

FZR-206
Januar 1998

Archiv-Ex.:

Stephan Mändl

**Die Randschichtausbreitung bei der
Plasma-Immersionen-Ionenimplantation**

Herausgeber:
FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF
Postfach 51 01 19
D-01314 Dresden
Telefon (03 51) 26 00
Telefax (03 51) 2 69 04 61

Als Manuskript gedruckt
Alle Rechte beim Herausgeber

Die Randschichtausbreitung bei der Plasma-Immersions-Ionenimplantation

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Physiker Mändl, Stephan

geboren am 19. August 1966 in Nürnberg

Gutachter: Prof. Dr. W. Möller
Prof. Dr. B. Rauschenbach
Prof. Dr. R. Wilhelm

Eingereicht am: 12. August 1997

Tag der Verteidigung: 15. Dezember 1997

1 EINLEITUNG	3
1.1 IONENIMPLANTATION	3
1.2 PLASMA-IMMERSIONS-IONENIMPLANTATION	4
1.3 ANWENDUNGEN DER PII	6
1.4 GLIEDERUNG DIESER ARBEIT	8
2 MODELLIERUNG DER RANDSCHICHTAUSBREITUNG	11
2.1 DEFINITIONEN	11
2.2 PLASMA-WAND-WECHSELWIRKUNG	14
2.2.1 <i>Plasmapotential und Bohm-Kriterium</i>	14
2.2.2 <i>Vorschicht</i>	17
2.2.3 <i>Randschicht</i>	19
2.3 DYNAMISCHE RANDSCHICHTEXPANSION WÄHREND DES SPANNUNGSPULSES	21
2.4 RANDSCHICHTEXPANSION MIT DYNAMISCHER VORSCHICHT	24
2.5 VERHALTEN DES PLASMAS NACH ABSCHALTEN DES SPANNUNGSPULSES	26
2.6 KOLLISIONSBESTIMMTE PLASMEN	27
3 EXPERIMENTE	31
3.1 ORTS- UND ZEITAUFGELÖSTE RANDSCHICHTAUSBREITUNG	32
3.1.1 <i>Theorie der Langmuirsonde</i>	32
3.1.2 <i>Experiment</i>	35
3.1.3 <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	37
3.2 ZEITAUFGELÖSTE IONENENERGIEVERTEILUNG	44
3.2.1 <i>Experiment</i>	45
3.2.2 <i>Ergebnisse</i>	47
3.2.3 <i>Diskussion</i>	49
3.3 IMPLANTATIONSPROFILE	54
3.3.1 <i>Experiment</i>	55
3.3.2 <i>Simulation</i>	58
3.3.3 <i>Diskussion</i>	63
4 IMPLANTATION IN 3-D OBJEKTE	65
4.1 COMPUTERSIMULATION	66
4.2 EXPERIMENT	69
4.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	71
4.4 SKALIERUNG DER PROBENGEOMETRIE	75

5 DIMENSIONIERUNG VON PII ANLAGEN	79
5.1 NÄHERUNGSLÖSUNG FÜR DIE RANDECHICHTDYNAMIK	79
5.2 PLASMAPARAMETER	81
5.3 PULSPARAMETER.....	84
5.4 ENERGIEDEPOSITION	87
5.5 RÖNTGENSTRAHLUNG DURCH SEKUNDÄRELEKTRONEN	89
6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	92
7 LITERATURVERZEICHNIS	95

1 Einleitung

Die Oberflächenmodifizierung von Werkstoffen hat eine lange Tradition und wird eingesetzt, um der Oberfläche andere spezifische Eigenschaften als dem Grundmaterial zu verleihen. So kann beispielsweise die Oberfläche selektiv gehärtet werden ohne den Kern zu verspröden. Für die Härtung von Stählen durch Aufsticken, Nitrieren, Carburieren oder Borieren stehen die verschiedensten Verfahren zur Verfügung [1]. Mit elektrochemischen Verfahren werden z.B. Zink- und Chrombeschichtungen zum Korrosionsschutz aufgebracht. Eine relative neue Klasse sind die Vakuumverfahren, die in jüngster Zeit bevorzugt verwendet werden, da sie umweltfreundlicher sind.

Die bekanntesten Beschichtungsverfahren sind die chemische und physikalische Abscheidung aus der Gasphase (CVD, PVD, *engl.* Chemical/Physical Vapour Deposition). Bei der CVD werden die gasförmigen Ausgangsmaterialien in der Reaktionskammer bei erhöhter Temperatur zersetzt und am Substrat abgeschieden. In der Elektronikindustrie werden so aus metallorganischen Verbindungen Halbleiter auf der Basis von Aluminium, Gallium und Arsen hergestellt. PVD-Prozesse verlaufen bei geringeren Drücken und Temperaturen. Mindestens ein Bestandteil der aufwachsenden Schicht wird aus einem Festkörper in der Reaktionskammer erzeugt. Beispiele hier sind Elektronenstrahlverdampfer oder Zerstäubungsanordnungen zur Erzeugung von TiN- oder BN-Hartstoffschichten.

1.1 Ionenimplantation

Ein anderes Verfahren zur Oberflächenmodifizierung ist die Ionenimplantation, bei der energiereiche Ionen in das Werkstück eingebracht werden. Durch Variation der Parameter Ionenspezies, -energie, -dosis und Substrattemperatur können vielfältige Phasen- und Strukturveränderungen im Material, auch weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht, hervorgerufen werden. Ein Nachteil ist die geringe Reichweite der Ionen, die in der Regel deutlich kleiner als 1 μm ist.

Die gesamte Halbleiterindustrie kommt ohne Implantationen zur Dotierung nicht aus, da kein anderes Verfahren zur Verfügung steht. Auch zur Modifizierung von Oberflächen unterschiedlichster Werkstoffe wird die Ionenimplantation seit längerem bereits eingesetzt [2]. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe wie Härte, Reibung und Verschleiß wird die Ionenimplantation bislang nur für spezielle Belange z.B. bei Hüft- und

Kniegelenkprothesen auf Titanbasis eingesetzt [3].

Bei der konventionellen Ionenimplantation wirkt sich der relativ kleine Ionenstrahldurchmesser bei größeren, nicht ebenen Werkzeugen oder Bauteilen nachteilig aus. Um eine homogene Implantation zu erreichen, ist ein Strahlrastersystem bzw. eine Manipulationseinrichtung für diese Bauteile notwendig. Sie erfordert oftmals lange Behandlungszeiten und ist daher mit hohen Kosten verbunden.

1.2 Plasma-Immersionen-Ionenimplantation

Die Plasma-Immersionen-Ionenimplantation wurde 1986 an der Universität von Wisconsin in Madison [4,5] und gleichzeitig von einer Gruppe am ANSTO in Sydney entwickelt [6], um diese erwähnten Nachteile zu umgehen. Im englischen Sprachraum sind die Bezeichnungen Plasma Source/Immersion/Based Ion Implantation, abgekürzt PSII/PIII/PBII gebräuchlich. In dieser Arbeit wird PII als Abkürzung verwendet. Bei dem Verfahren wird unter Vermeidung

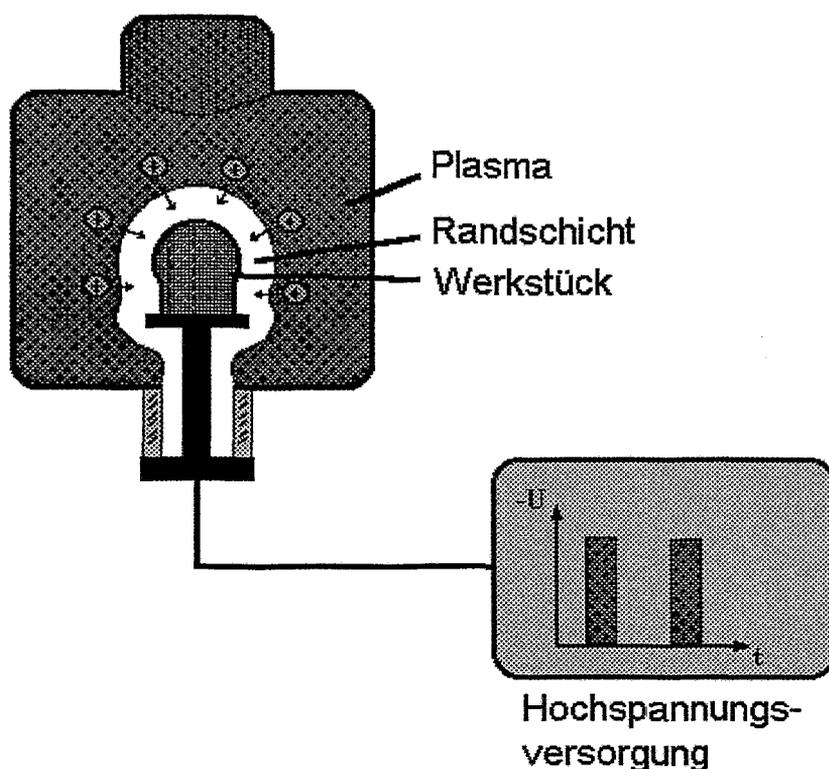


Abb. 1: Prinzip der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation (PII). Gezeigt wird die mit Plasma gefüllte Behandlungskammer mit dem Werkstück und der Plasmaquelle, sowie die Hochspannungseinheit zur Erzeugung der negativen Hochspannungspulse.

eines Beschleunigungsrohres mit Massenseparator und Strahlführung das zu implantierende Werkstück direkt in die Plasmaquelle gelegt, wo es von allen Seiten von Plasma umgeben ist (siehe Abb. 1).

Die Beweglichkeit der Elektronen ist aufgrund der kleineren Masse deutlich höher als die der Ionen. Deshalb ist zunächst der Elektronenstrom auf die Wand größer als der Ionenstrom. Zur Erhaltung der Ladungsneutralität im Plasma existiert daher zwischen jedem Plasma und den Wänden der Vakuumkammer bzw. Elektroden im Plasma eine positiv geladene Schicht, die sogenannte Randschicht. Sie verringert den Elektronenstrom auf die Wand und erhöht den Ionenstrom, so daß sich beide im Gleichgewicht neutralisieren. Durch das Anlegen von negativen Hochspannungspulsen expandiert diese Randschicht zwischen dem Werkstück und dem Plasma. Gleichzeitig werden durch das auf das Werkstück gerichtete elektrische Feld positive Ionen aus dem Plasma auf das Substrat beschleunigt. So wird die gesamte Oberfläche bei einer sehr hohen Dosis pro Puls gleichzeitig implantiert, was zur Zeit- und Kostenreduktion führt und PII zu einem wirtschaftlichen Verfahren machen kann [7]. PII ist kompatibel zu anderen Plasmatechnologien und kann in einer Kammer mit anderen Prozessen wie Ätzen und Schichtdeposition integriert werden. Bis jetzt noch nicht vollständig gelöst ist die *in-situ* Diagnostik, wie Temperaturmessung am Werkstück und Dosismessung. PII ist ein vielseitiges Verfahren, bei dem durch Variation von Ionenart, Ionenenergie und Druck verschiedenste Prozesse realisiert werden können.

Bei der PII wird eine mit Plasma gefüllte Arbeitskammer benötigt. Hierzu werden verschiedene Plasmaquellen, die mit gasförmigen Ausgangssubstanzen (Mikrowellen-, Glühkathodenanregung) oder auch mit festen Materialien (Verdampfer oder Vakuumlichtbogen) arbeiten, erfolgreich verwendet [8]. Die Implantation der Ionen aus dem Plasma erfolgt bei der PII allerdings nicht massen- oder speziessselektiert. Man findet deshalb sämtliche positiv geladenen Ionen aus dem Plasma, auch zerstäubte Teilchen von den Wänden und der Substrathalterung, im Werkstück wieder. Dies ist in der Halbleitertechnik unerwünscht, so daß hier spezielle Maßnahmen, wie Kammerauskleidung mit Silizium, erforderlich sind.

Eine untere Grenze für die Spannung existiert nicht. Der Übergang von flachen Implantationen bei gepulsten Spannungen im Bereich von wenigen kV zu konventionellen plasmagestützten Beschichtungen mit negativ gepoltem Substrat von einigen 100 V ist fließend. Forschungsanlagen mit Spannungen bis zu -250 kV sind geplant oder schon in Betrieb [9]. Für kommerzielle Anwendungen der PII existiert allerdings eine Grenze für die Implantationsspannung, oberhalb

der die Kosten deutlich ansteigen. Die Zahl der Sekundärelektronen, die pro auftreffendes Ion von einer Oberfläche emittiert werden, steigt mit der Spannung [10]. So werden beispielsweise bei Implantationsspannungen von 40 kV pro auftreffendem Ion 5 – 10 Elektronen ausgelöst, wobei die Zahl der emittierten Sekundärelektronen mit der Oberflächenbeschaffenheit und Zusammensetzung variiert. Diese Sekundärelektronen erzeugen Röntgenstrahlung, wenn sie – ihrerseits in Gegenrichtung beschleunigt – auf die Kammerwand auftreffen und reduzieren deshalb den Wirkungsgrad der Anlage. Oberhalb 40 kV ist dann eine kostensteigernde Bleiabschirmung der Kammer erforderlich.

Der Gasdruck bestimmt die mittlere freie Weglänge der Ionen in der Prozeßkammer. Je höher der Druck, desto kleiner die freie Weglänge. Damit wird auch die Energieverteilung der auf die Oberfläche auftreffenden Ionen beeinflusst. Bei niedrigen Drücken von 0.1 Pa durchqueren die Ionen die Randschicht stoßfrei, so daß die Implantationsprofile denen von konventionellen Ionenimplantern gleichen. Bei Plasmen aus Gasmolekülen wie N_2 überlagern sich allerdings die Einzelprofile von N_2^+ und N^+ zu einem breiten Gesamtprofil. Bei hohen Drücken von einigen Pascal ist der Transport durch die Randschicht stoßdominiert, was eine deutliche Verbreiterung der Energie- und Winkelverteilung zur Folge hat. Kombiniert mit niedrigen Spannungen und damit verbunden, schmalen Randschichten, kann so auch in enge Gräben und Bohrungen implantiert werden.

1.3 Anwendungen der PII

Die meisten veröffentlichten Arbeiten zur Anwendung von PII sind zur tribologischen Modifizierung von Metallen und Dotierung von Halbleitern. Es sind aber auch erste Experimente mit Gläsern [11] und Keramiken [12] veröffentlicht. Man kann drei Gruppen von Anwendungen unterscheiden: reine Ionenimplantation, Implantation bei erhöhter Temperatur mit gleichzeitiger Diffusion, sowie Kombination von Implantation und Beschichtung. Für diese Gebiete wird jetzt eine Übersicht über bisher veröffentlichte Arbeiten gegeben.

Die reine PII findet sich überwiegend bei Halbleiteranwendungen, wo bisher die konventionelle Ionenimplantation der einzige verfügbare Prozeß war. Die Vorteile der PII liegen in kurzen Behandlungszeiten von wenigen Minuten pro Wafer und damit höheren Durchsatz im Vergleich zur konventionellen Ionenimplantation.

Der Trend geht zu sehr flachen p^+n -Übergängen, die für die kommende 0.18 μm -Technologie sowie die nachfolgenden Technologien erforderlich sind [13,14,15]. Als Trägergas wird BF_3

bei einer Spannung zwischen 500 V und wenigen kV verwendet. Bei einer Dotierungskonzentration von bis zu 10^{21} cm^{-3} und einer Tiefe von 80 nm liegt die erforderliche Flächendosis bei ungefähr 10^{14} cm^{-2} , was zu Implantationszeiten von 1 – 3 Minuten pro Wafer führt. Für n^+p -Übergänge wurden mit Ar/ PH_3 -Gasgemischen ähnliche Ergebnisse erzielt [16]. Für vertikale Kondensatoren wurde gezeigt, daß Gräben mit einer Breite von 1 μm und einem Aspektverhältnis von 6 – 10 homogen implantiert werden können [17,18]. Vergrabene Oxid- und Nitridschichten wurden ebenfalls mit PII durch Implantation bei 20 – 50 kV und anschließender Temperung bei erhöhter Temperatur erzeugt [19,20]. Wasserstoff-PII wurde zur Passivierung von Defekten in polykristallinen Dünnschichttransistoren aus Silizium eingesetzt [21].

Die PII bei erhöhten Temperaturen hat ihre Einsatzgebiete vorwiegend bei der Modifizierung von Werkstoffen, wo konventionelle Verfahren mit deutlich höheren Temperaturen arbeiten müssen. Vorteilhaft für die PII ist hier die Möglichkeit, hinter diffusionshemmenden Oberflächenschichten zu implantieren und bei bestimmten Werkstoffen auch die erhöhte Diffusion unter hohem Ionenfluß.

Ein vielversprechendes Beispiel ist die Aufstickung von austenitischem rostfreien Edelstahl, wo bis heute noch keine zufriedenstellende technische Lösung gefunden wurde. Alle bekannten Nitrierverfahren arbeiten meist oberhalb 500°C . Jedoch führt dies bei Edelstahl infolge von Chromnitridbildung zum Verlust seiner Korrosionsbeständigkeit. Eine Möglichkeit, das Problem zu lösen, bietet die Implantation von Stickstoffionen mit PII hinter die Diffusionsbarriere aus Chromoxid an der Oberfläche bei Temperaturen unterhalb 400°C und anschließender Diffusion in das Material. So bleibt die Korrosionsbeständigkeit erhalten oder wird sogar leicht verbessert [22]. Es bildet sich eine harte Oberflächenschicht, die mehrere μm in die Tiefe reicht. Sie besteht aus „erweitertem Austenit“ (engl. expanded austenite), auch „S-Phase“ genannt, die für den um bis zu drei Größenordnungen reduzierten Verschleiß und eine Härte, die an die von Werkzeugstahl heranreicht, verantwortlich ist [23,24].

Für Stickstoff-PII in Werkzeugstahl wurde analog sowohl eine Härtesteigerung als auch ein reduzierter Verschleiß bei Energien zwischen 20 und 40 kV und Dosiswerten von 10^{17} – 10^{18} cm^{-3} gefunden [5,6]. PII von Stickstoff und Kohlenstoff in Titanlegierungen für orthopädische Anwendungen ergibt Härtesteigerungen in der Oberflächenschicht, während Sauerstoff keine Steigerung hervorruft [25]. Ein weiteres, neues Anwendungsfeld ist die Modifizierung von Aluminiumlegierungen, die sehr temperaturempfindlich sind [26]. Aluminium, das mit Stickstoff behandelt wurde, zeigt ebenfalls verbesserte Härte, Verschleiß und Korrosion

[27,28]. Hier kann bei niedrigen Temperaturen durch Ausnützung der erhöhten, strahlungsinduzierten Diffusion unter Ionenbeschuß gearbeitet werden [29]. Ein weitere Möglichkeit ist die Implantation von sehr hohen Stickstoffkonzentrationen, die zur Bildung einer harten, passivierenden Aluminiumnitridschicht führt [30].

Als dritter Komplex von PII-Anwendungen ist die kombinierte Implantation und Beschichtung zu sehen. Bei Verwendung von Ausgangsstoffen, die zur Schichtbildung neigen, wie kohlenstoffhaltigen Gasen, kann das Verfahren durch Veränderung des Verhältnisses von Puls und Pulspausen zwischen reiner Implantation, gemischter Implantation und Deposition und reiner Deposition variiert werden.

So kann beispielsweise die Implantationsdosis an der Zerstäubungsgrenze erhöht werden, indem in den Pulspausen eine Opferschicht abgeschieden wird, die während der Pulse wieder durch Zerstäubung abgetragen wird [31]. Vorteilhaft ist die PII auch zum Aufbau einer Gradientenzwischenschicht durch sukzessive Reduktion der Implantationsspannung während des Prozesses, welche die Haftung der anschließenden Beschichtung deutlich verbessert [32].

Bei festen Ausgangsstoffen kann man zwischen Plasmaerzeugung durch Vakuumbogen oder Zerstäubung von einer weiterer Elektrode unterscheiden. Bei Vakuumbögen erreicht man einen hohen Ionisierungsgrad und damit auch eine hohe Plasmadichte, die hohe Ströme und schnelle Implantationen, z.B. von Chrom erlaubt [33]. Weitere Beispiele sind Yttrium-Titan-Schichtsysteme und Aluminiumoxidschichten, die durch Sauerstoffbeimischung erzeugt wurden [34]. Die ebenfalls erzeugten Makropartikel oder Tröpfchen aus aufgeschmolzenem Material sollten allerdings durch einen magnetischen Filter entfernt werden, da sie die Schichteigenschaften negativ beeinflussen.

Eine Modifikation dieses Verfahren ist die nachträgliche Implantation von aufgedampften Metallschichten, was zu einer erhöhten Dichte, verbesserter Haftung und Korrosionsbeständigkeit führt und als Zwischenschicht für weitere Beschichtungsschritte gut geeignet ist. Beispiele hier sind Implantation von Niob mit Sauerstoff [35] und Titan mit Stickstoff [36].

1.4 Ziel und Gliederung dieser Arbeit

Wesentlich für das Verständnis der PII ist die Beschreibung der Plasma-Wand-Wechselwirkung. Für den statischen Fall gibt es seit den zwanziger Jahren Arbeiten [37,38], die sich mit der Randschicht zwischen einem Plasma und einer Elektrode beschäftigen. Während der Hochspannungspulse expandiert diese Randschicht, wobei die Geschwindigkeit und

auch die maximale Breite von den Plasmaparametern, insbesondere Dichte und Elektronentemperatur, abhängig ist. Die Ionenflußdichte im Puls ist direkt proportional zu dieser Expansionsrate. Für eine Vorhersage der implantierten Dosis müssen also die Vorgänge in der Randschicht sowie in angrenzenden Plasma verstanden sein. Dementsprechend wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen zur dynamischen Randschicht insbesondere in den letzten zehn Jahren in großer Zahl veröffentlicht [5,39]. Analytische Modelle gibt es bis heute nur für den eindimensionalen Fall [40,41]. Im Übergangsbereich zwischen Randschicht und Plasma befindet sich eine quasineutrale Vorschicht, die für einen stetigen Übergang des Potentials und der Ionendichte zwischen Plasma und Randschicht sorgt. Dieser Bereich wird in allen bisherigen Veröffentlichungen stark vereinfacht, in dem in der Regel die Vorschicht ignoriert wird.

PII ist ein Verfahren, mit dem die gesamte Oberfläche gleichzeitig implantiert wird, wobei allerdings *a priori* die räumliche Homogenität der Dosisverteilung nicht garantiert ist. Da nachträgliche Dosisbestimmungen über die gesamte Oberfläche zu aufwendig sind, braucht man ein Verfahren, mit dem die Dosisverteilung für verschiedene Werkstückgeometrien und Plasmaparameter vorhergesagt werden kann. Simulationsrechnungen existieren allerdings für maximal zwei Dimensionen, wobei aus Rechenzeitgründen noch mehr Vereinfachungen als bei den analytischen Modellen gemacht werden [42,43]. Ein direkter Vergleich zwischen Simulation und Experiment, so daß die Gültigkeit der Vereinfachungen überprüft werden kann, ist bisher nur vereinzelt durchgeführt worden [44].

Ein weiterer offener Punkt betrifft die Überführung der PII von der Forschung in die Praxis. Es sind Kostenschätzungen für kommerzielle Systeme veröffentlicht worden [7], jedoch sind grundlegende Fragen bei der Skalierung von Anlagen noch nicht befriedigend beantwortet: Kann die Anlagengröße, Pulsspannung und Plasmadichte unabhängig voneinander gewählt werden? Welche Kühl- oder Heizleistung muß installiert werden? Wie stark ist die durch Sekundärelektronen erzeugte Röntgenstrahlung?

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit Grundlagenuntersuchungen zur Plasma-Immersion-Ionenimplantation. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der experimentellen Untersuchung und der theoretischen Beschreibung der Prozesse im Plasma während der Hochspannungspulse. Sie ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 erfolgt eine theoretische Darstellung der statischen Randschicht sowie der Vorschicht. Anschließend wird eine Übersicht über die Theorien zur dynamischen Randschicht ge-

geben. Ausgehend davon wird ein neues semi-empirisches Modell entwickelt, welches die Ausdehnung der Randschicht unter Einbeziehung der dynamischen Reaktion der Vorschicht auf diese Randschichtexpansion beschreibt. Weiterhin wird das Verhalten des Plasmas nach Abschalten des Pulses beschrieben. Die Zeit, die für das Auffüllen der Verarmungszone vor der Elektrode benötigt wird, bestimmt die maximal sinnvolle Wiederholfrequenz für die Hochspannungspulse. Das Kapitel endet mit einem Abschnitt über die Modifikationen, die sich ergeben, wenn die Annahme einer unendlichen freien Weglänge aufgegeben wird. Daraus resultiert eine endliche Energieverteilung der Ionen bei kollisionsbestimmten Transit durch die Randschicht.

In folgenden Kapitel 3 werden diese theoretischen Betrachtungen durch Messungen überprüft und bestätigt. Zuerst werden in Abschnitt 3.1 orts- und zeitaufgelösten Langmuir-Sondenmessungen vorgestellt, welche die Zeitentwicklung sowohl der Rand- als auch der Vorschicht in guter Übereinstimmung mit der Theorie beschreiben. Anschließend wird in Abschnitt 3.2 die gemessene Energieverteilung der Ionen im Puls mit den Modellvorstellungen verglichen. Im Abschnitt 3.3 werden Tiefenprofile, die mit elastischer Rückstoßdetektionsanalyse (ERDA) gewonnen wurden, verwendet, um die Energieverteilung während der Pulsanstiegszeit zu ermitteln. Direkte Messungen sind hier nicht möglich, da durch das sehr schnelle Schalten der Hochspannung mit Anstiegszeiten von 25 ns/kV große Störimpulse erzeugt werden. Bei der Auswertung der Profile können auch Aussagen über die relativen Anteile verschiedener Ladungszustände von Ionen und Verunreinigungen im Plasma getroffen werden.

