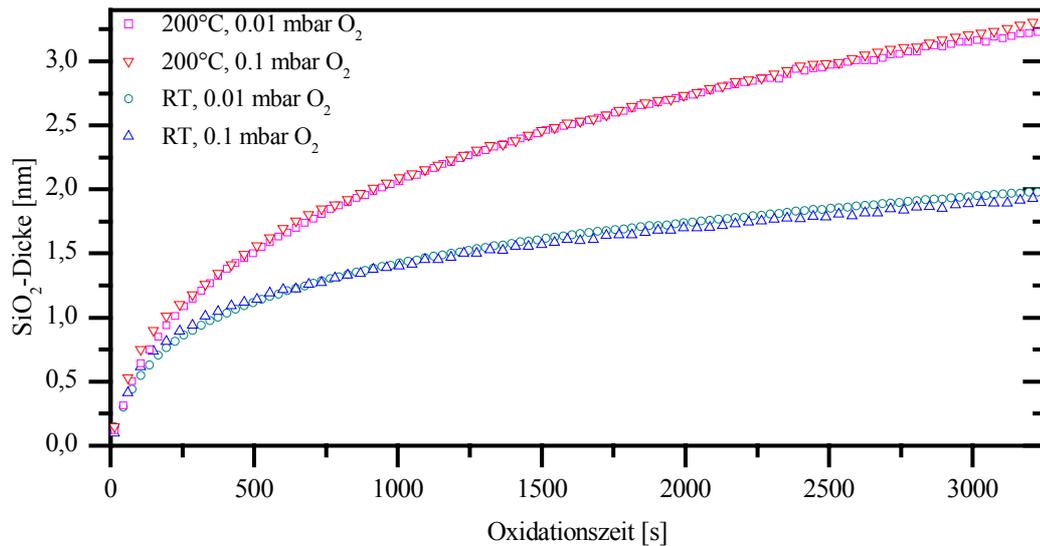
Dabei wurde beachtet, dass sich im Suboxid auch  $\text{Si}^{0+}$  befindet. In Abb. 5.17 wurden XPS-Spektren mit und ohne diese  $\text{SiO}_x$ -Schicht modelliert und mit der Messung verglichen. Es wurden drei Spektren modelliert, wobei erst kein Suboxid (a) und dann die ellipsometrisch bestimmte Menge an Suboxid als  $\text{Si}_3\text{-Si-O}$  (b) oder als  $\text{Si-Si-O}_3$  (c) berücksichtigt wurde. Dabei wurden für das SiO-Signal die Lage und die Breite aus Tab. 3.3 verwendet. Aus Abb. 5.17 geht hervor, dass diese dünne Suboxidlage nicht mit dieser Messmethode identifiziert werden konnte.

## 5.3 Kinetik des Oxidwachstums

Die Kinetik des Oxidwachstums wird vor allem durch die Diffusion von atomarem Sauerstoff durch den bestehenden  $\text{SiO}_2$ -Film in die Suboxidschicht charakterisiert. Dies gilt für den Fall, dass sich die Gasphasenchemie und die Oberfläche während des Experiments nicht ändern. Um das diffusionskontrollierte Oxidwachstum zu untersuchen wurden deshalb alle anderen experimentellen Parameter konstant gehalten. Damit der Einfluss der Grenzschicht möglichst nicht ins Gewicht fällt, wurden zur Untersuchung der Kinetik überwiegend amorphe Siliziumproben verwendet, welche keine detektierbare Grenzschicht zeigten.

### 5.3.1 Oxidation in Sauerstoff

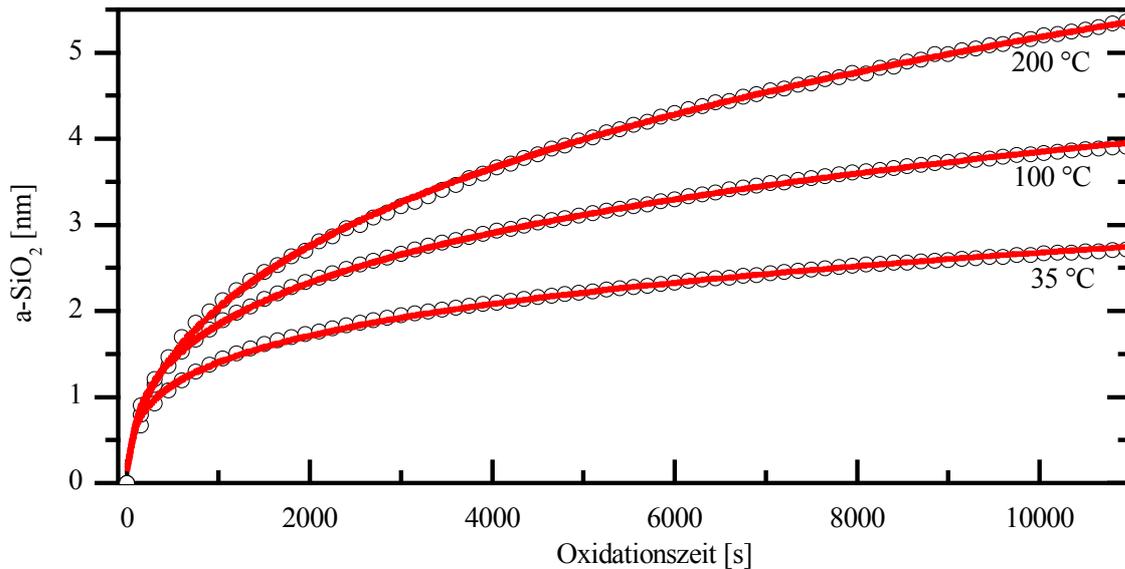
Eine effektive photochemische Oxidation ist wegen der geringen Absorption von Sauerstoff bei 193 nm nicht möglich, wie bereits in Abschnitt 5.2.1 diskutiert wurde. Deshalb wurde zur Untersuchung der Kinetik in der Sauerstoffatmosphäre ausschließlich der Fluorlaser verwendet. Die Oberfläche wurde in allen Experimenten mit einer Repetitionsrate von 20 Hz senkrecht bestrahlt. Während des Experiments wurde die Stabilität der Laserleistung ständig mit dem internen Energiemonitor kontrolliert. Vor und nach dem Experiment wurde mit dem externen Energiemonitor direkt über der Apparatur (siehe Abb. 4.1) die Fluenz auf der Probe bestimmt. Auf einer Fläche von  $2 \times 4 \text{ cm}^2$  betrug die Fluenz  $(4,0 \pm 0,5) \text{ mJ/cm}^2$ . Die Experimente wurden in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei Drücken zwischen  $10^{-3}$  mbar und  $10^{-1}$  mbar und Temperaturen zwischen  $32 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen wurden zu Beginn eines jeden Experiments eingestellt und dann konstant gehalten.



**Abb. 5.18:** Der Verlauf des Oxidwachstums auf H-terminierten amorphen Siliziumoberflächen wurde durch die Bestrahlung bei 157 nm in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemperatur und bei 200 °C gemessen. Die Erhöhung des Drucks um eine Größenordnung hat keinen messbaren Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit.

Zunächst stellte sich heraus, dass der Einfluss der Sauerstoffkonzentration in dem untersuchten Druckbereich vernachlässigbar ist. In Abb. 5.18 sind verschiedene Oxidationsexperimente auf H-terminierten amorphen Siliziumoberflächen dargestellt. Die Variation des Drucks um eine Größenordnung hatte keinen messbaren Einfluss auf die Oxidationsrate. Deshalb wurden die weiteren Experimente in einer Atmosphäre von  $2,5 \times 10^{-2}$  mbar O<sub>2</sub> durchgeführt. Bei diesem Druck ist die Abschwächung der Laserstrahlung innerhalb der Apparatur vernachlässigbar, und die freie Weglänge des Gases ist klein im Vergleich zu den Kammerdimensionen. Die Tatsache, dass die Oxidationsrate durch den O<sub>2</sub>-Partialdruck kaum beeinflusst wird, hat zur Folge, dass diese Größe als mögliche experimentelle Fehlerquelle kaum eine Rolle spielt.

Das Wachstum des SiO<sub>2</sub>-Films bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 5.19 dargestellt. Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, konnte auf amorphem Silizium keine Grenzschicht zwischen dem Silizium und dem Siliziumdioxid modelliert werden. Trotzdem wurde das gleiche 3-Lagen-Modell für die Auswertung der ellipsometrischen Daten verwendet, wobei als Ergebnis für die beiden zusätzlichen Lagen der Grenzschicht keine signifikante Dicke resultierte.



**Abb. 5.19:** Der Verlauf des photoinduzierten Oxidwachstums bei 157 nm in 0,025 mbar  $O_2$  bei 35 °C, 100 °C und 200 °C auf H-terminierten amorphen Siliziumoberflächen wurde mittels spektroskopischer Ellipsometrie gemessen (Punkte). Unter Berücksichtigung der Rekombination lässt sich das diffusionskontrollierte Oxidwachstum gut anpassen (durchgezogene Linie).

Die erhaltenen experimentellen Daten für das Oxidwachstum wurden von Andrey Osipov\* mit dem in Abschnitt 2.3.2 entwickelten Wachstumsmodell verglichen. Die in Abb. 5.17 dargestellten modellierten Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Bei der Auswertung von Dutzenden von Experimenten zeigte sich, dass in der Diffusions-Reaktions-Gleichung

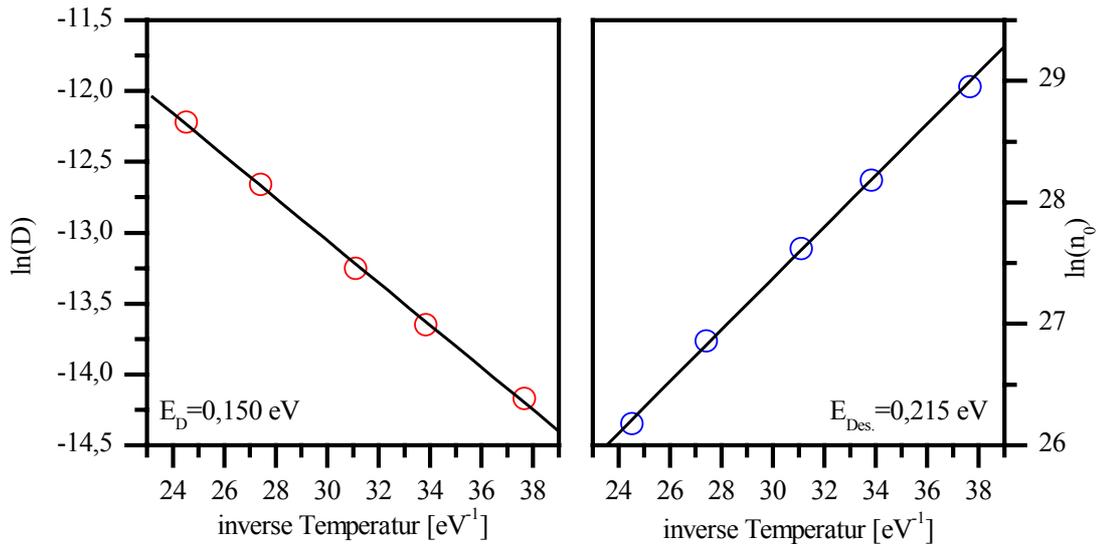
$$\frac{dn(x, t)}{dt} = -D \frac{d^2n(x, t)}{dx^2} - k_{\text{rek.}} \cdot n(x, t)^b \quad (2.28)$$

der Exponent  $b = 2$  ist, was auf den denkbar einfachsten Mechanismus für die Rekombination  $O + O + M \rightarrow O_2 + M$  hindeutet. Die mittlere relative Abweichung zwischen der gemessenen und der modellierten a-SiO<sub>2</sub>-Filmdicke beträgt 2 %.

Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoffatomen in Siliziumdioxid kann aus diesen Messungen nicht ermittelt werden, da die Oberflächenkonzentration  $n_0$  von Sauerstoffatomen auf dem SiO<sub>2</sub>-Film nicht bekannt ist. Durch die Messung des Oxidwachstums bei verschiedenen Temperaturen ist es aber möglich, die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu bestimmen:

$$D = \text{const.} \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (2.32)$$

\* Prof. A.V. Osipov, Inst. of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, St.Petersburg



**Abb. 5.20:** Der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Oberflächenkonzentration  $n_0$  sind logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung wurden die Aktivierungsenergien für die Diffusion durch  $\alpha\text{-SiO}_2$  und die Desorption von der  $\alpha\text{-SiO}_2$ -Oberfläche für atomaren Sauerstoff bestimmt.

Dabei muss in diesem Modell beachtet werden, dass die Oberflächenkonzentration von atomarem Sauerstoff ebenfalls temperaturabhängig ist. Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert wurde, wird in einem vereinfachten Modell lediglich die Temperaturabhängigkeit der Desorption auf die Oberflächenkonzentration von Sauerstoffatomen berücksichtigt. Daher kann die Temperaturabhängigkeit der O-Konzentration an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche durch

$$n_0 = \text{const.} \cdot e^{\frac{E_{\text{Des.}}}{k_B T}} \quad (2.33)$$

beschrieben werden. In Abb. 5.20 sind der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Oberflächenkonzentration  $n_0$  logarithmisch gegen die inverse Substrattemperatur aufgetragen.

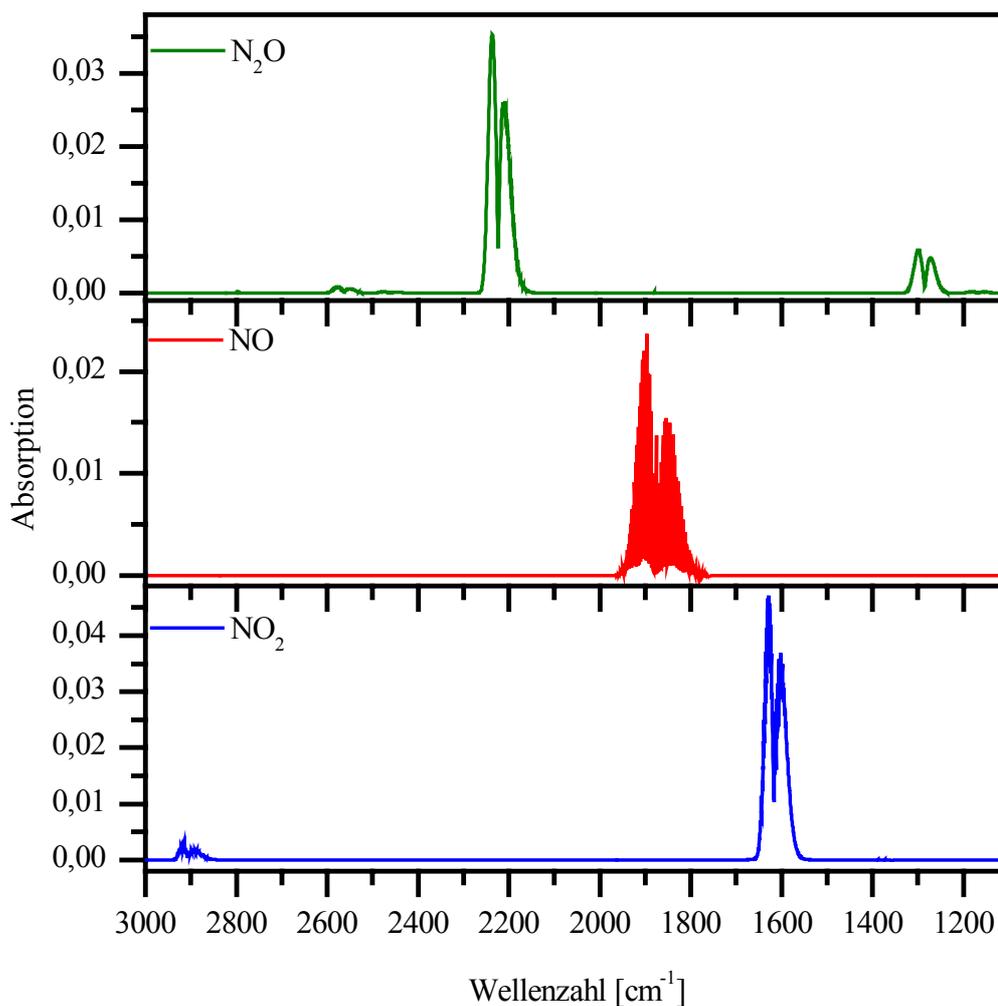
Daraus ergibt sich für die Aktivierungsenergie des Diffusionskoeffizienten  $E_D = 0,150 \text{ eV}$  und für die Desorption  $E_{\text{Des.}} = 0,215 \text{ eV}$ . Mit Hilfe dieses Ergebnisses kann der Diffusionskoeffizient abgeschätzt werden, indem man für den Frequenzfaktor der Diffusion die Gitterschwingungsfrequenz des  $\text{SiO}_2$ -Verbands annimmt. Dies bedeutet, dass ein Sauerstoffatom bei jeder Gitterschwingung die Möglichkeit hat, einen Platz weiter zu springen. Mit dem so abgeschätzten Frequenzfaktor ergibt sich:

$$D \approx \frac{1}{6} d_0^2 \nu \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (5.1)$$

