

5. Entstehung von Kristallfehlern bei den Bauelementeherstellungsprozessen

Kristallfehler entstehen sowohl während des Kristallzuchtprozesses als auch während der Hochtemperaturprozesse, die zur Herstellung eines Halbleiterbauelementes wie z.B. eines integrierten Schaltkreises durchgeführt werden müssen. Man unterscheidet deshalb Wachstums- und prozeßinduzierte Kristallfehler. Im Rahmen dieses Vorhabens werden nur prozeßinduzierte Kristallfehler besprochen.

Besonders eingehend studierten wir die ASBC- und OXIS-Technologie. Sehr viele Ergebnisse aus diesen Untersuchungen waren auch auf die anderen Technologien übertragbar, da es sich dabei um prinzipielle Phänomene von Epitaxie-, Oxidations- und Diffusionsprozessen handelt.

5.1. Kristallfehlerentstehung bei der ASBC-Technologie

5.1.1. Röntgentopographische Prozeßkontrolle

Abb. 53 zeigt als Beispiel, wie sich an ein und derselben Scheibe im Laufe der Hochtemperaturprozesse die röntgentopographischen Kontraste von Kristallfehlern entwickeln und verändern. In der Ausgangsscheibe (Abb. 53a) sind praktisch noch keine Kristallfehlerkontraste erkennbar. Nach der buried layer-Diffusion treten ringartige Kontraste auf (Abb. 53b), die von Sauerstoffausscheidungen und davon induzierten Kristallfehlern herrühren⁺).

⁺) Wegen der Ähnlichkeit dieses Kontrastmusters mit jenem der Swirldefekte in zonengezogenem Silizium /38/39/ werden diese Kristallfehler häufig auch als swirlartige Defekte bezeichnet.

Gleitlinien konnten dagegen durch Einsatz entsprechender Aufheiz- und Abkühlprogramme bei den bis hierher durchgeführten Hochtemperaturprozessen (1. Oxidation, buried layer Diffusion) vermieden werden.

Nach der Epitaxie tauchen zum ersten Mal Gleitlinien hauptsächlich am Scheibenrand auf (Abb. 53c). Im Laufe der folgenden Prozesse bleiben die Gleitlinienbereiche selbst nahezu unverändert, die röntgentopographischen Kontraste verändern sich aber von Schritt zu Schritt. Dies liegt an mikroskopischen und makroskopischen Veränderungen der Sauerstoffausscheidungsdefekte, deren kräftiger Kontrast dem Kontrast der Gleitlinien stellenweise überlagert ist.

Sehr häufig traten auch noch die schon in 4.2.1.1. erwähnten Schleier auf, die mit dem Epitaxieprozeß zusammenhängen. Diese werden in 5.5. detailliert beschrieben.

Bei der ASBC-Technologie wurde somit durch die röntgentopographische Prozeßverfolgung der Epitaxieprozeß als wesentliche Schwachstelle erkannt. Dieser ist hier sowohl für die Entstehung der Gleitlinien als auch der Schleier verantwortlich. In Hinsicht auf die anderen Prozesse ergaben sich dagegen aus der röntgentopographischen Prozeßverfolgung keine Anhaltspunkte für die Entstehung schädlicher Kristallfehler (Die Sauerstoffausscheidungen störten, wie schon in 4.2.1.3. erwähnt, nicht).

5.1.2. Gleitprozesse bei der Epitaxie

Beim herkömmlichen Epitaxieprozeß mit induktiver Scheibenheizung treten große Temperaturgradienten zwischen der auf dem Suszeptor liegenden Rückseite der Scheibe und der Vorderseite der Scheibe auf /51/. Diese verursachen Scheibenverbiegungen, die bei Überschreitung einer kritischen Scheibenkrümmung (Krümmungsradius < 50 m bei 2"-Scheiben nach /51/) Gleitlinien auslösen. Die Temperaturgradienten sind um so größer, je höher die

Abscheidetemperatur bei der Epitaxie ist. Die Abscheidetemperatur wird von der verwendeten Siliziumverbindung bestimmt und ist für SiH_4 ca. 1050°C , für SiHCl_3 ca. 1140°C und für SiCl_4 ca. 1180°C . Die hier beobachtete Gleitliniendichte nahm auch in derselben Reihenfolge zu, wobei beim SiH_4 -Prozeß häufig völlig gleitlinienfreie Scheiben erhalten wurden. In den Scheiben bereits vorhandene Versetzungen bzw. Gleitlinien, z.B. von der buried layer-Diffusion, begünstigten die Ausbildung stärkerer Gleitlinienbereiche.

5.1.3. Entstehung von Stapelfehlern

Große Stapelfehler

Den Stapelfehlern wurde wegen ihrer Schädlichkeit im Rahmen der Prozeßverfolgung breiter Raum gewidmet. Bis zu $10\text{ }\mu\text{m}$ große Stapelfehler in Konzentrationen bis zu $5 \cdot 10^4\text{ cm}^{-2}$ entstanden bereits nach dem 1. Oxidationsprozeß bei 1020°C . Nach der buried layer-Diffusion bei 1220°C waren diese Stapelfehler aber wieder verschwunden, und zwar innerhalb und außerhalb der Sb-diffundierten Bereiche. In den Ätzbildern waren allerdings oft überwiegend flache Ätzgrübchen in Dichten bis zu 10^6 cm^{-2} zu finden.