Die Berechnung für komplexe Werkstücke ist im Regelfall sehr zeitaufwendig. In Kapitel 4 wird eine Methode vorgestellt, welche durch zwei Näherungen nur wenige Stunden Rechenzeit benötigt und eine Genauigkeit, ausreichend für die meisten Anwendungen, liefert. Die Simulationsrechnungen werden mit Augerelektronenspektroskopie (AES) und Rutherford-Rückstreuungsmessungen (RBS) an Zylindern, die Bohrer repräsentieren und Löchern verglichen und bestätigt.

Im vorletzten Kapitel 5 werden abschließend Möglichkeiten und Beschränkungen von PII-Anlagen diskutiert. Für gegebene Pulsspannung und Anlagengröße existiert ein enger Bereich, in dem die Plasmadichte liegen muß. Daraus ergeben sich Einschränkungen für die Wahl der Plasmaquelle. Weiterhin sind damit bereits die Ionendosis pro Puls und damit die elektrische Leistung der Hochspannungsversorgung, sowie die durch Kühlung abzuführende Wärmemenge und die Leistung der Röntgenstrahlung, die abgeschirmt werden muß, festgelegt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

2 Modellierung der Randschichtausbreitung

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der PII, insbesondere die zeitabhängige Ausbreitung der Randschicht während der Hochspannungspulse dargestellt. In Abschnitt 2.1 werden die grundlegenden Eigenschaften und bestimmenden Größen eines Plasmas vorgestellt. Jedes Plasma ist von der Wand durch eine Randschicht getrennt, an die sich eine quasi-neutrale Vorschicht anschließt. Die Randschicht ist positiv geladen und beschleunigt Ionen hin zur Wand, während Elektronen abgebremst werden. Dieser Komplex wird in Abschnitt 2.2 für den stationären Fall ohne Spannungspulse behandelt.

Im anschließenden Abschnitt 2.3 wird die Randschichtexpansion nach Anlegen von Hochspannungspulsen an ein Werkstück für eindimensionale ebene, zylindrische und sphärische Geometrien unter der Annahme einer statischen Vorschicht, die sich nicht mit bewegt, hergeleitet. Diese Beschränkung wird in Abschnitt 2.4 durch die Einführung einer empirischen Relation für die Antwort der Vorschicht auf die Ausdehnung der Randschicht aufgehoben und eine allgemeine Differentialgleichung für die bewegte Rand- und Vorschicht aufgestellt. Abschnitt 2.5 behandelt schließlich die Ausbreitung des Plasmas zurück in die Randschicht nach Abschalten des Hochspannungspulses.

Die bisherigen Ausführungen zur Schichtdynamik gelten für einen kollisionsfreien Transport der Ionen durch die Randschicht. Im letzten Abschnitt 2.6 werden die Unterschiede für Plasmen mit endlicher freier Weglänge der Ionen aufgezeigt, wobei das Hauptaugenmerk auf die Verschmierung der Energieverteilung durch Stöße gelegt wird.

2.1 Definitionen

Jedes Plasma ist ein ionisiertes Gas, bestehend vorwiegend aus Ionen und Elektronen. Aber nicht jedes ionisierte Gas ist ein Plasma, sondern es müssen zusätzlich Bedingungen, nämlich Quasineutralität und kollektives Verhalten, erfüllt sein.

Quasineutralität bedeutet, daß elektrische Felder und Potentiale im Plasma abgeschirmt werden. Im ungestörten Zustand ist die Elektronendichte gleich der Ionendichte und es treten keine elektrischen Felder auf. Die Abschirmung eines Potentials ϕ_0 erfolgt exponentiell mit dem Abstand x

$$\phi(x) = \phi_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right). \quad (1)$$

Die dazugehörige Abschirmlänge, oder Debye-Länge λ_D , mit der das Potential abklingt, ist durch die Volumenplasmadichte n und die Elektronentemperatur kT_e , die proportional zur kinetischen Energie ist, bestimmt:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2}}. \quad (2)$$

Die Debye-Abschirmung ist nur dann möglich, wenn genügend Ladungsträger vorhanden sind. Die Zahl der Teilchen N_D in einer Debye-Kugel mit dem Radius λ_D

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (3)$$

muß deshalb deutlich größer als 1 sein, um kollektives Verhalten zu ermöglichen.

Kollektives Verhalten bedeutet, daß die Bewegung der geladenen Teilchen überwiegend durch

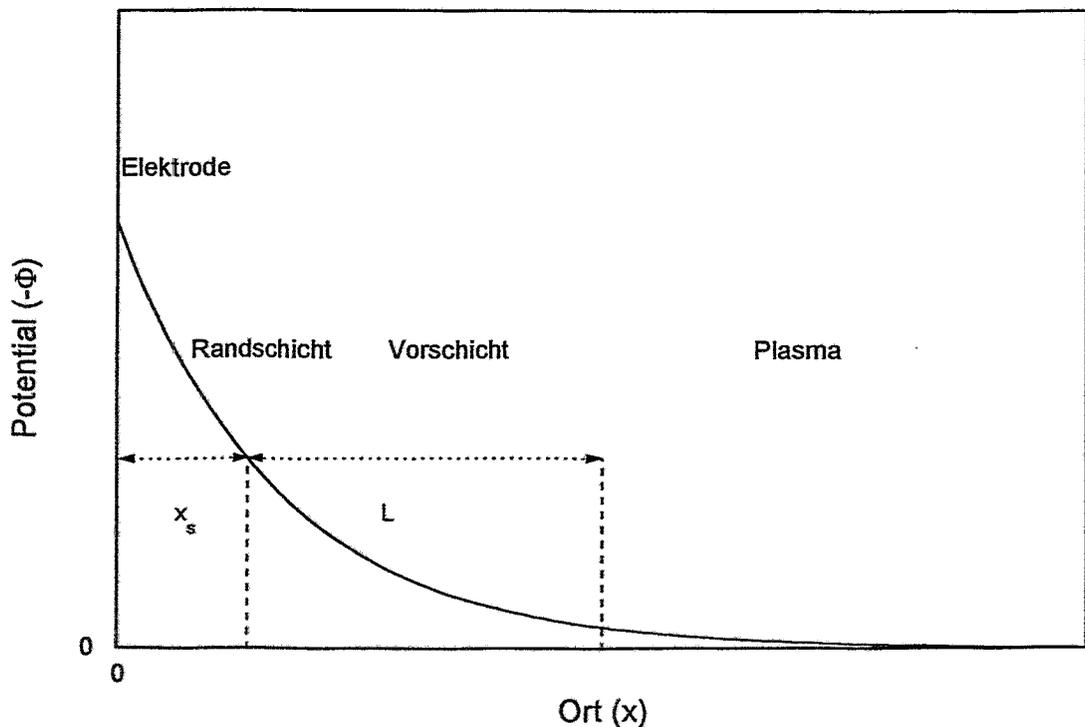


Abb. 2: Schematische Potentialverteilung in der Rand- und Vorschicht. Das Referenzpotential ist das Plasmapotential.

elektromagnetische Kräfte beeinflusst wird, Stöße mit Neutralteilchen also vernachlässigbar sind. Dies ist gegeben, wenn die mittlere Zeit τ zwischen zwei Kollisionen mit dem Hintergrundgas größer ist als das Inverse einer charakteristischen Plasmafrequenz ω .

In einem Plasma sind also folgende drei Bedingungen erfüllt:

- (1) $\lambda_D \ll$ Ausdehnung des Plasmas
- (2) $N_D \gg 1$
- (3) $\omega\tau > 1$

Bevor nun die Plasma-Wand-Wechselwirkung detailliert besprochen wird, werden einige Definitionen und Normierungen eingeführt.

Der Übergangsbereich vom Plasma zur Wand kann, wie in Abb. 2 dargestellt, in zwei Bereiche unterteilt werden. An das ungestörte Plasma, rechts im Bild, schließt sich die quasi-neutrale Vorschicht mit einer charakteristischen Länge L an, gefolgt von einer positiv geladenen Randschicht der Breite x_s . Im folgenden befindet sich der Ursprung der Ortskoordinate $x = 0$ an der Elektrode und das Potential ist relativ zum Plasmapotential U_p angegeben.

Zur Vereinfachung der nachstehenden Formeln und besserer Übersichtlichkeit werden nun einige Größen entsprechend den üblichen Konventionen normiert [45]. Die kinetische $m_i u^2/2$ und potentielle Energie Φ einfach geladener Ionen werden relativ zur Elektronentemperatur kT_e , die Ortskoordinate x im Vergleich zu einer charakteristischen Vorschichtlänge L und die Ionendichte n_i bezogen auf die Volumendichte n_o angegeben:

$$\zeta = \frac{x}{L} \quad (4)$$

$$y(\zeta) = \frac{m_i u(x)^2}{2kT_e} \quad (5)$$

$$\chi(\zeta) = -\frac{\Phi(x)}{kT_e} \quad (6)$$

$$v(\zeta) = \frac{n_i(x)}{n_o} \quad (7)$$

Die Randschicht $x_s = [2\varepsilon_o U_o / (en_o)]^{1/2}$, die bei konstanter Raumladungsdichte n_o entsteht, um einen Spannungsabfall $U_o = -\Phi/e$ zu kompensieren, heißt initiale Matrixschicht. Bei der gepulsten Randschicht wird sie als Normierungsgröße für die Länge verwendet:

$$\xi = \frac{x}{x_i}. \quad (8)$$

Die Längen ξ und ζ sind durch die Beziehung $x = \xi \cdot x_i = \zeta \cdot L$ ineinander überführbar. Die natürliche Zeitskala für die Schichtausdehnung ist durch das Inverse der Ionenplasmafrequenz $\omega_{pi} = [e^2 n_o / (\epsilon_o m_i)]^{1/2}$ gegeben. Die normierte Zeit τ ergibt sich damit zu

$$\tau = t \cdot \omega_{pi}. \quad (9)$$

Auf dieser Zeitskala ist das Verhalten der Elektronen quasi-statisch, so daß ihr kollektives Verhalten durch eine Boltzmann-Verteilung

$$n_e = n_o \exp(-\chi). \quad (10)$$

beschrieben wird. Schließlich werden die Ionen im Plasma relativ zu den Elektronen als kalt angesehen ($kT_i \ll kT_e$).

2.2 Plasma-Wand-Wechselwirkung

Im folgenden wird vorläufig nur der statische Fall ohne Spannungspuls diskutiert. Am Anfang wird die Entstehung der Vorschicht, bedingt durch das sogenannte Bohm-Kriterium, erläutert. Anschließend folgt eine Beschreibung der verschiedenen Prozesse, die in der Vorschicht ablaufen können und eine Näherungsformel für die Potentialverteilung in der Vorschicht. Der Abschnitt schließt mit einer Darstellung der Randschicht für den Fall einer kollisionsfreien Child-Langmuir-Schicht, die eine analytische Lösung für das Potential und den Strom erlaubt.

2.2.1 Plasmapotential und Bohm-Kriterium

Die Wechselwirkung eines Plasmas mit seiner Begrenzung, in der Regel die Wände des Vakuumgefäßes, ist durch die unterschiedlichen Massen und Beweglichkeiten von Elektronen und Ionen charakterisiert. Die ersten Arbeiten von Tonks und Langmuir wurden in den zwanziger Jahren [37,38] an Gasentladungen, wo die Randschicht als Dunkelraum sichtbar ist, durchgeführt. Bei kleiner Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand ist der Strom der schnelleren Elektronen größer als der Ionenstrom. Im Gleichgewicht muß also das Plasmapotential eU_p positiv gegenüber der Wand, die auf Masse liegt, sein. Der Potentialunterschied ist wenige Vielfache der Elektronentemperatur kT_e und die Randschicht ist in der Regel auf einige Debye-Längen beschränkt. Allerdings funktioniert diese Abschirmung nur, wenn zusätzlich zur Randschicht noch eine quasi-neutrale Vorschicht existiert, in der die Ionen auf die

Ionenschallgeschwindigkeit beschleunigt werden, bevor sie in die Randschicht eintreten, das sogenannte Bohm-Kriterium [46]. Ein Überblick über die Vorschicht wird in den Arbeiten von Riemann und Chen gegeben [45,47] und hier dargestellt.

Im folgenden werden diese Überlegungen quantifiziert und die statische Potentialverteilung in der Randschicht sowie das Bohm-Kriterium hergeleitet. Die Normierungsgröße für die Länge ist in diesem Abschnitt die Debyelänge λ_D . Zur Bestimmung des Potentials muß die Poisson-Gleichung gelöst werden. Aus der Energieerhaltung folgt

$$y(\zeta) = y_s + \chi(\zeta), \quad (11)$$

wobei y_s die Ionenenergie und $\chi_s = 0$ das Potential an der Schichtkante ist. Die Kontinuitätsgleichung für den dimensionslosen Ionenstrom j_i

$$j_i \equiv \frac{J}{en_o} \sqrt{\frac{m_i}{2kT_e}} = v(\zeta)y(\zeta)^{1/2} \quad (12)$$

mit der elektrischen Stromdichte J liefert dann die Ionendichte

$$v(\zeta) = \left(1 + \frac{\chi(\zeta)}{y_s}\right)^{-1/2}. \quad (13)$$

Unter Einbeziehung der Boltzmann-Verteilung für Elektronen lautet die Poisson-Gleichung:

$$\chi'' = \left(1 + \frac{\chi}{y_s}\right)^{-1/2} - e^{-\chi}. \quad (14)$$

Multiplikation mit χ' und Integration ergibt

$$\frac{1}{2}(\chi'^2 - \chi_o'^2) = 2y_s \left[\left(1 + \frac{\chi}{y_s}\right)^{1/2} - 1 \right] + e^{-\chi} - 1. \quad (15)$$

Für ein verschwindendes elektrisches Feld im Plasma ($\chi_o' = 0$) muß die rechte Seite der Gleichung für alle χ positiv sein. Für $\chi \ll 1$ kann eine Taylor-Entwicklung durchgeführt werden.

Dabei erhält man

$$\frac{1}{2} \chi^2 \left(1 - \frac{1}{2y_s}\right) > 0 \quad (16)$$

$$y_s \geq \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad u_s \geq u_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}. \quad (17)$$

Die Ionengeschwindigkeit an der Schichtkante muß also größer oder gleich der akustischen Ionenschallgeschwindigkeit u_B sein. Die Gleichung ist an der Schichtkante immer marginal erfüllt [45], d.h. „ \geq “ muß durch „ $=$ “ ersetzt werden. Daraus folgt die Potentialdifferenz $\Delta\chi = \frac{1}{2}$ zwischen der Schichtkante und dem ungestörten Plasmapotential. Die Elektronendichte und wegen der Quasineutralität, auch die Ionendichte ergeben sich nach Gleichung (10) zu

$$v_s = e^{-\frac{1}{2}} \approx 0.6. \quad (18)$$

In Abb. 3 ist der physikalische Ursprung des Bohm-Kriteriums veranschaulicht. Hier sind die Ionen- und Elektronendichte als Funktion des Potentials χ logarithmisch aufgetragen. Die Elektronendichte n_e fällt, der Boltzmann-Gleichung entsprechend, in der Randschicht zur Wand exponentiell mit dem Potential ab. Die Dichte der Ionen, die in der Randschicht beschleunigt werden, nimmt ebenfalls ab. Bei einem kleinen Anfangsimpuls fällt $n_i(\chi)$ schnell ab,

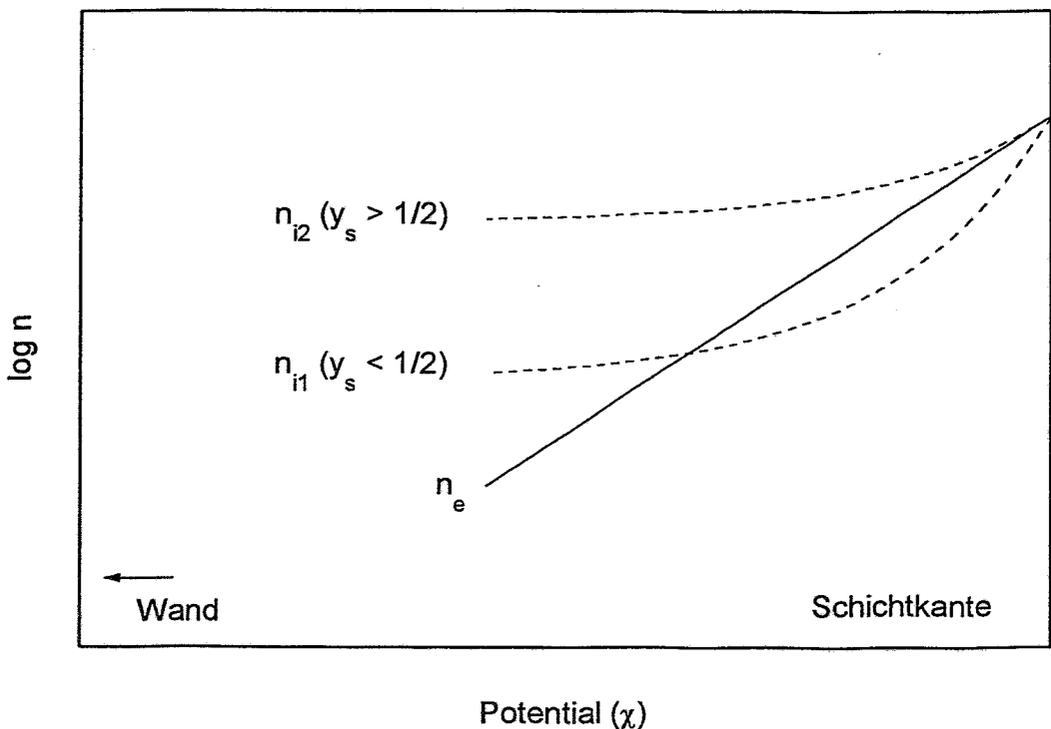


Abb. 3: Schematische Darstellung der logarithmischen Ionen- und Elektronendichte in der Randschicht in Abhängigkeit von Potential χ , das monoton mit dem Ort ζ zusammenhängt. Die Ionendichte ist für zwei Fälle, $y_s < \frac{1}{2}$ und $y_s > \frac{1}{2}$ eingezeichnet.

da das elektrische Feld die Geschwindigkeit stark erhöht. Hingegen sind die Änderung und damit auch die Dichteabnahme für einen großen Startimpuls relativ klein. Im ersten Fall kann die Ionendichte nahe der Schichtkante kleiner als die Elektronendichte werden. Dadurch wird die Krümmung von χ positiv, was der Annahme, die Randschicht stößt Elektronen ab, widerspricht. Ab einer kritischen Anfangsgeschwindigkeit u_B ist der Betrag der Anfangssteigung bei $\chi_s = 0$ für die Ionen $n_i(\chi)$ kleiner als der der Elektronen $n_e(\chi)$, was dem Bohm-Kriterium entspricht. In realen Systemen wird sich dieser Zustand immer einstellen, da bei einer anfänglich zu kleinen Beschleunigung die Schichtkante sich zur Wand bewegen wird bis zu einer Stelle, wo das Bohm-Kriterium erfüllt ist.

2.2.2 Vorschicht

Nun werden verschiedene Mechanismen diskutiert, die in der Vorschicht zu einer Beschleunigung der Ionen auf die Ionenschallgeschwindigkeit u_B führen. Anschließend wird eine analytische Näherungsformel vorgestellt, die im weiteren zur Beschreibung der Vorschicht verwendet wird. Im folgenden wird die Vorschichtlänge L als Normierungsgröße verwendet.

Im folgenden wird weitgehend dem Übersichtsartikel von Riemann gefolgt [45]. Zum Verständnis der Vorschicht kann man die Elektronen- und Ionendichte (Gleichungen (10) und (12)) gleichsetzen und logarithmisch differenzieren:

$$\frac{1}{2y} \frac{dy}{d\zeta} - \frac{d\chi}{d\zeta} = \frac{1}{j_i} \frac{dj_i}{d\zeta}. \quad (19)$$

Da in der Vorschicht, wie oben gezeigt, $y < 1/2$ gilt, folgt

$$\frac{dy}{d\zeta} - \frac{d\chi}{d\zeta} < \frac{1}{j_i} \frac{dj_i}{d\zeta}. \quad (20)$$

Ein Vergleich mit der Ionenenergieerhaltung (Gleichung (11)) zeigt, daß eine Vorschicht nur dann existieren kann, wenn mindestens eine der folgenden zwei Bedingungen erfüllt ist.

- $dj_i/dx > 0$, die Ionenstromdichte wird zur Wand hin größer, oder
- $dy/dx < d\chi/dx$, die Ionen werden, z.B. durch Reibung, abgebremst.

Folgende Mechanismen, die in einem realem Plasma nie isoliert, sondern meistens gemeinsam auftreten, stehen dafür zur Verfügung. Für die isolierten Prozesse können analytischen Lösungen für das Potential angegeben werden:

(1) **Geometrische Vorschicht mit Stromkonzentration**, ($L =$ Krümmungsradius R).

$$\zeta - \zeta_s = (1 + 2\chi)^{1/4} \cdot \exp(\chi/2) - 1 \quad (21)$$

(2) Stoßdominierte Vorschicht mit Reibung, ($L =$ Mittlere freie Weglänge λ_{mfp})

$$\zeta - \zeta_s = (\exp(-2\chi) + 2\chi - 1)/2 \quad (22)$$

(3) Ionisierende Vorschicht mit Stromerhöhung und mittlerer Abbremsung, ($L =$ Ionisierungslänge λ_{ion})

$$\zeta - \zeta_s = -\sqrt{2} \cdot (\arctan Z - Z/2 + 1/2 - \pi/4), \quad Z = (2 \exp(\chi) - 1)^{1/2} \quad (23)$$

(4) Magnetische Vorschicht, wo kinetische Energie senkrecht zur Wand in Energie parallel zur Wand transferiert wird, ($L =$ Ionengyroradius R_g).

Diese impliziten Gleichungen ergeben monoton ansteigende Potentiale χ für abnehmende Entfernungen zur Randschichtkante ζ_s . Sie können aber nicht invertiert und analytisch gelöst werden. Die entsprechenden Potentialverteilungen in der Vorschicht aus den Gleichungen (21) – (23) sind in Abb. 4 gezeigt. Die geometrische Vorschicht relaxiert zum ungestörten Plasmapotential bei $\chi = -1/2$, während eine stoßdominierte Vorschicht ein nicht verschwindendes elektri-

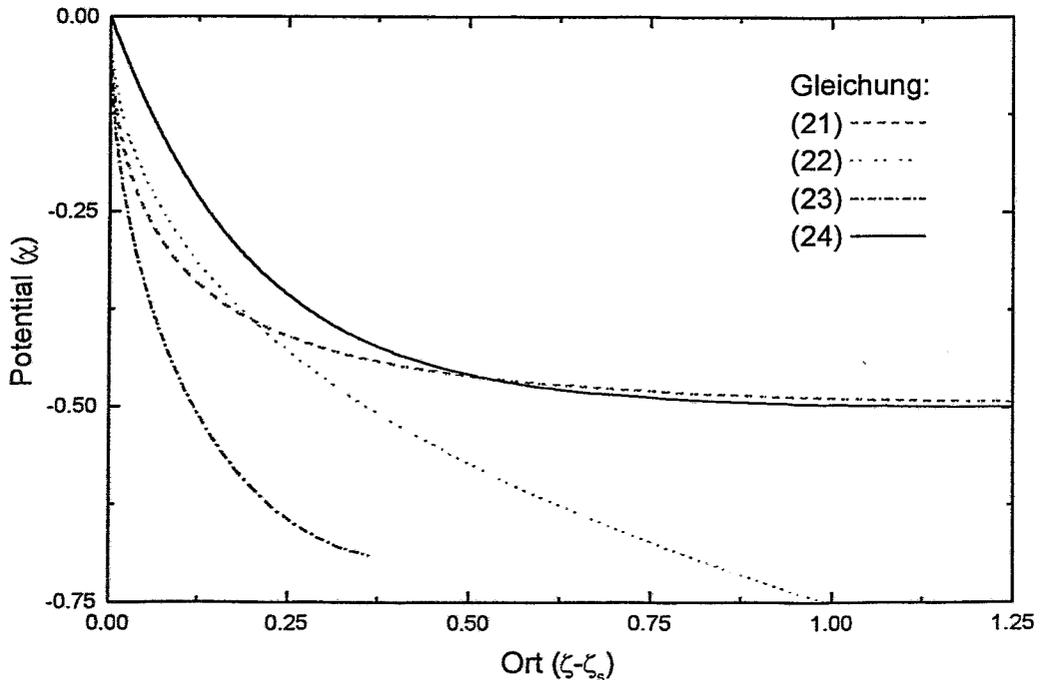


Abb. 4: Vergleich der Potentialverteilungen in der Vorschicht nach den Gleichungen. (21) – (24). Der Nullpunkt der Ortsachse entspricht der Randschichtkante ζ_s .

sches Feld im Plasma erfordert. Die ionisierende Vorschicht endet an einem Punkt, der der Symmetrieebene des Plasmas entspricht. Alle drei Lösungen zeigen eine Singularität an der Schichtkante bei $\zeta = \zeta_s$.

In einem realen Plasma, im Unterschied zu den Modellplasmen, für welche die Theorie entwickelt wurde, ist kein einziger der obengenannten Prozesse allein vorhanden. Es sind die drei erstgenannten Effekte (Einflüsse des Magnetfelds können in den Experimenten von Kapitel 3 ausgeschlossen werden), die für die Ausbildung einer Vorschicht verantwortlich sind. Die charakteristische Vorschichtlänge L ist demnach ein Mittelwert aus den drei Parametern R , λ_{mf} und λ_{ion} . Sie wird von der Größenordnung des kleinsten der drei Werte sein. Typische Werte bei den betrachteten Niederdruckplasmen sind einige Zentimeter bis wenige Dezimeter. In den Experimenten, die in Abschnitt 3.1 vorgestellt werden, ist R die bestimmende Größe. Für die Potentialverteilung $\chi(\zeta)$ in der Vorschicht wird deshalb folgender Ausdruck verwendet, der ähnliches Verhalten wie Gleichung (21) zeigt:

$$\chi = \frac{1}{2} [\exp(-5(\zeta - \zeta_s)) - 1]. \quad (24)$$

Diese Potentialverteilung ist ebenfalls in Abb. 4 dargestellt. Allerdings ist hier der Potentialanstieg nahe der Schichtkante weniger steil, da die Randschicht im realen Plasma nicht vernachlässigbar klein ist ($\lambda_D/L > 0$) und keine Singularität an der Schichtkante für $\zeta \rightarrow \zeta_s$ auftritt [45]. Dieses Potential χ ergibt die entsprechende normalisierte Ionengeschwindigkeit

$$\frac{u}{u_B} = (2\chi + 1)^{1/2} \quad (25)$$

und Ionendichte

$$v = \exp(1/2 - \chi). \quad (26)$$

Zu dem Komplex Potentialverteilung und Beschleunigung der Ionen in der Vorschicht wurden einige experimentelle Arbeiten veröffentlicht. Langmuir-Sondenmessungen (siehe Abschnitt 3.1.1) behandeln den statischen Fall – stoßfrei [48] und kollisionsdominiert [49] – und auch die dynamische Ausbreitung [41]. Die Ionengeschwindigkeit wurde mit Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) [50] bestimmt. Die jeweilige Übereinstimmung mit der Theorie ist gut.