Setzt man für die Gitterschwingungsfrequenz mit  $\nu \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$  und für den mittleren Abstand der  $\text{SiO}_2$ -Moleküle mit  $d_0 \approx 3,5 \times 10^{-10} \text{ m}$  typische Werte für  $\text{SiO}_2$  ein, so erhält man einen Diffusionskoeffizienten von  $D \approx 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Dieser Wert kann anschließend benutzt werden, um die Oberflächenkonzentration  $n_0$  abzuschätzen. So erhält man  $n_0 \approx 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

### 5.3.2 Oxidation in Distickstoffoxid

Durch die Verwendung des ArF-Lasers anstelle des Fluorlasers kann die insgesamt etwas schlechtere Effektivität der O-Erzeugung bei den  $\text{N}_2\text{O}$ -Experimenten teilweise ausgeglichen werden. Bei der photochemischen Zersetzung von Sauerstoff entstehen im Wesentlichen atomarer Sauerstoff und Ozon, die selbst wenig stabil sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich die Gaszusammensetzung während des Experiments nicht entscheidend



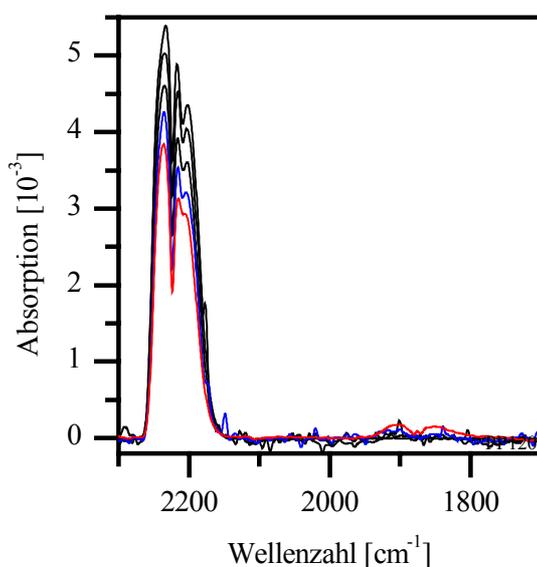
**Abb.5.21:** Die Absorptionsspektren von  $\text{N}_2\text{O}$  (25 ppm · m),  $\text{NO}$  (150 ppm · m) und  $\text{NO}_2$  (30 pp · m) (Datenbank [NIST]) sind mit einer Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt.

ändert. Diese Annahme gilt nicht für  $\text{N}_2\text{O}$ , da der atomare Sauerstoff mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  reagieren kann. Die Rückreaktion mit  $\text{N}_2$  ist dagegen eher unwahrscheinlich. Die Kinetik der Oxidation würde somit durch den Abbau der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration und die Bildung anderer Stickoxide beeinflusst.

Die Konzentration der einzelnen Stickoxide kann mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt werden. In Abb. 5.21 sind Datenbankspektren von verschiedenen Stickoxiden aus [NIST] dargestellt. Anhand dieser Banden ist es möglich, kleine Änderungen der Konzentration der einzelnen Spezies während des Experiments zu verfolgen.

Bei der Laserbestrahlung in einer geschlossenen Kammer kann die Abnahme der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration bei gleichzeitiger Entstehung von  $\text{NO}$  beobachtet werden. In Abb. 5.22 dokumentieren FTIR-Messungen, die während eines Oxidationsexperiments in einer zu Beginn reinen  $\text{N}_2\text{O}$ -Atmosphäre mit einem Druck von 0,03 mbar aufgenommen wurden, die Änderung der Gaszusammensetzung. Ein Vergleich mit Datenbankspektren ergibt, dass der  $\text{N}_2\text{O}$ -Partialdruck von 0,030 mbar bis auf 0,022 mbar abnimmt, während gleichzeitig 0,003 mbar  $\text{NO}$  entstehen.

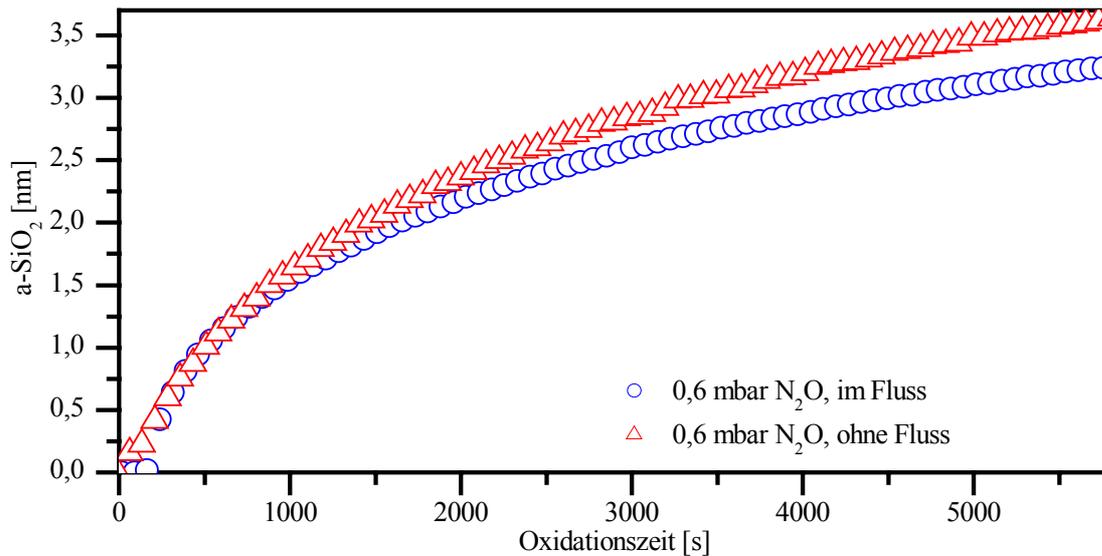
Der Einfluss von  $\text{NO}$  auf das Oxidationsexperiment ist schwer einzuschätzen. Einerseits ist die Bindungsenergie mit 6,5 eV [oka78] etwas größer als die Photonenenergie bei 193 nm (6,4 eV), so dass es aus dem Grundzustand nicht dissoziiert werden kann. Andererseits ist der Absorptionskoeffizient von  $\text{NO}$  höher als der von  $\text{N}_2\text{O}$ . Der Vergleich zweier Oxidationsexperimente, eines im konstanten  $\text{N}_2\text{O}$ -Fluss und eines unter stationären



**Abb. 5.22:** FTIR-Spektren der  $\text{N}_2\text{O}$ - und der  $\text{NO}$ -Banden während eines Oxidationsexperimentes in der geschlossenen UHV-Kammer.

Bedingungen, auf einem a-Si-Substrat zeigt, dass durch die Bildung von  $\text{NO}$  die Oxidationsrate wächst (Abb. 5.23).

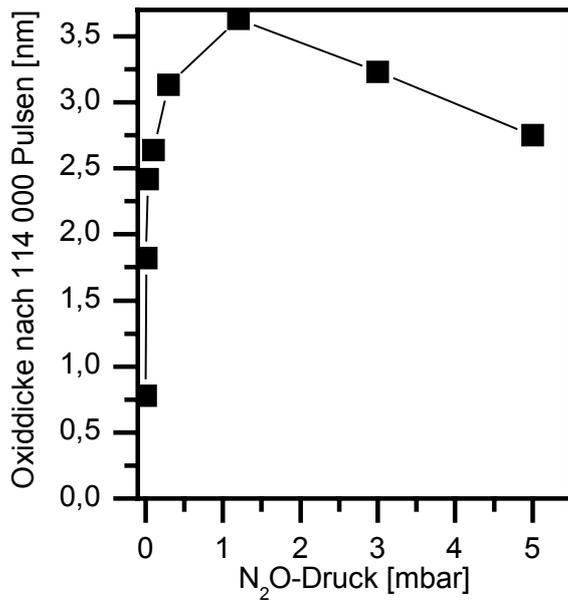
Die Änderung der Gasphasenchemie erschwert die Auswertung der Kinetik erheblich, weshalb die  $\text{N}_2\text{O}$ -Oxidationsexperimente im konstanten Fluss durchgeführt wurden. Dazu wurde über einen Massenflussregler ein konstanter Zufluss an  $\text{N}_2\text{O}$  gewährleistet und gleichzeitig über die Turbopumpe der Vorkammer das Gas abgepumpt. Bei einem Fluss von 5,0 Scm ( $\text{cm}^3/\text{min}$  unter Standardbedingungen) wird



**Abb. 5.23:** H-terminierte amorphe Siliziumoberflächen wurden in 0,6 mbar  $N_2O$  photochemisch oxidiert. Die ellipsometrischen Messungen zeigen, dass das Wachstum ohne einen konstanten Gasfluss schneller ist als mit Gasfluss.

ein stabiler Druck von 0,6 mbar erzielt. Das bedeutet, dass das Volumen der Kammer etwa alle zwei bis drei Minuten ausgetauscht wird. In Abb. 5.23 wird das Oxidwachstum von zwei Oxidationsexperimenten verglichen. In beiden Fällen wurde eine H-terminierte a-Si-Oberfläche mit dem ArF-Laser bei gleicher Leistungsdichte bestrahlt. Man erkennt, dass die Wachstumsrate anfangs noch identisch ist, später aber ohne Fluss größer wird. Die Veränderungen in der Zusammensetzung der Gasphase scheinen die Oxidation zu begünstigen.

Bei den Sauerstoffexperimenten stellte sich heraus, dass die  $O_2$ -Konzentration wenig Einfluss auf die Oxidationsrate hat. Hingegen ist diese bei den  $N_2O$ -Experimenten stark druckabhängig. Deshalb wurden verschiedene Oxidationsexperimente bei unterschiedlichen  $N_2O$ -Konzentrationen auf amorphem Silizium durchgeführt. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben wurde, kann das Oxid auf diesen Substraten mit einem Einlagensystem modelliert werden. Die resultierenden  $SiO_2$ -Filmdicken aus dieser Messreihe sind in Abb. 5.24 gegen den jeweils verwendeten  $N_2O$ -Druck aufgetragen. Man erkennt einen steilen Anstieg der Oxidationsrate bis zu einem Partialdruck von 1 mbar  $N_2O$ . Diese starke Druckabhängigkeit zieht die Notwendigkeit nach sich, die  $N_2O$ -Konzentration während des Experiments sehr konstant zu halten. Damit wird auch klar, dass eine Änderung der  $N_2O$ -Konzentration, wie im Oxidationsexperiment in Abb. 5.22, starke Auswirkungen auf den Oxidationsverlauf haben muss. Die Experimente zur Untersuchung der Kinetik des Oxidwachstums wurden deshalb

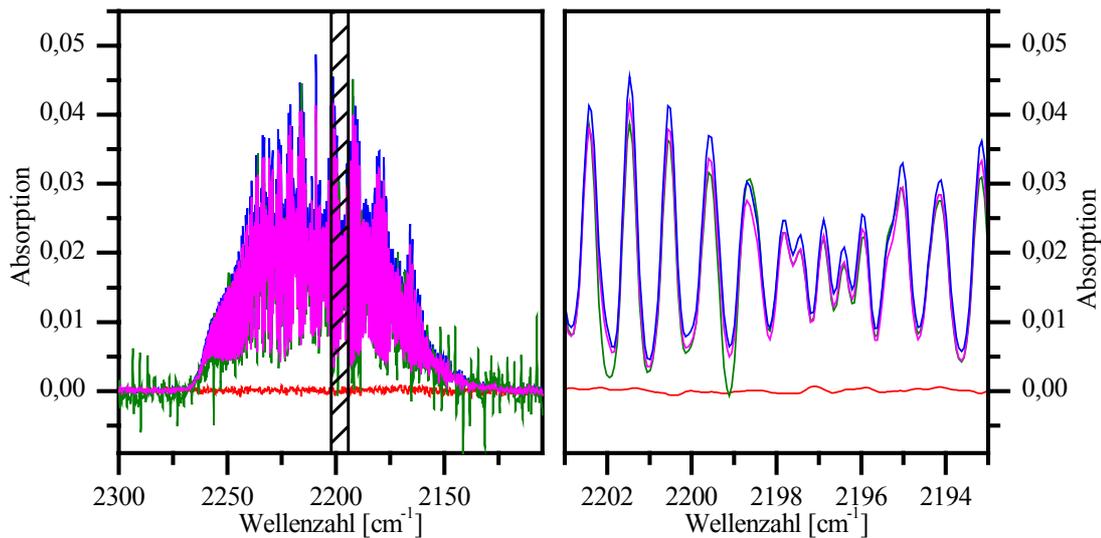


**Abb. 5.24:** Die SiO<sub>2</sub>-Filmdicke nach 114 000 Laserpulsen (193 nm) verschiedener Oxidationsexperimente ist gegen den N<sub>2</sub>O-Druck aufgetragen.

bei einem Druck von 0,6 mbar N<sub>2</sub>O durchgeführt. Dort ist die Steigung der Druckabhängigkeit relativ klein.

Durch die Aufnahme der IR-Spektren mit einer Auflösung von 0,25 cm<sup>-1</sup> können die Rotationslinien der N<sub>2</sub>O-Banden aufgelöst werden, was eine genaue Bestimmung des Partialdrucks ermöglicht. Der Nachteil besteht in der durch die erhöhte Auflösung steigenden Messzeit. So dauerte die Aufnahme einer FTIR-Messung mit einer Auflösung von 0,25 cm<sup>-1</sup> etwa 10 Minuten. Das ist akzeptabel, wenn man den N<sub>2</sub>O-Druck nur jeweils einmal vor, während und nach dem Experiment kontrolliert.