Nach dem Epitaxieprozeß (normalerweise SiCl_4 -Verfahren) tauchten erneut große Stapelfehler auf, deren Konzentration durchschnittlich bei 10^3 cm^{-2} lag, in einzelnen Fällen aber auch bis 10^5 cm^{-2} betrug. Sie waren eher statistisch über die Scheibe verteilt, mit Anhäufungen am äußersten Scheibenrand. Diese Epitaxie-Stapelfehler sind im allgemeinen von geraden Partialversetzungen umrandet und können sowohl extrinsisch als auch intrinsisch sein (siehe 4.2.1.2.). Sie wachsen von der Grenzfläche Substrat/Epischicht aus in die Epischicht hinein. Ihre Länge ist daher auch eine Funktion der Epischichtdicke. Bei den hier gegebenen Epischichtdicken von ca. $2,5\text{ }\mu\text{m}$ lag die

Stapelfehlerlänge zwischen 4 und 6 μm . Ein Teil dieser Stapelfehler wurde als Mikrozwillinge identifiziert (siehe 4.2.1.2.).

Das Verhalten der großen Stapelfehler in den Schleierbereichen wird in 5.5. ausführlich beschrieben.

Kleine Stapelfehler

Die kleinen Stapelfehler wurden im Verlaufe der Basisdiffusion gebildet. Der Basisdiffusionsprozeß besteht aus drei Schritten: Bor-Belegung (B_2H_6), Borglasumwandlung und Nachdiffusion. Vor der Nachdiffusion wird das Borglas mit verdünnter Flußsäure abgelöst. Die kleinen Stapelfehler wurden erst nach der Nachdiffusion beobachtet. Wir vermuten, daß durch die Flußsäurebehandlung Keime für die Stapelfehler auf der Siliziumoberfläche erzeugt wurden und die kleinen Stapelfehler während der Nachdiffusionsphase wuchsen.

Die Entstehung der gefährlichen Segelboot-Stapelfehler (Abb. 19a,b) deuten wir /25/ als Reaktion von zwei Stapelfehlern miteinander, die auf eng benachbarten (111)-Ebenen gleichen Typs nukleiert wurden. Dabei bildet sich ein dritter Stapelfehler aus, der von jeweils einer sogenannten Kanten("stairrod")-Versetzung zu den beiden ursprünglichen Stapelfehlern hin begrenzt ist (Abb. 19c). Entlang dieser Kantenversetzungen erfolgt bevorzugtes Wachstum in die Tiefe, wodurch diese eigenartige Segelbootform entsteht. Während der Emitterdiffusion laufen bei einem Teil dieser Segelboot-Stapelfehler in den Emitterbereichen komplizierte Versetzungsreaktionen ab, die zu den Formen wie in Abb. 19b führen /25/. Dabei scheint die hohe Phosphorkonzentration eine Rolle zu spielen, da in den Basisgebieten die Segelboot-Stapelfehler ihre ursprüngliche Form wie in Abb. 19a beibehalten.

5.1.4 Bemerkungen zur Entstehung der Sauerstoffausscheidungen

Da die Sauerstoffausscheidungen keine schädlichen Auswirkungen auf die Schaltkreise zeigten, haben wir uns mit ihnen nicht sehr eingehend beschäftigt. Inzwischen gibt es eine umfangreiche Literatur über diese Defekte /52/. Wir wollen im folgenden nur einige Bemerkungen dazu machen.

Die Sauerstoffausscheidungen waren völlig auf das Substratvolumen beschränkt. Ihre meist beobachtete Verteilung in einer Spiral- oder Ringform (Abb. 53b) hängt mit dem Kristallwachstum zusammen. Dabei werden Verunreinigungen, die als Keime für die Sauerstoffausscheidungen fungieren, in inhomogener Verteilung in den Kristall eingebaut. Diese Verteilung in Band- bzw. Ringform erkennt man im Sektions-Röntgentopogramm in Abb. 54a an den schräg verlaufenden Kontrasten. Ein Sektions-Topogramm zum Vergleich aus einem relativ ungestörten Kristallbereich zeigt Abb. 54b. Eine oberflächennahe Zone von ca. 20 μm war immer frei von Sauerstoffdefekten. Dies wird allgemein auf eine Ausdiffusion des Sauerstoffs zur Scheibenoberfläche zurückgeführt /53/54/. Die Vielfalt der mikroskopischen Formen dieser Defekte geben die Abb. 57a,b,c wieder. Es ist sehr wahrscheinlich, daß außer Sauerstoff auch noch Kohlenstoff bei der Bildung dieser Defekte eine wesentliche Rolle spielt. In kohlenstoffreichem zonengezogenem Silizium wurden nach Hochtemperaturprozessen ähnliche Defekte beobachtet /55/56/.