2.2.3 Randschicht

Jetzt folgt die Beschreibung der eigentlichen Randschicht zwischen der Wand und der Vorschicht, sowie die Herleitung des raumladungsbegrenzten Child-Langmuir-Stroms der Ionen auf die Oberfläche.

Gleichung (14) kann für hinreichend große Potentiale χ nahe der Wand vereinfacht werden [47], da hier die Elektronendichte $n_e(\chi)$ vernachlässigt werden kann:

$$\chi'' \approx \left(1 + \frac{\chi}{y_s}\right)^{-1/2} \approx \sqrt{\frac{y_s}{\chi}}. \quad (27)$$

Nach einmaliger Integration und Umformung folgt

$$\chi' = 2y_s^{1/4} \chi^{1/4}. \quad (28)$$

Ausführen der 2. Integration ergibt dann

$$y_s^{1/2} = \frac{4}{9} \cdot \frac{\chi_w^{3/2}}{\zeta_s^2}, \quad (29)$$

wobei χ_w das Wandpotential ist. Dies gibt die bekannte Child-Langmuir-Gleichung für einen raumladungsbegrenzten Strom J_{CL} [37,51]

$$J_{CL} = J_+ \equiv \frac{4\epsilon_0 U_o^{3/2}}{9x_s^2} \left(\frac{2e}{m_i}\right)^{1/2}. \quad (30)$$

Diese Gleichung ist gültig für planare Geometrien und kann sowohl für zylindrische [52] als auch sphärische Geometrien [53] abgeändert werden:

$$J_{CL} = J_+ \cdot \frac{x_s}{\beta^2 x_w} \quad (31)$$

$$J_{CL} = J_+ \cdot \frac{x_s^2}{\alpha^2 x_w^2}. \quad (32)$$

x_w ist hierbei der Radius des Substrats. β^2 und α^2 sind Funktionen $f(x_s/x_w)$, die vom Verhältnis Randschichtdicke zu Substrat abhängen und in den jeweiligen Referenzen [52] und [53] tabelliert sind. Sie sind notwendig, da hier die Raumladungsdichte nahe der Oberfläche geometrisch erhöht ist. Bei kleinen Substratdurchmessern kann die Dichte an der Oberfläche auch größer als die Dichte im Volumen des Plasmas werden.

Abschließend werden noch einmal die Näherungen, die bei der Herleitung der Child-Langmuir-

Gleichung gemacht wurden, zusammengefaßt:

- Die angelegte Spannung $-eU_0$ ist größer als die Elektronentemperatur von einigen eV. Für Wände auf Masse oder Floatingpotential ist die Differenz zum Plasmapotential ungefähr $3 - 5 kT_e$. Während der Hochspannungspulse bei der PII steigt dieser Wert bis auf $10^4 kT_e$ und mehr.
- Kollisionsfreier Transport durch die Randschicht, d.h. $x_s < \lambda_{mf}$. Bei der PII ist diese Bedingung zwischen den Pulsen erfüllt, während der Pulse aber teilweise verletzt (siehe Abschnitt 2.5 zur Modifizierung der Child-Langmuir-Gleichung in kollisionsbestimmten Plasmen und Abschnitt 3.2 für gemessene Ionenenergieverteilungen).

Allgemeinere Modelle, die ohne eine oder mehrere dieser Näherungen auskommen, sind in der Literatur zu finden. Allerdings können die Gleichungen dann nicht mehr analytisch gelöst werden, sondern müssen numerisch gelöst [54,55] oder mit Simulationsrechnungen [56] behandelt werden.

2.3 Dynamische Randschichtexpansion während des Spannungspulses

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit dem Verhalten der Randschicht, wenn an eine Elektrode eine negative Hochspannung, sehr groß gegenüber der Elektronentemperatur, angelegt wird. Die Fläche dieser Elektrode muß allerdings klein gegenüber der restlichen Wand, die auf Erdpotential bleibt, sein, da sonst das Plasmapotential sich mit der angelegten Spannung verschiebt. Es wird im folgenden eine Formel hergeleitet, welche die Expansion für eindimensionale Geometrien beschreibt.

Beim Anlegen einer negativen Hochspannung an das Substrat reagiert das Plasma auf diese Potentialveränderung mit einer Expansion der Randschicht. Zuerst reagieren die Elektronen auf einer Zeitskala der inversen Elektronenplasmafrequenz, bewegen sich in das Plasma zurück und hinterlassen die sogenannte Ionenmatrixschicht, in der die Ionendichte konstant ist. Anschließend, auf einer Zeitskala der inversen Ionenplasmafrequenz (typisch sind hier 100 ns), werden die Ionen auf das Substrat beschleunigt. Es bildet sich ein raumladungsbegrenzter Strom aus. Auf einer Zeitskala von μs schließlich expandiert die Randschicht, da die Elektronen sich immer mehr von der Oberfläche entfernen, um genügend Ionen zur Abschirmung des negativen Potentials vom ungestörten Plasma in die Randschicht zu bringen.

In der Literatur finden sich analytische Beschreibungen der Ionenmatrixschicht für verschiedene eindimensionale Geometrien [5] – planar, zylindrisch und sphärisch – sowie der Rand-

schichtexpansion für Rechteckpulse [40,57,58] und trapezförmige Pulse [59]. Ebenso existieren numerische Simulationen mit verschiedenen Verfahren [39,42].

Ausgehend von der Child-Langmuir-Gleichung (30) kann eine modifizierte Gleichung für eine sich ausbreitende Randschicht während eines negativen Spannungspulses aufgestellt werden. Die Gültigkeit ist für die oben genannten Annahmen bei der Herleitung der Child-Langmuir-Gleichung gegeben, wenn eine zusätzliche Randbedingung erfüllt ist. Die Spannung und die Randschichtausdehnung dürfen sich während des Fluges der Ionen durch die Randschicht nicht merklich ändern. Dies wird als quasi-statische Randschicht für die Ionen bezeichnet und ist bei den typischen Puls- und Plasmaparametern immer erfüllt.

Der Driftstrom (siehe Gleichung (18))

$$j = e^{-1/2} \cdot en_o u_B \cong 0.6en_o u_B, \quad (33)$$

der aus der Vorschicht in die Randschicht eintritt, wird ergänzt durch den Beitrag dx_s/dt der Ionen, die durch die sich in das Plasma bewegende Schichtkante freigelegt werden, also durch das elektrische Feld in der Randschicht auf das Werkstück beschleunigt werden. Dieser Term kann am Anfang des Pulses ein mehrfaches der Ionenschallgeschwindigkeit betragen und sinkt später, wenn die Schicht wieder stationär wird, auf Null ab. Bei Spannungen von 20 bis 40 kV und üblichen Plasmaparametern kann die anfängliche Expansionsgeschwindigkeit durchaus 10 km/s erreichen, während die Ionenschallgeschwindigkeit bei 1 bis 2 km/s liegt.

Für nicht planare Geometrien muß ein zusätzlicher Faktor (x_s/x_w) bzw. $(x_s/x_w)^2$ eingeführt werden, da der Ionenstrom am Substrat konzentriert wird. Es ergibt sich folgender Satz von Gleichungen, die jeweils für planare, zylindrische oder sphärische Geometrie gültig sind [5]:

$$\begin{aligned} J &= 0.6en_o \left(\frac{dx_s}{dt} + u_B \right) \\ J &= 0.6en_o \frac{x_s}{x_w} \left(\frac{dx_s}{dt} + u_B \right) \\ J &= 0.6en_o \left(\frac{x_s}{x_w} \right)^2 \left(\frac{dx_s}{dt} + u_B \right). \end{aligned} \quad (34)$$

Die Kombination mit der entsprechender Gleichungen (30) – (32) ergibt die allgemeine Formel

$$\frac{J_+}{\gamma^2} = 0.6en_o \left(\frac{dx_s}{dt} + u_B \right), \quad (35)$$

wobei $\gamma^2 = 1, \beta^2,$ oder α^2 für planare, zylindrische, oder sphärische Symmetrie gilt. Die Normierung ergibt schließlich

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{2}{9 \cdot 0.6\gamma^2\xi^2} - u_c \quad (36)$$

$$u_c = \sqrt{\frac{kT_e}{2eU_o}}. \quad (37)$$

Diese Formel kann in ähnlicher Form auch in der Literatur gefunden werden. Allerdings fehlt teilweise der Term u_c [59], so daß sie eigentlich nur für sehr kurze Pulse anwendbar ist. Oder der Abfall der Ionendichte in der Vorschicht wird vernachlässigt, was sich im Fehlen des Faktors 0.6 äußert [40].

Für ein Plasma, das aus mehr als einer Ionenspezies besteht, berechnet sich die effektive Masse M , die in Gleichung (30) anstelle von m_i eingesetzt werden muß, nach [60] zu :

$$\sqrt{M} = \sum_{i=1}^n k_i \sqrt{m_i}, \quad (38)$$

wobei k_i der Anteil der Ionensorte i an der Gesamtdichte ist und die Summe $\sum k_i = 1$ sein muß. Anfänglich werden die leichten Ionen stärker beschleunigt, aber dafür sinkt auch ihre Dichte schneller ab. Nach einer Übergangszeit am Anfang des Pulses, die wenige Perioden der Ionenplasmafrequenz dauert, stellt sich aber ein Gleichgewicht ein und der Ionenstrom der einzelnen Spezies ist proportional zum Anteil am Plasma, $j_i/k_i = const$. Für die Schichtausbreitung gelten ansonsten die folgenden Gleichungen unverändert.

2.4 Randschichtexpansion mit dynamischer Vorschicht

In den meisten Fällen ist die Breite der Randschicht nach Anlegen des Spannungspulses von der gleichen Größenordnung wie die Vorschicht, so daß als zusätzliche Komplikation in der theoretischen Beschreibung die Reaktion der Vorschicht auf die sich verändernde Randschicht berücksichtigt werden muß.

Im stationären Fall ohne Hochspannung verläuft die Vorschicht von der auf dieser Skala vernachlässigbaren Randschicht wie in Abb. 5.a) schematisch dargestellt, bis weit ins Plasma hin-

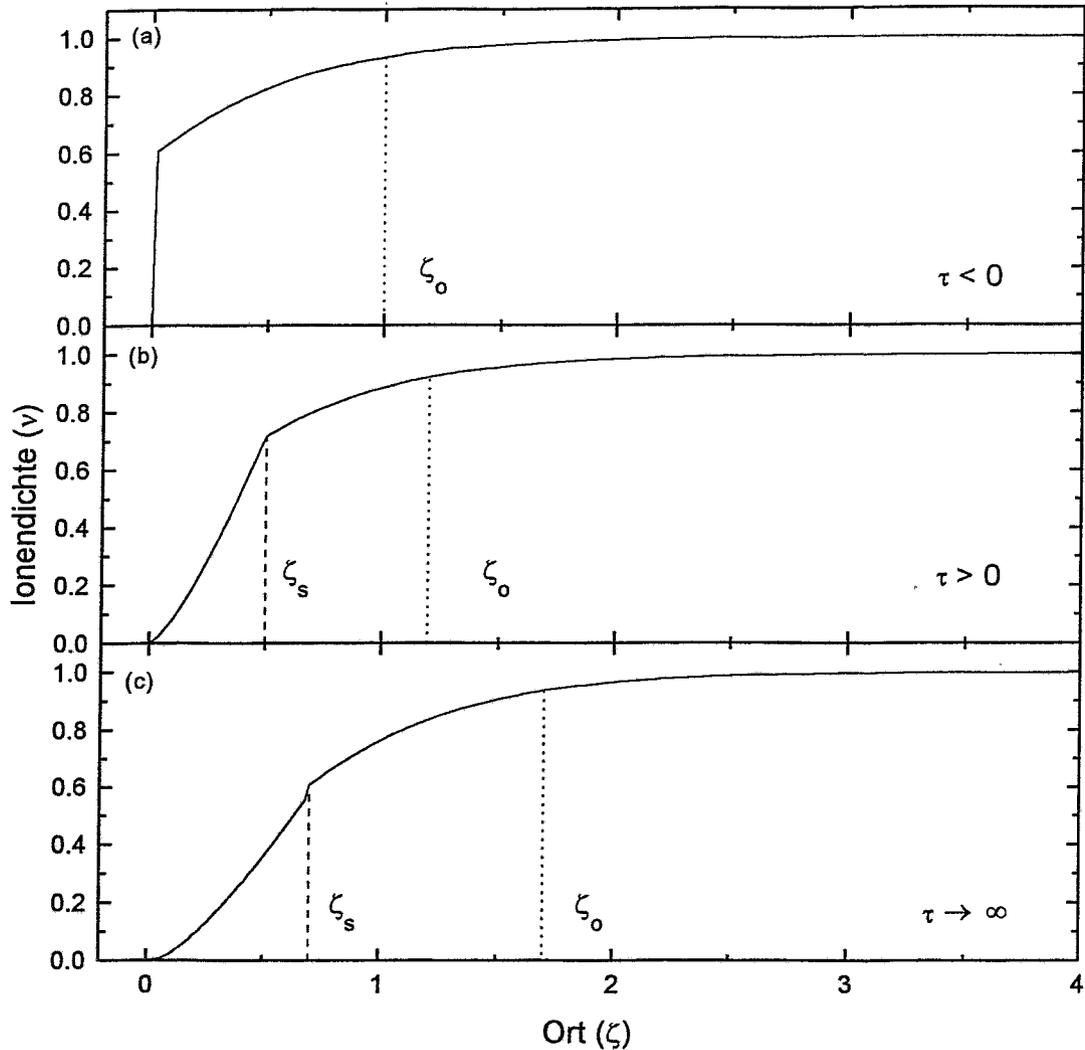


Abb. 5: Schematische Rand- und Vorsichtausdehnung: a) Ohne Hochspannung ist die Randschicht vernachlässigbar gegenüber der Vorsicht; b) nach Anlegen des Hochspannungspulses expandiert die Randschicht in die Vorsicht, die nur langsam reagiert, hinein; c) die Randschicht wird nach einer endlichen Zeit, und nach einer noch längeren Zeit stellt sich die ursprüngliche Vorsichtdicke wieder ein.

ein. Nach Anlegen des Spannungspulses breitet sich die Randschicht in die Vorsicht aus. Für eine Schichtexpansion langsamer als die Ionenschallgeschwindigkeit u_B können sich die Dichteänderungen in der Vorsicht in das quasi-neutrale Plasma ausbreiten und die Randschicht drängt die Vorsicht in das Plasma zurück [61].

Für eine Schichtausbreitung mit Überschallgeschwindigkeit existieren diese Wellen nicht. Hier wird die Vorschicht von der Randschicht einfach überrollt (siehe Abb. 5.b). Nach einer endlichen Zeit ist die Randschicht wieder stationär und die stationäre Vorschicht hat sich wieder eingestellt, nur um die neue Randschichtausdehnung ins Plasma hinein verschoben (siehe Abb. 5.c).

In der Literatur finden sich, außer einer Arbeit [41] für eine sich gleichmäßig ausbreitende Randschicht, keine Darstellungen, in der Veränderungen in der Vorschicht und die damit verbundene Modifizierung der Randschichtausbreitung diskutiert werden. Deshalb wird ein selbst entwickelter semi-empirischer Ansatz für die Vorschichtkinetik verwendet, um eine geschlossene Darstellung der dynamischen Schichtausbreitung unter Einbeziehung der Vorschicht zu ermöglichen.

Im folgenden wird eine Zeitkonstante $T^{\text{pic}} = L/u_B$ für die kollektive Bewegung der gesamten Vorschicht angesetzt, die bei der PII in der Größenordnung von 100 μs liegt. Als repräsentativ für die Vorschicht sei der Punkt $\zeta_o(0) = 1$, d.h. $x_o = L$, angenommen. Weiterhin wird angenommen, daß die Zeitentwicklung der Vorschicht linear von der Abweichung aus dem Gleichgewichtszustand $\zeta_o - \zeta_s = 1$ abhängt:

$$\frac{d\zeta_o}{dt} = \frac{1 + \zeta_s - \zeta_o}{T^{\text{pic}}} \quad (39)$$

Diese Differentialgleichung wird durch die folgende kinetische Gleichung 1. Ordnung gelöst:

$$\zeta_o = 1 + \zeta_s \cdot (1 - \exp(-t/T^{\text{pic}})), \quad (40)$$

wobei für $\tau = 0$ die Plasmagrenze bei $\zeta_s = 0$ angesetzt wurde. Da die Vorschicht der Randschichtexpansion nur mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung folgt, ist die nominelle Vorschichtdicke reduziert. Der Vorschicht-Schicht-Übergang ist zu einem niedrigeren Potential χ verschoben. Dies führt zu einer erhöhten Ionendichte

$$v_s(t) = \exp[-\chi(\zeta_o(t))] \quad (41)$$

und reduzierten kinetischen Energie

$$y_s(t) = \chi(\zeta_o(t)) \quad (42)$$

$$u_s^2(t) = u_B^2 \cdot 2\chi(\zeta_o(t)). \quad (43)$$

Einsetzen dieser zeitabhängigen Faktoren in Gleichung (36) ergibt schließlich folgende Differentialgleichung

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{2}{9v_s \gamma^2 \xi^2} - u_c \cdot \frac{u_s}{u_B}, \quad (44)$$

die mit numerischen Verfahren gelöst werden muß. Die beiden Effekte, reduzierte Anfangsgeschwindigkeit und erhöhte Ionendichte an der Schichtkante, kompensieren sich teilweise, so daß nur geringe Abweichungen im Ionenstrom am Substrat und in der Schichtausdehnung zwischen den Gleichungen (36) und (44) auftreten. Jedoch ist die zeitlich verzögerte Reaktion der Vorschicht experimentell nachweisbar (siehe Abschnitt 3.1) und muß deshalb auch theoretisch beschrieben werden.

2.5 Verhalten des Plasmas nach Abschalten des Spannungspulses

Der nächste Punkt, der diskutiert werden muß, ist das Zurückweichen der Randschicht nach Abschalten des Hochspannungspulses. In der Zeit zwischen zwei Pulsen muß die Zone vor dem Werkstück wieder mit Plasma aufgefüllt werden, so daß im Idealfall beim Anlegen des nächsten Pulses der gleiche Ausgangszustand wieder erreicht ist.

Für die folgenden Betrachtungen sei ein Rechteckpuls mit einer Abfallzeit kleiner als die inverse Ionenplasmafrequenz angenommen. Die Elektronen reagieren wiederum am schnellsten und neutralisieren während des Abschaltens des Pulses auf einer Zeitskala der inversen Elektronenplasmafrequenz die lokale Ionendichte, die deutlich kleiner ist als die Gleichgewichtsdichte vor dem Puls. Anschließend setzt ambipolare Diffusion der Elektronen und Ionen aus dem Plasmavolumen bis zum Ausgleich des Konzentrationsgradienten ein. Der Ionenfluß Γ_i berechnet sich nach [62] zu

$$\Gamma_i = n \frac{T_e}{T_i} \left(\frac{e T_i}{2 \pi m_i} \right)^{1/2}. \quad (45)$$

Zur Vereinfachung wird die Plasmadichte als Stufenfunktion angesetzt. Die Dichte springt bei $x(t_p)$, der Randschichtposition am Pulsende t_p , von n_c in der Randschicht auf n im Plasma. Zusätzlich findet noch ein Rückfluß von Ionen aus der Schicht, proportional zu n_c , der anfangs vernachlässigbar ist, statt. Die Änderung der Ionendichte ist

$$\frac{dn_s}{dt} = \gamma (n - n_c) \quad (46)$$

wobei als Konstante

$$\gamma = \frac{1}{x(t_p)} \frac{T_e}{T_i} \left(\frac{kT_i}{2\pi m_i} \right)^{1/2} \quad (47)$$

die inverse Zeit genommen wird, in der die ehemalige Randschicht ohne Berücksichtigung der Rückdiffusion aufgefüllt werden würde. Lösung der Differentialgleichung ergibt für $t > t_p$ die Zeitentwicklung der Plasmadichte $n_c(t)$ in der Randschicht

$$\frac{n_c(t)}{n_o} = 1 - \left(1 - \frac{n_c(t_p)}{n_o} \right) e^{-\gamma(t-t_p)} \quad (48)$$

Der Mechanismus der ambipolaren Diffusion ist für die Plasmen, die bei der PII Verwendung finden, im allgemeinen effektiver als die Auffüllung nur durch den Strom $\Gamma_v = 0.6nub_B$ aus der Vorschicht, da das Verhältnis $\Gamma/\Gamma_v \approx 2/3 (T_e/T_i)^{1/2}$ deutlich größer als 1 ist. Die Zeitkonstante $1/\gamma$ liegt in der Größenordnung von 10 bis 100 μ s.

Für eine detailliertere analytische Beschreibung müßten das zeitabhängige Verhalten der Randschichtkante und das Zusammenspiel von Vorschicht und Diffusion genauer berücksichtigt werden, was bis jetzt in der Literatur noch nicht getan wurde und auch den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

2.6 Kollisionsbestimmte Plasmen

Wie oben erwähnt, ist ein Prozeß der zur Ausbildung einer Vorschicht führt, die Abbremsung der Ionen durch Stöße. Dabei ist die mittlere freie Weglänge λ_{mf} von der Größenordnung der Vorschicht und damit auch der expandierenden Randschicht. Die bisherigen Formeln gelten für $\lambda_{mf} \gg x_s$, d.h. Kollisionen wurden vernachlässigt. Für kollisionsbestimmten Transport durch die Randschicht müssen die oben hergeleiteten Formeln entsprechend modifiziert werden. Gleichzeitig ist die Energieverteilung nicht mehr monoenergetisch, sondern abhängig von der mittleren Zahl der Kollisionen. Während der Beschleunigung durch die Randschicht wird sich eine Verbreiterung zu niedrigeren Energien bis hin zu einer reinen Maxwell-Verteilung für unendlich viele Stöße einstellen.

In der Literatur finden sich experimentelle und theoretische Arbeiten für statische Randschichten ohne Spannungspulse [63,64]. Der Einfluß von Stößen in der expandierenden Randschicht nach Anlegen von Spannungspulsen wurde ebenfalls eingehend untersucht. Für kollisionsdo-

minierte Randschichten wurde die Energie- und Winkelverteilung berechnet [65,66]. Weiterhin existieren Simulationsrechnungen mit Monte-Carlo oder Particle-in-cell Verfahren [67,68], sowie Vergleiche mit experimentellen Daten, die aus LIF-Messungen stammen [69,70]. In einer neueren Arbeit wurden für einen Puls mit endlicher Anstiegszeit der Ionenfluß und die Ionenenergieverteilung ausgehend von einer modifizierten Child-Langmuir-Gleichung berechnet [71].

Im folgenden werden die notwendigen Modifizierungen der Child-Langmuir-Gleichung unter Einbeziehung von Kollisionen und die dadurch verursachte Änderung der Energieverteilung in Anlehnung an die Referenzen [64] und [71] diskutiert.

Man kann zwischen drei verschiedene Kollisionen der Ionen und Neutralteilchen im Plasma unterscheiden: elastische Kollisionen, Stoßionisation und Ladungsaustausch. Den größten Wirkungsquerschnitt besitzen die Ladungsaustauschprozesse [63], so daß dieser Prozeß dominiert und im folgenden als einziger betrachtet wird.

Die charakteristische Größe ist die mittlere freie Weglänge λ_{mfp} , oder normiert auf die Dicke der Ionenmatrixschicht, $\Lambda = \lambda_{\text{mfp}}/x_i$. Streng genommen ist der Stoßquerschnitt und damit Λ energieabhängig [67,72]. Er nimmt zu höheren Energien ab und ist ab 1 – 5 kV nahezu konstant. Aber in erster Näherung kann aus der mittleren Ionenenergie ein mittlerer Stoßquerschnitt abgeleitet werden [68]. Allerdings variiert dieser dann mit der Pulsspannung U_o , so daß bei kleinen Spannungen Λ kleiner ist als bei höheren. Die relative Energieverteilung ist damit von der angelegten Spannung abhängig.

Für stoßdominierte Plasmen ($\lambda_{\text{mfp}} \ll x_s$) ergibt sich folgende Potentialverteilung in der modifizierten Child-Langmuir-Gleichung [64]:

$$U = \frac{3}{5} \left(\frac{3\pi^{1/2} j}{2\epsilon_o} \right)^{2/3} \left(\frac{m_i}{2e} \right)^{1/3} \frac{x_s^{5/3}}{\lambda_{\text{mfp}}} \quad (49)$$

Der Vergleich mit der klassischen Child-Langmuir-Gleichung (30) zeigt, daß sich die beiden Gleichungen an einem Punkt $x_o = 125\lambda_{\text{mfp}}/12\pi$ schneiden und in der Umgebung dieses Punktes nur wenig von einander abweichen. Für den Übergangsbereich kann man folgende Näherungslösung konstruieren, die selbst auch ein Potential für einen raumladungsbegrenzten Strom ist. Für $x_s < x_o$ verhält sie sich wie Gleichung (30) und für $x_s > x_o$ nähert sie sich Gleichung (49) [64]:

$$U = \left(\frac{9j}{4\epsilon_0} \right)^{2/3} \left(\frac{m_i}{2e} \right)^{1/3} x_s^{4/3} \left(1 + \frac{12\pi x_s}{125 \lambda_{\text{mfp}}} \right)^{1/3} \quad (50)$$

Die entsprechende Differentialgleichung (vergleiche mit Gleichung (36)) für die Schichtexpansion lautet dann

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{2}{9\xi^2 \sqrt{1 + \frac{12\pi \xi}{125 \Lambda}}} \quad (51)$$

für planare Geometrien unter Vernachlässigung der Vorschicht und des Driftstroms u_B . Der Effekt des zusätzlichen Terms unter der Wurzel in Gleichung (51) ist eine scheinbare Erhöhung der Ionenmasse. Die Randschichtexpansion wird langsamer und gleichzeitig wird die maximale Schichtdicke im Gleichgewicht kleiner.