In Abb. 5.25 sind die hochaufgelösten IR-Spektren während eines Oxidationsexperiments in einer N<sub>2</sub>O-Atmosphäre bei einer Oberflächentemperatur von 300 °C dargestellt. Bei diesem Experiment wurde ein konstanter Fluss von 5 Sccm N<sub>2</sub>O bei einem Druck von 0,6 mbar

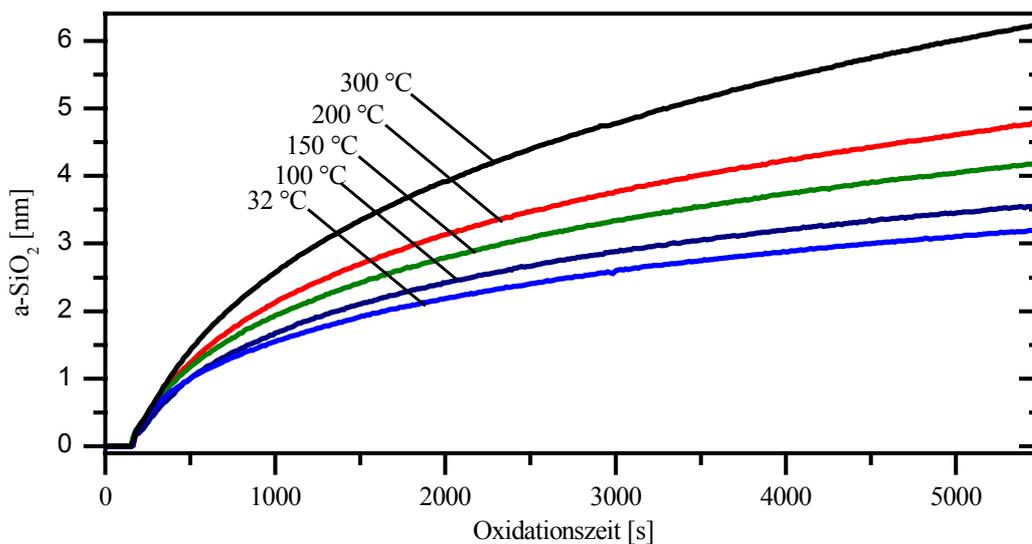


**Abb. 5.25:** Die FTIR-Messung der N<sub>2</sub>O-Bande vor dem Oxidationsexperiment, nach 90000 und nach 114000 Laserpulsen sind dargestellt (links). Durch die Vergrößerung des schraffierten Bereichs sieht man, dass die einzelnen Messungen kongruent sind, und sich somit die N<sub>2</sub>O-Konzentration praktisch nicht ändert.

eingestellt. Es sind die FTIR-Spektren vor dem Experiment, nach 90 000 Pulsen, nach 114000 Pulsen und nach dem Experiment im evakuierten Zustand der Kammer aufgenommen worden. Die Rotationslinien der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bande können praktisch übereinandergelegt werden, was demonstriert, wie konstant die Konzentration während eines Zeitraumes von zwei Stunden gehalten werden konnte. Bei der Bestimmung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration wurde die Messung mit einem Datenbank-Spektrum von  $\text{N}_2\text{O}$  gleicher Auflösung verglichen. Mit diesem Aufbau ist es also möglich, den  $\text{N}_2\text{O}$ -Partialdruck während des Oxidationsexperiments sehr konstant zu halten.

Um die Kinetik der Oxidation zu untersuchen, wurden im Folgenden H-terminierte amorphe Siliziumoberflächen unter einem konstanten  $\text{N}_2\text{O}$ -Fluss bei einem Druck von 0,6 mbar oxidiert. Die Temperatur wurde zwischen 35 °C und 300 °C variiert. Die Bestrahlung erfolgte mit dem ArF-Laser bei einer Repetitionsrate von 20 Hz. Die Fluenz auf der Oberfläche betrug  $20 \text{ mJ/cm}^2$ . Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits diskutiert wurde, resultiert bei der Modellierung der ellipsometrischen Daten auf amorphem Silizium für die Oxidstruktur nur eine einzige Lage, die aus Siliziumdioxid besteht. Die Wachstumskurven dieser Experimente sind in Abb. 5.26 dargestellt.

Das Wachstum zeigt qualitativ den typischen Verlauf für einen diffusionskontrollierten Prozess: Mit wachsender Oxiddicke steigt die Selbstlimitierung, und die Wachstumsrate



**Abb. 5.26:** H-terminierte amorphe Siliziumoberflächen wurden im konstanten Fluss von 0,6 mbar  $\text{N}_2\text{O}$  photochemisch unter direkter Bestrahlung mit einem ArF-Laser bei Temperaturen zwischen 35 °C und 300 °C oxidiert. Die aus den ellipsometrischen Messungen modellierten a-SiO<sub>2</sub>-Filmdicken sind gegen die Oxidationszeit aufgetragen.

nimmt bei höheren Temperaturen zu. Die Analyse dieser Messreihe durch Andrey Osipov<sup>1</sup> ergab, dass das Wachstumsverhalten weder mit dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Modell noch mit dem Deal-Grove-Modell erklärbar ist. Zum Einen ist das Wachstum im Vergleich zu den Sauerstoffexperimenten bei dickeren Oxiddicken viel schneller, so dass bei der Modellierung eine unrealistisch kleine Aktivierungsenergie für die Diffusion resultiert. Zum Anderen verändert sich der charakteristische Verlauf der Oxidationskurve mit der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen lässt sich das Wachstum mit einer  $t^{0,4}$ -Zeitabhängigkeit beschreiben. Bei höheren Temperaturen wird die Kurve steiler und nähert sich einer  $t^{0,5}$ -Zeitabhängigkeit an. Es liegt nahe, die Begründung in der komplexeren Chemie der Stickoxide zu suchen. Es ist möglich, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase trotz des Gasflusses immer noch ändert, oder dass Desaktivierungsprozesse eine Rolle spielen, die in dem verwendeten Modell bisher noch nicht berücksichtigt wurden.

## 5.4 Photochemisch induzierte Oxidation bei Atmosphärendruck

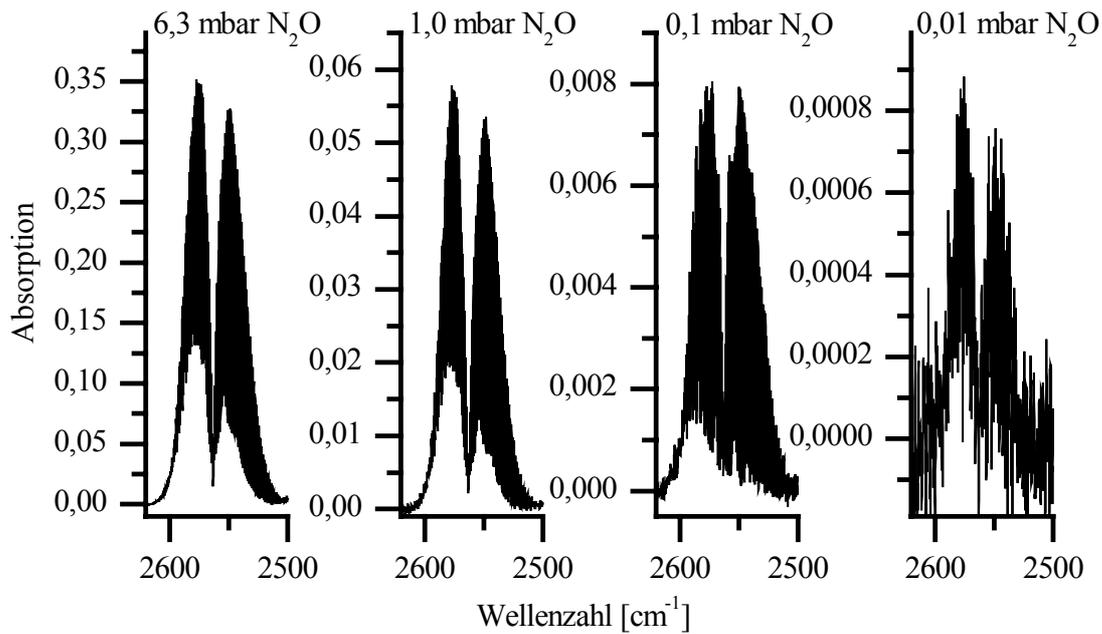
Für eine technische Umsetzung der photochemisch induzierten Oberflächenoxidation sind vor allem zwei Prozessparameter interessant. Erstens ist es einfacher, bei Atmosphärendruck zu arbeiten als unter Feinvakuumbedingungen, und zweitens würde die Möglichkeit, die Oxidation mit sichtbaren oder infraroten Lasern zu induzieren, das Spektrum der potenziellen Anwendungen erheblich erweitern. Um dies umzusetzen, wurden Experimente bei Atmosphärendruck durchgeführt. In einer ersten Messreihe wurden einer Argon-Atmosphäre verschiedene Konzentrationen an  $N_2O$  zugesetzt. Darüber hinaus wurden erste Versuche gemacht, die photoinduzierte Oberflächenoxidation in einer Ozonatmosphäre zu untersuchen.

### 5.4.1 Oxidation in einem Ar- $N_2O$ -Gemisch

Um eine konstante Oxidationsatmosphäre bei 1 bar zu ermöglichen, wurden diese Experimente im Fluss durchgeführt. Aufgrund der starken Absorption von  $N_2O$  darf der Partialdruck bei der laserinduzierten Oxidation nicht mehr als 1 mbar betragen (siehe Abb. 5.10). Um dies umzusetzen, wurde die UHV-Kammer mit einem Gemisch aus Ar und  $N_2O$  gespült. Die Dosierung konnte durch die Verwendung von Massenflussreglern sehr genau kontrolliert werden.

---

<sup>1</sup> Prof. A.V. Osipov, Inst. of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, St.Petersburg

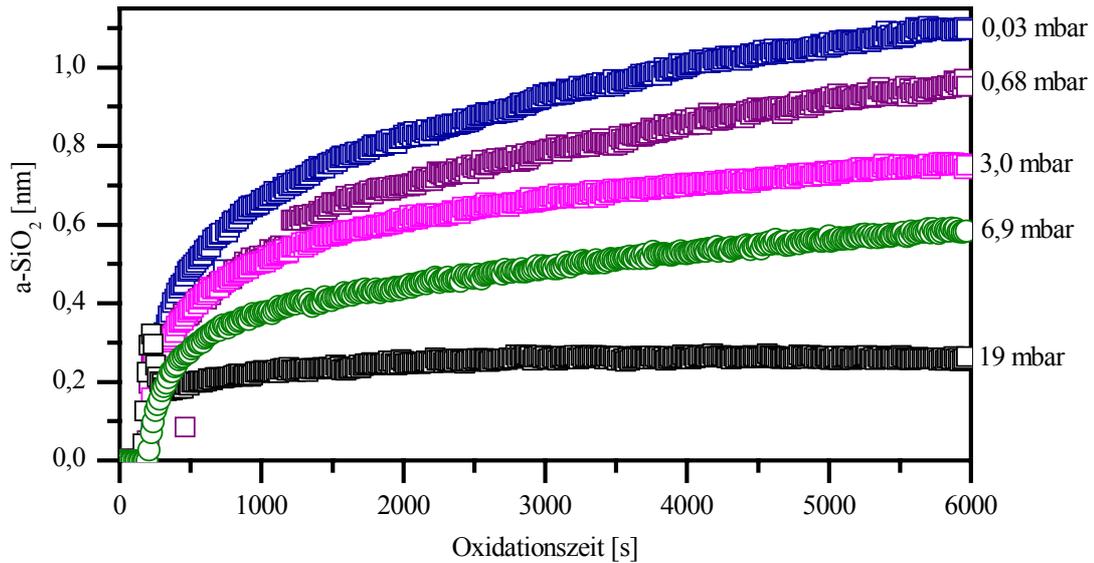


**Abb. 5.27:** FTIR-Spektren der  $N_2O$ -Bande wurden bei verschiedenen Partialdrücken von  $N_2O$  in einer Argonatmosphäre aufgenommen.

Bei den Experimenten wurde ein Argonfluss von 1 Slpm (1 Liter pro Minute unter Standardbedingungen) eingestellt, und der Partialdruck von  $N_2O$  über einen zweiten Massenflussregler oder über ein zusätzliches Nadelventil reguliert. Unter diesen Bedingungen kann die  $N_2O$ -Konzentration nur anhand der FTIR-Spektren bestimmt werden. Wegen des komplexen Spektrums von  $N_2O$  ist es möglich, die Konzentration über einen sehr großen Spektralbereich zu messen. In Abb. 5.27 ist aus verschiedenen Experimenten die  $N_2O$ -Bande zwischen 2500 und 2600  $cm^{-1}$  dargestellt. Da die Absorption der  $N_2O$ -Bande zwischen 2150 und 2250  $cm^{-1}$  etwa noch um einen Faktor 40 größer ist, können mit dieser Methode in der Apparatur Partialdrücke unterhalb von  $10^{-3}$  mbar bestimmt werden.

Wie sich herausgestellt hat, arbeiten die Massenflussregler so stabil, dass die  $N_2O$ -Konzentration innerhalb der Messgenauigkeit für die Dauer des gesamten Experiments konstant bleibt. Die Oxidation scheint aber bei Atmosphärendruck viel ineffektiver zu sein. In Abb. 5.28 ist das Wachstum des  $SiO_2$ -Films für verschiedene Partialdrücke von  $N_2O$  dargestellt. Bei Raumtemperatur wuchs in reinem  $N_2O$  bei einem Druck von 0,6 mbar während des Experiments ein etwa 3 nm dicker  $SiO_2$ -Film (siehe Abb. 5.26). Im Vergleich dazu sind die Wachstumsraten bei diesen Experimenten deutlich kleiner.

Aus diesen Messungen muss geschlossen werden, dass die Anwesenheit von Argon die Effektivität der Oxidation hemmt. Dabei ist es am wahrscheinlichsten, dass dies an seiner



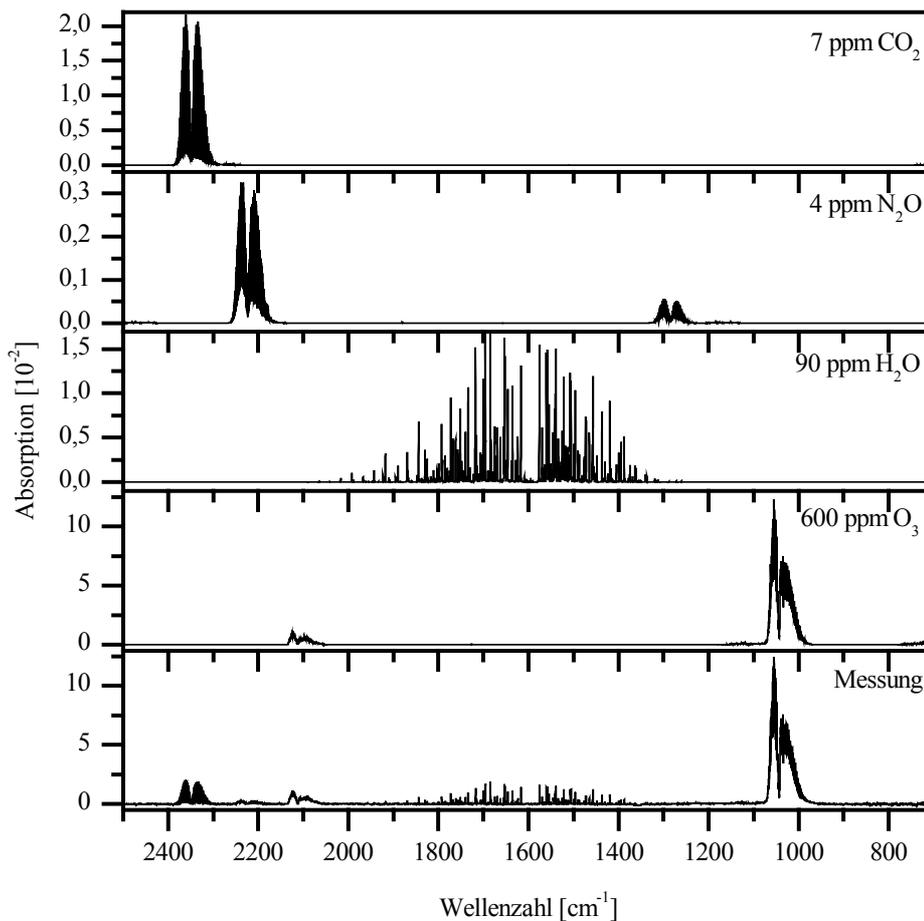
**Abb. 5.28:** *H-terminierte a-Si-Oberflächen wurden in 1000 mbar Ar mit verschiedenen Partialdrücken N<sub>2</sub>O im konstanten Fluss durch Bestrahlung mit dem ArF-Laser oxidiert. Die ellipsometrisch bestimmten a-SiO<sub>2</sub>-Filmdicken sind gegen die Oxidationszeit aufgetragen. Der Knick bei etwa 150 s dokumentiert den Beginn der Bestrahlung.*

Rolle als Stoßpartner liegt, indem es angeregte Atome oder Moleküle desaktiviert. Da die erreichbaren Oxiddicken sehr dünn sind, ist es nicht möglich, die Kinetik des Oxidwachstums anhand dieser Messungen zuverlässig zu modellieren.

Aus Abb. 5.28 geht zudem hervor, dass die Oxidationsrate mit steigendem Partialdruck abnimmt. Bei den Experimenten in reinem N<sub>2</sub>O wurde die Abnahme der Oxidationsrate erst bei Drücken über einem Millibar beobachtet.