Die Dynamik der mikroskopischen Veränderungen solcher Defekte im Laufe der Prozesse kommt in Abb. 55 zum Ausdruck. Ähnlich wie bei Jahresringen von Bäumen erkennt man, wie der Defekt von Prozeßschritt zu Prozeßschritt gewachsen ist. Diese komplizierten Defekte sind äußerst wirksame Senken für Verunreinigungen. Daß sie sich nur auf das

elektrisch nicht aktive Substratvolumen beschränken, wird bei der sogenannten Eigengetterung (engl. "intrinsic gettering") ausgenutzt (siehe 7.3.).

5.2. Kristallfehlerentstehung bei der OXIS-Technologie

Bei der OXIS-Technologie hatte sich nach kurzer Zeit herausgestellt, daß das zentrale Kristallfehlerproblem hier bei den Oxidrandversetzungen der Isolationsoxidation lag. An der Entstehung der Oxidrandversetzungen haben zwei Faktoren entscheidenden Anteil:

- A) mechanische Spannungen am Oxid-Nitridrand
- B) potentielle Versetzungsquellen.

An den mechanischen Spannungen sind mehrere Komponenten beteiligt:

- 1) Die Eigenspannungen der Nitridschicht, die mit steigender Schichtdicke zunehmen /57/58/.
- 2) Die Spannungen durch die wachsende Oxidschicht, die gegen die Nitridschicht im Bereich des Vogelschnabels drückt /59/. Hier spielt auch die Form der Flanke der grabengeätzten Bereiche eine Rolle /60/.
- 3) Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Siliziums, Siliziumdioxids und Siliziumnitrids (siehe 4.2.2.1.).

Wie schon erwähnt (4.2.2.1.) reichen diese mechanischen Spannungen noch nicht aus, um Oxidrandversetzungen zu erzeugen. Es müssen auch noch potentielle Versetzungsquellen vorhanden sein. Als solche fungieren:

- a) Schleierdefekte
- b) Versetzungen z.B. in Gleitbereichen oder hoch phosphordotierten Gebieten (Fehlpassungsversetzungen)
- c) jede Art von Kristallschädigung ("damage") wie z.B. Kratzer, Ausbrüche.

Diese wirken nicht alle gleich gut als Versetzungsquellen. An Schleierdefekten und Kristallschädigungen wurden meist besonders dichte Versetzungsanordnungen gebildet (Abb. 23b). An Versetzungen in Gleitbereichen wurden dagegen im allgemeinen nur wenige Oxidrandversetzungen erzeugt (Abb. 35b).

Dies erklären wir uns folgendermaßen: Ein Großteil der Schleierdefekte ist im Stadium nach der Epitaxie als Ausscheidungen zu betrachten (siehe 5.5.). Diese erzeugen ein Spannungsfeld um sich herum, welches Versetzungen mit solchen Burgers-Vektoren erzeugt, bei denen die Spannungen des Oxid-Nitridrandes optimal mitwirken. Dies sind bei der gegebenen Gleitgeometrie für (001) orientiertes Silizium Versetzungen mit 45° zur Oberfläche geneigten Burgers-Vektoren wie z.B. in Abb. 26. Ähnliche Überlegungen gelten auch für Versetzungsquellen, wie sie Kratzer, Pinzetteneindrücke usw. darstellen.

Für Versetzungen, die als Versetzungsquelle wirken, sind die Möglichkeiten beschränkter. Nur wenn deren Burgers-Vektor eine nennenswerte Komponente parallel zur einwirkenden Spannung des Oxid-Nitridrandes hat, kann die Versetzung als Versetzungsquelle wirken. Nach unseren Beobachtungen werden durch solche Versetzungsquellen nur wenige Versetzungen erzeugt (Abb. 35b).

Dies konnten wir z.B. manchmal bei Transistorstrukturen wie in Abb. 4c beobachten, bei denen Fehlpassungsversetzungen im hoch phosphordotierten Kollektorkontakt unter der Einwirkung der Spannungen des Oxid-Nitridrandes als Versetzungsquellen fungiert hatten. Dort wurden Versetzungen aus dem Kollektorkontakt in den Basisbereich emittiert, die häufig bis in den Emitterbereich liefen und dort ein pipe verursachten (Abb. 56). Der Mechanismus dieser Versetzungsquelle wird in /61/ ausführlich diskutiert.

Der bedeutende Einfluß der Versetzungsquellen zeigt sich in der viel größeren Anfälligkeit der "normalen" OXIS-Scheiben (mit Epitaxieschicht) gegenüber den 3 D-OXIS-

Scheiben (ohne Epitaxieschicht) hinsichtlich der Oxidrandversetzungen. Epitaxieschichten weisen auch heute noch eine schlechtere Kristallqualität als Substratscheiben auf.

Wie schon in 4.2.2.1. erwähnt, spielten Stapelfehler bei der OXIS-Technologie keine bedeutende Rolle, da in den aktiven Transistorbereichen keine dicken Oxidschichten aufgewachsen werden. Die beobachteten großen Stapelfehler, die gelegentlich auch bis in die aktiven Transistorbereiche ragten, entstanden zur Gänze bei der Isolationsoxidation.