Der Ionenfluß Γ_o ist in dieser Näherung proportional zu $d\xi/d\tau$. Die Dosis pro Puls der Länge t_p ist entsprechend proportional zum Integral, also zur Differenz der Randschichtdicke zwischen Pulsende und -anfang $\xi(t = t_p) - \xi(0)$.

Die Zahl der Kollisionen pro Wegintervall $d\xi$ ist für eine konstant freie Weglänge gleich $\Gamma_o d\xi/\Lambda$. Weiterhin ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ion nach einer Kollision bei ξ das Substrat ohne weitere Kollisionen erreicht, $\exp(-\xi/\Lambda)$. Damit ergibt sich der Ionenfluß im Energieintervall von χ bis $\chi + d\chi$ zu

$$\Gamma(\chi) d\chi = \Gamma_o \frac{d\xi}{\Lambda} \exp\left(\frac{-\xi(\chi)}{\Lambda}\right) \quad (52)$$

mit der invertierten Potentialverteilung $\xi(\chi)$. Die Energieverteilung der Ionen ist dann

$$\Gamma(\chi) = \Gamma_o \exp\left(\frac{-\xi_s(t)}{\Lambda}\right) \delta(\chi - \chi_o) + \frac{\Gamma_o}{\Lambda} \frac{d\xi}{d\chi} \exp\left(\frac{-\xi(\chi)}{\Lambda}\right). \quad (53)$$

Der erste Term ist eine δ -Funktion, welche die Ionen ohne Energieverlust repräsentiert und der zweite Term steht für die Ionen, die in der Randschicht Energie verloren haben. Diese Verteilung ist zeitabhängig, da sich die Randschicht im Puls ausdehnt und damit das Verhältnis von Randschicht zu freier Weglänge kleiner wird.

Zur Berechnung der Energieverteilung braucht man jetzt noch die Potentialverteilung $\xi(\chi)$, die sich mit

$$\chi(\xi) \approx \chi_o - \left(\frac{9}{2}\right)^{2/3} \Gamma_o^{2/3} (\xi_s - \xi)^{4/3} \left[1 + \frac{12\pi}{125} \frac{\xi_s - \xi}{\Lambda}\right]^{1/3} \quad (54)$$

approximieren läßt [64]. Der Nullpunkt des Potentials ist zum Substrat ($\xi = 0$) verschoben. Damit ist $\chi = \chi_o$ an der Schichtkante $\xi = \xi_s$ und ein Ion, das am Ort ξ eine Kollision erfährt, wird mit der Energie $\chi(\xi)$ an der Oberfläche eintreffen.

Bei PII-Prozessen, die bei niedrigen Drücken ablaufen, ist der Anteil der Ionen Γ_s wichtig, welche die Randschicht ohne Stöße durchlaufen, da er die erreichbare Konzentration im Substrat bei der nominellen Reichweite angibt. Er hängt nur noch vom Verhältnis ξ/Λ ab:

$$\Gamma_s = \Gamma_o \exp\left(\frac{-\xi_s(t)}{\Lambda}\right). \quad (55)$$

Für Messungen der Energieverteilung in einem schwachen Kollisionsregime, wo ξ/Λ in der Größenordnung von $\frac{1}{2}$ oder darunter liegt, ist dieser Wert Γ_s der aussagekräftigste Parameter. Die Energieverteilung ist hier strukturlos und steigt von 0 bis eU_o monoton an.

3 Experimente

Das Hauptproblem bei der PII ist die *in-situ*-Bestimmung der implantierten Ionendosis. Der Gesamtstrom durch das Werkstück, der als Maß für die Dosis verwendet wird [73], enthält außer dem über die gesamte Oberfläche integrierten Ionenstrom, der lokal durchaus stark variieren kann, auch den Sekundärelektronenstrom, der bis zu 90% des Stroms [10] ausmachen kann. SIMS-Tiefenprofilanalysen der implantierten Proben sind ein anderer Weg [74], der auch seine spezifischen Nachteile, wie Matrixeffekte hat. Für flache Implantationsprofile von 2 μm oder weniger ist die Ionenstrahlanalytik ein geeignetes quantitatives Verfahren [75]. In einer neueren Arbeit wird die Intensität der von den Sekundärelektronen erzeugten Röntgenstrahlung als Maß für den Ionenfluß verwendet [76].

Ein weitere Punkt, der von Interesse ist, ist die Energie- und Tiefenverteilung der Ionen für sehr kurze Pulse von 1 – 2 μs . Für diese maximale Ladung pro Puls, gibt es zwei Gründe: Einerseits die Abnahme der kinetischen Energie durch die Aufladung der Oberfläche [21] und andererseits den dielektrischen Durchbruch von Isolationsschichten [77].

Für die orts- und zeitabhängige Messung der Plasmadichte in der Vorschicht existieren zwei Arbeiten. In der einen [41] wird für eine Anordnung, die zwischen planarer und sphärischer Geometrie liegt – und theoretisch schwer zu behandeln ist – der Elektronensättigungsstrom einer Langmuir-Sonde als Maß für die Plasmadichte genommen. In einer zweiten Arbeit [78] wird eine statische Vorschicht mit LIF gemessen und der Einfluß der Dichteabnahme in der Vorschicht auf die Expansionsgeschwindigkeit auch andiskutiert. Eine direkte Messung des zeitlichen Verhaltens der Vorschicht ist aber auch hier nicht publiziert.

Deshalb wurden in dieser Arbeit zeit- und orts aufgelöste Sondenmessungen sowohl für eine Halbkugel als auch eine sehr große Platte durchgeführt, die beide einfach zu modellieren sind. Aus der gesamten Sondenkennlinie wurden anschließend die relevanten Plasmamaparameter bestimmt. In Abschnitt 3.1 wird dieses Experiment vorgestellt und die Theorie, die in Abschnitt 0 entwickelt wurde, überprüft. Gleichzeitig wird das Auffüllen des verarmten Schichtgebietes mit Plasma aus dem ungestörten Bereich beobachtet und kritisch mit der einfachen Theorie aus Abschnitt 2.5 verglichen.

Abschnitt 3.2 beschäftigt sich erstmalig mit der direkten Messung der Energieverteilung der Ionen während eines Hochspannungspulses bei der PII. Mit einem Faraday-Cup wurden zeit- aufgelöste Daten für verschiedene Implantationsspannungen und Plasmadichten gewonnen, die

zum Vergleich mit der Theorie auf das Verhältnis freie Weglänge zu Schichtbreite normiert werden und mit den Vorhersagen aus Abschnitt 2.6 verglichen werden.

Für sehr kurze Pulse kann dieses Verfahren nicht angewendet werden, da hier die elektromagnetischen Störpulse im Pulsanstieg zu sehr stören. Es muß also wieder auf indirekte Verfahren zurückgegriffen werden. Der letzte Abschnitt 3.3 dieses Kapitels zeigt deshalb, wie aus Tiefenprofilen mit hoher Auflösung, die nach der Implantation mit ERDA gewonnen wurden, zusätzlich zur Energieverteilung auch die relativen Anteile verschiedener Ionen im Plasma und Verunreinigungen bestimmt werden können.

3.1 Orts- und zeitaufgelöste Randschichtausbreitung

Bevor die eigentlichen Messungen vorgestellt werden, erfolgt in einem Einschub eine kurze Darstellung der Theorie von Sondenmessungen. Dann wird der experimentelle Aufbau beschrieben und die gewonnenen Daten werden mit der Theorie aus Abschnitt 2.4 verglichen.

3.1.1 Theorie der Langmuirsonde

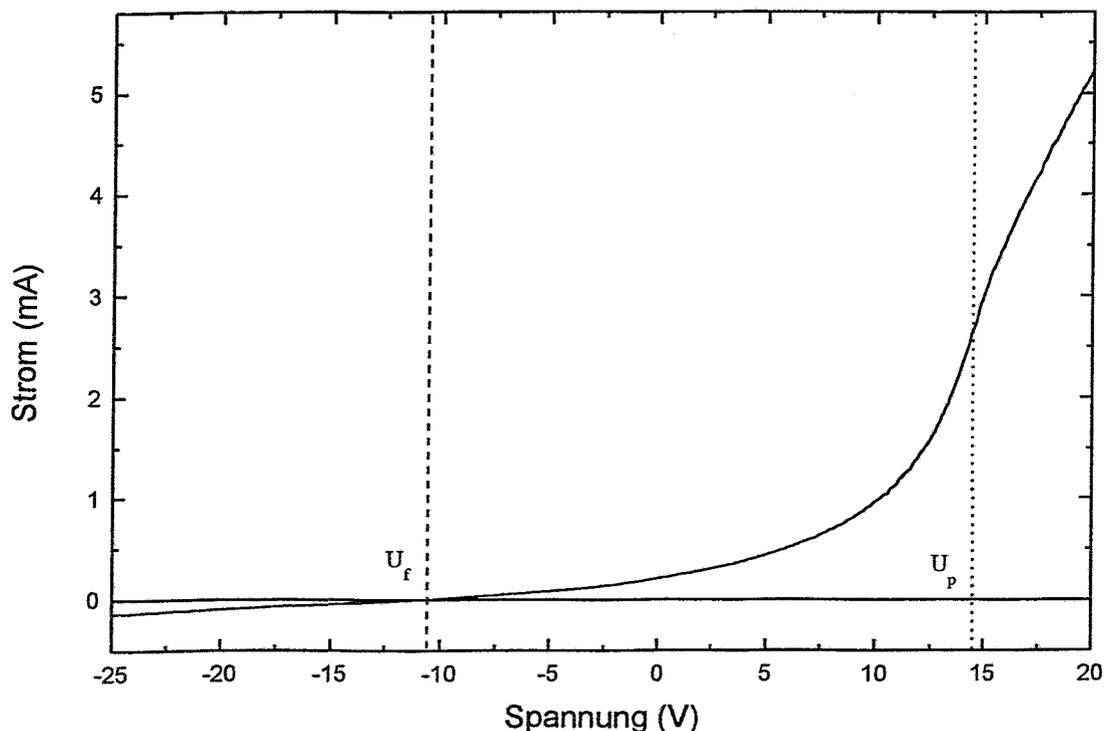


Abb. 6: Typische Sonden-Kennlinie gemessen in einer Stickstoff-Niederdruck-Gasentladung (siehe Abschnitt 3.2.1). Das Floatingpotential liegt bei -10.8 V und das Plasmapotential bei 14.5 V.

Elektrostatische Sonden, d.h. Langmuirsonden, sind ein unverzichtbares diagnostisches Werkzeug zur Charakterisierung von Plasmen. Durch Variation der angelegten Spannung werden hier Elektronen oder Ionen aus dem Plasma angezogen. Aus der Strom-Spannungs-Kennlinie können dann die Plasmaparameter Dichte, Ionen-, Elektronentemperatur und Plasmapotential extrahiert werden. In der einfachen Theorie wird für die Elektronen eine Maxwell-Verteilung angenommen, die allerdings in den hier betrachteten Niederdruckentladungen im allgemeinen nicht anzutreffen ist.

Eine Sonde verursacht, wie eine Wand, eine Störung des Plasmas, so daß wieder die Randschichttheorie verwendet werden muß. Für sinnvolle Messungen darf der Strom durch die Sonde nur ein unwesentlicher Beitrag des gesamten Diffusionsstromes sein, da sonst eine zu große Störung des Plasmas vorliegt. Die Verhältnisse mit und ohne Sonde sind dann nicht mehr vergleichbar. Die Kennlinie wird durch zwei charakteristische Spannungen, das Plasmapotential U_p und das Floatingpotential U_f , in drei Bereiche unterteilt (siehe Abb. 6).

Das Plasmapotential ist definiert durch ein Maximum in der 1. Ableitung des Stroms bzw. den Nulldurchgang der 2. Ableitung

$$\frac{d^2 I(U = U_p)}{dU^2} = 0. \quad (56)$$

Es dient als Referenzpotential für alle weiteren Potentiale. Den Bereich zwischen Floating- und Plasmapotential nennt man den Anlaufbereich, da hier nur ein Teil der Elektronen genügend thermische Energie besitzt um den Potentialberg zu überwinden. Für eine Spannung an der Sonde, die positiver als das Plasmapotential ist, mißt man den Elektronensättigungsstrom.

Das Floatingpotential U_f liegt an der Stelle $I(U_f) = 0$ und ist ungefähr proportional zur Elektronentemperatur [47]

$$U_f \approx -\frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right). \quad (57)$$

Hier gelangen gleich viele Elektronen und Ionen auf die Sonde. Für Spannungen deutlich negativer als das Floatingpotential werden alle Elektronen von der Sonde abgestoßen und die Ionen beschleunigt. Man spricht hier vom Ionensättigungsbereich.

Aus einer Maxwell-Verteilung ergeben sich die Parameter Elektronendichte und Temperatur wie folgt aus der Kennlinie: In der halblogarithmischen Auftragung $\ln I$ über U ergibt sich die

Elektronentemperatur aus der Steigung der Kurve und dem Elektronensättigungsstrom I_{sat} zu

$$kT_e = e \cdot \left(\frac{d[\ln(I/I_{sat})]}{dU} \right)^{-1} \quad (58)$$

Die entsprechende Plasmadichte folgt dann aus dem Gesamtstrom

$$I(U_p) = eAn \sqrt{\frac{T_e}{2\pi m_e}}, \quad (59)$$

wobei A die Oberfläche der Sonde ist.

Man findet häufig Kennlinien, die durch zwei Geraden in der halblogarithmischen Auftragung beschrieben werden können. Hier werden oft zwei Gruppen von Elektronen, heiße und kalte, unterschieden und der obige Formalismus wird weiter verwendet. Streng genommen ist dieser Ansatz nicht zulässig. Für die Auswertung von Elektronenverteilungen, die nicht einer Maxwell-Verteilung gehorchen, sind verschiedene Theorien entwickelt worden [79]:

- Druyvesteyn-Verfahren, wo die Ableitungen der Kennlinie zur Bestimmung der Plasmparameter verwendet werden.
- Orbital-Motion-Limit-Theorie (OML) für Sondenspannungen im Bereich der Sättigung des Elektronenstroms, die bei kollisionsbestimmten Randschichten angewendet wird.
- OML-Theorie im Bereich des Ionensättigungsstroms.
- Radiale Bewegungstheorien für die Anziehung von Ionen.

Im folgenden wird das Druyvesteyn-Verfahren [80] kurz vorgestellt, da es die zuverlässigsten Ergebnisse liefert [79]. Die Information über die vorliegende Energieverteilungsfunktion $F_e(E)$ ist im Elektronenanlaufstrom in integraler Form enthalten

$$F(E) = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{8m_e E}{e^3}} \cdot \frac{d^2 I}{dU^2}, \quad (60)$$

und die Elektronendichte ergibt sich zu

$$n_e = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{8m_e}{e^3}} \int_{-\infty}^0 \frac{d^2 I}{dU^2} U^{-1/2} dU. \quad (61)$$

Man kann nun eine effektive Elektronentemperatur T_{eff} einführen, die auch für die Berechnung des Bohm-Kriteriums für beliebige Elektronenverteilungen verwendet werden muß [45]:

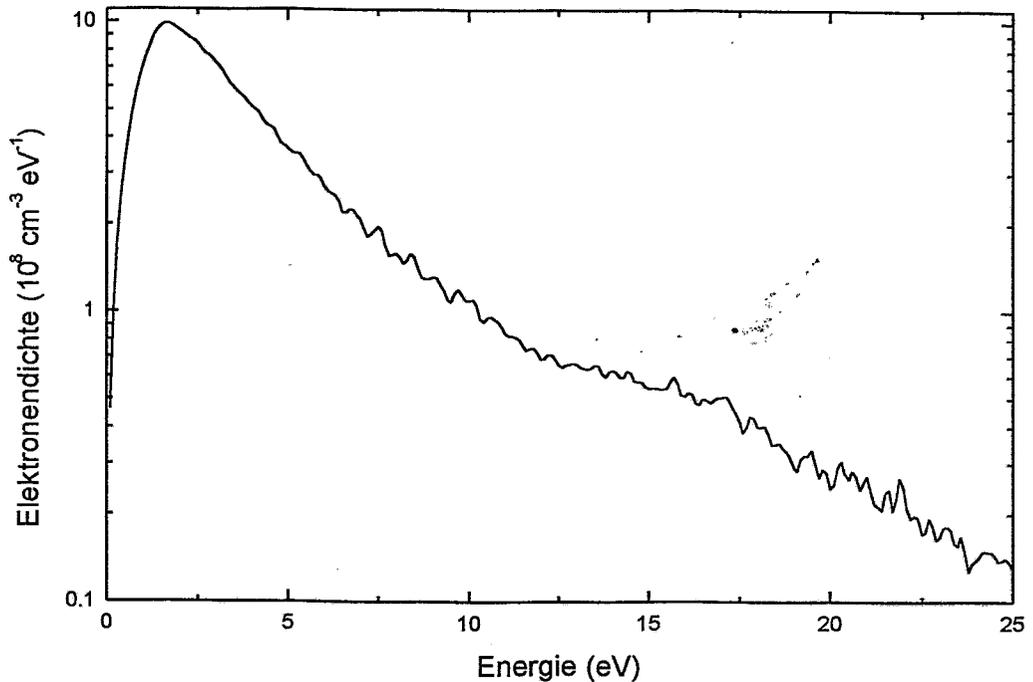


Abb. 7: Elektronenenergieverteilungsfunktion bestimmt aus Abb. 6. Die Verteilung entspricht nicht einer Maxwell-Verteilung, es sind zusätzlich "heiße" Elektronen vorhanden.

$$kT_{eff} = 2 \cdot \frac{\int_0^{\infty} F(E) dE}{\int_0^{\infty} E^{-1} F(E) dE} . \quad (62)$$

Für eine Maxwell-Verteilung stimmt diese Definition mit der klassischen Temperatur $kT_e = 2/3 \langle E_{kin} \rangle$ überein. In Abb. 7 ist eine typische Elektronenenergieverteilungsfunktion dargestellt, wie man sie für Stickstoff-Niederdruck-Gasentladungen findet.

3.1.2 Experiment

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 8 dargestellt. Das Plasma wird in einer würfelförmigen Kammer mit einer Kantenlänge von 250 mm durch zwei gegenüber angeordnete Wolframfilamente mit einer Heizleistung von 800 W bei einem Arbeitsdruck von 0.4 Pa und einer Entladungsleistung von 200 W erzeugt. Als Substrat diente eine Halbkugel mit einem Durchmesser von 52 mm bzw. eine flache Scheibe mit einem Durchmesser von 200 mm. Für die erste Probe kann mit einer rein sphärischen Randschichtausdehnung gerechnet werden. Das Verhältnis zwi-

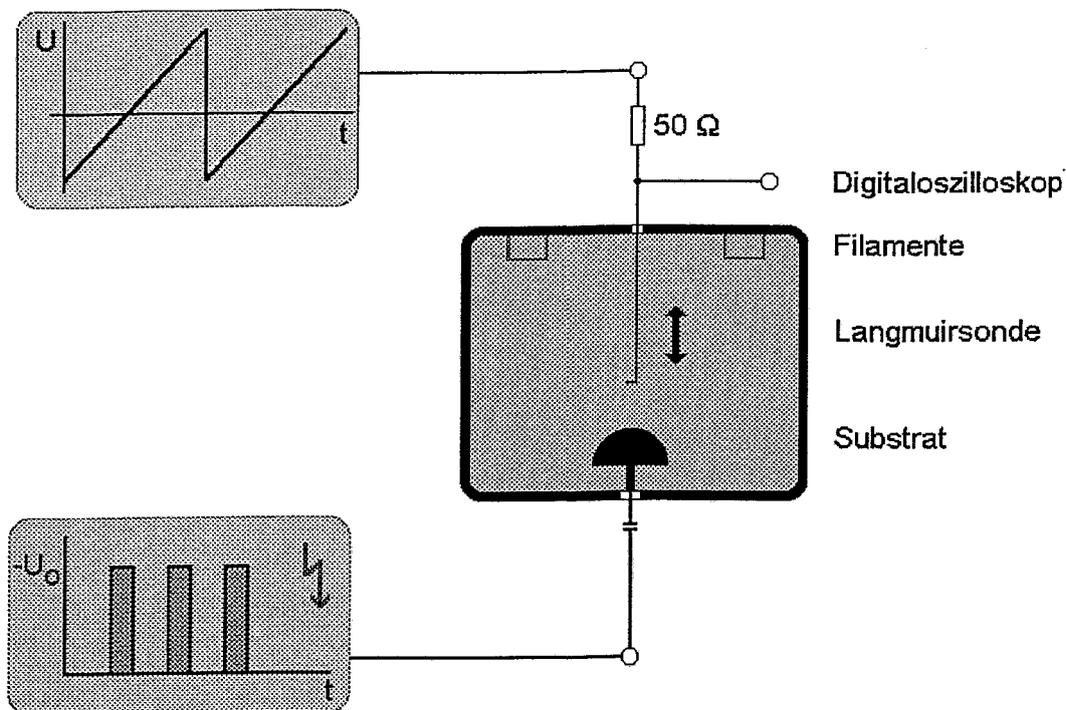


Abb. 8: Experimenteller Aufbau: Das Substrat wird mit negativen Spannungspulsen von 5, 10 bzw. 15 kV Höhe und 50 μ s Dauer belegt. Gleichzeitig wird an der Langmuir-Sonde eine langsame variierende Spannung zwischen -5 und $+5$ V angelegt.

schen der sich bei dem gewählten Substratspannungen einstellenden Randschichtausdehnung und dem Substratdurchmesser ist bei der zweiten Probe klein, so daß hier die planare Näherung gültig ist.

Die rechteckigen Hochspannungspulse mit einer Anstiegszeit von weniger als 500 ns bei einer Länge von 50 μ s und einer Spannung von 5, 10 oder 15 kV wurden mit einem Röhrenschalter erzeugt [81]. Höhere Spannung wurden aus Gründen der Sicherheit, insbesondere zum Schutz des verwendeten Speicheroszilloskops, nicht verwendet.

Die Plasmaparameter wurden mit einer verschiebbaren zylindrischen Langmuir-Sonde mit 500 μ m Durchmesser und 8.5 mm Länge, die senkrecht zur Probenormalen eingebaut war, gemessen. Für die zeitaufgelösten Messungen wurde mit einem Funktionsgenerator eine Spannungsrampe von -5 bis $+5$ V mit einer Frequenz von 0.5 Hz über einen 50 Ω Widerstand an die Sonde angelegt. Die positive Spannung ist größer als das Plasmapotential, was die Messung des gesamten Elektronenanlaufstroms und des Elektronensättigungsstroms erlaubte. Die

Hochspannungspulse wurden mit einer Wiederholrate von 10 Hz erzeugt, so daß pro Rampe 20 Spannungspulse generiert wurden. Die zeitaufgelöste Messung des Sondenstroms erfolgte über ein Digitaloszilloskop mit einem Eingangswiderstand von 1 M Ω . Die Variation der Spannung an der Langmuir-Sonde ist langsam im Vergleich zu den Hochspannungspulsen, so daß während eines Pulses die Spannung an der Sonde nahezu konstant ist.

Aus der Messung gewinnt man also jeweils 20 Kennlinien im Abstand von 0.5 V, die den zeitaufgelösten Strom bei einer festen Spannung darstellen. Durch Inversion der Daten gewinnt man dann die Strom-Spannungs-Kennlinien, die den Langmuir-Sondenkurven entsprechen, für verschiedene Zeiten und kann daraus die zeitabhängige Elektronendichte und -temperatur bestimmen.

3.1.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 9 sind die gemessenen statischen Elektronendichteverteilungen sowohl für das sphärische als auch das planare Target aufgetragen. Zusätzlich wurde jeweils eine Anpassung der Vorschichttheorie aus Abschnitt 2.2.2 nach Gleichung (24) eingetragen. Die verwendeten Pa-

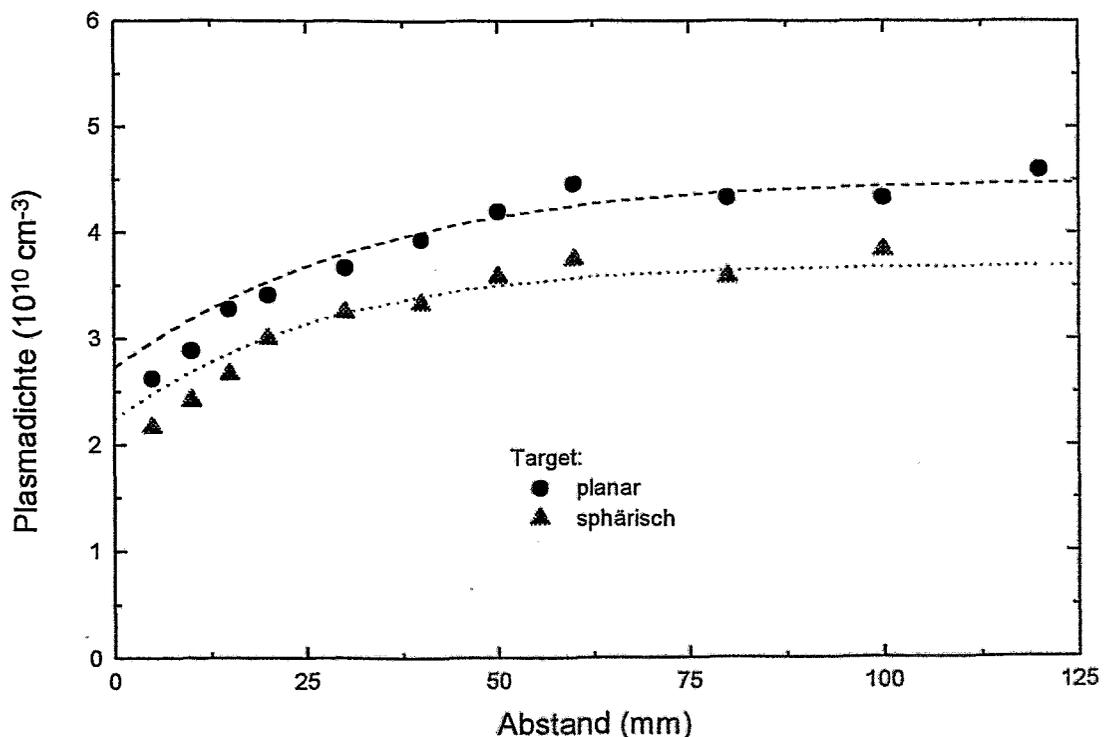


Abb. 9: Ortsaufgelöste Elektronendichte vor einem Hochspannungspuls für planares und sphärisches Target. Die gestrichelte Linien sind theoretische Verläufe nach Gleichung (24).

parameter sind $L = 50 \text{ mm}$ und $n_o = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ für die planare sowie $L = 45 \text{ mm}$ und $n_o = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ für die sphärische Elektrode. Die Übereinstimmung zwischen den Daten und der Theorie ist zufriedenstellend. Der Abfall der Elektronendichte in der Vorschicht ist steiler als die verwendete Formel vorgibt. Allerdings ist die verwendete Formel als Näherung für verschiedene Vorschichtmechanismen gedacht, so daß keine perfekte Übereinstimmung erwartet werden kann.