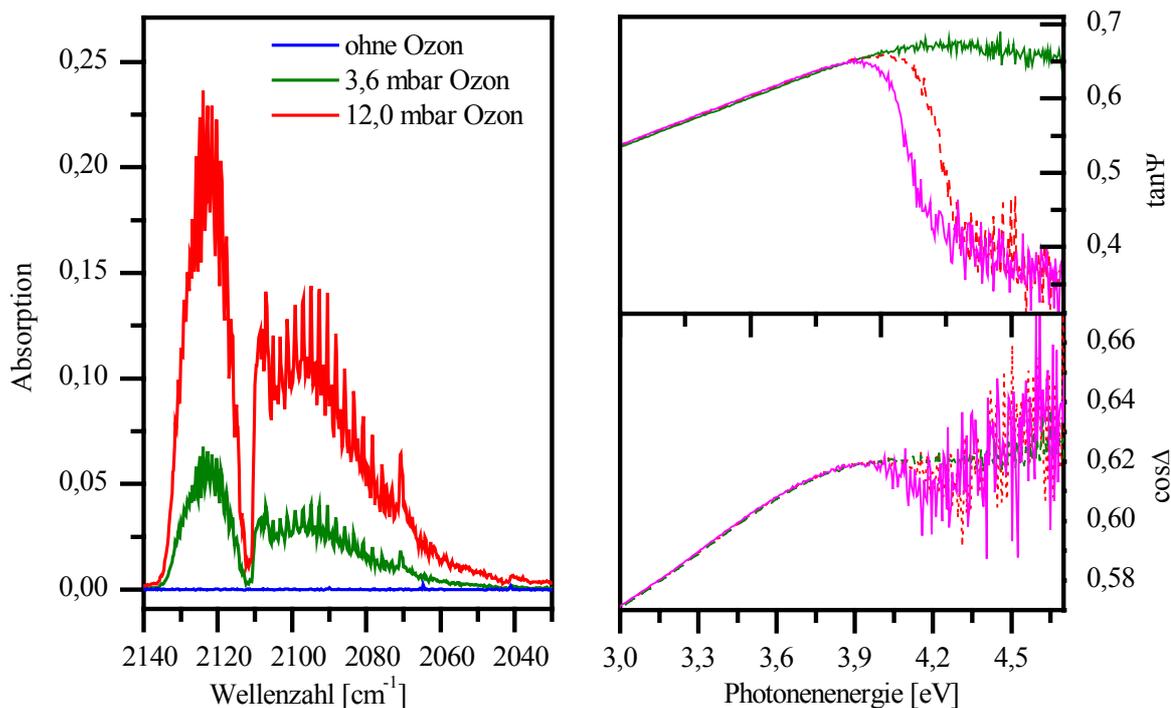
### 5.4.2 Oxidation in Ozon

Die laserinduzierte Oxidation in Ozon ist vor allem interessant, weil Ozon bereits im sichtbaren und im infraroten Spektralbereich zersetzt werden kann. Dies wird durch die geringe Bindungsenergie:  $D_0(\text{O}_2\text{-O}) = 1,05 \text{ eV}$  ermöglicht. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Versuche unternommen, eine photoinduzierte Oberflächenoxidation in einer Ozonatmosphäre zu realisieren. Es ist es nur unter großem Aufwand möglich, Ozon längere Zeit zu lagern. Bei den Ozonexperimenten wurde deshalb Ozon mit dem in Abb. 4.7 beschriebenen Ozongenerator während des Experiments erzeugt.



**Abb. 5.29:** Aus dem FTIR-Spektrum, das während eines Oxidationsexperimentes mit Ozon aufgenommen wurde kann die Gaszusammensetzung der Oxidationsatmosphäre bestimmt werden. Die Messung wurde mit Datenbankspektren von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$  verglichen.

Kleine Mengen einer Kontamination durch Kohlenwasserstoffe sind selbst in einem UHV-System unvermeidbar. Diese reagieren mit Ozon zu Wasser und Kohlendioxid. Sowohl die Ozonkonzentration als auch der Anteil an Wasser und Kohlendioxid können mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt werden. In Abb. 5.29 wird eine FTIR-Messung mit Datenbankspektren aus [NIST] verglichen. Die Zusammensetzung der Oxidationsatmosphäre wurde anhand der Spektren abgeschätzt. Es fällt auf, dass sogar noch Spuren von  $\text{N}_2\text{O}$  im Restgasspektrum zu finden sind. Da die  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration direkt nach dem Öffnen der Gaszufuhr anstieg, ist diese auf die Verunreinigungen bei der Gaszufuhr zurückzuführen. Der Wasseranstieg korrelierte aber mit der Ozonbildung, was bedeutet, dass das Wasser zum großen Teil als Oxidationsprodukt entsteht.



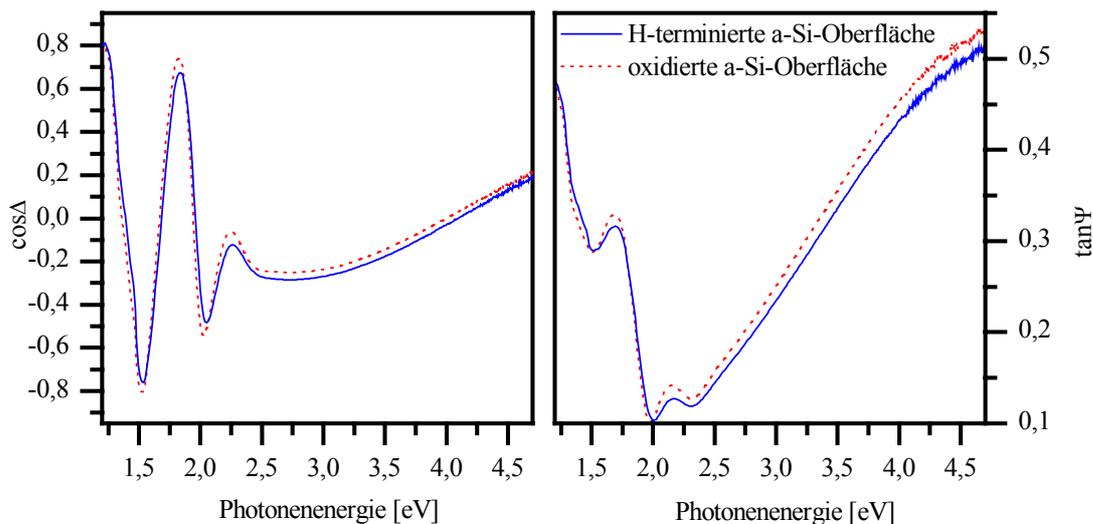
**Abb. 5.30:** Die FTIR-Spektren (links) und die Ellipsogramme (rechts) vor einem Oxidationsexperiment nach dem Anschalten des Ozongenerators sind dargestellt. Anhand der IR-Absorption wurde die Ozonkonzentration bestimmt.

Die maximale Ozonkonzentration kann erzeugt werden, wenn der Ozongenerator mit reinem Sauerstoff gespült wird. Dadurch konnten in der UHV-Kammer Ozonpartialdrücke von 12 mbar erreicht werden. In Abb. 5.30 sind die FTIR-Spektren und die gleichzeitig aufgenommenen Ellipsogramme dargestellt. Anhand der IR-Spektren wurde die Ozonkonzentration nach dem Einschalten des Ozongenerators bestimmt. Die Absorption von Ozon im UV-Bereich macht sich in den Ellipsogrammen bemerkbar. Bei dieser hohen Ozonkonzentration wird der Messstrahl bei Photonenergien über 4 eV absorbiert, so dass die Ellipsogramme in diesem Bereich nicht korrekt berechnet werden können.

In einem ersten Ansatz wurde versucht, die Oxidation mit einem Nd:YAG-Laser zu induzieren. Durch die hohe Ozonkonzentration könnte die geringere Absorption bei 532 nm ausgeglichen werden. H-terminierte a-Si-Oberflächen wurden mit einer Leistung von  $100 \text{ mW/cm}^2$  in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Partialdruck von 10 mbar Ozon bestrahlt. Bei diesen Experimenten konnte keine Erhöhung der Oxidationsrate festgestellt werden. Dies kann zum Einen auf eine geringe Effektivität des Prozesses und zum Anderen auf den Verlust von Empfindlichkeit durch die Absorption des Messstrahls in der Ellipsometrie zurückgeführt werden.

Daher wurde in einem zweiten Versuch der ArF-Laser (193 nm) zur Dissoziation des Ozons benutzt. Da die Absorption bei dieser Wellenlänge deutlich höher ist (siehe Abb. 2.5), wurde mit Ozonpartialdrücken von etwa 0,6 mbar gearbeitet.

In Abb. 5.31 sind die Ellipsogramme eines Oxidationsexperiments in Ozon dargestellt. Die H-terminierte a-Si-Oberfläche wurde im UHV überprüft. Anschließend wurde die Kammer durch den Ozongenerator mit der Sauerstoff-Argon-Mischung durchspült. Nach dem Anschalten des Ozongenerators konnte ein Ansteigen der Ozonkonzentration in den IR-Spektren beobachtet werden. Nach einer halben Stunde hatte sich eine konstante Gasmischung eingestellt. Daraufhin wurde die Oberfläche mit dem ArF-Laser mit einer Fluenz von  $20 \text{ mJ/cm}^2$  114 000 Pulse lang bestrahlt. Die Modellierung der ellipsometrischen Daten ergab für den gesamten Prozess das Wachstum einer 0,7 nm dicken Oxidschicht. Es konnte aber keine signifikante Erhöhung der Oxidationsrate durch die Laserbestrahlung beobachtet werden. Dies würde sich in einem Knick in der Oxidationskurve zu Beginn der Bestrahlung, wie z.B. in Abb.5.28 zu sehen ist, äußern.



**Abb. 5.31:** Die Ellipsogramme vor und nach dem Oxidationsexperiment in 0,6 mbar Ozon sind abgebildet. Die Modellierung ergibt eine Oxiddicke von 0,7 nm, wobei keine Verstärkung des Oxidationsprozesses durch die Bestrahlung mit dem ArF-Laser festgestellt werden konnte.

Da zu erwarten ist, dass die Zersetzung von Ozon bei 193 nm aufgrund der Absorption und der Bindungsenergie von Ozon sehr effektiv ist, scheint es weitere Gründe für die Unterdrückung des Oxidationsprozesses geben. Natürlich limitiert die Reaktion von Sauerstoffatomen mit Ozon die O-Konzentration. Im Hinblick auf die  $\text{N}_2\text{O}$ -Experimente (Abschnitt 5.4.1) kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die Stoßdesaktivierung bei Atmosphärendruck generell die photochemische Dissoziation, und somit die Produktion von atomarem Sauerstoff, stark hemmt.



# Kapitel 6

## Diskussion

### 6.1 Durchführung der Messungen

In dieser Arbeit wurde eine Apparatur zum Studium der photoinduzierten Oberflächenoxidation aufgebaut. Insbesondere die Messungen der Oxidationskinetik erforderten wohldefinierte und reproduzierbare Prozessbedingungen, wie sie nur in einer UHV-Kammer realisiert werden können. Zu den wesentlichen Komponenten der Apparatur zählen das UHV-System, eine flexible Gaszufuhr und der Heiztisch. Damit war es möglich, die Oxidationsatmosphäre und die Probertemperatur über einen großen Bereich zu variieren. Außerdem wurde die UHV-Apparatur mit einem FTIR-Spektrometer und einem spektroskopischen Ellipsometer für Echtzeit-Diagnose ausgestattet.

Als Ausgangsoberflächen wurden H-terminierte Siliziumsubstrate verwendet. Es kamen kristalline Si(111)-, Si(100)- und amorphe Siliziumoberflächen zum Einsatz. Im Laufe des nasschemischen Präparationsverfahrens wurde das native Oxid von der Oberfläche entfernt, und die freien Valenzen mit H-Atomen abgesättigt. Diese Terminierung schützt die Oberfläche bis zum Beginn des Experiments vor Oxidation. Dies konnte während des Experiments direkt in der Probenposition mittels FTIR-Spektroskopie anhand der charakteristischen  $\text{SiH}_x$ -Streckschwingung kontrolliert werden (Abb. 3.9). Insbesondere auf den H-terminierten Si(111)-Oberflächen war das Verhältnis zwischen SiH-Absorption und Rauschen so groß, dass Veränderungen im Submonolagenbereich detektiert werden konnten. Dadurch konnte die Vorgehensweise beim Einschleusen der Proben ins UHV, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, so optimiert werden, dass eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Oberflächenqualität erreicht wurde. Dies wird in Abb. 5.1 mit dem Vergleich der Ausgangsoberflächen aus einigen UHV-Experimenten illustriert. Damit war gewährleistet,

dass zu Beginn des Experiments eine oxidfreie, entspannte Oberfläche vorlag, was die Voraussetzung für die spektroskopische Untersuchung des Oxidwachstums mit Monolagenempfindlichkeit war.

Es wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass die Erzeugung von atomarem Sauerstoff der wesentliche Schritt bei der photoinduzierten Oberflächenoxidation unter den vorliegenden Bedingungen war. Die Dissoziation von Gasmolekülen wurde mit verschiedenen Lasern induziert. Dazu wurde die Probenoberfläche senkrecht bestrahlt, was gegenüber der parallelen Geometrie experimentelle Vorteile mit sich bringt. Im Gegensatz zu einer parallelen Laserbestrahlung kann bei dieser Anordnung die Laserfluenz auf der Oberfläche sehr genau bestimmt werden. Dies ist die Voraussetzung für einen reproduzierbaren Oxidationsprozess. Dafür muss die Möglichkeit in Kauf genommen werden, dass die Laserstrahlung auf der Oberfläche den Oxidationsprozess beeinflussen könnte. Wie in [lam02] bereits mittels FTIR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, wirkt sich die Bestrahlungsgeometrie nicht signifikant auf das Wachstum dünner Oxide aus. In der gleichen Arbeit wurde gezeigt, dass durch eine Bestrahlung im UHV bei einer Wellenlänge von 157 nm die photochemische Dissoziation der SiH-Bindungen an der Oberfläche sehr ineffektiv ist. Deshalb spielt der direkte photochemische Bindungsbruch der SiH-Bindung bei der Anwesenheit von Oxidantien für die Oxidation praktisch keine Rolle. Darüber hinaus konnte hier in Abschnitt 2.3.3 in einer Simulation der Wärmeleitung gezeigt werden, dass der Temperaturanstieg durch die Laserbestrahlung unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen ebenfalls vernachlässigbar ist.

Es wurden verschiedene Kombinationen von Laserwellenlängen und Reaktionsatmosphären verwendet. Der Fluorlaser mit einer Photonenenergie von 7,9 eV und der ArF-Laser mit 6,4 eV ermöglichen ein reiches Spektrum an photochemischen Reaktionen. Ein erster Anhaltspunkt für die Effektivität des Prozesses ist das Produkt aus Laserleistung und Absorptionskoeffizient des Gases bei der entsprechenden Wellenlänge. Des Weiteren müssen aber die in Abschnitt 2.1 diskutierten Gasphasenreaktionen in Betracht gezogen werden. Überwiegend wurde in dieser Arbeit eine Sauerstoff- oder eine Distickstoffoxid-Atmosphäre verwendet. Bei beiden Gasen wird durch die Dissoziation im primären Schritt atomarer Sauerstoff abgespalten. Zudem können beide Gase in hoher Reinheit bezogen werden.

Für viele technische Anwendungen der photoinduzierten Oberflächenoxidation wäre es wünschenswert, dass Laserwellenlängen im sichtbaren oder infraroten Spektralbereich

verwendet werden könnten. Deshalb wurden erste Versuche in einer Ozon-Atmosphäre durchgeführt. Ozon absorbiert bereits bei einer Wellenlänge von 600 nm und kann dabei auch dissoziiert werden. Es konnte in einem Ozongenerator erzeugt werden und wurde während des Experiments mit Partialdrücken bis zu 12 mbar durch die UHV-Apparatur gespült.