5.3. SBC-Technologie

Die bedeutendsten Ausfälle bei der SBC-Technologie wurden von Versetzungen in Gleitbereichen verursacht. Im Gegensatz zur ASBC-Technologie wurden hier anfangs die Ofenprozesse noch ohne geeignete Aufheiz- und Abkühlprogramme gefahren. Bereits bei den Hochtemperaturprozessen vor der Epitaxie - das sind die 1. Oxidation und die buried layer-Diffusion - traten ausgedehnte Gleitbereiche am Scheibenrand auf. Diese wurden dann bei der Epitaxie und im Laufe der weiteren Prozesse noch vergrößert. Als Sonderfall bildeten sich als Folge der Gleitung die erwähnten helixartigen Versetzungen aus, deren Entstehung in 4.2.3. schon eingehend diskutiert wurde. Verglichen mit dem ASBC-Prozeß trat das Problem der Randgleitung beim SBC-Prozeß weitaus stärker in Erscheinung, weil hier die Temperaturen der Ofenprozesse meist deutlich höher lagen als beim ASBC-Prozeß und somit auch größere Temperaturgradienten auftraten. In besonderem Maße verschärfte sich hier das Randgleitungsproblem, als von Scheiben mit 2" auf 3" Durchmesser umgestellt wurde.

Stapelfehler hatten bei der SBC-Technologie keinen merkba-
ren Einfluß auf die Ausbeute. Wie bei der ASBC-Technologie wurden nach der buried layer-Diffusion keine Stapelfehler

auf den Scheiben beobachtet. Nach der Epitaxie zeigten die Scheiben meist viele Stapelfehler in Form von Dreiecken (Abb. 42), die aber auffallenderweise nur außerhalb der buried layer-Gebiete auftraten. Höchstens am Scheibenrand kamen gelegentlich solche Stapelfehler auch innerhalb von buried layer-Gebieten vor.

Diese Epitaxie-Stapelfehler wiesen gelegentlich eine ringförmige Anordnung auf, die jener der Sauerstoffausscheidungen im Substratmaterial entsprach, allerdings in komplementärer Form. Das heißt, wo im Substratkristall Sauerstoffausscheidungen entstanden waren, kam es in der darüberliegenden Epitaxieschicht nicht zur Ausbildung von Epitaxie-Stapelfehlern. Wir erklären uns dies durch "interne" Getterung (siehe dazu 7.3.). Ebenfalls auf einem Gettereffekt dürfte die Abwesenheit der Epitaxie-Stapelfehler in buried layer-diffundierten Gebieten beruhen.

Im Laufe der Hochtemperaturschritte nach der Epitaxie wurden nur mehr in geringem Umfang Stapelfehler gebildet, u.a. bei der Basisherstellung.

5.4. MOS-Schaltkreise

MOS-Schaltkreise haben hinsichtlich der Entstehung von Kristallfehlern gegenüber bipolaren Schaltkreisen den Vorteil, daß der sehr kristallfehleranfällige Epitaxieprozeß entfällt (wenn man von der VMOS-Technologie absieht). Außerdem benötigen MOS-Schaltkreise im allgemeinen weniger Hochtemperaturschritte als bipolare Schaltkreise.

Bei den hier untersuchten MOS-Schaltkreisen in n-Kanalsilicon-gate-Technologie stellten Stapelfehler das Hauptproblem für die Ausbeute eines dynamischen 4096 bit-Speicherbausteins dar. Versetzen spielten daneben eine geringere Rolle.

Stapelfehler entstanden erstmals in geringer Dichte bei der ersten Oxidation. In wesentlich höherer Dichte (bis 10^5 cm^{-2}) und mit größerer Länge (bis $30 \mu\text{m}$) bildeten sich Stapelfehler dann bei der nachfolgenden Dickoxidation. Bei den weiteren Prozessen kamen praktisch keine neuen Stapelfehler mehr dazu und auch ihre Länge veränderte sich nicht mehr.

Die beobachteten Stapelfehler waren alle extrinsisch, also durch Einschleiben einer zusätzlichen Ebene ins Siliziumgitter entstanden.

Die beobachteten Versetzungen hatten verschiedene Entstehungsursachen:

- a) Randgleitung durch zu hohe Temperaturgradienten bei den Ofenprozessen
- b) Gitterfehlpassung der Phosphoratome in hoch Phosphor-dotierten Bereichen
- c) mechanische Spannungen an Dickoxidkanten (ähnlich wie bei der bipolaren OXIS-Technologie, aber in viel geringerem Ausmaß)
- d) mechanische Kristallschädigung wie Kratzer, Ausbrüche usw.

5.5. Schleierdefekte bei bipolaren Schaltkreisen: ihre Ursache, Entstehung und Vermeidung-----

Bei Beginn unserer Untersuchungen an bipolaren Schaltkreisen fanden wir in den Röntgentopogrammen fertiger Scheiben häufig Kontraste, die in der Literatur nicht bekannt waren. Wir gaben ihnen den Namen "Schleier"-Kontraste. Die Schleier erstreckten sich über weite Scheibenbereiche und konnten in beliebiger Form auftreten (Abb. 58, 59b). Die in den Schleierbereichen auftretenden Kristallfehler führten sowohl bei der ASBC- als auch der OXIS-Technologie zu beträchtlichen Ausfällen der Transistoren durch pipes (siehe 4.2. und 4.3.).