Als weitere Plasmaparameter wurde eine Elektronentemperatur von $kT_e = 1.3$ bzw. 1.1 eV für das planare und sphärische Target, sowie ein Plasmapotential zwischen 2 und 2.5 V gefunden. Die erhöhte Plasmadichte und Elektronentemperatur für die planare Elektrode ist verständlich, da hier das Plasmavolumen im Vergleich zur sphärischen Elektrode reduziert ist und die gleiche Anregungsleistung im Plasma deponiert wird.

Bei der Auswertung hat sich gezeigt, daß sich während der Pulse nur die Elektronendichte ändert, während sich das Plasmapotential, die Elektronentemperatur sowie die Verteilungsfunktion im Rahmen der verwendeten Auflösung von 0.5 V nicht merklich ändern. Für die weiteren

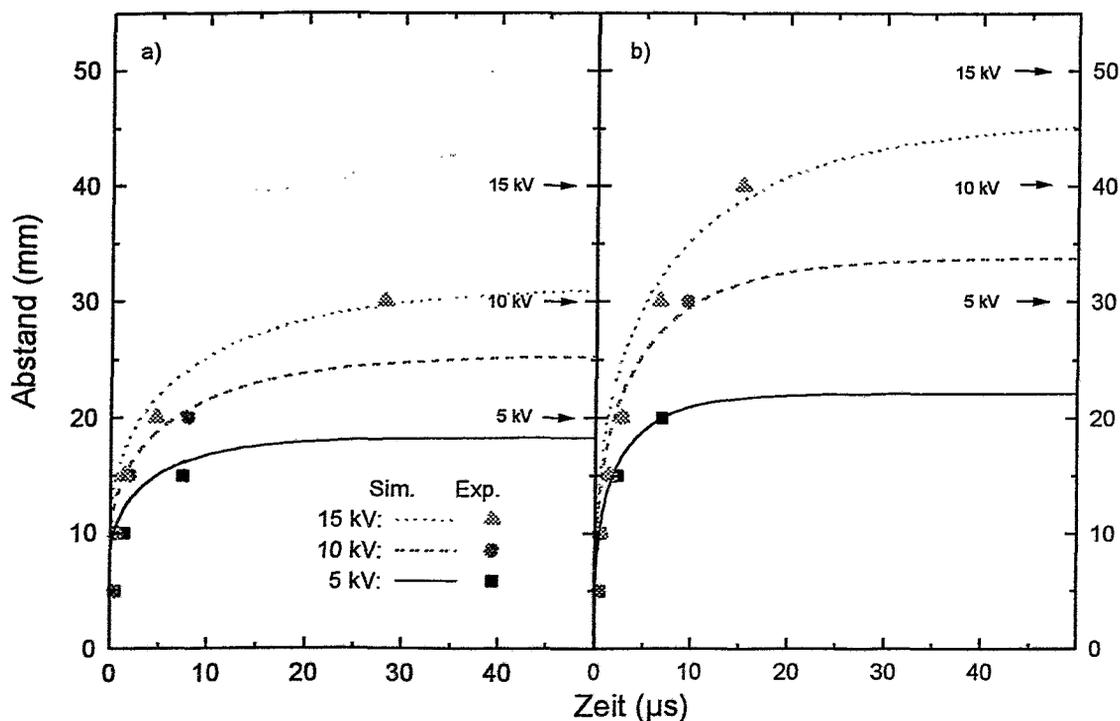


Abb. 10: Zeitaufgelöste Randschichtausdehnung für verschiedene Spannungspulse in planarer und sphärischer Geometrie. Die Simulation erfolgte nach Gleichung (44); a) sphärisch und b) planar. Die Pfeile geben den jeweiligen Abstand an, in dem keine Randschicht mehr gemessen wurde.

Darstellungen wird deshalb nur der Elektronensättigungsstrom etwas oberhalb des Plasmapotentials betrachtet.

In Abb. 10 ist die Randschichtausdehnung für die beiden Elektroden und jeweils die drei Spannungen aufgetragen. Als Durchgangszeit der Randschicht bei den verschiedenen Abständen wurde die Zeit genommen, bei der die Elektronendichte auf 5% des Ausgangswertes abgefallen war. Für den theoretischen Verlauf wurde die Differentialgleichung (44) mit einem Prädiktor-Korrektor-Verfahren mit variabler Schrittweite [82] gelöst. Die bei der Rechnung verwendeten Parameter waren $n_o = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (planar bzw. sphärisch), $L = 50 \text{ mm}$ und $kT_e = 1 \text{ eV}$.

Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist gut. Die Abweichung in der Plasmadichte von jeweils ungefähr 10% kann durch die Ungenauigkeit der Sondenmessungen erklärt werden. Bei steigender Spannung nimmt jeweils die Randschichtausdehnung zu und auch der stationäre Zustand wird langsamer erreicht. Wegen der endliche Schrittweite, 5 bzw. 10 mm kann experimentell nur ein Bereich angegeben werden, in dem sich die stationäre Randschicht befindet. Das qualitativ unterschiedliche Verhalten für das sphärische und planare Target wird durch die Geometrie erklärt. Für die sphärische Elektrode nimmt das Randschichtvolumen proportional mit dem Quadrat des Abstands zu, während im planaren Fall es nur proportional zum Abstand wächst. Dies führt im ersten Fall zur kleineren maximalen Randschichtausdehnung und zum schnelleren Erreichen dieses Zustands.

Für die folgenden Betrachtungen sind in den Abbildungen 11 und 12 die relativen Elektronendichten von 25 μs vor dem Puls bis 75 μs nach dem Puls jeweils für verschiedene Abstände von der Elektrode zusammen mit der Pulsform aufgetragen. Ein Rechteckpuls mit einer Anstiegs- und Abfallzeit von weniger als 2 μs ist in Abb. 11.a) und Abb. 12.a) zu sehen. Der leichte Spannungsabfall im Puls rührt von der Entladung des Speicherkondensators im Puls. Das Überschwingen nach dem Abschalten wird durch den bei der Messung verwendeten Spannungsteiler verursacht und ist ein Meßartefakt.

Abb. 11.b) entspricht 15 kV Spannung an der Scheibe, Abb. 11.c) 15 kV für die Halbkugel, während Abb. 12.b) 5 kV an der Halbkugel zeigt. Trotz eines relativen hohen Rauschens, bedingt durch Störungen aus dem Plasma und der Diskretisierung des Digitaloszilloskops, ist der qualitative und quantitative zeitliche Verlauf eindeutig.

Deutlich erkennbar in allen drei Bildern sind bei 0 μs und bei 53 μs die Störungen, die vom

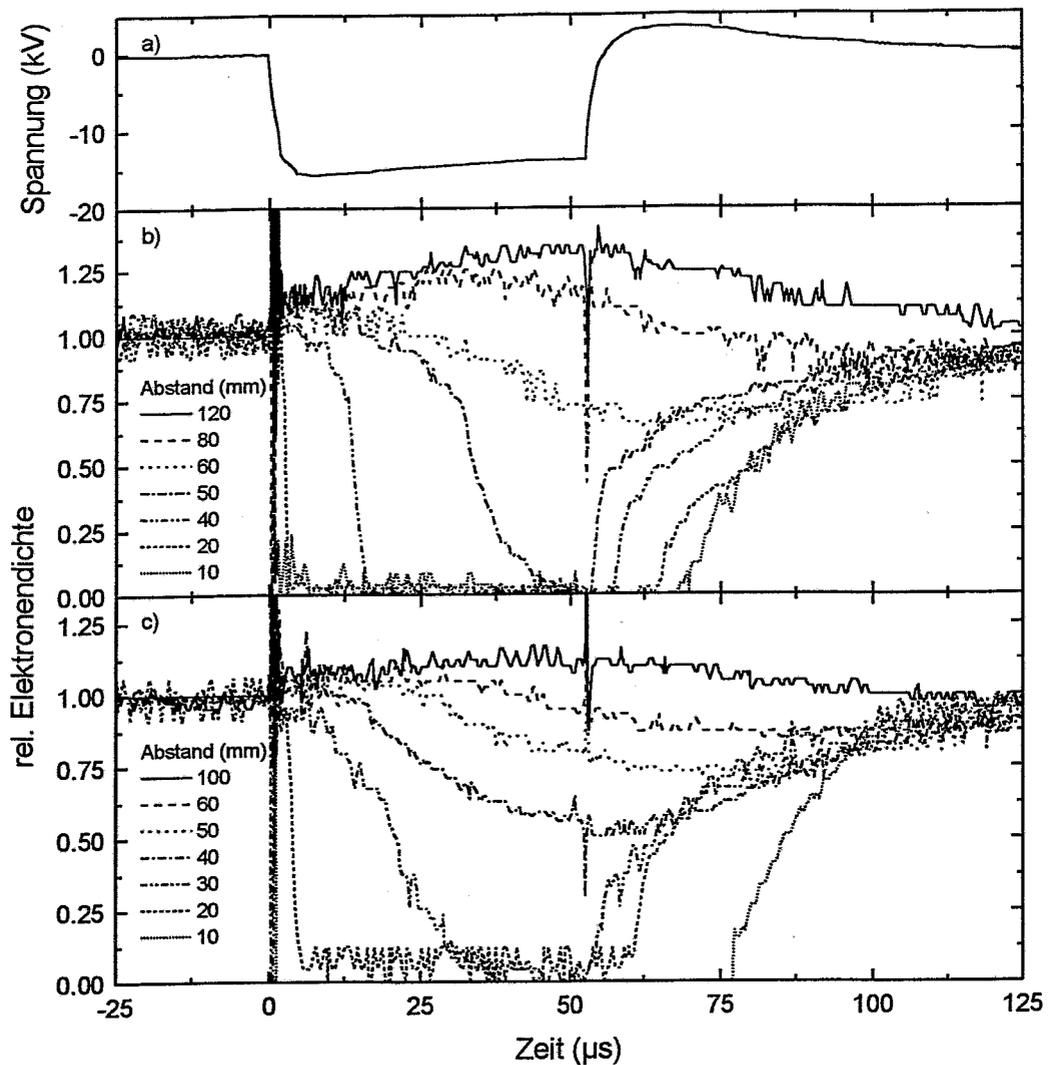


Abb. 11: Zeitaufgelöste relative Plasmadichte während eines 15 kV Spannungspulses gemessen an verschiedenen Positionen. a) Hochspannungspuls gemessen mit einem Spannungsteiler; b) planare und c) sphärische Elektrode.

Ein- bzw. Ausschalten des Hochspannungspulses erzeugt werden. Die Abweichung von der nominellen Pulslänge von $50 \mu\text{s}$ wird durch die endliche Schaltzeit des Röhrenschalters verursacht. Der Abfall der Elektronendichte auf Null, der zeitlich verzögert nahe der Elektrode zu beobachten ist, entspricht der Randschichtexpansion in Abb. 9.

Der nächste wichtige beobachtbare Effekt, der von der Elektrodengeometrie und der Spannung abhängt, ist die graduelle Erhöhung der Plasmadichte 80 bis 120 mm von der Elektrode ent-

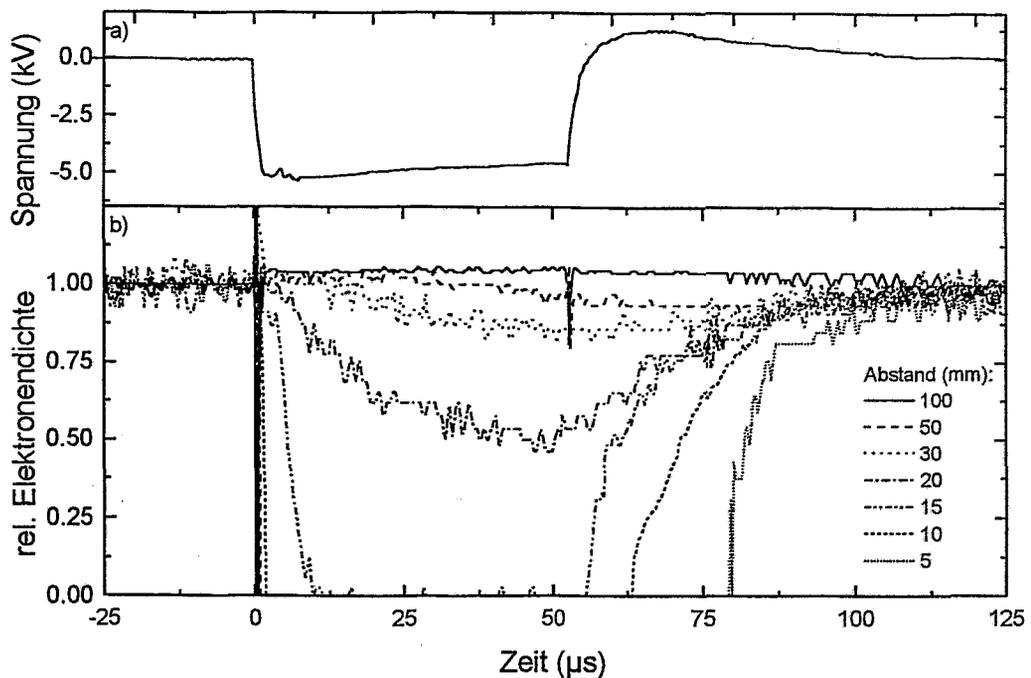


Abb. 12: a) Pulsform und b) orts aufgelöste relative Plasmadichte während eines 5 kV Spannungspulses für das sphärische Target.

fernt. Eine eventuelle Änderung des Plasmapotentials ist kleiner als 0.5 V, so daß der gemessenen Zunahme des Elektronenstroms auch einer Erhöhung der Elektronendichte entspricht.

Zwei verschiedene physikalische Ursachen sind denkbar. Einerseits werden bei der Expansion der Randschicht thermische Elektronen in das restliche Plasma verdrängt, wo sie kurzfristig eine negative Raumladung aufbauen und dann an eine Wand abfließen. Die zweite sind die Sekundärelektronen, die von den auftreffenden Ionen an der Targetoberfläche ausgelöst werden und durch die Randschicht in das Plasma hinein beschleunigt werden. Dort können sie entweder durch Stöße abgebremst werden und zusätzliche Elektronen und Ionen erzeugen, oder sie treffen auf eine Wand, wo ihrerseits Sekundärteilchen ausgelöst werden.

Die totalen Wirkungsquerschnitte für Elektronen mit einer Energie zwischen 5 und 15 keV ist in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$ [83], so daß etwa 95% der Sekundärelektronen die Wand ohne Wechselwirkung mit dem Plasma erreichen. Wenn ungefähr 25% dieser Elektronen wiederum Sekundärelektronen auslösen, ergibt sich eine Erhöhung der Plasmadichte um 10% bis 30%, was ungefähr dem beobachteten Effekt entspricht.

Beide Erklärungsmöglichkeiten, verdrängte Elektronen und Sekundärelektronen, skalieren mit der Spannung und der Probengröße, so daß hier keine Unterscheidung möglich ist. Eine Differenzierungsmöglichkeit wäre die zeitgleiche direkte Messung der Ionendichte, was aber bei dem vorliegenden Experiment nicht möglich ist. Man erkennt für die Elektronendichte einen Sprung bei $t = 0$ sowie ein graduelles Ansteigen bis zum Pulsende, was darauf hindeutet, daß beide Mechanismen den Effekt verursachen. Dabei sind zuerst die verdrängten Elektronen und dann anschließend die Sekundärelektronen verantwortlich.

Ein weiterer Punkt, der diskutiert werden muß, ist das Auffüllen der an Ladungsträgern verarmten Randschicht am Ende des Spannungspulses. Wie deutlich zu sehen ist, ist das Zurückweichen der Randschicht ein sequentieller Prozeß. Die Plasmadichte steigt nach Abschalten des Hochspannungspulses in größerer Entfernung von der Elektrode früher an als in der Nähe der Elektrode. Dieser Effekt ist im in Abschnitt 2.5 diskutierten Modell nicht enthalten. Die zurückweichende Randschicht bewegt sich für das planare Target linear mit der Ionenschallgeschwindigkeit, während für das sphärische Target nur die halbe Geschwindigkeit erreicht wird. Eine mögliche Ursache ist die geometrische Überhöhung der Plasmadichte bei der Halbkugel analog zur Expansion der Randschicht, wodurch die Bewegung verlangsamt wird.

Das Auffüllen selbst geschieht dann exponentiell mit einer Zeitkonstante $1/\gamma = 20 - 25 \mu\text{s}$ für die planare bzw. $12 - 15 \mu\text{s}$ für die sphärische Elektrode, unabhängig von der Spannung und damit der Randschichtausdehnung $x(t_p)$. Nach dem theoretischen Modell sollte die Zeitkonstante nur von der Randschichtausdehnung abhängen. Wenn allerdings Gleichung (47) benutzt wird, um aus der Zeitkonstante die Iontemperatur T_i zu bestimmen, erhält man einen Wert von $0.1 - 0.3 \text{ eV}$. Für die betrachteten Niederdruckplasmen ist die tatsächliche Iontemperatur nahe der Neutralgastemperatur, hier etwa 0.05 eV , so daß zumindest die Größenordnung übereinstimmt. Der Ansatz im Modell ist also nicht grundlegend falsch. Es muß allerdings überlegt werden, ob nicht ein Faktor, der das Verhältnis von der Oberfläche der Randschicht zum Volumen der Randschicht beschreibt, mit aufgenommen werden müßte. Bei einer sphärischen Geometrie ist das Verhältnis Oberfläche/Volumen größer als für eine flache Probe, so daß bei gleicher Flußdichte durch die Oberfläche das Volumen schneller mit Plasma gefüllt wird, so wie es auch im Experiment zu sehen ist.

Als letzter Effekt ist schließlich das teilweise Überrollen der Vorschicht durch die sich ausbreitende Randschicht und die Ausbildung einer neuen Vorschicht mit einer Verzögerungszeit zu beobachten. Die kleinsten Störungen durch die erhöhte Plasmadichte im Volumen sind für die

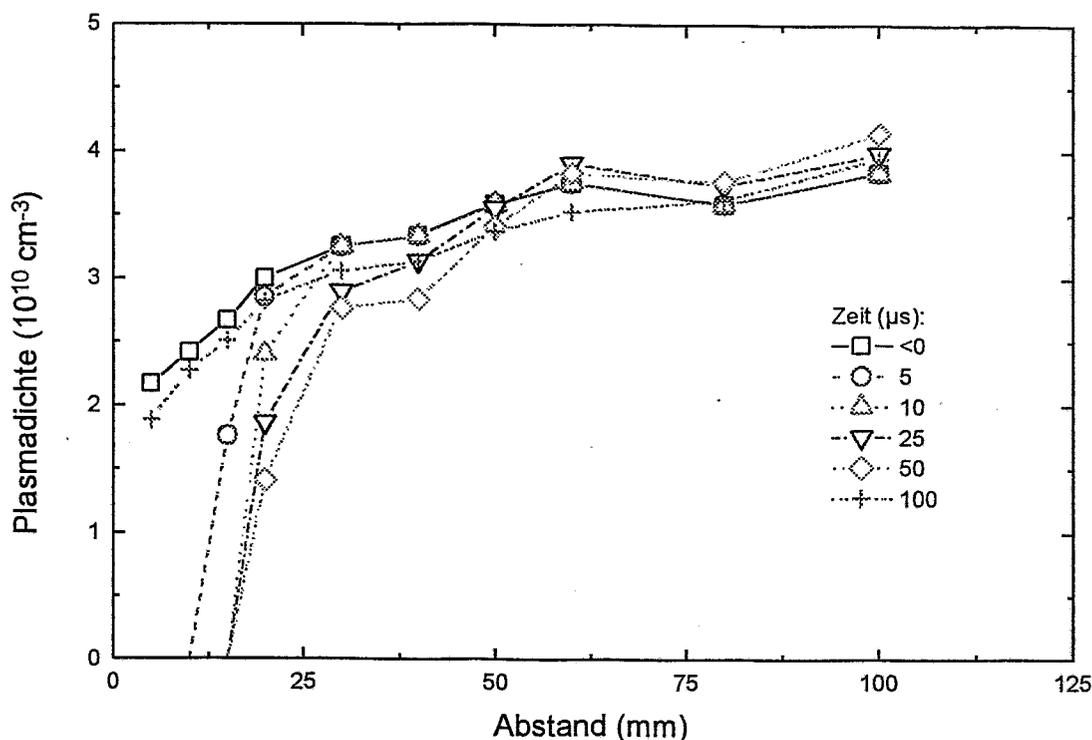


Abb. 13: Ortsaufgelöste absolute Plasmadichte während eines 5 kV Spannungspulses für das sphärische Target zu verschiedenen Zeiten.

sphärische Elektrode, gepulst mit 5 kV, zu sehen, so daß für diese Messung die absoluten Plasmadichten ortsaufgelöst zu verschiedenen Zeiten in Abb. 13 nochmals aufgetragen sind.

Die Kurve für $t < 0$, gemessen zwischen 100 und 5 μs vor dem Puls, ist identisch mit der statischen Plasmadichte in Abb. 9. Nach 5 μs hat sich die Randschicht 10 mm in die Vorschicht hineinbewegt, ohne daß in der Vorschicht selbst eine Änderung zu beobachten ist. Nach 10 μs ist die Randschicht schon stationär, während die Vorschicht inzwischen reagiert hat und anfängt, sich in das Plasma hineinzubewegen. Dieser Effekt setzt sich bei 25 μs fort. Nach 50 μs , am Ende des Pulses, ist der Zustand einer voll ausgebildeten Vorschicht, nur um 18 mm ins Plasma hineinverschoben, fast wieder erreicht. Weitere Aussagen sind durch das einsetzende Zurückweichen der Randschicht nicht mehr zu treffen. Die Zeitkonstante T^{pre} , die nach Gleichung (39) diese Anpassung steuert, berechnet sich aus der experimentellen Elektronentemperatur und der Vorschichtlänge zu 23 μs und steht in gutem Einklang mit dem beobachteten Verhalten. Nach 100 μs schließlich ist die anfängliche Plasmaverteilung wieder hergestellt, wobei die Dichte allerdings nur ungefähr 95% beträgt und noch weiter exponentiell ansteigt.

Die Übereinstimmung der experimentellen Daten zur Rand- und Vorschichtausbreitung mit der Theorie in Abschnitt 2.4 ist im Rahmen der Auflösung gut, die verzögerte Reaktion der Vorschicht auf die expandierende Randschicht und die Rückwirkung auf die Expansionsgeschwindigkeit wird qualitativ und quantitativ richtig beschrieben. Das einzige in der Literatur vorhandene Modell zum Vordringen des Plasmas in die Randschicht zeigt qualitativ den gefundenen Verlauf, ist aber noch verbesserungsbedürftig. Schließlich wurde die Erhöhung der Plasmadichte im ungestörten Plasma beobachtet, was auf die vor der Randschicht zurückweichenden Elektronen und die am Target ausgelösten Sekundärelektronen zurückzuführen ist.

3.2 Zeitaufgelöste Ionenenergieverteilung

In diesem Abschnitt werden zeitaufgelöste direkte Messungen des Ionenstroms und der Ionenenergie während der Hochspannungspulse vorgestellt. Zur Modellierung der Randschichtausdehnung und damit des Stroms werden die Formeln aus Abschnitt 2.4 verwendet und die Energieverteilung wird mit der Theorie aus Abschnitt 2.5 verglichen.

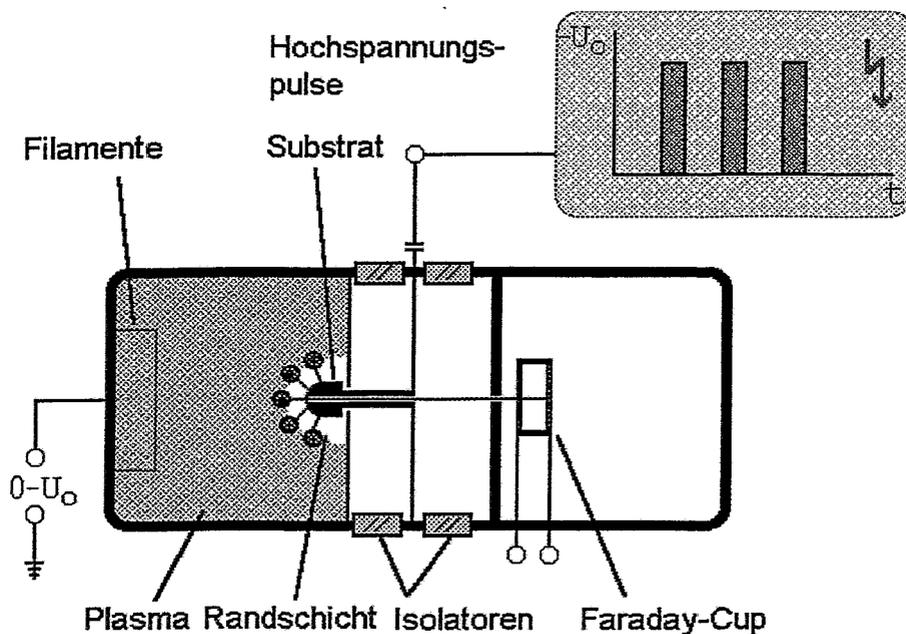


Abb. 14: Experimenteller Aufbau: Die Plasmaquelle und das halbkugelförmige Substrat sind elektrisch von der Hauptkammer mit dem Faraday-Cup isoliert. Sie wird durch eine differentielle Pumpstufe auf niedrigem Druck gehalten. Die Ionen werden durch ein kleines Loch im Substrat extrahiert.