Im Gegensatz zu vielen anderen oberflächensensitiven Analysemethoden, können bei der FTIR-Spektroskopie und der spektroskopischen Ellipsometrie Messungen in einer Reaktionsatmosphäre durchgeführt werden. Die Möglichkeit, die Oxidation *in situ* zu charakterisieren, führte bei beiden Methoden zu einer Empfindlichkeit im Monolagenbereich. Die FTIR-Spektroskopie diente vor allem zur Charakterisierung des Ausgangszustands. Einerseits wurde die Qualität der H-Terminierung der Siliziumoberfläche kontrolliert, und andererseits war es möglich Konzentrationen in der Oxidationsatmosphäre zu messen. Besonders bei den Experimenten, die im Gasfluss durchgeführt wurden, war es wichtig den Zeitpunkt zu ermitteln, bei dem sich eine konstante Konzentration eingestellt hatte und diese dann zu bestimmen. Zudem konnte bei den N<sub>2</sub>O-Experimenten beobachtet werden, dass sich andere Stickoxide bildeten, und es konnte nachgewiesen werden, dass diese die Oxidationskinetik beeinflussten. Man kann somit sagen, dass mit dieser Messmethode auch die Edukte des Oxidationsprozesses charakterisiert wurden.

Darüber hinaus war es möglich, SiO<sub>x</sub>-Banden ( $x = 0..2$ ) zwischen 1000 cm<sup>-1</sup> und 1300 cm<sup>-1</sup> zu detektieren. Wie in Abb. 5.1 dargestellt wurde, konnte die Oxidation anhand des Wachstums der transversal-optischen Phononenmode des Oxids nachgewiesen werden. Zudem wurde beobachtet, wie die Bande sich mit wachsender Oxiddicke von 990 cm<sup>-1</sup> nach 1075 cm<sup>-1</sup> verschob. In der Literatur wird diese Verschiebung auf Spannungen im Oxid [yam94] und auf das Vorhandensein von Suboxiden zurückgeführt [pai86, ono98, wel99]. In einer neueren Arbeit analysierten Chowdhuri et al. den Aufbau der Grenzschicht anhand der Lagen und anhand der Intensitätsverhältnisse der SiO<sub>x</sub>-Banden und schlossen daraus auf den Aufbau des Suboxids. In der hier verwendeten Messgeometrie, bei einfacher Transmission bzw. Reflexion, kann eine Dekonvolution der SiO<sub>x</sub>-Banden nicht genau genug durchgeführt werden um solch eine komplexe Analyse zu realisieren.

Allerdings war es möglich, die gemessenen Oxidbanden verschiedener Experimente untereinander zu vergleichen. Dabei erkennt man, dass, bei ähnlicher Oxiddicke, die Lagen und Breiten der TO-Phononenbanden übereinstimmen. Das ist besonders beim Vergleich der Oxidation in O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-Atmosphäre interessant, weil es auf die gleiche chemische Zusammensetzung der oxidierten Filme hinweist.

Mit der spektroskopischen Ellipsometrie konnten Änderungen im Monolagenbereich detektiert werden. Dass diese Empfindlichkeit auch beim Wachstum von Oxiden erreicht werden kann, zeigt zum Beispiel der Verlauf der Ellipsogramme in Abb. 5.6. Da die Ellipsometrie aber eine indirekte Messmethode ist, ist eine Einschätzung des Messfehlers äußerst schwierig. Für die Modellierung der ellipsometrischen Daten wird zwar die mittlere quadratische Abweichung zwischen Modell und Experiment berechnet, diese stellt aber kein Maß für die Genauigkeit der Messung dar. So kann man durch die Verwendung eines Modells mit vielen freien Parametern zwar jedes Ellipsogramm beliebig genau anpassen, trotzdem entspricht dieses Modell nicht unbedingt der physikalischen Wirklichkeit. Andererseits können zum Beispiel bei Filmsystemen die Oszillationen, die durch Interferenzen zustande kommen, oftmals mit dem Spektrometer nicht korrekt aufgelöst werden, obwohl das Resultat der Modellierung sehr genau sein kann.

Bei der Messung der ultradünnen Oxidstrukturen wurde im Rahmen dieser Arbeit an der physikalischen Nachweisgrenze der Ellipsometrie gearbeitet. Da die Analyse sehr dünner Filme nur ein kleiner Teil des breiten Einsatzgebiets der Ellipsometrie ist, wird dieses Thema in der gängigen Fachliteratur wenig behandelt. Deshalb soll an dieser Stelle die Problematik dieser Messmethode bei der Bestimmung dünner Filmdicken diskutiert werden. Einen eleganten Ansatz zur Beschreibung der Genauigkeit der Ellipsometrie für dünne Schichten stellt die sogenannte Drude-Abschätzung dar. Sie ist genau genommen sogar älter als die Messmethode selbst. In seinem Artikel mit dem Titel „Ueber Oberflächenschichten“ berechnete Drude 1889 die Auswirkungen einer dünnen Schicht auf die Reflektivität einer Oberfläche [dru89]. Dabei machte er für Schichten, die dünner als etwa eine hundertstel Wellenlänge des reflektierten Lichts waren, folgende Abschätzung für den ellipsometrischen Parameter  $\Delta$ :

$$\Delta = \Delta' - \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \frac{\cos \varphi \sin^2 \varphi \cdot (\cos^2 \varphi - a)}{(\cos^2 \varphi - a)^2 + a'^2} \cdot \int_0^L \frac{1}{n(l)^2} dl \quad (6.1)$$

Dabei ist  $\Delta'$  der ellipsometrische Parameter, der ohne Film gemessen wird,  $\lambda$  ist die Wellenlänge des reflektierten Lichts,  $\varphi$  ist der Einfallswinkel,  $a$  und  $a'$  sind Funktionen der optischen Konstanten des Substrats bzw. der Umgebung,  $L$  ist die Dicke und  $n(l)$  ist der Brechungsindex der Schicht. Geht man davon aus, dass sich diese Schicht aus mehreren dünnen, homogenen Filmen zusammensetzt, dann stellt sich der Brechungsindex  $n(l)$  der Schicht als eine Stufenfunktion dar. Man erkennt leicht aus (6.1), dass eine Vertauschung

zweier Schichten keine Änderung des Integrals nach sich zieht. Demnach kann bei einem System dünner Filme die Reihenfolge der einzelnen Lagen ellipsometrisch nicht eindeutig bestimmt werden.

Betrachtet man die Auswirkungen eines einzelnen homogenen Films auf die Änderung des ellipsometrischen Parameters erhält man aus (6.1):

$$\Delta - \Delta' = -f(a, a', \varphi) \cdot \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \cdot \frac{L}{\lambda} \quad (6.2)$$

Diese Gleichung stellt auf recht einfache Weise dar, wovon die Genauigkeit der ellipsometrischen Messung an dünnen Filmen abhängt. Sie ist eine Funktion  $f(a, a', \varphi)$  des Einfallswinkels und der optischen Konstanten des Substrats. Da in dieser Arbeit alle Messungen *in situ* durchgeführt wurden, änderten sich der Einfallswinkel und die optischen Konstanten des Substrats während des Experiments praktisch nicht. Der Einfallswinkel konnte, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, sehr genau bestimmt werden, und die optischen Konstanten des Substrats wurden vor jeder Messung auf der H-terminierten Oberfläche gemessen. Die Möglichkeit, *in situ* zu messen und den Einfallswinkel sehr exakt zu bestimmen sind daher die entscheidenden Faktoren, welche die große Genauigkeit dieser Messungen ausmachen. Damit ist das Messergebnis eine recht einfache Funktion, in die der Brechungsindex des Films in 2. Ordnung eingeht, und es ist proportional zum Verhältnis zwischen Filmdicke und Wellenlänge. Für die gleichzeitige Modellierung mehrerer Parameter ist es von entscheidender Bedeutung, dass man mit einem spektroskopischen Ellipsometer misst, da eine einzige Wellenlänge (6.2) normalerweise keine eindeutige Lösung liefert.

## 6.2 Der Aufbau der Oxidstruktur

Das ellipsometrische Modell wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Osipov entwickelt, der auch das Programm zur Modellierung der ellipsometrischen Daten schrieb. Die optischen Konstanten für das Substrat wurden auf der H-terminierten Ausgangsoberfläche gemessen, und für den amorphen SiO<sub>2</sub>-Film wurde das Cauchy-Modell verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass auf kristallinem Silizium die Oxidstruktur mit einem 1-Lagen-Modell nicht korrekt beschrieben werden konnte. Deshalb wurde zunächst eine Grenzschicht, bestehend aus einer Suboxidlage (SiO<sub>x</sub>, x = 0..2), beigefügt. Die optischen Konstanten für diese Lage

konnten mit dem von Aspnes und Theeten entwickelten Modell (Abschnitt 3.1.3) in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Index  $x$  berechnet werden. Die Abweichungen zwischen Modellierung und Experimenten konnten damit erheblich gesenkt werden.

Trotzdem deuteten die Differenzen zwischen Experiment und Modell immer noch auf einen systematischen Fehler hin (Abb. 5.7). Die Hinzunahme einer Lage aus dichtem amorphem Silizium konnte diesen systematischen Fehler in der Modellierung beseitigen. Die optischen Konstanten für diese Lage wurden mit dem Tauc-Lorentz-Modell berechnet. Pasquarello et al. schlugen die Existenz dieser Lage auf der Basis ihrer molekular-dynamischen Berechnungen vor. Sie kommt durch die Verdrängung von Siliziumatomen aus der Suboxid-Lage zustande. Da diese Lage extrem dünn ist, und zudem die optischen Konstanten angepasst werden müssen, kann sie aufgrund dieser Messungen nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Berücksichtigung dieser dritten Lage hilft jedoch, die Modellierung zu verbessern. Ein wichtiges Argument für ihre Verwendung ist, dass keinerlei Korrelation zu den anderen beiden Lagen festgestellt werden konnte. In Abb. 5.8 konnte aus dem Vergleich zwischen dem 2-Lagen-Modell und dem 3-Lagen-Modell gezeigt werden, dass die Hinzunahme der dritten Lage nur den MSE-Wert senkt und ansonsten den Aufbau der anderen beiden Lagen nicht beeinflusst. Mit diesem Modell konnten alle Experimente beschrieben werden, wobei insgesamt vier Parameter angepasst wurden: die Dicken der drei Lagen und der stöchiometrische Index des Suboxids.

Die ellipsometrische Modellierung sollte mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie überprüft werden. In Tab. 5.2 wurden die mit den beiden Methoden ermittelten  $\text{SiO}_2$ -Dicken miteinander verglichen. Dabei zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung. Der Aufbau der Grenzschicht konnte mittels der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie nicht bestimmt werden, da diese zum großen Teil aus nicht oxidiertem Silizium besteht. Es konnte aber gezeigt werden, dass der Suboxidanteil, der mit der Ellipsometrie bestimmt wurde, realistisch ist, da ein größerer Anteil im XPS-Spektrum messbar gewesen wäre. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der XPS-Messungen ist, dass in den mit  $\text{N}_2\text{O}$  oxidierten Filmen kein Stickstoffanteil gemessen wurde. Es entsteht also reines Siliziumdioxid. Zudem konnte durch die Messung der unbestrahlten Rückseite der Probe gezeigt werden, dass die Oxidation nur auf den bestrahlten Oberflächenbereich beschränkt war.

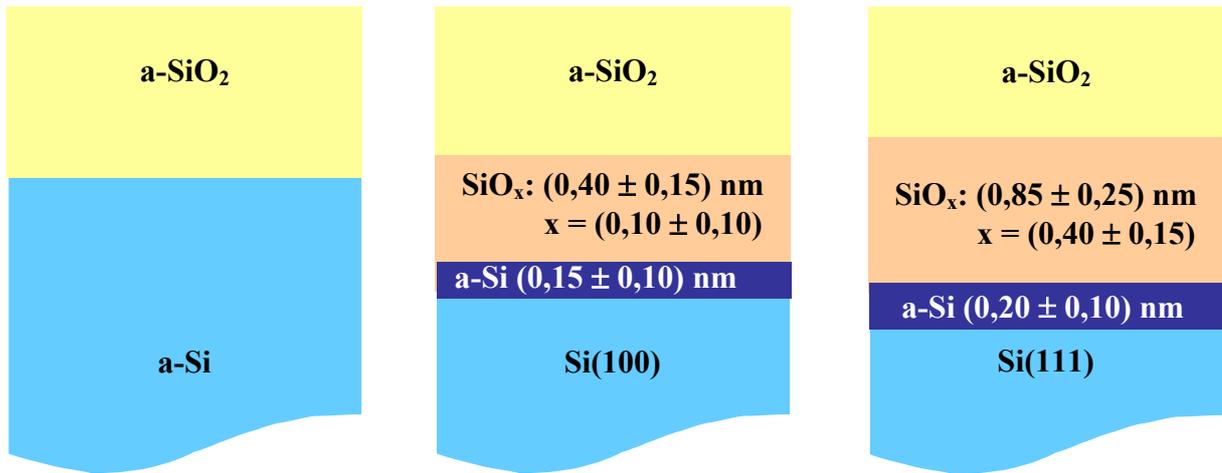
Die Bildung der Oxidstruktur während der Oxidation wurde unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das Wachstum des Oxids in drei Phasen eingeteilt werden kann.

In der ersten Phase wird die H-terminierte Oberfläche oxidiert. Wie in [lam01] gezeigt wurde, findet dabei zumindest auf der H-terminierten Si(111)-Oberfläche ein Inselwachstum statt, was aus der konstanten Position und Breite der SiH-Streckschwingung bei  $2084\text{ cm}^{-1}$  gefolgert wurde. Dieses Verhalten wird durch die Experimente in dieser Arbeit bestätigt. In Abb. 5.5 ist die Abnahme der SiH-Bande innerhalb der ersten 100 Laserpulse und das gleichzeitige Wachstum der Oxidbanden dargestellt.

In der zweiten Phase des Oxidwachstums bildet sich die Grenzschicht. Es ist zu beobachten, dass sich die dichte amorphe Siliziumlage direkt nach dem Beginn der Laserbestrahlung ausbildet. Gleichzeitig beginnt sich die Suboxidlage aufzubauen. Die den FTIR-Spektren aus Abb. 5.5 zugeordnete ellipsometrische Modellierung ist in Abb. 5.8 dargestellt. Der Aufbau der Grenzschicht bei diesem Experiment dauerte etwa 50 Sekunden, was 1000 Laserpulsen entspricht.

Danach ändert sich die Struktur der Grenzschicht nur noch wenig. Vielmehr wandert die Grenzschicht durch das Wachstum des  $\text{SiO}_2$ -Films von der Oberfläche in das Medium. Das Oxidwachstum ist dann diffusionskontrolliert.

Der Einfluss verschiedener Oxidationsbedingungen auf die Bildung der Oxidstruktur wurde untersucht. Wie sich zeigte, beeinflussen weder die Temperatur noch die Oxidationsatmosphäre den Aufbau der Grenzschicht wesentlich. Entscheidend für die Grenzschicht scheint die Art der Siliziumoberfläche zu sein. So konnte auf amorphen Siliziumoberflächen keine Grenzschicht gemessen werden, so dass der Übergang im Rahmen der Messgenauigkeit ( $\sim 0,2\text{ nm}$ ) abrupt ist. Auf der Si(100)-Oberfläche bildet sich eine Grenzschicht bestehend aus einer  $(0,15 \pm 0,10)\text{ nm}$  dicken dichten, amorphen Siliziumlage und einer  $(0,40 \pm 0,15)\text{ nm}$  dicken Suboxidschicht mit einem stöchiometrischen Index von  $(0,10 \pm 0,10)$ . Die dickste Grenzschicht konnte auf der Si(111)-Oberfläche modelliert werden. Sie besteht aus einer  $(0,20 \pm 0,10)\text{ nm}$  dicken dichten, amorphen Siliziumlage und aus einem  $(0,85 \pm 0,25)\text{ nm}$  dicken Suboxid mit einem stöchiometrischen Index  $x = (0,40 \pm 0,15)$ . In Abb. 6.1 sind die Ergebnisse der Modellierung der Grenzschicht auf den einzelnen Siliziumsubstraten graphisch zusammengefasst.



**Abb. 6.1:** Der Aufbau der ellipsometrisch bestimmten Grenzschichten auf kristallinen Si(111)-, Si(100)- und amorphen Siliziumoberflächen ist dargestellt.