5.5.1. Schleier beim ASBC-Prozeß

Nach einer Reihe von Versuchen stellten wir fest, daß nach der 1. Oxidation und buried layer Diffusion noch keine Schleier auftraten. Sie wurden erstmals nach der Epitaxie durch Ätzung sichtbar (Abb. 59b), waren aber im Röntgentopogramm noch nicht erkennbar (Abb. 59a). Im Ätzbild aus dem Schleierbereich (Abb. 59c) wird ersichtlich, daß der Schleier nach der Epitaxie aus stapelfehlerartigen Defekten (bis ca. 10^6 cm^{-2}), Ätzgruben und Ätzhügeln (bis zu 10^7 cm^{-2}) zusammengesetzt ist. TEM-Aufnahmen typischer Defekte in Schleierbereichen geben die Abb. 60a,b,c wieder. An einem Teil der Ätzhügel ließ sich auch im TEM nichts auffinden.

Nach der 2. Oxidation - das ist der auf die Epitaxie folgende Prozeßschritt - erscheinen Schleier zunächst schwach im Röntgentopogramm (Abb. 61). Bei allen weiteren Hochtemperaturschritten verstärkt sich der röntgentopographische Schleierkontrast (Abb. 62). Daraus geht hervor, daß die einzelnen Schleierdefekte nach der Epitaxie noch sehr klein sind und bei jedem weiteren Hochtemperaturschritt wachsen. Die an der Oberfläche geätzten Schleier sind im allgemeinen wesentlich schmaler als sie im Röntgentopogramm erscheinen. An Sektionstopogrammen, die ein Bild vom Querschnitt durch die Scheibe vermitteln, ist zu erkennen, daß zumindest der Hauptteil des Kontrastes von Einzeldefekten herrührt, die im Substratvolumen liegen (Abb. 63a). Zu den beiden Oberflächen hin nimmt die Defektdichte im Schleierbereich deutlich ab (Abb. 63a).

In der Epitaxieschicht treten die Schleierdefekte aber wieder in verstärktem Maße auf. Die Ätzuntersuchungen zeigten, daß aus den stapelfehlerartigen Defekten (Abb. 59c und 60b) nach der Epitaxie im Verlaufe der 2. Oxidation große Stapelfehler geworden waren und darüber hinaus noch neue hinzukamen, bevorzugt an Stellen, wo

vorher punktförmige Defekte als Keime vorlagen. An den Schleierrändern war in der Epischicht häufig eine um ca. Faktor 2 höhere Defektdichte festzustellen.

Bei der Isolationsdiffusion und der darauffolgenden Kollektortiefdiffusion erfolgte eine Differenzierung des Verhaltens der Schleierdefekte (Abb. 64a,b,c,d):

- a) Im Schleierinnenbereich traten Stapelfehler und Ätzgruben nur im Isolationsrahmen auf. Aus der "Epiwanne" waren sie dagegen verschwunden (Abb. 64c).
- b) Im Randbereich der Schleier kamen Stapelfehler und Ätzgruben sowohl im Isolationsbereich als auch in der Epiwanne vor (Abb. 64d) und führten dann später auch zu pipe-Ausfällen der Transistoren.
- c) Etwas seltener wurde beobachtet, daß im Röntgentopogramm sichtbare Schleier durch Ätzung in der Epischicht nicht aufzufinden waren.

Bei den nachfolgenden Prozessen Basis-, Basiskontakt- und Emitterdiffusion wurden keine wesentlichen Änderungen mehr beobachtet.

Die Schleier zeigten aber auch einen positiven Nebeneffekt: Sie unterdrückten die Bildung der kleinen Stapelfehler mit den gefährlichen Segelbootformen meist vollständig (Getterwirkung siehe Abschnitte 6 und 7).

Die Verteilung der Schleierdefekte im Scheibenvolumen wurde auch an angeätzten Schrägschliffen mit 3° Böschungswinkel untersucht. Ähnlich wie im Sektionstopogramm (Abb. 63a) erkennt man, daß sich die Schleierdefekte auf das gesamte Scheibenvolumen verteilen (Abb. 65). Wiederum zeigt sich, daß in einer jeweils etwa 30 µm breiten Zone unter den Oberflächen die Defektdichte deutlich reduziert ist, obwohl an der Epischichtoberfläche Defekte nachweisbar waren. Im Substrat waren die Schleier bedeutend breiter als an der Oberfläche (Abb. 65). Eine Verbreiterung

trat auch in den Prozessen von der Epitaxie zur Emitterdiffusion ein (vergleiche Abb. 65 mit Abb. 66a). In Abb. 66b erkennt man neben den Schleierdefekten auch noch ringförmig angeordnete Sauerstoffausscheidungsdefekte. Auch sie weisen die verarmten Zonen unter den Oberflächen auf (Abb. 66b). Das mikroskopische Bild der Defekte in den Schleierbereichen und Sauerstoffausscheidungsringen war praktisch das gleiche: in beiden Fällen fanden wir im TEM mehr oder weniger komplizierte Defekte, bestehend aus Stapelfehlern, Ausscheidungen und Versetzungsschleifen bzw. -knäueln (Abb. 55 und 57a,b,c). Nur die Konzentration dieser Defekte war in den Schleierbereichen deutlich höher, ihre Größe dagegen geringer als in den Sauerstoffausscheidungsringen. Damit war offensichtlich, daß der Unterschied zwischen beiden Bereichen nur auf die unterschiedliche Keimbildung zurückzuführen ist. Dagegen haben die Defekte beider Bereiche die Ausscheidung des Sauerstoffs zur Ursache. Im sauerstoffarmen zonengezogenen Silizium, das bei einigen Versuchschargen eingesetzt worden war, konnten die Schleier im Scheibenvolumen nie beobachtet werden. An der Scheibenoberfläche waren dagegen zwischen Schleierbereichen auf tiegel- und zonengezogenem Silizium keine Unterschiede festzustellen.