3.2.1 Experiment

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 14 dargestellt. Eine konventionelle Kaufmann-Ionenquelle, die mit einem Wolframfilament und Stickstoff als Arbeitsgas arbeitet, wurde über zwei Isolatoren mit einer Hauptkammer verbunden, die von einer Kryopumpe auf einen Basisdruck von $8 \cdot 10^{-4}$ Pa evakuiert wurde. Zwei Blenden erzeugen eine differentielle Pumpstufe mit einem Arbeitsdruck von 0.1 Pa bzw. $1.5 \cdot 10^{-3}$ Pa in der Ionenquelle und der Hauptkammer.

Als Substrat diente eine Edelstahlhalbkugel mit einem Durchmesser von 25 mm und einem 1 mm Loch in der Mitte, die am Ende der Ionenquelle gegenüber dem Filament montiert wurde. Negative Hochspannungspulse von $-U_o = 5, 10, 15$ und 20 kV mit einer Länge von 20 μs und einer Anstiegszeit von weniger als 500 ns wurden mit einem Röhrenschalter erzeugt [81]

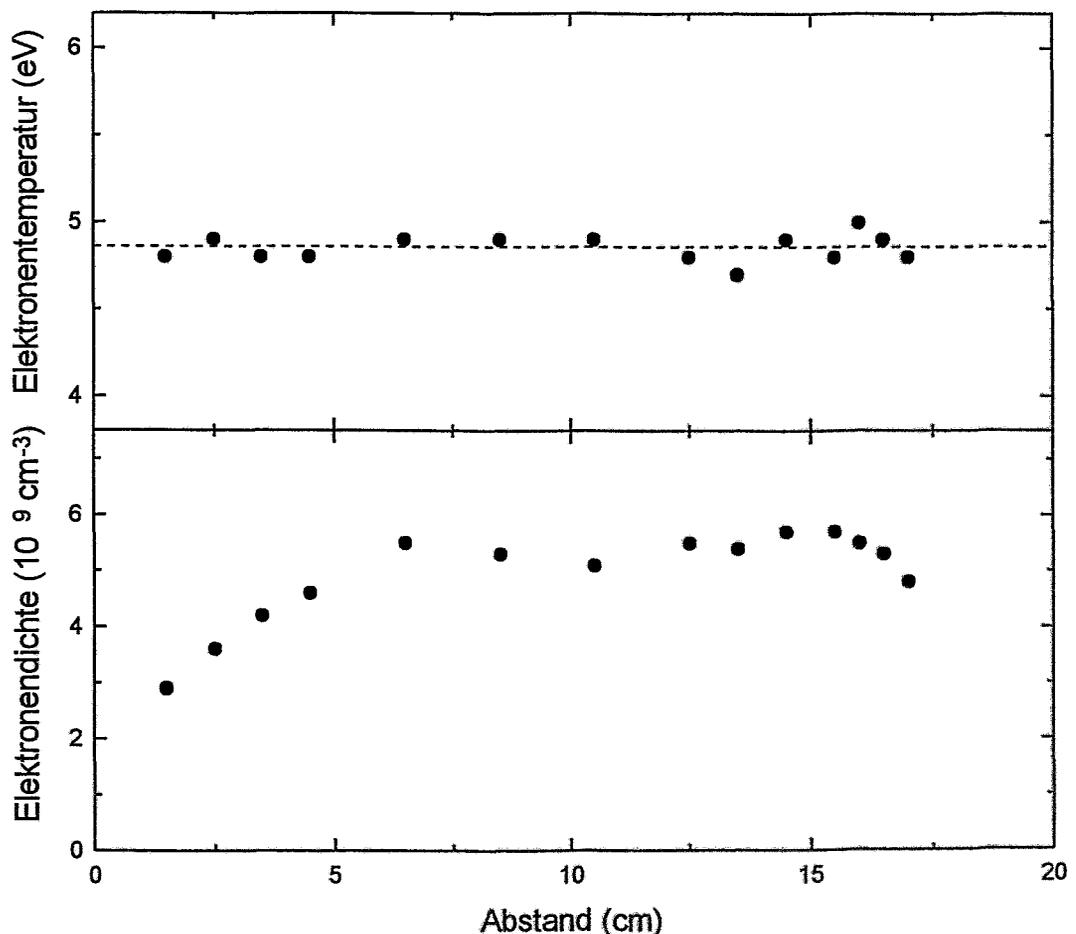


Abb. 15: Gemessene Elektronendichte und -temperatur für einen Entladungsstrom von 2 A bei einem Druck von 0.1 Pa. Der Abstand ist von der Substratoberfläche aus gemessen.

und an die Halbkugel angelegt. Die Ionen, die auf das Werkstück beschleunigt und durch das Loch extrahiert wurden, konnten in der Hauptkammer mit einem Faraday-Cup nachgewiesen werden. Ein Gegenfeld von -100 V wurde verwendet, um Sekundärelektronen zu unterdrücken. Die Strommessung erfolgte mit einem digitalen Speicheroszilloskop mit einem Eingangswiderstand von $1\text{ M}\Omega$.

Durch Variation des Quellenpotentials U_q zwischen 0 und U_o wurde die Energieverteilung der auftreffenden Ionen bestimmt. Der gemessene Strom ist proportional zum Integral über die Ionenenergieverteilung mit einer minimalen kinetischen Energie eU_q . Der Druck in der Kammer ist so gering, daß die mittlere freie Weglänge einige Meter beträgt und Kollisionen mit dem Restgas vernachlässigbar sind. Durch Aufbereiten des zeitaufgelösten Stroms im Puls für verschiedene Gegenspannungen erhält man schließlich die Energieverteilung zu verschiedenen Zeiten im Puls.

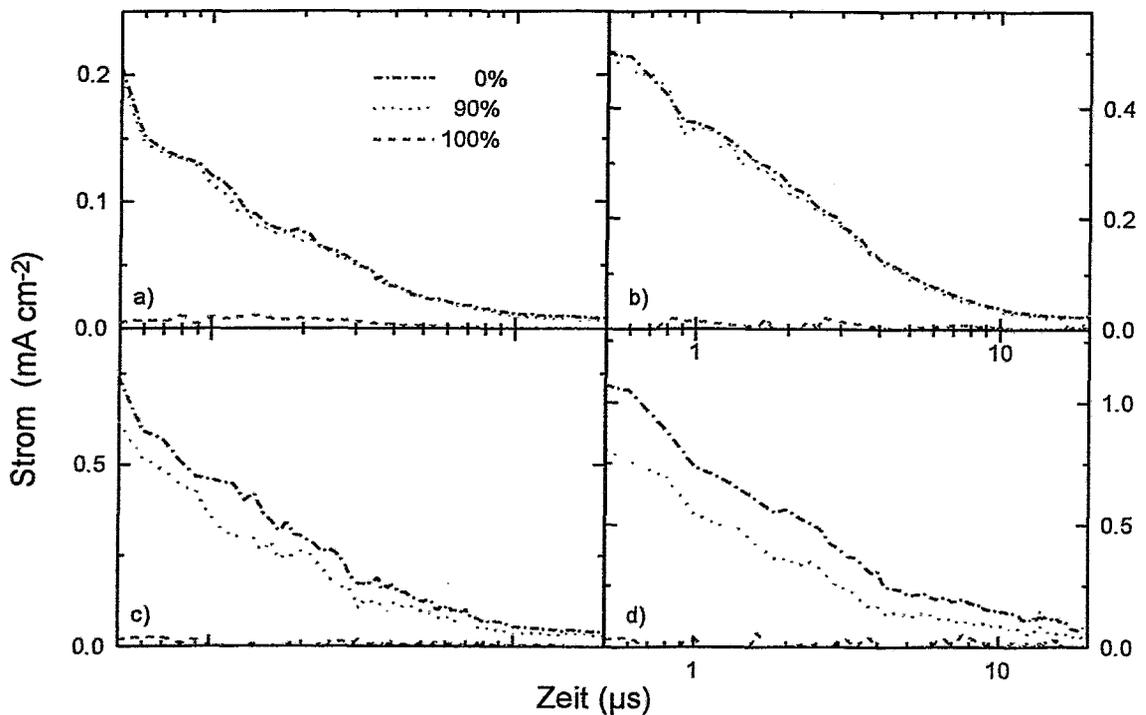


Abb. 16: Zeitabhängiger Strom für verschiedene Pulsspannungen: a) 5 kV, b) 10 kV, c) 15 kV und d) 20 kV. Gezeigt sind immer die Kurven für eine Gegenspannung von 0%, 90% und 100% der Pulsspannung, jeweils die strich-punktierte, punktierte und gestrichelte Linie.

3.2.2 Ergebnisse

Die Plasmaparameter der Ionenquelle wurden separat mit einer beweglichen Langmuir-Sonde entlang der Achse der Ionenquelle gemessen. In Abb. 15 ist die Messung für einen Entladungsstrom von 2 A gezeigt. Die Plasmadichte sinkt von einem Volumenwert von $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ auf $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ nahe der Substratoberfläche ab. Über die gesamte Quelle wurde eine konstante Elektronentemperatur von 4.8 eV gemessen. Für den Druck von 0.1 Pa ist dieser Wert typisch. Durch Variation der Filamentleistung kann der Entladungsstrom und damit auch die Elektrodendichte zwischen $1.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und $6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ an der Oberfläche variiert werden.

In Abb. 16 sind die mit dem Faraday-Cup gemessenen Ströme für verschiedene Gegenspannungen bei den Pulsspannungen 5, 10, 15 und 20 kV (Entladungsstrom 2 A) dargestellt. Die Daten vor $0.6 \mu\text{s}$ und nach $20 \mu\text{s}$ sind von elektromagnetischen Störimpulsen, die vom schnellen Schalten der Hochspannung herrühren, überlagert, so daß sich hier keine sinnvolle Interpretation vornehmen läßt und die Zeitskala in Abb. 16 entsprechend begrenzt wurde.

Zur besseren Übersicht sind nur die Kurven für eine Gegenspannung von 0%, 90% und 100%

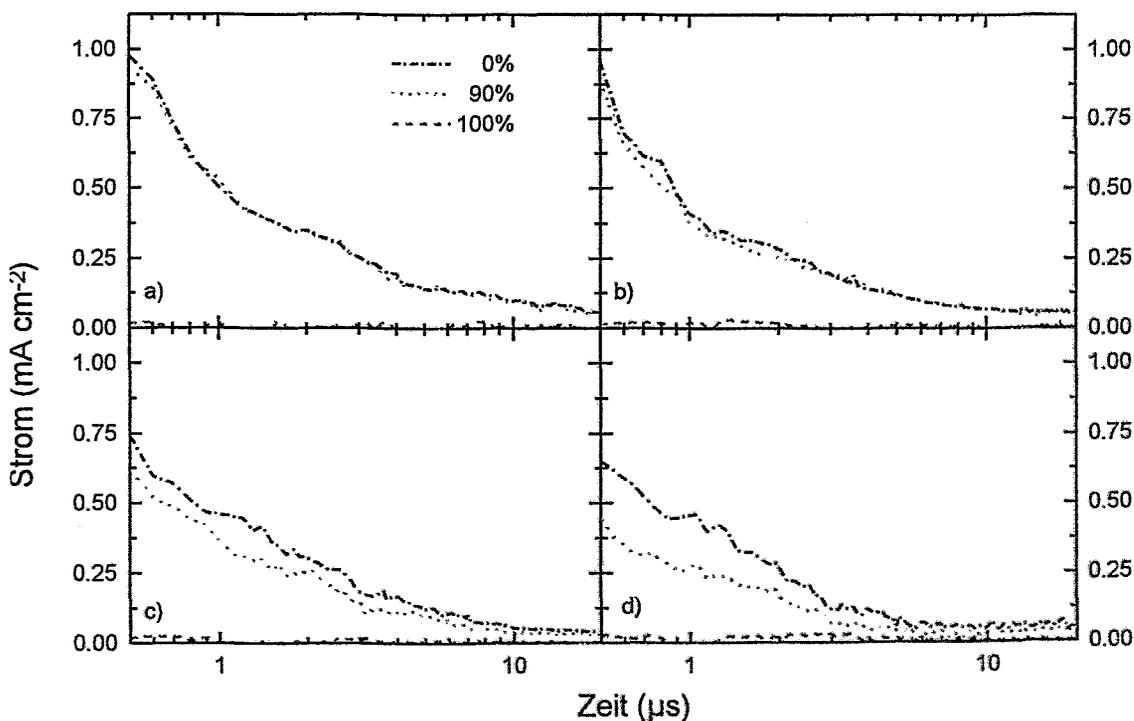


Abb. 17: Zeitabhängiger Strom für verschiedene Entladungsströme bei 15 kV Pulsspannung: a) 4 A, b) 3 A, c) 2 A und d) 1 A. Gezeigt sind immer die Kurven für eine Gegenspannung von 0%, 90% und 100%, jeweils die strich-punktierte, punktierte und gestrichelte Linie.

der jeweiligen Pulsspannung dargestellt. Die Daten für 0% sind die gleichen wie für ein beschleunigendes Potential, stellen also einen Sättigungsstrom dar. Für 0 kV und 5 kV sind die 90% Linien nahezu identisch mit den 0% Linien und allen dazwischen liegenden, die nicht dargestellt sind. Es werden also praktisch keine Ionen mit einer Energie kleiner als 90% der nominellen Energie nachgewiesen. Für 15 kV und 20 kV ist dagegen eine Abweichung vorhanden. Der Strom sinkt mit steigender Gegenspannung, so daß ein meßbarer Anteil der Ionen in dem Energieintervall von 0% bis 90% vorhanden sein muß. Für eine Gegenspannung von 100% der Pulsspannung schließlich ist der Strom im Rahmen der Meßgenauigkeit Null. Es treffen also keine Ionen mit einer Energie größer als der nominellen Energie auf das Substrat.

Abb. 17 zeigt die entsprechenden Meßdaten für eine Pulsspannung von 15 kV und verschiedenen Entladungsströmen im Plasma, korrespondierend zu verschiedenen Plasmadichten. Abb.

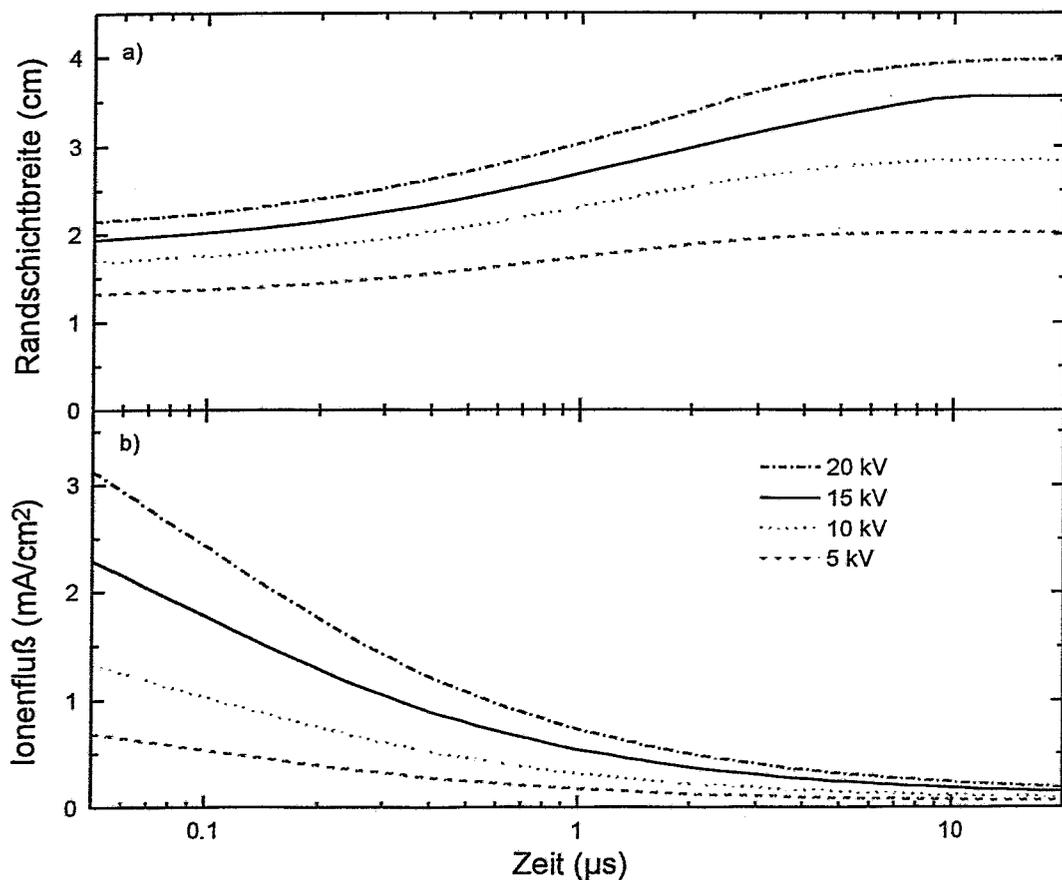


Abb. 18: Berechnete Randschichtexpansion für vier Spannungen nach Gleichung (44). Als Plasmameter wurden die Daten aus Abb. 15 verwendet.

17.c) ist identisch mit Abb. 16.c). Die Kurven zeigen analoges Verhalten zu Abb. 16, wobei ein hoher Entladungsstrom bzw. eine hohe Plasmadichte ähnliche Daten ergibt, wie eine kleine Pulsspannung.

3.2.3 Diskussion

In Abb. 18 ist die Zeitentwicklung der Randschicht und die Ionenflußdichte an der Targetoberfläche für die gemessenen Plasmaparametern bei 5, 10, 15 und 20 kV Pulsspannung nach Gleichung

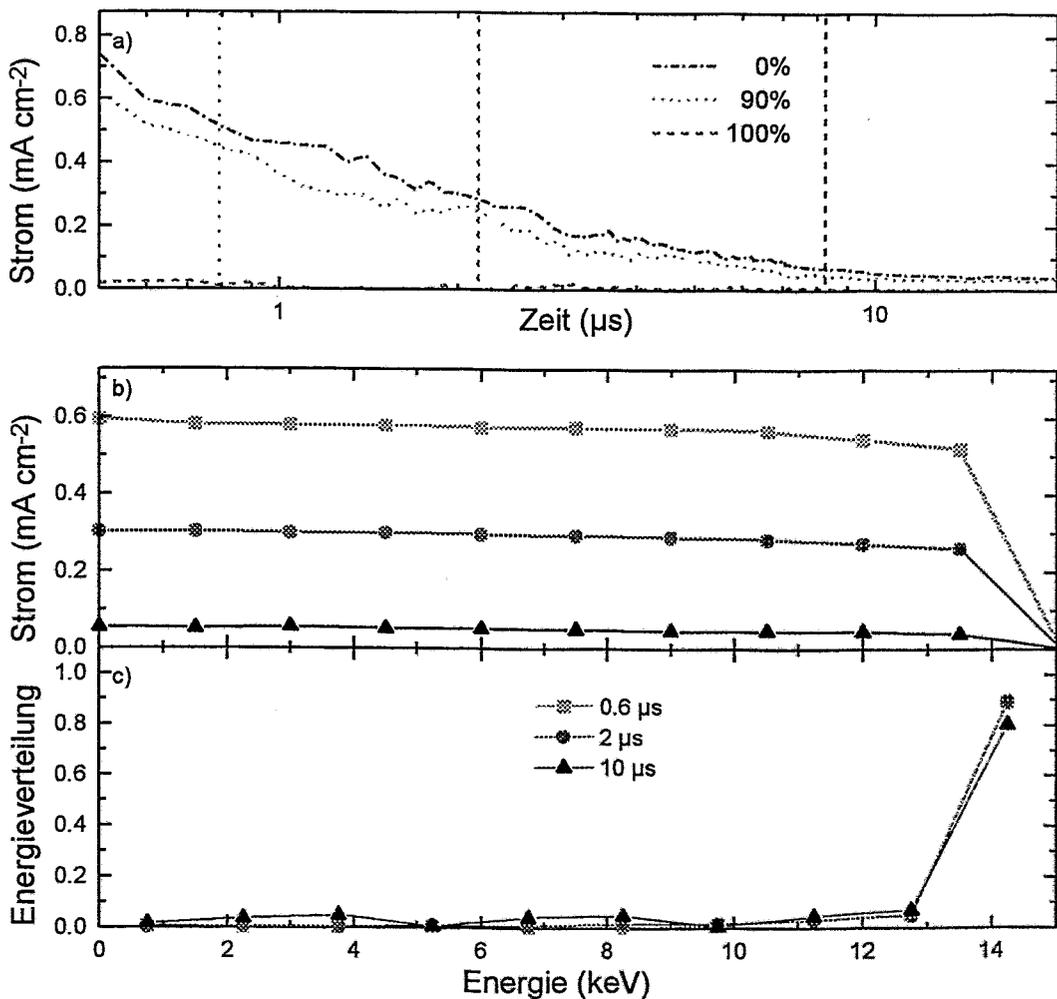


Abb. 19: Bestimmung der Energieverteilung: a) zeitabhängiger Strom, b) energieabhängiger Strom zu verschiedenen Zeiten, c) Energieverteilung, die proportional zur Ableitung des Stroms nach der Energie ist. Durch das numerische Differenzieren liegt das Maximum bei einer Energie von 14.25 kV anstelle von 15 kV.

chung (44) berechnet. Nach etwa 5 bis 10 μs ist für alle Spannungen ein stationärer Zustand erreicht. Die maximale Ausdehnung ist kleiner als die mittlere freie Weglänge, so daß die Näherung einer stoßfreien Child-Langmuir-Schicht erfüllt ist. Der entsprechende Ionenfluß nimmt mit der Zeit ab, da am Ende nur noch der Diffusionsstrom aus der Vorschicht zum Ionenfluß, skaliert mit der geometrischen Überhöhung für die verschiedenen Spannungen und Randschichtausdehnungen, beiträgt.

Der Verlauf des Gesamtstroms in Abb. 16 und Abb. 17 zeigt qualitativ sehr gute und quantitativ gute Übereinstimmung mit den theoretischen Rechnungen in Abb. 18. Mögliche Ursachen für die Abweichungen sind Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Nullpunkts der Zeitachse, in der Berechnung der Transmission des Analysatorsystems, in der Auswertung der Langmuirsonden-Messungen und eine nicht ideal sphärische Randschichtausbreitung.