Die Bildung der Grenzschicht erfolgte bei diesen Oxidationsexperimenten also im frühen Stadium des Prozesses und, nachdem sie abgeschlossen war, änderte sich der Aufbau der Grenzschicht nur noch wenig. Das stimmt mit der Vorstellung von Stoneham überein [sto87], nach der die bei der Oxidation entstehenden Spannungen innerhalb einer räumlich begrenzten Grenzschicht abgebaut würden. Im Fall, dass die Spannungen kontinuierlich über den Oxidfilm verteilt würden, wie Irene es vorschlug [ire87], wäre eher ein stetiges Wachstum der Grenzschicht anstelle eines abrupten Übergangs zu erwarten.

Wie sich herausgestellt hat, haben die experimentellen Bedingungen wie Temperatur, Atmosphäre und Laserwellenlänge, zumindest in dem in dieser Arbeit untersuchten Bereich, wenig Einfluss auf den Aufbau der Grenzschicht. Entscheidend ist eher die Art des Siliziumssubstrats. Man kann folgern, dass der Abbau von Spannungen der Grund für die Entstehung der Grenzschicht ist. Während Spannungen senkrecht zur Oberfläche leicht abgebaut werden können, erfordern laterale Spannungen eine Umordnung der Oxidstruktur. Da die Bindungsdichte innerhalb der Si(111)-Oberfläche am größten ist, ist es plausibel, dass hier die dickste Grenzschicht notwendig ist. Auf der Si(100)-Oberfläche ist die Grenzschicht deutlich dünner, und auf amorphem Silizium konnte sie gar nicht gemessen werden. Wie in Abschnitt 2.4 diskutiert wurde, bewegen sich die in der Literatur gemessenen Grenzschichten auf thermischen Oxiden im Bereich zwischen 0,5 und 2,0 nm. Daher scheinen die photochemischen Oxide aus dieser Arbeit eher eine dünne Grenzschicht auszubilden. Darüber hinaus deuten diese Ergebnisse auf einen prinzipiellen Unterschied hin. Die hier analysierten Grenzschichten bestanden hauptsächlich aus amorphem Silizium mit einem

relativ geringen Anteil an Suboxid. Dies wird deutlich, wenn man die hier gemessenen XPS-Spektren aus Abb. 5.16 mit dem thermischen Oxid aus Abb. 2.12 vergleicht.

Da im Verhältnis zur Anzahl der Prozessparameter nur wenige vergleichbare Messungen der Grenzschicht aus der Literatur vorliegen, ist es schwierig, diese Messungen in die Reihe der „Grenzschichtminimierungen“ einzuordnen. Wenn die in Kapitel 2 diskutierten Modelle zusammengefasst werden, kann folgende Hypothese aufgestellt werden: Während der Oxidation bei tieferen Temperaturen wird die thermodynamisch stabilere Struktur der Grenzschicht bevorzugt, so dass überwiegend reines Silizium und stöchiometrisches Oxid vorliegt. Andererseits können Spannungen nur bedingt abgebaut werden, so dass in der Grenzschicht ein hoher Anteil an amorphem Silizium zu finden ist. Bei der thermischen Oxidation ist die Mobilität innerhalb der Grenzschicht deutlich größer, so dass Spannungen besser abgebaut werden können. Dies könnte eine Reduktion des amorphen Anteils bedeuten, erklärt aber auch den erhöhten Suboxidanteil.

### 6.3 Kinetik des $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Wachstums

Um die Kinetik des Filmwachstums des Siliziumdioxids zu untersuchen war es wichtig, dass alle Prozessparameter während des gesamten Experiments konstant gehalten werden konnten. Da auf den amorphen Siliziumfilmen keine messbare Grenzschicht auftritt, eignen sich diese Oberflächen besonders gut für die Untersuchung der Kinetik des Oxidationsprozesses. Das Wachstum des  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Filmes begann direkt mit der Bestrahlung der Oberfläche. Die Oxidationskinetik wurde wesentlich von der Atmosphäre und der Temperatur beeinflusst.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Oxidationsatmosphären eingesetzt. Ein erstes Kriterium für die Frage, bei welchen Konzentrationen des Reaktionsgases ein Oxidationsexperiment sinnvoll ist, stellt die Laserabsorption dar. Die Konzentration sollte so groß sein, dass möglichst viel atomarer Sauerstoff erzeugt wird. Dabei muss beachtet werden, dass die Laserstrahlung auf dem Weg durch die UHV-Kammer nicht wesentlich geschwächt wird, weil sonst die Fluenz auf der Probenoberfläche reduziert wird. In Abb. 5.10 wurde die relative Fluenz für den Fluorlaser in Sauerstoff-Atmosphäre und den ArF-Laser in Distickstoffoxid-Atmosphäre dargestellt. Der ArF-Laserstrahl wird ab einem Partialdruck von 1 mbar N<sub>2</sub>O absorbiert. Daher erkennt man, dass der Einbruch in der Oxidationsrate, wie er in Abb. 5.24 dargestellt ist, auf die verminderte Laserfluenz auf der Oberfläche zurückzuführen ist.

Es zeigte sich, dass bei hohen Drücken die Oxidation stark gehemmt wird. Dies wird deutlich, wenn man die Oxidation in einer reinen  $N_2O$ -Atmosphäre bei 0,6 mbar (Abb. 5.26) mit der Oxidation in einer 1000 mbar Argonatmosphäre, zu der verschiedene Konzentrationen  $N_2O$  beigemischt wurden (Abb. 5.28), vergleicht. Während bei niedrigen Drücken und Raumtemperatur ein  $\sim 3$  nm dicker  $SiO_2$ -Film oxidiert werden kann, erhält man bei Atmosphärendruck eine Filmdicke von gerade maximal 1 nm. Noch ungünstiger stellte sich die Oxidation in einer ozonhaltigen Argonatmosphäre dar. Mit verschiedenen Laserquellen ist es nicht gelungen, photochemisch ein ausreichendes Oxidwachstum zu induzieren.

In den hier verwendeten Atmosphären verläuft die Oxidation bei niederen Drücken besser als bei Atmosphärendruck. Da Argon als Reaktionspartner für die Gasphasenchemie nicht in Frage kommt, ist nur denkbar, dass es in seiner Funktion als Stoßpartner für den Energieaustausch den Prozess beeinflusst. Es liegt nahe anzunehmen, dass dies schon im ersten Schritt des Prozesses geschieht, indem Argonatome durch Stoßdesaktivierung die Dissoziation des angeregten Moleküls verhindert.

Zu dem Problem der Stoßdesaktivierung kommt hinzu, dass die Sauerstoffatome weitere Reaktionen in der Gasphase eingehen können und somit für den Oxidationsprozess an der Oberfläche verloren gehen. Insbesondere bei den Experimenten in einer ozonhaltigen Atmosphäre dürfte dieser Prozess eine wichtige Rolle spielen, da Sauerstoffatome mit Ozon sehr effektiv rekombinieren können. Die wichtigsten Reaktionen in der Gasphase wurden in Abschnitt 2.1 diskutiert, und ihre Auswirkung auf die Konzentration von atomarem Sauerstoff wurde abgeschätzt. In den Fällen von  $O_2$  und  $N_2O$  resultiert aus diesen Abschätzungen, dass die Konzentration an atomarem Sauerstoff in einem gewissen Bereich nicht vom Partialdruck des Sauerstoffträgers abhängt. Lediglich bei  $O_2$  erwartet man ein Absinken der O-Konzentration, wenn die Anzahl der Stoßpartner steigt. Bei den Sauerstoffexperimenten konnte tatsächlich eine von der  $O_2$ -Konzentration unabhängige Oxidationsrate gemessen werden, wohingegen die Oxidationsrate bei den  $N_2O$ -Experimenten unterhalb von einem Partialdruck von 1 mbar stetig anstieg. In dieser Darstellung sind Transport- und Oberflächenprozesse noch nicht berücksichtigt, so dass hier nur eine grobe Abschätzung über die Auswirkungen einiger relevanter Parameter auf den Prozess gemacht werden kann.

Im Vergleich zwischen der Sauerstoff- und der  $N_2O$ -Atmosphäre gibt es einen entscheidenden Unterschied. In einer Sauerstoff- oder Ozonatmosphäre entstehen während der Bestrahlung  $O$ ,  $O_2$  und  $O_3$ . Für alle Reaktionen gibt es Rückreaktionen. Im Gegensatz dazu ist die Rückreaktion nach der Dissoziation  $N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O$  eher unwahrscheinlich. Stattdessen

kann durch Folgereaktionen unter diesen Bedingungen eine ganze Reihe von Stickoxiden entstehen, welche wiederum photochemisch angeregt werden können. Das wurde in dieser Arbeit insofern zum Problem, weil es selbst im Fluss nicht möglich war, die Oxidationsatmosphäre während eines Experiments konstant zu halten. Aus diesem Grund war die Modellierung der diffusionskontrollierten Oxidationskinetik an diesem System nicht möglich.

In den Sauerstoffexperimenten ist es gelungen, alle Prozessparameter konstant zu halten. Die Tatsache, dass sich die Oxidationsrate mit dem Sauerstoffpartialdruck in einem weiten Bereich praktisch nicht ändert, eliminiert den  $O_2$ -Partialdruck weitgehend als Fehlerquelle.

Die Modellierung der Oxidation unter Berücksichtigung der Rekombination von atomarem Sauerstoff stimmte sehr gut mit den gemessenen Oxidationskurven überein, und es konnte die Aktivierungsenergie des Diffusionskoeffizienten bestimmt werden ( $E_D = 0,15$  eV). Die Angaben aus anderen Arbeiten für diesen Wert liegen zwischen 0,11 und 0,86 eV [pac97, man98, you01]. Im Vergleich dazu ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion von  $O_2$  in  $SiO_2$  mit 1,12 eV fast um einen Faktor 10 größer. In diesem Zusammenhang wird deutlich, warum die Oxidation mit atomarem Sauerstoff trotz geringer Konzentrationen bereits bei Raumtemperatur sehr effektiv ist.

## 6.4 Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine UHV-Apparatur zur Untersuchung von laserinduzierten Oberflächenprozessen aufgebaut. Das Ziel war, die Oberflächenanalyse mit zwei spektroskopischen Methoden gleichzeitig und in Echtzeit durchzuführen. Mittels FTIR-Spektroskopie war eine Analyse der Oberflächenchemie möglich, während die Filmdicken in Schichtsystemen mit der spektroskopischen Ellipsometrie bestimmt werden konnten. Für beide Methoden konnte in diesem Aufbau Monolagenempfindlichkeit erreicht werden. Die Interpretation der ellipsometrischen Daten konnte bis an die Nachweisgrenze dieser Methode durchgeführt werden. In den IR-Spektren der Oxide steckte hingegen mehr Information, als in dieser Messgeometrie extrahiert werden konnte. Eine umfassende Analyse mittels polarisiertem Licht und verschiedenen Einfallswinkeln, was in dem UHV-Aufbau leider nicht möglich ist, könnte detailliertere Informationen über die Oxidstruktur liefern.

Bei der Untersuchung des photoinduzierten Oxidwachstums auf Siliziumoberflächen konnten einige Aspekte des Gesamtprozesses sehr gut beschrieben werden. Insbesondere die

Berücksichtigung der Rekombination von Sauerstoffatomen während der Diffusion machte es möglich, die im Vergleich zur Oxidation mit molekularem Sauerstoff stärkere Selbstlimitierung des Prozesses zu erklären.

Durch die Betrachtung der Oxidationskinetik auf Silizium konnte abgeschätzt werden, unter welchen Bedingungen eine effektive Oberflächenoxidation möglich ist. Für zukünftige Experimente wäre die Verwendung weiterer Sauerstoffträger interessant. Ein möglicher Kandidat wäre zum Beispiel Wasser. Unter UV-Bestrahlung könnten sowohl O- als auch OH-Radikale erzeugt werden. Darüber hinaus ist die Untersuchung der Oxidation an weiteren Oberflächenterminierungen möglich. Die optischen Eigenschaften von Siliziumdioxid und einfachen organischen Terminierungen ähneln sich sehr, so dass die gleiche Empfindlichkeit in der Schichtdickenmessung erzielt werden kann, wobei die gleichzeitige Identifizierung der Oberflächenchemie eine präzise Charakterisierung solcher Systeme zulässt.

# Anhang

## A.1 Literaturverzeichnis

- [ang98] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, D. Fischer, J.-T. Zettler, A. Röseler, *Thin Solid Films* **313-314**, (1998) 552 - 556
- [ang00] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler M. Rebien, *Mat. Sci. Eng.* **B73**, (2000) 178 - 183
- [asp79a] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, *J. Appl. Phys.* **50**, (1979) 4928 - 4935
- [asp79b] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, *Phys.Rev. Lett.* **43**(14), (1979) 1046 - 1050
- [asp79c] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, F. Hottier, *Phys.Rev.* **B 20** (8), (1979) 3292 - 3302
- [asu02] Asuha, T. Yuasa, O. Maida, H. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **80** (22), (2002) 4175 -4177
- [ber63] D.W. Berreman, *Phys. Rev* **130**, (1963), 2193 - 2198
- [ bon02] A. Bongiorno, A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **88** (12), (2002) 125901-1
- [bon04] A. Bongiorno, A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **93** (8), (2004) 086102-1
- [boy92] I.W. Boyd, R.B. Jackman: "Photochemical Processing of electronic materials" Academic Press, London (1992)
- [bru35] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, (1935) 636
- [cab49] N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12**, (1949) 163 - 184
- [cas62] E. Castellano, H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem.* **NF34**, (1962) 198
- [cas72] E. Castellano, H.J. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* **13**, (1972) 625
- [cha88] Y. J. Chabal, *Surface Science Reports* **8** (1988) 211
- [cha01] „Fundamental aspects of silicon oxidation“, Y.J. Chabal (Editor), Springer Berlin (2001)
- [che03] L. Chen, S. Kutsuna, K. Tokuhashi, A. Sekiya, *Int. J. Chem. Kinet.*, **35**, (2003) 317
- [cho04] A.R. Chowdhuri, D.U. Jin, C.G. Takuoudis, *Thin Solid Films* **457**, (2004) 402-405
- [dav73] D.D. Davis, W. Wong, J. Lephardt, *Chem. Phys. Lett.* **22**, (1973) 273

- [dea65] B.E. Deal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* **36** (12), (1965) 3770 - 3778
- [deA00] R.M.C. de Almeida, S. Goncalves, I.J.R. Baumvol, F.C. Stedile, *Phys. Rev.* **B 61** (19), (2000) 12992 - 12999
- [deM74] W.B. DeMore, E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.* **78** (15), (1974) 1447 - 1451
- [dor84] R.H. Doremus, *Thin Solid Films* **122** (3), (1984) 191 - 196
- [dru89] P. Drude, *Annalen der Physik und Chemie* **16** (4), (1889) 865 - 897
- [dru90] P. Drude, *Annalen der Physik und Chemie* **19** (4), (1890) 481 - 554
- [dum90] P.Dumas, Y.J. Chabal, G.S. Higashi, *Phys. Rev. Lett.* **65** (9), (1990), 1124 - 1127
- [eng91] J.R. Engstrom, D.J. Bonser, M.M. Nelson, Thomas Engel, *Surface Science*, **256** (1991), 317 - 343
- [eng92] J.R. Engstrom, D.J. Bonser, Thomas Engel, *Surface Science*, **268** (1992), 238 - 264
- [eng93] Thomas Engel, *Surface Science Reports*, **18**, (1993) 91 - 144
- [fin93] B.J. Finlayson-Pitts, S.K. Hernandez, H.N. Berko, *J. Phys. Chem.* **97**, (1993) 1172 - 1177
- [fog87] E. Fogarassy, S. Unamundo, J.L. Regolini, C. Fuchs, *Philosophical Magazine* **B 55**, (1987) 253 - 260
- [fog88] E. Fogarassy, C.W. White, A. Slaoui, C. Fuchs, P. Siffert, S.J. Pennycook, *Appl. Phys. Lett.* **53** (18), (1988) 1720 - 1722
- [fog92] E. Fogarassy, "UV Photo-Assisted Formation of Silicon Dioxide" in *Photchemical Processing of electronic Materials* (ed. by I.W. Boyd), Academic Press, London (1992)
- [fon00] A. Fontijn, A. Goumri, A. Fernandez, W.R. Anderson, N.E. Meagher, *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000) 6003 - 6012
- [fri89] H. Fritzsche, „Properties of Amorphous Silicon“, INSPEC, London (1989)
- [fuk03] A. Fukano, H. Oyanagi, *J. Appl. Phys.* **94** (5), (2003) 3345 - 3349
- [gal02] B. Gallas, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, *J. Appl. Phys.* **92** (4), (2002) 1922 - 1928
- [gar04] J.M.C. Garnett, *Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A* **203**, (1904) 385
- [gar06] J.M.C. Garnett, *Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A* **205**, (1906) 237
- [got97] W. Gottwald, G. Wachter, „IR-Spektroskopie für Anwender“, Weinheim (1997)
- [gre67] N.R. Greiner, *J. Chem. Phys.* **47**, (1967) 99
- [gre92] J.M. Green, M.R. Osborne, "Ecimer Lasers for Photochemical Processing" in *Photchemical Processing of electronic Materials* (ed. by I.W. Boyd), Academic Press, London (1992)
- [gri68] M. Griggs, *J. Chem. Phys.* **49**, [1968] 857
- [gri86] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York (1986)
- [gro86] C.R.M. Grovenor, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **53**, (1986) 301 - 310
- [gru87] P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, N.M. Johnson, *J. Appl. Phys.* **61**