5.5.2. Verhalten der Schleier beim OXIS-Prozeß

Bis nach der Epitaxie zeigten hier die Schleier dasselbe Verhalten wie bei der ASBC-Technologie. Bei der dann folgenden Nitrid-Fototechnik und Silizium-Grabenätzung konnte man Schleier bereits ohne Kristallfehlerätzung mit freiem Auge erkennen (Abb. 67). Im Mikroskop zeigten diese Schleierbereiche sehr dicht angehäufte feine Ätzhügel und Ätzgrübchen.

Bei der anschließenden Isolationsoxidation bildeten sich in den Schleierbereichen in vielen "zukünftigen" Transistorstrukturen sehr dichte Anordnungen von Oxidrandversetzungen aus. Diese ergaben die schon in 4.2.2.

beschriebenen Kontraste im Röntgentopogramm (Abb. 22) und Ätzgruben-umsäumten Transistorstrukturen im Ätzbild (Abb. 23a). Auffallend war, daß nicht alle Transistoren von Oxidrandversetzungen befallen waren, sondern nur einzelne. Dies läßt sich damit erklären, daß nur in jenen Transistoren Oxidrandversetzungen erzeugt werden, die einen Schleierdefekt enthalten. Bei den späteren Diffusionsprozessen veränderten sich diese Versetzungsanordnungen meist nur mehr geringfügig. Im Gegensatz zur ASBC-Technologie bildeten sich in den Transistorstrukturen in Schleierbereichen keine großen Stapelfehler. Dies liegt in erster Linie daran, daß in diesen beim OXIS-Prozeß kein dickes Oxid aufgewachsen wird. Wenn vereinzelt große Stapelfehler dort auftraten, so stammten sie vom Epitaxieprozeß.

5.5.3. Ursache der Schleierdefekte und ihre Vermeidung

Anfangs vermuteten wir, daß als Ursache für die Schleier eine unvollkommene Scheibenreinigung verantwortlich sei. Durch gezielte Versuche konnte dies aber eindeutig widerlegt werden. Dagegen stellte sich heraus, daß Scheiben, die bei aufeinanderfolgenden Epitaxiefahrten an denselben Suszeptorplätzen lagen, ein nahezu identisches oder sehr ähnliches Schleierbild zeigten. Dies ließ sich auf folgende Ursache zurückführen:

Die Siliziumscheiben wurden beim Be- und Entladen des Suszeptors auf diesem mit Metallpinzetten verschoben. Die mit freiem Auge unsichtbaren Abriebspuren der Metallpinzetten auf dem relativ rauhen Suszeptor sind verantwortlich für Entstehung und Form der Schleiermuster auf den Siliziumscheiben nach der Epitaxie. Die auf dem Suszeptor abgeriebenen Metallspuren diffundieren während der Epitaxie sehr schnell durch die Siliziumscheibe hindurch bis zur Systemseite und scheiden sich dort und im Scheibenvolumen während der Abkühlphase teilweise aus. Bei den

folgenden Prozessen sind diese Ausscheidungen Keimstellen für die Bildung von Stapelfehlern an der Oberfläche. Im Scheibenvolumen nukleieren dort Sauerstoffausscheidungen.

Bei radiochemischen Analysen wurden in solchen Scheiben Eisen, Nickel und Chrom in mittleren Konzentrationen um $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gefunden. Das Verhältnis von Fe:Ni:Cr entsprach annähernd der Zusammensetzung des Edelstahls der Pinzetten. Direkt nach der Epitaxie konnten in den Schleierbereichen deutlich höhere Fe-, Ni- und Cr-Gehalte als außerhalb der Schleier festgestellt werden. Nach Beendigung aller Hochtemperaturprozesse hatten sich diese Metalle ziemlich gleichmäßig über die gesamte Scheibensfläche verteilt. Dies ist durch den sehr großen Diffusionskoeffizienten dieser Elemente durchaus erklärbar, z.B. Fe ca. $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bei 1100°C .

Der haarnadelförmige Defekt in Abb. 60a entspricht auch der Form nach jenen Ausscheidungen, die von CULLIS und KATZ /62/ als Fe-Silicid (α -Lebolit) identifiziert worden waren.

Die Entstehung der Schleierdefekte läßt sich ganz einfach dadurch vermeiden, daß man keine Metallpinzetten mehr verwendet.

Ähnliche Ergebnisse veröffentlichten inzwischen PEARCE und Mc MAHON /63/. Wie wir inzwischen wissen, beschäftigte dieses Problem viele Hersteller von bipolaren Schaltkreisen.