Der Strom im Analysator $I(U_G)$ ist durch folgendes Integral über die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion $f(v_z)$ der Ionen gegeben:

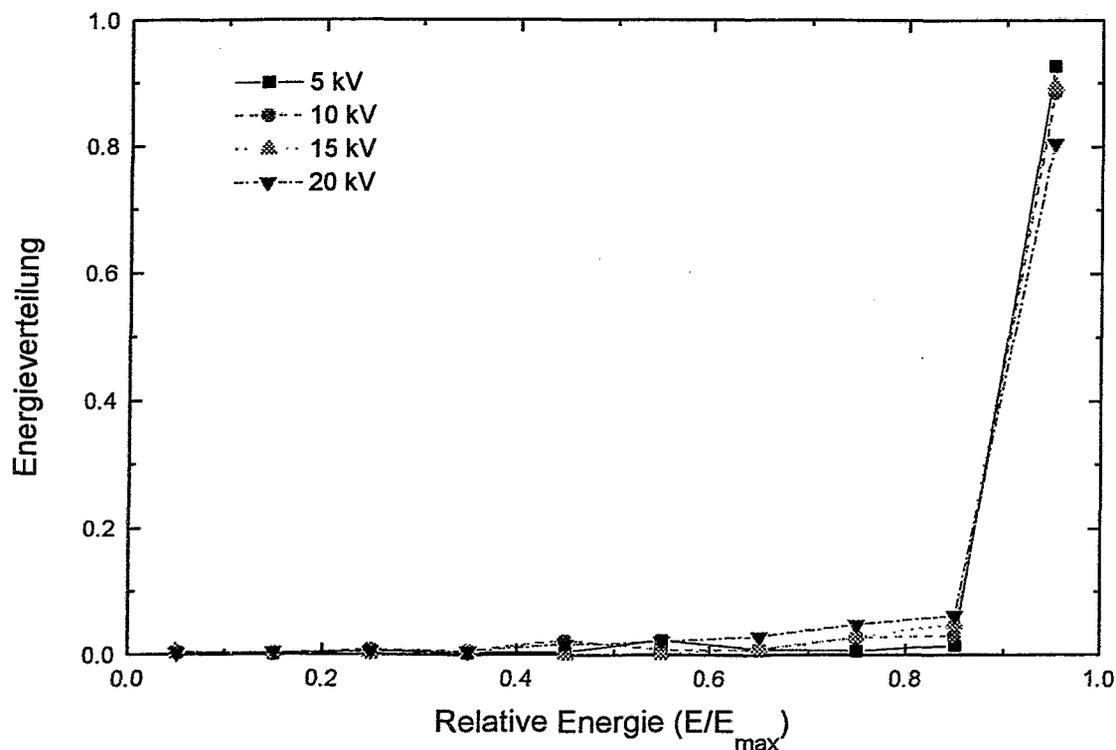


Abb. 20: Energieverteilung für verschiedene Pulsspannungen bei 2 A Bogenstrom gewonnen aus Abb. 16.

$$I(U_G) = Ae \int_{\sqrt{2eU_G/M}}^{\infty} v_z f(v_z) dv_z, \quad (63)$$

wobei A die effektive Öffnung des Analysatorsystems ist. Mit der Transformation von der Geschwindigkeitsverteilung zur Energieverteilung $F(E)$

$$F(E) = f(v_z) \cdot \sqrt{\frac{2E}{M}} \quad (64)$$

ergibt sich schließlich die Energieverteilung

$$F(E) = \frac{\sqrt{2EM}}{Ae^2} \frac{dI}{dU_G}. \quad (65)$$

In Abb. 19 ist dieses Verfahren am Beispiel der Messung für 15 kV Pulsspannung und 2 A Bogenstrom dargestellt. Zuerst werden in Abb. 19.a) Schnitte bei 0,6, 2 und bei 10 μ s durch die zeitabhängigen Stromkurven gelegt. Diese Schnitte sind in Abb. 19.b) als Strom über der Energie aufgetragen. In Abb. 19.c) schließlich sind diese Strom-Spannungs-Kennlinien diffe-

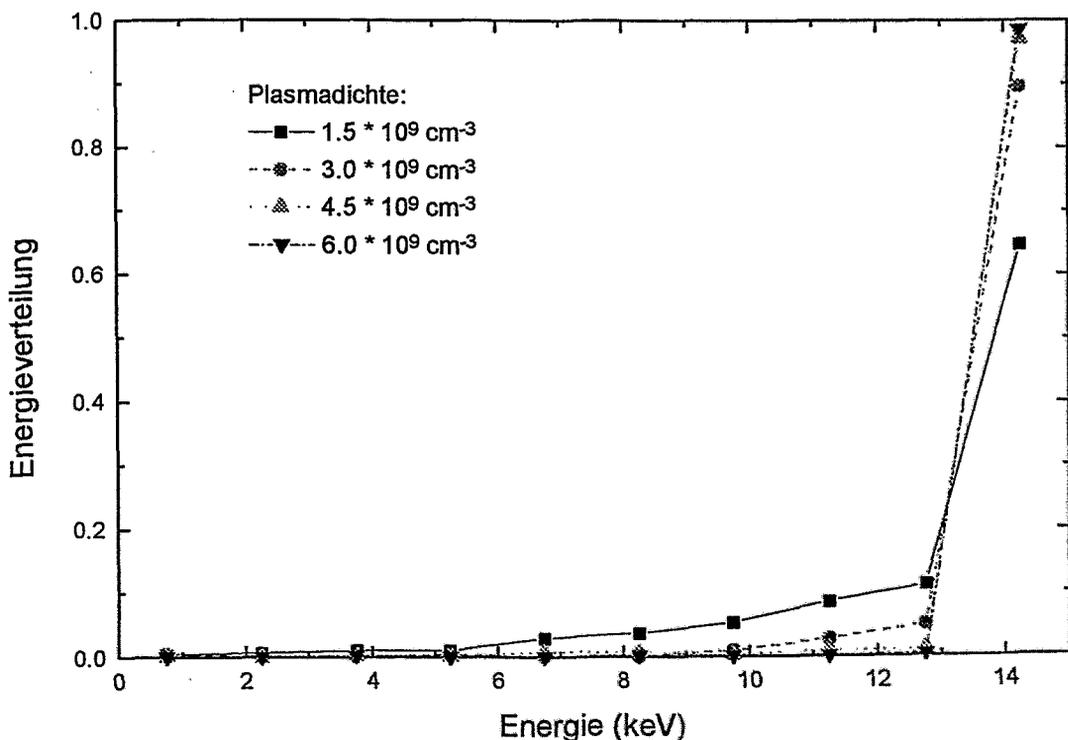


Abb. 21: Energieverteilung für verschiedene Plasmadichten bei 15 kV Pulsspannung gewonnen aus Abb. 17.

renziert, multipliziert mit der Wurzel aus der Energie und normiert aufgetragen.

Wie schon in den Rohdaten erkennbar, hat die Energieverteilung ein deutliches Maximum bei der nominellen Energie für alle drei Zeiten. Gleichzeitig nimmt im Puls zwischen 2 und 10 μs der Anteil der Ionen mit Kollisionen zu, da sich die Randschicht hier immer noch ausbreitet. Zwischen 0.6 und 2 μs ist der Unterschied nicht signifikant. Die mittlere Ionenenergie nimmt entsprechend von 13.8 bzw. 13.9 auf 12.8 keV leicht ab.

In Abb. 20 sind die Energieverteilungen für die verschiedenen Pulsspannungen aus Abb. 16 dargestellt. Mit steigender Spannung nimmt die Zahl der Kollisionen zu, da die Randschicht entsprechend dicker wird und auch die mittlere relative Ionenenergie nimmt von 94% über 93% und 92% auf 88% der nominellen Energie von 5 bis 20 kV ab.

Abb. 21 zeigt die Energieverteilungen für die verschiedenen Plasmadichten aus Abb. 17. Mit steigender Plasmadichte wird die Randschicht schmaler. Die Zahl der Kollisionen nimmt ab und auch die mittlere Energie steigt von 12.7 auf 14.2 keV an.

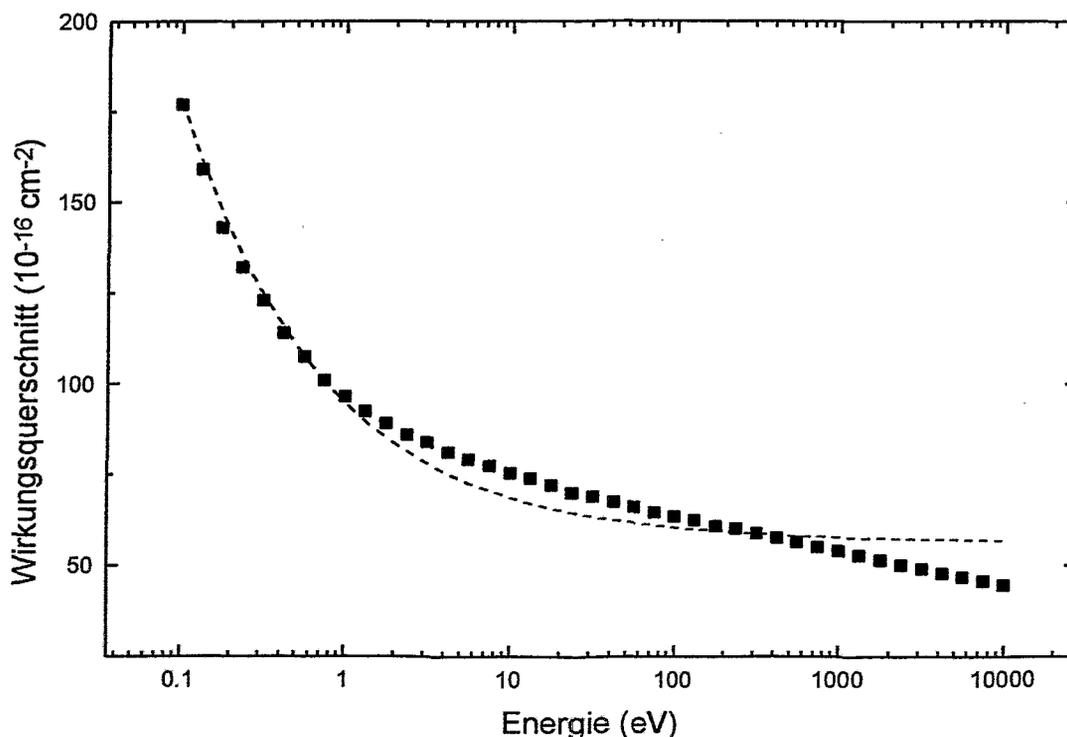


Abb. 22: Totaler Stoßquerschnitt für N_2^+ -Ionen in N_2 . Die Punkte sind Meßwerte nach [72], während die gestrichelte Linie eine in der Literatur für Monte-Carlo-Simulationen verwendete Näherung ist [67].

Die totalen Wirkungsquerschnitte für N_2^+ -Ionen in Stickstoff nach [72] sind in Abb. 22 dargestellt. Die dünne, gestrichelte Linie findet sich in der Literatur [67] als Näherungsformel

$$Q_m = [56.16 + 38.34\varepsilon^{-1/2}] \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}, \quad (66)$$

(mit der Ionenenergie ε in Elektronenvolt), liefert aber für Energien größer als 1 kV Wirkungsquerschnitte, die bis zu 12% zu groß sind und damit zu kleine mittlere freie Weglängen. Dieser Fehler macht sich vor allem bei hohen mittleren Ionenenergien, also wenigen Stößen, wie bei den hier vorgestellten Experimenten, bemerkbar.

Die mittlere freie Weglänge Λ kann aus den gewonnenen Energieverteilung berechnet werden. Da man sich in einem schwach kollisionsbestimmten Regime befindet, ergibt sich nach Gleichung (55)

$$\Lambda = -\xi_s \ln\left(\frac{\Gamma_o}{\Gamma_s}\right). \quad (67)$$

Zur Bestimmung von Γ_s wurde die Energieverteilung von 0% bis 90% mit einer Exponential-

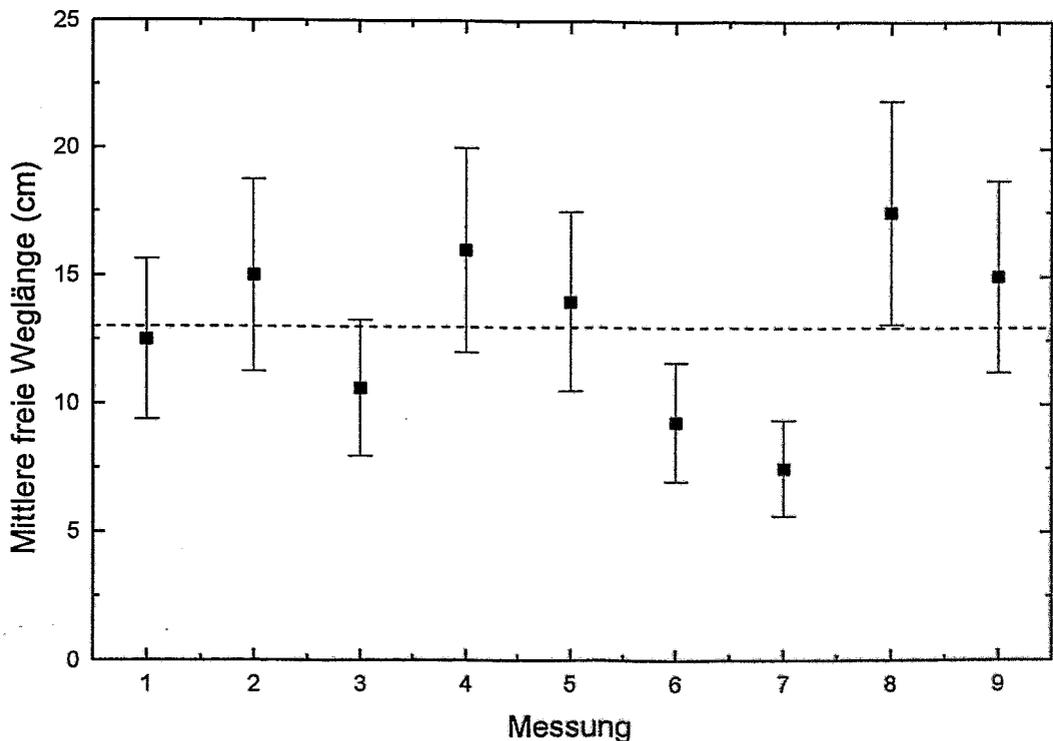


Abb. 23: Mittlere freie Weglänge, die aus den experimentellen Daten gewonnen wurde. Die gestrichelte Linie ist der Literaturwert für 0.1 Pa (nach [72]).

funktion als Näherung für Gleichung (52) angepaßt, um den Anteil der Ionen Γ_o , die beim Transit durch die Randschicht eine Kollision erfahren haben, zu bestimmen. Γ_s ist dann $\Gamma_o - \Gamma_o$, und zusammen mit der berechneten Randschichtausdehnung ξ_s nach Gleichung (44) ergibt sich dann die mittlere freie Weglänge Λ .

Abb. 23 zeigt die so erhaltenen mittleren freien Weglängen für die Energieverteilungen aus Abb. 19.c), Abb. 20 und Abb. 21. Da die mittlere Ionenenergie zwischen 4.7 und 17.7 keV liegt und der Wirkungsquerschnitt in diesem Bereich nahezu konstant ist, wurden die Kurven für verschiedene Zeiten im Puls, verschiedene Spannungen und verschiedene Plasmadichten alle in eine Graphik, zusammen mit dem Literaturwert von 13 cm für den betrachteten Energiebereich [72], eingezeichnet.

Im Rahmen des Fehler von 25% ist die Übereinstimmung gut. Der Fehler setzt sich zusammen aus dem experimentellen Fehler in der Energieverteilung bedingt durch Rauschen, numerisches Differenzieren und Anpassung der Energieverteilung zur Berechnung des ungestörten Anteils sowie Ungenauigkeiten in den Langmuirsonden-Messungen, welche die berechnete Randschichtausdehnung beeinflussen. Punkt 7 der zu 15 kV Pulsspannung und 1 A Bogenstrom gehört ist zu tief. Bei diesen Parametern reicht die sphärische Randschicht bis fast an die Wand der Ionenquelle, wodurch die rein sphärische Näherung in der Berechnung der Expansion nicht mehr stimmt und eine zu kleine Randschicht herauskommt, die eine zu kleine mittlere freie Weglänge zur Folge hat.

3.3 Implantationsprofile

Zur Bestimmung der Energieverteilung während des Pulsanstiegs ist das im vorhergehenden Abschnitt verwendete Verfahren nicht geeignet, da hier die Störimpulse vom Schalten der Hochspannung dominieren. Deshalb wird in diesem Abschnitt auf ein indirektes Verfahren zurückgegriffen und Tiefenprofile von Sauerstoff-PII in Silizium, die mittels ERDA gemessen wurden, vorgestellt.

Die Energieverteilung der Sauerstoffionen wird durch Vergleich der Tiefenprofile mit simulierten Profilen, basierend auf den TRIM-Code [84], gewonnen. Zum Vergleich wird die Energieverteilung basierend auf der Randschichtausbreitung nach Abschnitt 2.4 berechnet. Gleichzeitig erhält man aus den Profilen das O_2^+/O^+ -Verhältnis im Plasma. RBS-Messungen wurden zusätzlich durchgeführt, um schwere Verunreinigungen nachzuweisen.

3.3.1 Experiment

Vier Proben wurden bei 40 kV und einer Pulslänge von 2.5 μs mit steigenden Pulszahlen in der Rossendorfer UHV-PII-Anlage implantiert. Das Basisvakuum in der kugelförmigen Kammer mit einem Durchmesser von 40 cm ist besser als 10^{-4} Pa. Als Gas wurde Sauerstoff 4.8 bei einem Arbeitsdruck von 0.2 Pa verwendet. Die Verunreinigungen, die mit einem Massenspektrometer festgestellt wurden, waren hauptsächlich Stickstoff und Kohlenstoff.

Zur Plasmaerzeugung wurde eine ECR-Quelle mit einer Leistung von 360 W verwendet, die an der Oberseite der Kammer montiert ist. Das Plasma diffundiert dann in die Kammer, wo oberhalb der Probe mit einer Langmuirsonde eine Plasmadichte von $n_o = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und eine Elektronentemperatur von $kT_e = 2 \text{ eV}$ gemessen wurden. Die polierten Siliziumscheiben mit einem Durchmesser von 2.54 cm wurden mit einem Edelstahlring auf dem 5 cm Probenhalter für einen guten elektrischen und thermischen Kontakt festgeklemmt.

Die Hochspannungspulse wurden mit einem Tetrodenröhrenschalter erzeugt [81]. Bei 40 kV verteilt sich die Gesamtlänge von 2.5 μs auf die Anstiegszeit $t_r = 1 \mu\text{s}$ und einem konstanten Spannungsplateau $t_p = 1.5 \mu\text{s}$. Die Abfallzeit ist durch die Plasmadichte und den Ladewiderstand gegeben. Für dieses Experiment wird ein exponentieller Abfall der Spannung mit einer Zeitkonstante von 1 μs beobachtet (vgl. Abschnitt 3.1.3). Die Wiederholrate betrug 200 Hz, so daß sich eine Probentemperatur zwischen 100° C und 150° C einstellte (siehe Abschnitt 5.4).

Die Zahl der Pulse betrug $3 \cdot 10^4$, $7.5 \cdot 10^4$, $1.5 \cdot 10^5$ und $3 \cdot 10^5$ für die einzelnen Proben. Die Berechnung des Ionenflusses nach Gleichung (44) ergibt eine Dosis pro Puls von $3.67 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm², so daß sich nominell implantierte Dosiswerte zwischen $1.1 \cdot 10^{16}$ und $1.1 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² ergeben. Da das Plasma aus einer Mischung von O_2^+ - und O^+ -Ionen zusammengesetzt ist, muß dieser Wert noch mit der mittleren Zahl der Sauerstoffatome pro Ion multipliziert werden. Der entsprechende Faktor wird weiter unten aus den Simulationsrechnungen extrahiert.

Die Sauerstofftiefenprofile wurden mit ERDA unter Verwendung von α -Teilchen als Projektil gewonnen. Eine Einführung in das Verfahren findet sich z.B. in Referenz [75]. Bei dem Experiment wurden 13.4 MeV α -Teilchen auf die Probe geschossen, da hier für einen Streuwinkel von 29° eine Resonanz, die einen erhöhten Wirkungsquerschnitt und damit eine größere Nachweisempfindlichkeit besitzt, vorhanden ist. Dementsprechend wurden ein Einfallswinkel von 15° zur Oberfläche und ein Nachweiswinkel für die Rückstoßatome von 14° gewählt.

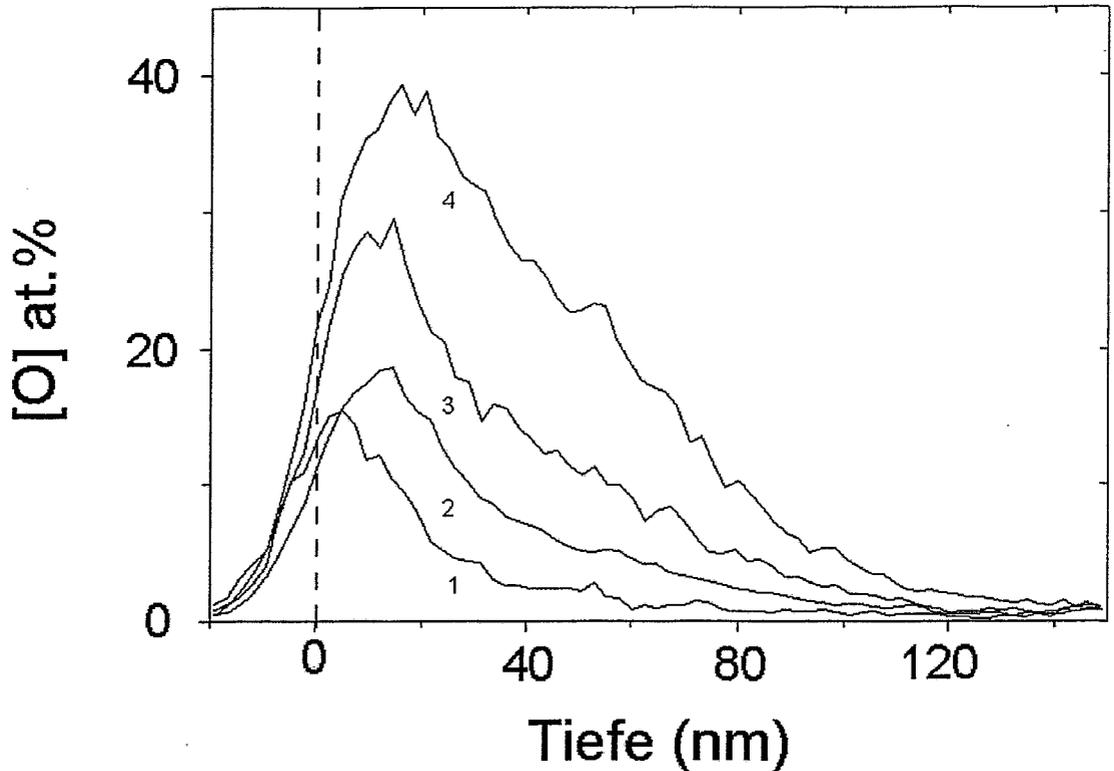


Abb. 24: Sauerstofftiefenprofile für die vier Proben mit steigender Pulszahl. Die Fläche unter den Profilen wächst mit steigender Pulszahl. Der Sauerstoff stammt sowohl von der Implantation als auch von der natürlichen Oxidschicht. Für die niedrigste implantierte Dosis dominiert die Schicht an der Oberfläche während mit steigender Dosis das Implantationsprofil immer deutlicher hervortritt.

Im Gegensatz zum Standardverfahren wurden hier Teilchen als Projektil verwendet, die leichter sind als die Rückstoßionen, so daß keine Stopperfolie zur Unterscheidung der Projektile von den Substratatom verwendet werden konnte. Es wurde stattdessen ein Halbleiterdetektor verwendet, wo die Pulsform eine Selektion zwischen Projektil und Rückstoßatom zuläßt [85]. Die Verwendung von α -Teilchen hat Vorteile, wie größere Tiefenreichweite und geringere Schädigung oder Verlagerung von Atomen im Substrat aufgrund des geringeren Energieverlusts. Die erreichte Tiefenaufösung war 18 nm bei einer Sensitivität für Sauerstoff von 10^{14} Atomen/cm².

Die mit ERDA gemessenen Sauerstofftiefenprofile der vier Proben sind in Abb. 24 dargestellt. Für die Probe mit der kleinsten implantierten Dosis sieht man einen Peak an der Oberfläche und einen Ausläufer bis zu einer Tiefe von ungefähr 120 nm. Für die mittleren Dosiswerte ist der Peak an der Oberfläche noch sichtbar, aber der Ausläufer gewinnt an Intensität. Für die Probe

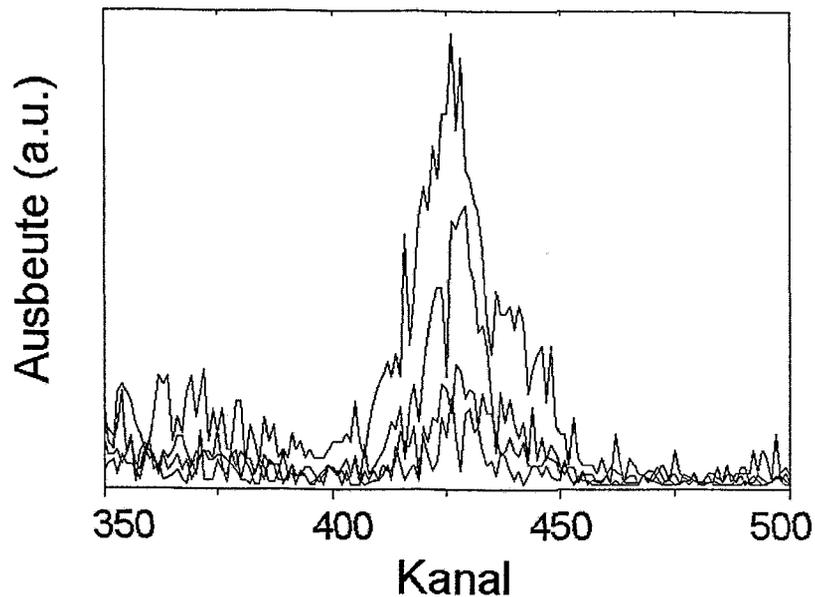


Abb. 25: Ausschnitt aus dem RBS-Spektrum für die vier Proben. Die Fläche des Peaks skaliert mit der Pulszahl. Aus der Position folgt, daß es sich um Eisen in den Proben handeln muß.

mit der höchsten Dosis ist der Oberflächenbeitrag nicht mehr getrennt erkennbar und der Ausläufer dominiert das Signal. Die maximale Reichweite von ungefähr 120 nm stimmt mit der von konventionellen, monoenergetischen Implantationen überein, wo sich für 40 keV O^+ 100 bis 140 nm ergeben [86].

Zusätzlich wurden die Proben mit RBS untersucht, um schwere Verunreinigungen in der Probe nachzuweisen. Hierbei gewinnt man die Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe aus den gestreuten Projektilen [75]. Der Streuwinkel war 170° und es wurde ein relativ flacher Einfallswinkel von 55° gewählt, um eine erhöhte Tiefenauflösung zu erreichen.

Ein Ausschnitt des RBS-Spektrums für die vier Proben ist in Abb. 25 gezeigt. Die Kante des Spektrums, die der Siliziumoberfläche entspricht, liegt links außerhalb bei Kanal 310. Es sind also schwerere Atome, die zu diesem Signal beitragen. Die Fläche unter den Kurven ist proportional zu der Pulszahl mit der die jeweilige Probe behandelt wurde. Wenn man davon ausgeht, daß sie zusammen mit dem Sauerstoff implantiert wurden, also an der Oberfläche liegen, müssen es Übergangselemente sein. Am wahrscheinlichsten ist Eisen, die benachbarten Elemente bis hin zu Cr und Ni, die als Legierungszuschläge im Edelstahl vorhanden sind, können aber nicht ausgeschlossen werden.