- (2), (1987) 629 - 638
- [gün96] IR-Spektroskopie, VCH Verlagsgesellschaft, 3., neubearbeitete Auflage, Weinheim (1996)
- [gur98] A.B. Gurevich, B.B. Stefanov, M.K. Weldon, Y.J. Chabal, K. Raghavachari, Phys. Rev. B **58** (20), (1998) R13434 - 13437
- [hac61] D.S. Hacker, S.A. Marshall, M. Steinberg, J. Chem. Phys. **35** (5), (1961) 1788 - 1792
- [hag87] J.P. Hagon, A.M. Stoneham, M. Jaros, Philosophical Magazine B, **55** (1987), 211 - 224
- [ham98] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **81** (16), (1998) 3447-3450
- [han97] S.M. Han, E.S. Aydil, Appl. Phys. Lett. **70** (24), (1997) 3269-3271
- [har85] B. Harbecke, B. Heinz, P. Grosse, Appl. Phys. A **38**, (1985) 263 - 267
- [hat96] T. Hattori, T. Aiba, E. Iijima, Y. Okube, H. Nohira, N. Tate, M. Katayama, Appl. Surf. Sci. **104/105**, (1996) 323 - 328
- [hey99] IBM Res. Develop. **43** (3), (1999) 339 - 350
- [hig90] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. **56** (7), (1990) 656 - 658
- [hil76] J.M. Hill, D.G. Royce, C.S. Fadley, L.F. Wagner, Chem. Phys. Lett. **44** (2), (1976) 225 - 231
- [him88] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, Phys. Rev. B **38**, (1988) 6084 - 6096
- [hoc88] M.F. Hochella, A.H. Carim, Surface Science **197**, (1988) L260 - L268
- [hol85] A. Holleman; E. Wieberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, (1985)
- [hum86] J. Humlicek, F. Lukes, E. Schmidt, M.G. Kekoua, E. Khoutsishvilli, Phys. Rev. B **33** (2), (1986) 1092 - 1101
- [ire87] E.A. Irene, Philosophical Magazine B, **55** (1987), 131 - 145
- [isa03] International Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Association, San Jose, CA (1999)
- [iwa96] J. Appl. Phys. **79** (9), (1996) 6653 - 6713
- [jak91] P. Jakob, Y.J. Chabal, K. Raghavachari, Chem. Phys. Lett. **187** (3), (1991) 325 - 333
- [jel96] G. E. Jellison, F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69**, (1996) 371
- [jin01] Y. Jin, K.J. Chang, Phys. Rev. Lett. **86** (9), (2001) 1793-1796
- [jol00] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi, Surface Science **463**, (2000) 102 - 108
- [kat98] K. Kato, T. Uda, Phys. Rev. Lett. **80** (9), (1998) 2000 - 2003
- [ker84] W. Kern, Semiconductor International April 1984, (1984) 94 - 99
- [kha04] Präpariert und gemessen von A. Khan (2004), Mit freundlicher Genehmigung.

- [koh96] J. Koh, Y. Lu, C.R. Wronski, Y. Kuang, R.W. Collins, T.T. Tsong, Y.E. Strausser, *Appl. Phys. Lett.* **69** (9), (1996) 1297 - 1299
- [kol88] K.B. Koller, W.A. Schmidt, J.E. Butler, *J. Appl. Phys.* **64** (9), (1988) 4704 - 4710
- [lam01] J. Lambers, P. Hess, *Thin Solid Films* **400**, (2001) 111 - 115
- [lam02] Jochen Lambers, Dissertation, Heidelberg (2002)
- [lam03] J. Lambers, P. Hess, *J. Appl. Phys.* **94** (5), (2003) 2937 - 2941
- [lin73] C.L. Lin, W.B. DeMore, *J. Chem. Phys.* **77**, (1973) 863
- [man87] D.A. Mantell, T.E. Orłowski, *Mat. Res. Soc. Proc.* **74**, (1987) 141 - 146
- [maz99] C. Mazzara, J. Jupille, W.Q. Zheng, M. Tanguy, A. Tadjeddine, P. Dumas, *Surface Science* **427-428**, (1999) 208 - 213
- [mea00] N.E. Meagher, W.R. Anderson, *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000) 6013 - 6031
- [mot87] N.F. Mott, S. Rigo, F-Rochet, A.M. Stoneham, *Philosophical Magazine* **B 60(2)**, (1989), 189 - 211
- [mot89] N.F. Mott, *Philosophical Magazine* **B, 55** (1987), 117-129
- [mar95] C. Martinet, R.A.B. Devine, *J. Appl. Phys.* **77** (9), (1995) 4343 - 4348
- [McN64] J.R. McNesby, H. Okabe, "Oxygen and Ozon", in "Advances in Photochemistry", ed. by W.A. Noyes, G.S. Hammond, J.N. Pitts, Interscience, New York (1964)
- [mui87] K. Mui, F.W. Smith, *Phys. Rev. B* **35** (15), (1987) 8080-8088
- [mul99] D.A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp, *Nature* **399**, (1999) 758 - 761
- [nay89] V. Nayar, I.W. Boyd, *Applied Surface Science* **36**, (1989) 134 - 140
- [new99] T.A. Newton, J.A. Boiani, M.A. Hines, *Surface Science* **430**, (1999) 67 - 79
- [niw94a] M. Niwano, J. Kageyama, K. Kurita, I. Takahashi, N. Miyamoto, *J. Appl. Phys.* **76** (4), (1994) 2157 - 2163
- [niw94b] M. Niwano, J. Kageyama, K. Kinashi, N. Miyamoto, K. Honma, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12(2)**, (1994) 465 - 470
- [niz00] S.A. Nizkorodov, W.W. Harper, W. Blackmon, D.J. Nesbitt, *J. Phys. Chem.* **104**, (2000) 3964 - 3973
- [oka78] Hideo Okabe, "Photochemistry of small molecules" Wiley-Interscience, New York (1978)
- [ono98] H. Ono, T. Ikarashi, *J. Appl. Phys.* **84** (11), (1998) 6064 - 6069
- [orl84] T.E. Orłowski, H. Richter, *Applied Phys. Lett.* **45** (3), (1984) 241 - 243
- [orl88] T.E. Orłowski, D.A. Mantell, *J. Appl. Phys.* **64** (9), (1988) 4410 - 4414
- [pac97] G. Pacchiomi, B. Ireano, *Phys. Rev.* **B 56**, (1997) 7304
- [pai85] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (3), (1986) 689-694
- [pal97] E.D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids" II Ed., Academic Press, San Diego (1997)
- [pas98] A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, R. Car, *Nature* **396**, (1998) 58-60

- [pas01] A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, R. Car, „Atomic Dynamics during silicon oxidation“, in „Fundamental aspects of silicon oxidation“ (ed. by Y.J. Chabal), Springer Berlin (2001)
- [pat01] P.Patzner, Diplomarbeit, Heidelberg (2001)
- [phi70] H.R. Philipp, *Reviews of Modern Physics* **42** (3), (1970) 314 - 356
- [phi71] H.R. Philipp, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, (1971) 1935 - 1945
- [pre71] K.F. Preston, R.F. Barr, *J.Chem. Phys.* **54**, (1971) 3347
- [que99] K.T. Queeney, Y.J. Chabal, M.K. Weldon, K. Ragavachari, *Phys. Stat. Sol. A* **175** (77), (1999) 77 - 88
- [que00] K.T. Queeney, M.K. Weldon, J.P. Chang, Y.J. Chabal, A.B. Gurevich, J. Sapjeta, R.L. Opila, *J. Appl. Phys.* **87** (3), (2000) 1322 - 1330
- [roc86] F. Rochet, S.Rigo, M. Froment, C. D'Ánterroches, C. Maillot, H. Roulet, G. Dufour, *Advances in Physics* **35** (3), (1986) 237 - 274
- [roc97] F. Rochet, Ch. Poncey, G. Dufour, H. Roulet, C. Guillot, F. Sirotti, *J. Non-Cryst. Sol.* **216**, (1997) 148 - 155
- [ros01] F.M. Ross, J.M. Gibson, “ Structural Evolution of the Silicon/Oxide Interface During Passive and Active Oxidation”, in „Fundamental aspects of silicon oxidation“ (ed. by Y.J. Chabal), Springer Berlin (2001)
- [sai99] T. Saitoh, D. Kobayashi, D. Kimura, K. Asai, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **569**, (1999) 101 - 106
- [sik98] J. Sik, J. Hora, J. Humlicek, *J. Appl. Phys.* **84** (11), (1998) 6291 - 6298
- [sto87a] A.M. Stoneham, C.R.M. Grovenor, A. Cerezo, *Philosophical Magazine* **B 55**, (1987), 201 – 210
- [sto87b] A.M. Stoneham, P.W. Tasker, *Philosophical Magazine B*, **55** (1987), 237 - 252
- [tak98] H. Takeno, Y. Hayamizu, K. Miki, *J. appl. Phys.* **84** (6), (1998) 3113 - 3117
- [tru90] G.W. Trucks, K. Raghavachari, G.S. Higashi, Y.J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **65** (4), (1990) 504 - 507
- [uno88] K.Uno, N. Namiki, Z. Zaima, T.Nakamura, *Surface Science*, **193** (1988), 321 - 335
- [vig84] *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (3), (1984) 1027 - 1034
- [wei88] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke in *Schwingungsspektroskopie*, Stuttgart (1988)
- [wat53] K. Waranabe, E.C.Y. Inn, M. Zelikoff, *J. Chem. Phys.* **21**, (1953) 1026
- [wat82] G.D. Watkins, J.W. Corbett, R.S. McDonald, *J. Appl. Phys.* **53** (10), (1982) 7097 - 7098
- [wea77] R.C.Weast: *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC-Press, Cleveland (1977)
- [wed87] G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Auflage, Weinheim (1987)
- [wel99] M.K. Weldon, K.T. Queeney, Y.J. Chabal, B.B. Stefanov, K. Raghavachari, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** (4), (1999) 1795 - 1802

- [wil65] R. Williams, Physical Review **140** (2a), (1965) A569 - A575
- [wil98] K.R. Williams, „Properties of crystalline silicon“, INSPEC, London (1998) 811 - 814
- [wil01] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, J. Appl. Phys. **89** (10), (2001) 5243 - 5275
- [yam94] T. Yamazaki, S. Miazaki, C.H. Bjorkman, M. Fukuda, M. Hirose, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **318**, (1994) 419 - 424
- [yam97] K. Yamaguchi, Y. Uematsu, Y. Ikoma, F. Watanabe, T. Motooka, T. Igarashi, J. Vac. Sci. Technol. **B 15** (2), (1997) 277 - 281
- [yas94] T. Yasuda, D.E. Aspnes, Appl. Opt. **33** (31), (1994) 7435 - 7438
- [you67] R.A. Young, G. Black, T.G. Slanger, J. Chem. Phys. **49** (11), (1968) 4769 - 4776
- [you87] E.M. Young, W.A. Tiller, Appl. Phys. Lett. **50** (1), (1987) 46 - 48
- [zel53] M. Zelikoff, K. Watanabe, E.C.V. Inn, J. Chem. Phys. **21**, (1953) 1643

## A.2 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1 Die Lateralkraftaufnahme einer photochemisch strukturierten Siliziumoberfläche ist dargestellt. Eine H-terminierte Si(111)-Oberfläche wurde bei einer Wellenlänge von 172 nm in Luft durch eine Maske oxidiert. Aufgrund der höheren Oberflächenenergie ist die Reibung auf den oxidierten Stellen größer [kha04].
- Abb. 1.2 Darstellung der senkrechten (links) und der parallelen (rechts) Bestrahlungsgemetrie bei der photo-induzierten Oberflächenoxidation.
- Abb. 2.1 Schematische Darstellung des photochemisch induzierten Oxidwachstums auf H-terminiertem Silizium in drei Schritten.
- Abb. 2.2 Die Anzahl der absorbierten Photonen pro Gasmolekül und Sekunde ist gegen den Absorptionskoeffizienten aufgetragen.
- Abb. 2.3 Absorptionskoeffizient von Sauerstoff (aus [wat53]).
- Abb. 2.4 Absorptionskoeffizient von Distickstoffoxid (aus [zel53]).
- Abb. 2.5 Absorptionskoeffizient von Ozon (aus[gri68]).
- Abb. 2.6 Links ist die Oxidationsrate im frühen Oxidationsstadium für die passive bzw. aktive Oxidation gegen die Temperatur aufgetragen. Rechts ist der Haftkoeffizient für atomaren und molekularen Sauerstoff in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt.
- Abb. 2.7 Schema der Siliziumoxidation nach dem Deal-Grove-Modell
- Abb. 2.8 Schema der Siliziumoxidation unter Berücksichtigung der Rekombination von Sauerstoffatomen
- Abb. 2.9 Schematische Darstellung des Potentials der Sauerstoffatome bei der Diffusion in den Festkörper
- Abb. 2.10 Simulation des Temperaturanstiegs auf einer Siliziumoberfläche für einen gaussförmigen Laserpuls mit einer Pulslänge von 17 ns für Pulsenergien von a)  $4 \text{ mJ/cm}^2$  und b)  $20 \text{ mJ/cm}^2$
- Abb. 2.11 Schema der elektronischen Bänder beim Übergang von Silizium zu Siliziumdioxid (aus [wil65])
- Abb. 2.12 Vergleich der Röntgen-Photoelektronen-Spektren von ultradünnen Oxiden auf Si(111)- und Si(100)-Oberflächen: Die Filme wurden bei  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  in reinem Sauerstoff hergestellt (aus [him88]).