5.6. Allgemeine Betrachtungen zur Entstehung von Kristallfehlern in Silizium-----

Versetzen

Versetzen sind Liniendefekte. Sie können durch äußere und innere Kräfte erzeugt werden, die auf den Kristall als Druck-, Zug-, Scher- oder Torsionsspannung einwirken. Unter den Bedingungen der Bauelementherstellung spielen Kräfte bzw. mechanische Spannungen eine dominierende

Rolle, die auf folgenden Ursachen beruhen:

- a) Temperaturgradienten in der Aufheiz- und Abkühlphase bei Hochtemperaturprozessen oder bei der Epitaxie
- b) unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten angrenzender Schichten, z.B. Si - SiO₂
- c) Gitterfehlpassung ("Misfit") von Fremdatomen, wie z.B. P, B, C oder Ausscheidungen wie z.B. SiO₂
- d) Eigenspannungen von auf Silizium abgeschiedenen Schichten, z.B. Si₃N₄
- e) Gitterschädigung ("damage"), z.B. durch Kratzer, Ausbrüche, Ionenimplantation usw.

Sehr häufig sind diese mechanischen Spannungen nicht groß genug, um Versetzungen zu erzeugen. Wenn aber potentielle Versetzungsquellen vorhanden sind, wie z.B. Scheibenrandausbrüche, Kratzer, eingravierte Zahlen, Ausscheidungen oder bereits existierende Versetzungen, dann können diese mechanischen Spannungen zu einer Versetzungsmultiplikation führen.

Die Bedingungen für die Entstehung von Versetzungen während der Aufheiz- und Abkühlphase bei Ofenprozessen wurden von KASPER und CLAUSS /64/ sorgfältig untersucht. Von HU stammt eine theoretische Analyse der Temperaturverteilung und Spannungen in Siliziumscheiben in einer Horde während des Abkühlens /65/ und eine Analyse der durch diese Spannungen bevorzugt aktivierten Gleitsysteme in (100) orientierten Siliziumscheiben /44/66/.

KASPER und CLAUSS zeigten, daß Versetzungen nicht nur, wie häufig angenommen, in der Abkühlphase, sondern auch in der Aufheizphase erzeugt und bewegt werden können. Dieses Ergebnis entspricht auch unseren Beobachtungen bei der Bildung der helixartigen Versetzungen (4.2.3.). Die dafür notwendige Versetzungskomponente mit Schraubencharakter, die durch Anlagerung von Si-Zwischengitteratomen in die

Helixform übergeht, kann eigentlich nur in der Aufheizphase der Emitter-Nachoxidation (950°C) durch einen Gleitprozeß entstanden sein. Nach der vorhergehenden Emitterbelegung waren diese Versetzungen noch nicht auffindbar. Wären sie erst in der Abkühlphase der Emitter-Nachoxidation entstanden, so hätten sie nicht mehr zu den komplizierten Helixformen und den Emitter-Kollektor-Kurzschlüssen führen können.

Eine wichtige Rolle für die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen spielen Ränder von Deckschichten (Oxid, Nitrid, polykristallines Silizium) und diffundierten Strukturen. An solchen Rändern treten erhöhte mechanische Spannungen auf, die die Erzeugung von Versetzungen begünstigen, z.B. die Oxidrandversetzungen in 4.2.2. oder die schon lange bekannten Emitterrand("emitter-edge")-Versetzungen /67/. Solche Ränder können aber auch die Bewegung von Versetzungen verzögern oder beschleunigen, wie von HU /43/44/ experimentell sehr eindrucksvoll demonstriert wurde. Beispiele dafür sind die Erzeugung der Versetzungskomponente mit Schraubencharakter bei den helixartigen Versetzungen (4.2.3.) und die Ausbildung der Versetzungsbögen in den Emittern mit den Nitridrändern (4.2.2.2.).

Stapelfehler

Stapelfehler sind Flächendefekte, die durch eine Partialversetzung gegenüber dem perfekten Gitter abgegrenzt sind. Formal entstehen sie durch Wegnehmen oder Hinzufügen einer (111)-Ebene des Siliziumgitters. Im Prinzip kann dies durch Agglomeration von atomaren Eigenfehlstellen (Leerstellen bzw. Siliziumzwischengitteratomen) geschehen oder beim Wachstum des Kristalls kann aufgrund einer Gitterstörung eine Ebene weggelassen werden oder dazukommen.

Bei der Bauelementeherstellung kommen beide Entstehungsmechanismen vor:

Bei Oxidation und Diffusion in oxidierender Atmosphäre können sich in Silizium extrinsische Stapelfehler durch Agglomeration von Si-Zwischengitteratomen bilden. Sie heißen deshalb auch oxidationsinduzierte Stapelfehler.

Beim Epitaxieprozeß können in die aufwachsende einkristalline Schicht aufgrund von Störungen an der ursprünglichen Substratoberfläche oder in der Epischicht selbst Stapelfehler einwachsen /68/. Diese Epitaxie-Stapelfehler können intrinsisch oder extrinsisch sein. In extremen Fällen können sich auch Mehrfachstapelfehler oder Mikrozwillinge⁺) bilden.

Auch für die Bildung von Stapelfehlern spielen zwei Faktoren eine wesentliche Rolle:

- die treibende Kraft
- Keime

Bei Oxidations-Stapelfehlern ist die treibende Kraft die Übersättigung an Si-Zwischengitteratomen an der Grenze Silizium-Siliziumdioxid, die sich während des Oxidwachstums aus vorläufig nicht geklärten Gründen aufbaut /69/. Diese über der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration liegende Menge an Si-Zwischengitteratomen versucht der Kristall loszuwerden. Wenn irgendwelche Gitterstörungen vorhanden sind, können sich dort die Si-Zwischengitteratome anlagern. Solche Keime für Stapelfehler sind z.B.: Oberflächendamage, Staubpartikel, Reinigungs- und Ätzmittelrückstände, Ausscheidungen, Swirldefekte des Substratmaterials usw. /70/. Diese und

⁺) Im Prinzip kann man auch einen Stapelfehler als Mikrozwilling auffassen. Wegen seiner sehr geringen Zahl von Zwillingsnetzebenen schlagen wir hierfür die treffendere Bezeichnung "Nanozwilling" vor.

ähnliche Störungen wirken auch als Keime für Epitaxie-Stapelfehler. Die treibende Kraft bei den Epitaxie-Stapelfehlern sind Spannungen an Gitterstörungen der Substratoberfläche oder in der Epischicht. Durch den Einbau von Stapelfehlern versucht hier der Kristall eine möglichst spannungsfreie Anpassung der wachsenden Epischicht an die darunterliegende Substratschicht zu erreichen.

Oxidations-Stapelfehler waren in den letzten Jahren Gegenstand umfangreicher Untersuchungen /70-73/. Ihre Konzentration hängt in erster Linie von der Zahl vorhandener Keime ab, wird aber auch noch von zahlreichen anderen Parametern in nicht sehr übersichtlicher Weise beeinflusst. Sehr klare Zusammenhänge hat man zwischen der Länge der Stapelfehler und folgenden Parametern gefunden: Oxidationstemperatur, -Atmosphäre (feucht, trocken), Orientierung der Oberfläche, Zusatz Cl-haltiger Verbindungen.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse lassen sich auch viele unserer eigenen Beobachtungen interpretieren. Das Verschwinden der Stapelfehler aus der 1. Oxidation bei der buried layer-Diffusion läßt sich auf das Schrumpfen der Stapelfehler bei längerer Temperaturbehandlung über 1200°C erklären. Die hohen Oxidations- und Diffusionstemperaturen (meist 1200°C) sowie die (111)-Orientierung der Siliziumscheiben bei der SBC-Technologie machen verständlich, warum bei diesen Schaltkreisen Oxidations-Stapelfehler kaum in Erscheinung treten. Bei der ASBC-Technologie, die noch dazu (100)-orientiertes Silizium verwendet, liegen diese Prozesse dagegen in einem Temperaturbereich ($1000^{\circ} - 1100^{\circ}\text{C}$), der die Stapelfehlerbildung begünstigt; dasselbe gilt bei MOS-Schaltkreisen für die Dickoxidherstellung bei 1100°C .

Ausscheidungen

Ausscheidungen sind dreidimensionale Defekte, die durch Agglomeration von Fremdatomen entstehen. Die treibende Kraft ist physikalisch-chemischen Ursprungs. Wenn die Konzentration eines Fremdelementes die Löslichkeit bei einer gegebenen Temperatur übersteigt, versucht der Kristall diese überschüssigen Fremdatome loszuwerden. Diese Verunreinigungen können aus dem Siliziumausgangsmaterial stammen, z.B. Sauerstoff in tiegelgezogenem Silizium, oder durch Ofenprozesse und Epitaxie eingeschleppt werden, z.B. Metalle wie Cu, Fe usw..

Für die Bildung der Ausscheidungen spielen Keime eine wichtige Rolle, z.B. die Schleierdefekte für die Ausscheidung des Sauerstoffs (5.5.). Sehr wirksame Senken für Fremdatome und damit Keime für Ausscheidungen sind Kristallfehler. Beispiele dafür wurden in 4.2.3. (Abb.41) und 4.3.2. (Abb.53) gegeben. Ausscheidungen selbst können wiederum das umgebende Gitter stark verspannen und zur Bildung von Kristallfehlern Anlaß geben. Dies ist z.B. der Fall bei den durch Sauerstoffausscheidung induzierten Defekten in tiegelgezogenem Substratmaterial (5.1.4.) oder bei dem komplizierten Defekt von Abb. 68, der durch Kupfer-Ausscheidungen induziert wurde. Das Kupfer war hier bei Hochtemperaturprozessen in die Siliziumscheibe eingeschleppt worden.

6. Vermeidung von Kristallfehlern

Wie in Abschnitt 4 diskutiert, können Kristallfehler schädliche Auswirkungen auf elektrische Eigenschaften von Bauelementen in dreierlei Weise ausüben:

- a) Durch direkte Beeinflussung der Ladungsträgergeneration oder -rekombination.
- b) Durch ihre Wirkung als Senken für Verunreinigungen, die ihrerseits dann eine lokal erhöhte Generation oder Rekombination verursachen.