- Abb. 3.1 Schematischer Aufbau des spektroskopischen Ellipsometers ES4G von SOPRA
- Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Regressionsanalyse zur Modellierung der ellipsometrischen Daten
- Abb. 3.3 Der ellipsometrische Winkel  $\Delta$  ist für verschiedene Einfallswinkel simuliert und mit einer Messkurve (gestrichelt) verglichen.
- Abb. 3.4 Aufbau des FTIR-Spektrometer IFS66v
- Abb. 3.5 Verschiedene Definitionen der spektralen Auflösung: a) nach Rayleigh, b) nach der minimal auflösbaren Halbwertsbreite und c) nach dem doppelten Abstand der Datenpunkte im FTIR-Spektrum
- Abb. 3.6 NO- Gasphasenspektrums, mit  $0,25 \text{ cm}^{-1}$  Auflösung gemessen.
- Abb. 3.7 Vergleich der FTIR-Spektren eines 100 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Filmes auf Si(100): a) in Reflexion, b) in Transmission und c) Summe aus Transmission und Reflexion
- Abb. 3.8 Einfluss der Polarisationsrichtung des Lichtes auf das IR-Spektrum eines 100 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Filmes: a) in senkrechter Transmission und b) in streifender Reflexion
- Abb. 3.9 FTIR-Spektren der H-terminierten Substrate: Das kristalline Silizium wurde in Transmission und das a-Si in Reflexion in der UHV-Apparatur gemessen.
- Abb. 3.10 XP-Übersichtsspektrum einer oxidierten Siliziumoberfläche
- Abb. 4.1 Seitenansicht der UHV-Apparatur
- Abb. 4.2 Schema des IR-Strahlengangs durch die UHV-Apparatur und seine optischen Komponenten.
- Abb. 4.3 Frontansicht der UHV-Apparatur mit Ellipsometer
- Abb. 4.4 Der Probenstisch mit Heizung und Strahlengängen ist dargestellt.
- Abb. 4.5 Skizze des Bohrnitrid-Heizelements. Die hellgrauen Flächen stellen die leitende Graphitschicht dar, welche auf den dunkel-grauen Stellen abgefräst wurde.
- Abb. 4.6 Aufbau der Gaszufuhr
- Abb. 4.7 Ozonerzeuger und Ozonzersetzer.
- Abb. 4.8 Schematischer Aufbau eines Gaslasers.
- Abb. 4.9 Der Aufbau der CVD-Anlage zur Herstellung von amorphen Siliziumfilmen ist dargestellt.
- Abb. 4.10 Schematische Darstellung des Ätzmechanismus auf Siliziumoberflächen
- Abb. 5.1 FTIR-Spektren der Si-H-Bande auf Si(111)-(1x1):H, gemessen in der UHV-Kammer in  $45^\circ$ -Transmission a) mit parallel polarisiertem Licht und b) ohne Polarisator. Diese Messungen dienten zur Charakterisierung des Ausgangszustands der Proben.

- Abb. 5.2 Die mittels spektroskopischer Ellipsometrie gemessenen dielektrischen Funktionen einer H-terminierten Si(111)- und einer H-terminierten Si(100)-Oberfläche werden verglichen.
- Abb. 5.3 IR-Spektren (links) und Ellipsogramme (rechts) einer Si(111)-(1x1):H-Oberfläche gemessen in Transmission bei Temperaturen zwischen 32°C und 200 °C
- Abb. 5.4 Ellipsogramme der H-terminierten a-Si-Oberfläche
- Abb. 5.5 Die FTIR-Spektren stellen die Abnahme der SiH-Bande (links) und das Wachstum der SiO<sub>x</sub>-Bande (rechts) auf einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche während der Laserbestrahlung (20 Hz mit 4 mJ/cm<sup>2</sup> bei 157 nm) in 0,1 mbar O<sub>2</sub> dar. Nach 200 000 Pulsen betrug die ellipsometrisch bestimmte a-SiO<sub>2</sub>-Dicke 2,1 nm.
- Abb. 5.6 Die Ellipsogramme während der Oxidation einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche durch die Laserbestrahlung (20 Hz mit 4 mJ/cm<sup>2</sup> bei 157 nm) in 0,1 mbar O<sub>2</sub> sind dargestellt. Bei diesem Experiment betrug die ellipsometrisch bestimmte Oxiddicke nach 200 000 Pulsen 2,1 nm.
- Abb. 5.7 Differenz der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  zwischen der Messung und einem 3-Lagenmodell (1) bzw. einem 2-Lagenmodell (2).
- Abb. 5.8 Ergebnisse der Modellierung einer mit dem Fluorlaser induzierten Oxidation einer Si(111)-Oberfläche in einer reinen Sauerstoffatmosphäre. Die Entwicklung eines 3-Lagen-Modells reduziert den Fehler (MSE) um einen Faktor drei.
- Abb. 5.9 Verschiedene Modelle zur Analyse der Oxidstruktur auf Silizium
- Abb. 5.10 Die relative Laserintensität bei 157 nm und 193 nm Wellenlänge auf der Oberfläche ist gegen den Partialdruck aufgetragen.
- Abb. 5.11 Ellipsometrische Modellierung des Oxidwachstums auf H-terminierten Si(111)- (links) und Si(100)-Oberflächen (rechts) unter Bestrahlung bei 157 nm in einer reinen Sauerstoffatmosphäre. Die Schichtdicke der drei Lagen ist gegen die Oxidationszeit aufgetragen.
- Abb. 5.12 Die FTIR-Spektren der Oxidbanden auf Si(111)-, Si(100) und a-Si-Oberflächen sind dargestellt. Die Oxidation erfolgte in 0,025 mbar Sauerstoff unter direkter Bestrahlung mit dem Fluorlaser. Die Spektren auf kristallinem Silizium wurden in Transmission und auf amorphem Silizium in Reflexion nach 200 000 Laserpulsen aufgenommen. Es wurde parallel polarisiertes Licht verwendet und die Auflösung betrug 4 cm<sup>-1</sup>. Die angegebenen Schichtdicken stammen aus der ellipsometrischen Messung.
- Abb. 5.13 Ellipsometrische Modellierung des Oxidwachstums auf H-terminierten Si(111)- (links) und Si(100)-Oberflächen unter Bestrahlung bei 193 nm in einer reinen Distickstoffoxidatmosphäre. Die Schichtdicke der drei Lagen ist gegen die Oxidationszeit aufgetragen.
- Abb. 5.14 Die FTIR-Spektren der Oxidbanden auf Si(111)-, Si(100) und a-Si-Oberflächen sind dargestellt. Die Oxidation erfolgte in 0,030 mbar Distickstoffoxid unter direkter Bestrahlung mit dem ArF-Laser. Die Spektren auf kristallinem Silizium wurden in Transmission und auf amorphem Silizium in Reflexion nach 114 000

Laserpulsen aufgenommen. Es wurde unpolarisiertes Licht verwendet und die Auflösung betrug  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Die angegebenen Schichtdicken stammen aus der ellipsometrischen Messung.

- Abb. 5.15 XPS-Übersichtspektren der photochemisch oxidierten Oberflächen im Vergleich mit einer nicht-oxidierten Oberfläche. Das normierte Photoelektronen-Signal ist gegen die Bindungsenergie aufgetragen.
- Abb. 5.16 Die Intensität des XPS-Signals der Si2p-Photoelektronen ist gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Dargestellt sind die Messungen von Oxiden auf einer Si(111)-, einer Si(100)- und einer a-Si-Oberfläche im Vergleich mit einer nicht oxidierten Si(111)-Oberfläche.
- Abb. 5.17 Anpassung von Gausskurven an das Spektrum eines photochemisch erzeugten Oxides auf einer Si(111)-Oberfläche. Es wurden a) kein Suboxid, b) 8 % Si<sub>3</sub>-Si-O und c) 3 % Si-Si-O<sub>3</sub> modelliert.
- Abb. 5.18 Der Verlauf des Oxidwachstums auf H-terminierten amorphen Siliziumoberflächen wurde durch die Bestrahlung bei 157 nm in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemperatur und bei 200 °C gemessen. Die Erhöhung des Drucks um eine Größenordnung hat keinen messbaren Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit.
- Abb. 5.19 Der Verlauf des photoinduzierten Oxidwachstums bei 157 nm in 0,025 mbar O<sub>2</sub> bei 35 °C, 100 °C und 200 °C auf H-terminierten amorphen Siliziumoberflächen wurde mittels spektroskopischer Ellipsometrie gemessen (Punkte). Unter Berücksichtigung der Rekombination lässt sich das diffusionskontrollierte Oxidwachstum gut anpassen (durchgezogene Linie).
- Abb. 5.20 Der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Oberflächenkonzentration  $n_0$  sind logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung wurden die Aktivierungsenergien für die Diffusion durch a-SiO<sub>2</sub> und die Desorption von der a-SiO<sub>2</sub>-Oberfläche für atomaren Sauerstoff bestimmt.
- Abb. 5.21 Die Absorptionsspektren von N<sub>2</sub>O (25 ppm · m), NO (150 ppm · m) und NO<sub>2</sub> (30 pp · m) (Datenbank [NIST]) sind mit einer Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt.
- Abb. 5.22 FTIR-Spektren der N<sub>2</sub>O- und der NO-Banden während eines Oxidationsexperimentes in der geschlossenen UHV-Kammer.
- Abb. 5.23 H-terminierte amorphe Siliziumoberflächen wurden in 0,6 mbar N<sub>2</sub>O photochemisch oxidiert. Die ellipsometrischen Messungen zeigen, dass das Wachstum ohne einen konstanten Gasfluss schneller ist als mit Gasfluss.
- Abb. 5.24 Die SiO<sub>2</sub>-Filmdicke nach 114 000 Laserpulsen (193 nm) verschiedener Oxidationsexperimente ist gegen den N<sub>2</sub>O-Druck aufgetragen.
- Abb. 5.25 Die FTIR-Messung der N<sub>2</sub>O-Bande vor dem Oxidationsexperiment, nach 90000 und nach 114000 Laserpulsen sind dargestellt (links). Durch die Vergrößerung des schraffierten Bereichs sieht man, dass die einzelnen Messungen kongruent sind, und sich somit die N<sub>2</sub>O-Konzentration praktisch nicht ändert.
- Abb. 5.26 H-terminierte amorphe Siliziumoberflächen wurden im konstanten Fluss von 0,6

mbar  $\text{N}_2\text{O}$  photochemisch unter direkter Bestrahlung mit einem ArF-Laser bei Temperaturen zwischen  $35\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ }^\circ\text{C}$  oxidiert. Die aus den ellipsometrischen Messungen modellierten  $\text{a-SiO}_2$ -Filmdicken sind gegen die Oxidationszeit aufgetragen.

- Abb. 5.27 FTIR-Spektren der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bande wurden bei verschiedenen Partialdrücken von  $\text{N}_2\text{O}$  in einer Argonatmosphäre aufgenommen.
- Abb. 5.28 H-terminierte  $\text{a-Si}$ -Oberflächen wurden in 1000 mbar Ar mit verschiedenen Partialdrücken  $\text{N}_2\text{O}$  im konstanten Fluss durch Bestrahlung mit dem ArF-Laser oxidiert. Die ellipsometrisch bestimmten  $\text{a-SiO}_2$ -Filmdicken sind gegen die Oxidationszeit aufgetragen. Der Knick bei etwa 150 s dokumentiert den Beginn der Bestrahlung.
- Abb. 5.29 Aus dem FTIR-Spektrum, das während eines Oxidationsexperimentes mit Ozon aufgenommen wurde kann die Gaszusammensetzung der Oxidationsatmosphäre bestimmt werden. Die Messung wurde mit Datenbankspektren von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$  verglichen.
- Abb. 5.30 Die FTIR-Spektren (links) und die Ellipsogramme (rechts) vor einem Oxidationsexperiment nach dem Anschalten des Ozongenerators sind dargestellt. Anhand der IR-Absorption wurde die Ozonkonzentration bestimmt.
- Abb. 5.31 Die Ellipsogramme vor und nach dem Oxidationsexperiment in 0,6 mbar Ozon sind abgebildet. Die Modellierung ergibt eine Oxiddicke von 0,7 nm, wobei keine Verstärkung des Oxidationsprozesses durch die Bestrahlung mit dem ArF-Laser festgestellt werden konnte.
- Abb. 6.1 Der Aufbau der ellipsometrisch bestimmten Grenzschichten auf kristallinen Si(111)-, Si(100)- und amorphen Siliziumoberflächen ist dargestellt.

## A.2 Tabellenverzeichnis

- Tab. 2.1 Photochemische Dissoziation einiger zwei- und drei-atomiger Moleküle (Quelle: [oka78])
- Tab. 2.2 Grenzwellenlänge für die Bildung von angeregten Sauerstoffatomen [oka78]
- Tab. 2.3 Diffusionskoeffizienten bzw. Aktivierungsenergien für die Diffusion verschiedener Sauerstoffspezies in Si oder SiO<sub>2</sub>.
- Tab. 3.1 Eigenschaften der verwendeten IR-Detektoren
- Tab. 3.2 Lagen der SiH-Streckschwingungen auf verschiedenen H-terminierten Oberflächen. Die Werte wurden aus der Dissertation von Jochen Lambers [lam02] übernommen
- Tab. 3.3 Lagen und Breiten der Si 2P-Banden für die verschiedenen Oxidationsstufen (aus [hoc88])
- Tab. 4.1 Eigenschaften der verwendeten Fenstermaterialien (Lieferantenangaben).
- Tab. 4.2 Vergleich der Spezifikationen des Fluor- und des ArF-Lasers.
- Tab. 4.3 Spezifikation der verwendeten Chemikalien
- Tab 5.1 Zusammenstellung der Signalanteile aus den einzelnen XPS-Spektren
- Tab. 5.2 Die XPS-Signale der Si<sup>0</sup>- und der Si<sup>4+</sup>-Bande aus Abb. 5.16 wurden integriert, mit Gl. (3.27) wurde die SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke bestimmt, wobei  $\lambda_{\text{SiO}_2} = 2,8$  nm verwendet wurde. Das Ergebnis stimmt gut mit den ellipsometrischen Messungen überein.

### A.3 Abkürzungen

CVD	Chemical Vapour Deposition
EMA	Effective Media Approximation
EMT	Effektive Medium Theorie
FFT	Fast Fourier Transformation
FTIR	Fourier-Transform- Infrarot
InSb	Indiumantimonid
LO	Longitudinales Optisches Phonon
MCT	Mercury Cadmium Telluride
ML	Monolage
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MSE	Mean Squared Error
OMA	Optical Multichannel Analyzer
RKM	Rasterkraft-Mikroskopie
RT	Raumtemperatur
SC	Standard Clean
Sccm	1 cm <sup>-3</sup> unter Standardbedingungen
SE	Spektroskopische Ellipsometrie
Slpm	1 Liter unter Standardbedingungen
TO	Transversal Optisches Phonon
UHV	Ultrahochvakuum
VUV	Vakuum Ultraviolett
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)



## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe, und dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt, bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderer Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

**Heidelberg, den 4.11.2004**



## Danksagung:

Beim Erfolg meiner Arbeit haben mich viele Menschen unterstützt, denen ich an dieser Stelle herzlichst danken möchte.

Herrn Prof. Dr. Hess danke ich für die sehr guten Voraussetzungen unter denen ich an meiner Dissertation arbeiten konnte, für die engagierte wissenschaftliche Betreuung und für die Möglichkeit, an einem interessanten Projekt mitzuwirken. Ausdrücklich möchte ich mich für das Vertrauen und die Freiheit bei der Umsetzung eigener Ideen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Schramm danke ich für die Bereitschaft meine Arbeit zu begutachten.

Der Heidelberger Druckmaschinen AG danke ich für die finanzielle und technische Unterstützung und für die gute Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt Martin Gutfleisch und Harald Latzel für die enge Kooperation, die fachliche Unterstützung und vor allem auch für das gute persönliche Verhältnis.

Ohne die Hilfe der feinmechanischen Werkstatt wäre der Aufbau meiner Apparatur nicht möglich gewesen, und insbesondere Herrn Weis möchte ich für seine Geduld und seine guten Ideen danken.

Andrey Osipov danke ich für die gute Zusammenarbeit, für sein Interesse und die andauernde Bereitschaft neue Messungen zu modellieren und zu diskutieren. Ich habe viel von ihm gelernt und sein Beitrag ist ein wichtiger Teil meiner Arbeit.

Meinen Mitarbeitern aus dem Keller danke ich für das angenehme Umfeld in dem ich diese Arbeit anfertigen konnte. Vor allem sind Jochen Lambers und Florian Schmitt zu erwähnen, die immer für gute Stimmung und anregende Diskussionen gesorgt haben. Zudem standen sie mir von den Anfängen der Diplomarbeit bis zu den Korrekturen der Dissertation mit Rat und Tat zur Seite. Andreas Schmohl und Dominic Lingenfelder danke ich für die angenehme Zusammenarbeit in unserem gemeinsamen Projekt und für die „chemische“ Unterstützung. Besonders Dominic danke ich für sein soziales Engagement in der Gruppe.

Zum Schluss möchte ich denjenigen danken, die mir nahe stehen. Meiner Familie danke ich für die stete Unterstützung und den Rückhalt während meines Studiums. Vor allem dir, Tina, danke ich für deine Geduld und Liebe, und dafür, dass du in den schwierigen Phasen meiner Arbeit mir den Rücken gestärkt hast.