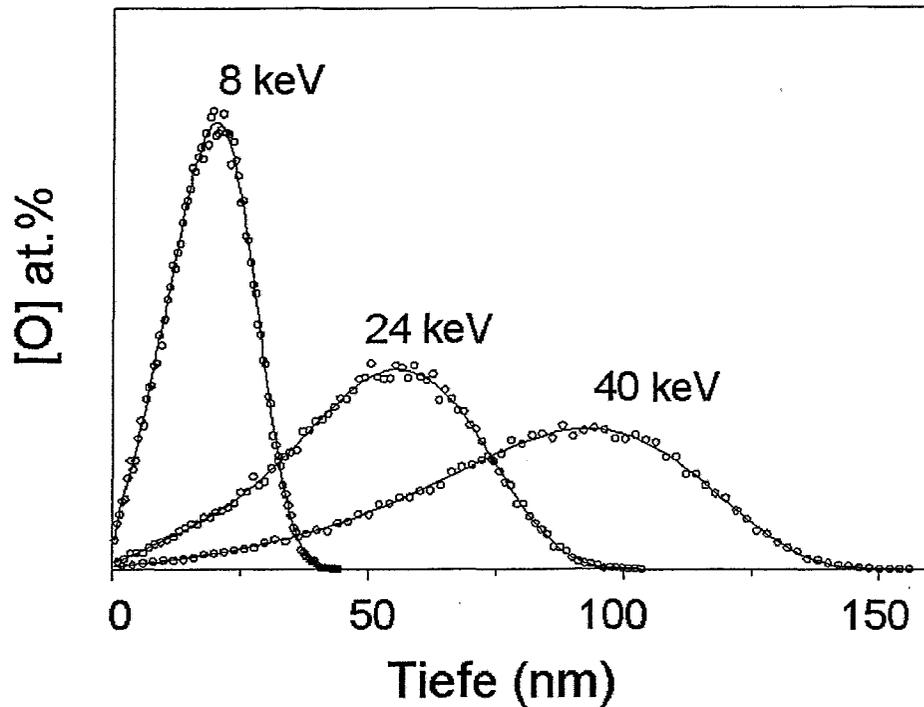


Abb. 26: Tiefenprofile für Sauerstoff in Silizium nach TRIM [84] für drei Energien, 8, 24 und 40 keV. Die Punkte stammen von TRIM, und die durchgezogenen Linien sind Polynome 10. Grades, die an die Profile angepaßt wurden.

3.3.2 Simulation

Zur Bestimmung der Energieverteilung der einfallenden Ionen wurden die experimentelle Tiefenprofile $O_{\text{Exp}}(x)$ aus Abb. 24 mit theoretischen Funktionen, die auf Monte Carlo TRIM-Rechnungen [84] basieren, angepaßt. In Abb. 26 sind für Sauerstoffionen in Silizium die erhaltenen Profile für 8, 24 und 40 keV Ionenenergie dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Polynomen 10. Grades an die TRIM-Profile $O_{\text{TRIM}}(E, x)$, die im folgenden für die Berechnung der Energieverteilung verwendet werden.

Der einfallende Sauerstofffluß besteht sowohl aus O_2^+ als auch O^+ Ionen. Der jeweilige Anteil f für O^+ bzw. $(1-f)$ für O_2^+ ist ein zusätzlicher Parameter, der aus der Rechnung gewonnen wird. Die Moleküllionen, die mit der Energie E implantiert werden, spalten an den Oberfläche in Atome mit der Energie $E/2$ auf. Das theoretische Tiefenprofil $O_E(E, x)$ für Ionen der Energie E ist dann

$$O_E(E, x) = [2(1-f)O_{\text{TRIM}}(E/2, x) + fO_{\text{TRIM}}(E, x)] / (2-f). \quad (68)$$

Das theoretische Gesamtprofil $O_{\text{Theorie}}(E, x)$ ergibt sich als Summe über alle Energien N_E

$$O_{\text{Theorie}}(x) = \sum_{i=1}^{N_E} c_i(E_i) O_E(E_i, x), \quad (69)$$

Die Parameter $c_i(E_i)$ bestimmen die Energieverteilung der Ionen und sind, zusammen mit f , die einzigen freien Parameter für die Anpassung.

Die Zerstäubung der Oberfläche während der Implantation muß ebenfalls berücksichtigt werden, da sie zu Verschiebungen der erhaltenen Tiefenprofile führt. Die Zerstäubungsausbeute Y für Sauerstoff in Silizium wurde mit SUSPRE [87], MARLOWE [88] und PROFILE [89] für verschiedene Energien berechnet. Die erhaltenen Werte für Y zwischen 0.4 und 0.7 sind in Übereinstimmung mit experimentellen Werten [90], jedoch kleiner als die Werte 0.7 – 1.3 die man aus der Sigmund-Theorie mit der Bohdansky-Korrektur [91] erhält. Eigentlich finden nur die ersten Atome eine reine Siliziumoberfläche vor. Die nachfolgenden werden in eine SiO_x -Schicht implantiert, wo die Zerstäubungsausbeute ungefähr 30% kleiner ist [92].

Aus Y kann die Dicke der zerstäubten Oberflächenschicht berechnet werden, die von $O_{\text{Theorie}}(x)$

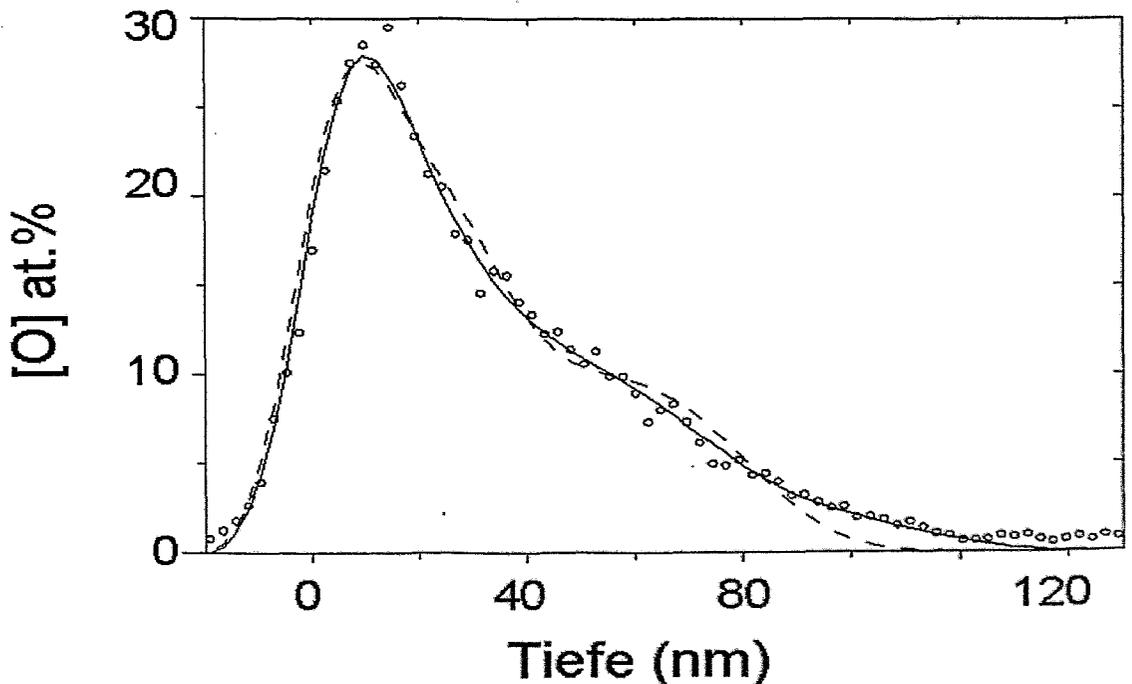


Abb. 27: Anpassung des gemessenen Sauerstoffprofils für die Probe mit der zweithöchsten implantierten Dosis mit drei Energien (durchgezogene Linie, 8, 27 und 40 keV) und mit nur zwei Energien (gestrichelte Kurve, 8 und 32 keV).

abgeschnitten werden muß. Dieses so erhaltene Profil wird noch mit der experimentellen Auflösung $\Gamma(x)$ gefaltet, um schließlich das theoretische Sauerstofftiefenprofil $O(x)$ zu erhalten, das mit dem experimentellen $O_{Exp}(x)$ verglichen werden muß:

$$O(x) = \int O_{Theorie}(r + x_{sput})\Gamma(x - r) dr . \quad (70)$$

Die Abweichung von $O(x)$ zu $O_{Exp}(x)$, wird nun mit der Methode der kleinsten Quadrate minimiert, wobei f und $c_i(E_i)$ als freie Parameter variiert werden.

Nun stellt sich die Frage, wie viele verschiedene Energiegruppen notwendig sind, um die theoretischen Profile zu berechnen. In Abb. 27 ist das Ergebnis für die Probe mit der zweithöchsten implantierten Dosis mit zwei (8 und 32 keV) und drei (8, 27 und 40 keV) Energien dargestellt. Es hat sich gezeigt, daß zwei Energien nicht ausreichen, um die gemessenen Werte zu simulieren. Bei drei Energien ergibt sich gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation. Beim Hinzufügen weiterer Energien stellt sich heraus, daß die erhaltenen $c_i(E_i)$ stark von den Anfangswerten abhängen, also nicht mehr unabhängig sind. Drei Terme, die niedrigen, mittleren und hohen Energien entsprechen, sowie f , das den relativen Anteil von O^+ und O_2^+ beschreibt,

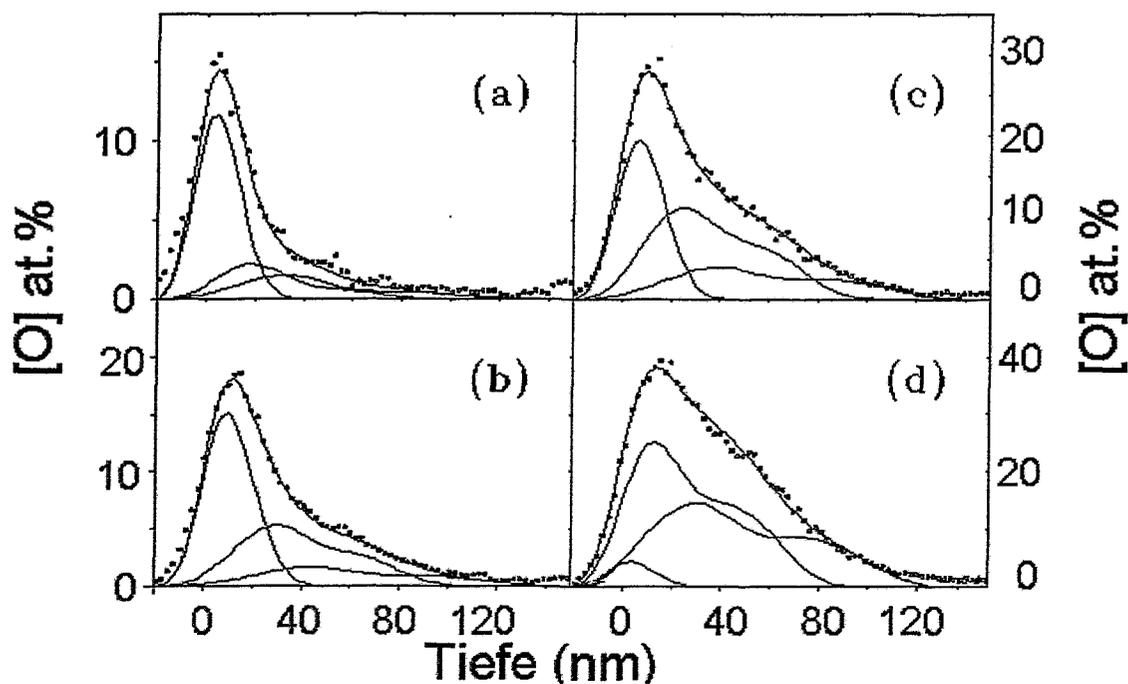


Abb. 28: Anpassung der experimentellen Daten für die 4 Proben. Jedes partielle Tiefenprofil, entsprechend einer der drei verwendeten Energien, besteht aus einer Überlagerung der TRIM-Profile für $E/2$ (O_2^+ Ionen) und E (O^+ Ionen); Die Profile sind mit einer Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite entsprechend der Tiefenauflösung der ERDA Messungen gefaltet.

sind ausreichend zur Beschreibung der Profile. Die Wahl der jeweiligen Energie, 6 statt 8 keV oder 24 statt 27 keV ändert die erhaltenen Parameterwerte nicht signifikant.

Das vorgestellte Verfahren basiert stark auf TRIM. Dies ist aus verschiedenen Gründen gerechtfertigt. TRIM basiert selbst auf sehr vielen experimentellen Daten aus verschiedenen Systemen. Die Vorhersagen von TRIM sind mit anderen Messungen in guter Übereinstimmung, solange Effekte wie Kanalisierung der Ionen oder Diffusion bei erhöhter Temperatur, wie in diesem Experiment, vermieden werden. Vajo *et al.* [74] haben ein ähnliches einfacheres Verfahren benutzt, um die Tiefenprofile von Stickstoff, der mit 50 und 100 keV mit PII und konventioneller Ionenimplantation in Silizium implantiert wurde, zu simulieren und gute Übereinstimmung gefunden.

Die so erhaltenen Anpassungen für die vier Proben sind in Abb. 28 gezeigt. Zusätzlich sind die theoretischen partiellen Profile für die drei benutzten Energien 8, 27 und 40 keV, die der Energieverteilung der einfallenden Ionen entsprechen, gezeigt. Der Oberflächenbeitrag nimmt von der kleinsten implantierten Dosis, wo er das Signal dominiert, zur höchsten implantierten

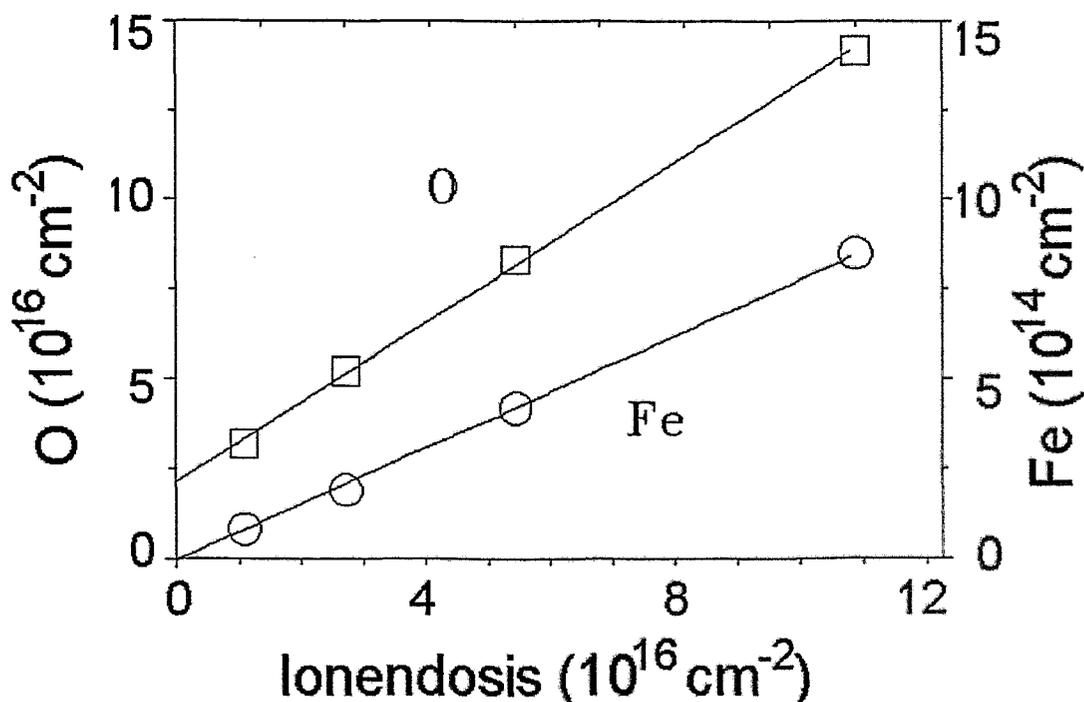


Abb. 29: Gemessene Sauerstoff- (Quadrate) und Eisendosis (Kreise) über der nominellen implantierten Sauerstoffdosis. Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe für Sauerstoff und Eisen. Die Eisendosis ist proportional zur nominellen Sauerstoffdosis, also koimplantiert. Für Sauerstoff ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag, der von einer natürlichen Oxidschicht an der Oberfläche stammt.

Dosis stark ab. Die Struktur des Ausläufers in der Tiefe hingegen ändert sich kaum. Die relative Gewichtung der partiellen Profile für 27 und 40 keV ist in allen vier Proben ähnlich. Dieses Verhalten kann erklärt werden, wenn der Oberflächenbeitrag nicht nur von implantiertem Sauerstoff, sondern auch von einer Oxidschicht auf der Oberfläche stammt.

Der Anteil f der O^+ Ionen liegt für die vier Proben bei 0.58(9), 0.69(6), 0.67(9) bzw. 0.70(8). Die Fehler wurden unter der Annahme berechnet, daß ein Fehler von 10% in der Tiefenskala existiert. Die Anpassung wurde sowohl für die berechnete als auch für eine um 10% expandierte oder kontrahierte Tiefenskala durchgeführt und der angegebene Wert ist die Standardabweichung der Werte für die drei Anpassungen. Die erhaltenen Werte sind für alle Proben ähnlich, und somit ein Zeichen für die Konsistenz des verwendeten Modells. Der Mittelwert und die Standardabweichung aller Werte ist $f = 0.66(5)$.

Die gemessenen Sauerstoff- und Eisendosen sind Abb. 29 als Funktion der nominellen implantierten Sauerstoffdosis dargestellt. Beide Werte, sowohl Sauerstoff als auch Eisen, nehmen linear mit der nominellen Dosis zu. Die gemessene Dosis für Eisen extrapoliert zu Null für eine nominelle Dosis von Null, was nur erklärt werden kann, wenn es zusammen mit dem Sauer-

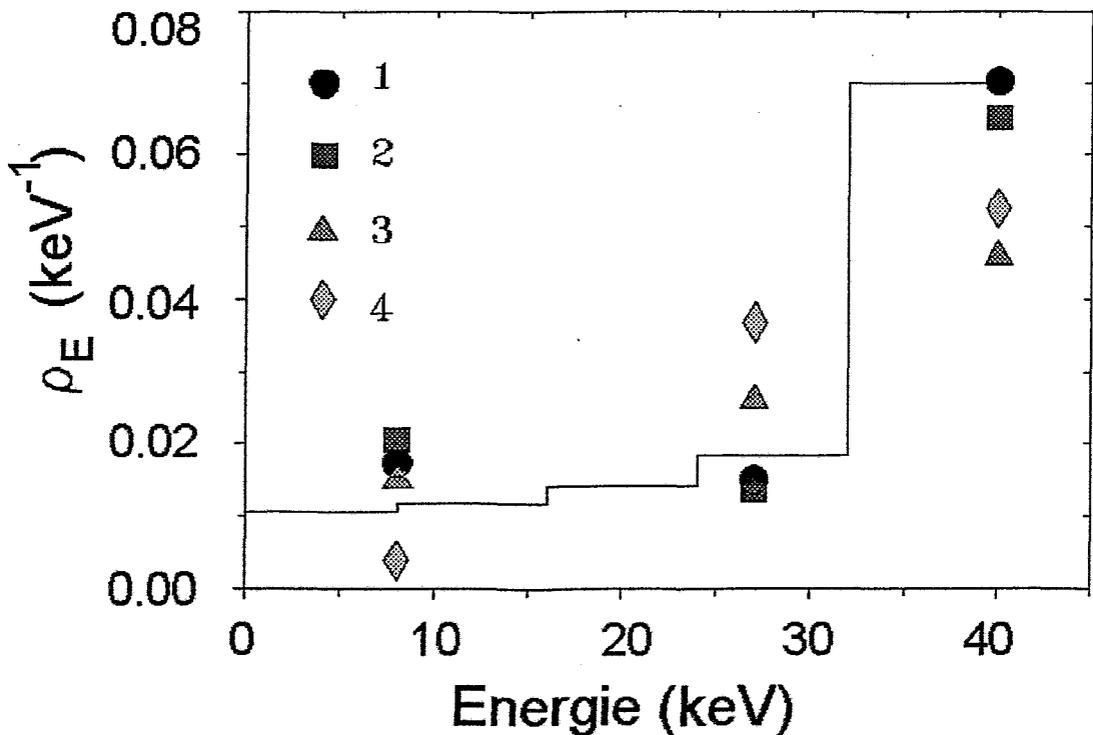


Abb. 30: Energieverteilungsfunktion der implantierten Sauerstoffionen für alle Proben. Die Stufenfunktion (durchgezogene Linie) ist eine berechnete Energieverteilung.

stoff implantiert wurde.

Die Extrapolation der gemessenen Sauerstoffdosis zu einer nominellen Dosis von Null ergibt hingegen einen endlichen Wert von $2.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Diese Menge Sauerstoff, entsprechend einer Oxidschicht von ungefähr 4.5 nm, ist in allen implantierten Proben vorhanden, unabhängig davon, wieviel tatsächlich implantiert wurde. Sie sollte daher auf die nachträgliche Oxidation der Proben zurückzuführen sein. Zur Bestimmung der tatsächlichen Energieverteilung muß deshalb von dem Partialprofil mit der niedrigsten Energie $c_1(8 \text{ keV})$, entsprechend dem Oberflächenbeitrag im Gesamtprofil, ein Betrag von $2.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ abgezogen werden.

Die Energieverteilungsfunktion der Sauerstoffionen, die aus den Anpassungen erhalten wurde, abzüglich der Oxidschicht an der Oberflächen, ist in Abb. 30 für die vier Proben dargestellt. Die Ergebnisse für die einzelnen Proben sind sehr ähnlich. Die erhaltene Verteilung ist also nicht von der implantierten Dosis abhängig.

3.3.3 Diskussion

Die Dosis pro Puls erhält man bei bekannten Plasmaparametern aus Gleichung (36) durch Integration über die Pulslänge t_p . Nach Einsetzen der Elektronendichte und -temperatur, die aus den Langmuir-Sondenmessungen gewonnen wurden, erhält man nach $2.5 \mu\text{s}$ eine maximale Randschichtausdehnung von wenigen Zentimetern und eine Dosis $N_{ion} = 3.5 \cdot 10^{11} \text{ Ionen/cm}^2$ und Puls. In der Simulation wurde ein Wert $f = 0.66$ gefunden, so daß sich mit $N_{at} = N_{ion} \cdot (2 - f)$ eine atomare Dosis pro Puls $N_{at} = 4.8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ergibt.

Die Übereinstimmung mit dem Wert aus den ERDA Messungen, $4.0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ist gut. Die Abweichung stammt zum größten Teil aus den Langmuir-Sondenmessungen, die einen relativ großen Fehler von 20% in der Elektronendichte haben. Ein zusätzlicher Effekt ist die dreidimensionale Schichtausdehnung, so daß die hier verwendete planare Näherung nicht mehr zulässig ist. Allerdings liegen die Proben mit einer Durchmesser von 2.5 cm auf einer Halterung von 5 cm Durchmesser und die maximale Schichtausdehnung war nur wenige Zentimeter. Dieser Effekt, der die Dosis erhöhen und nicht, wie gefunden, erniedrigen würde, dürfte also sehr gering sein.

Für Sauerstoffplasmen ist das Verhältnis von atomaren zu molekularen Ionen sehr stark abhängig von der Dichte und der Elektronentemperatur [93,94]. Der gefundene relativ hohe Anteil von 66% O^+ ist für eine ECR-Quelle vernünftig, da in dem Experiment das Plasma in einem Gebiet mit hoher Dichte erzeugt wird und in die Kammer hineindiffundiert. Die Diffusionslänge

ist bei dem Druck von 0.2 Pa ungefähr 10 cm, so daß die relativen Anteile von Atom- und Molekülonen sich zwischen Quelle und Substrat nicht wesentlich ändern sollten.

Es wurde eine Verunreinigung der Proben mit ungefähr 0.5% Eisen mit RBS-Messungen festgestellt. Die wahrscheinlichste Ursache ist zerstäubtes Material vom Klemmring mit dem die Proben befestigt wurden. Hier am Rand ist der Auftreffwinkel der Ionen flacher (siehe Abschnitt 4) und damit die Zerstäubungsausbeute höher. Eine zusätzlich Quelle kann die ECR-Quelle sein, wo die erhöhte Plasmadichte einen stärkeren Abtrag von der Stahlwand bewirkt. Die Ionen werden anschließend ionisiert und mit den Sauerstoffatomen koimplantiert. Eine Verunreinigung in dieser Höhe ist für Halbleiteranwendungen vollkommen indiskutabel, so daß für solche Anwendungen eine Auskleidung der inneren Wand mit Silizium dringend notwendig ist.

Zur Berechnung der Energieverteilung muß der Ionenstrom in drei Bereiche unterteilt werden. Während der Pulsanstiegszeit $t_r = 1.5 \mu\text{s}$, die lang gegen die inverse Ionenplasmafrequenz ist, steigt die Ionenenergie der Spannung folgend kontinuierlich von 0 auf den Maximalwert $eU_o = 30 \text{ keV}$ an. Die theoretische Beschreibung erfolgt mit einer modifizierten Gleichung (36) mit zeitabhängiger Spannung $U(t)$. Während des Spannungsplateaus mit der Länge $t_p = 1 \mu\text{s}$ werden sämtliche Ionen mit der nominellen Energie eU_o implantiert. Bei dem Arbeitsdruck und der kleinen Randschichtausdehnung brauchen bei der gewählten Pulslänge noch keine Stöße berücksichtigt werden. Der Pulsabfall ist so schnell, daß der Ionenfluß auf die Probe in dieser Zeit vernachlässigbar klein ist. Ein Modell, das für trapezförmige Pulse die Energieverteilung unter Vernachlässigung des Driftstroms aus der Vorschicht während der Pulse bestimmt, findet sich in der Literatur [59].

Eine diskrete Energieverteilung, die mit diesen Werten berechnet wurde, ist Abb. 30 zusammen mit den experimentellen Werten dargestellt und zeigt gute Übereinstimmung in Rahmen der experimentellen Unsicherheit. Anzuführen sind hier wiederum die Fehler in der Bestimmung der Plasmaparameter sowie in der Anpassung der ERDA-Tiefenprofile. Es findet sich ein Maximum in der Energieverteilung bei der Energie eU_o , bei der ungefähr 55% der Ionen zu finden sind. Für längere Pulse wäre dieses Maximum noch ausgeprägter, allerdings würde dann durch eine breitere Randschicht der Anteil von Kollisionen merklich zunehmen und die Verteilung wieder verschmieren (siehe Abschnitt 3.2.3 und Abb. 33). Monoenergetische Implantation sind mit PII nahezu unmöglich, da entweder ein merklicher Anteil der Ionen aus dem Pulsanstieg stammt oder bei langen Pulsen Stöße in der Randschicht erfährt.

4 Implantation in 3-D Objekte

Ein Vorteil der PII gegenüber der konventionellen Ionenimplantation ist die gleichzeitige Implantation der gesamten Oberfläche des Werkstücks. Allerdings hängen hierbei Ionenfluß und Auftreffwinkel der Ionen stark von der Geometrie der Probe ab [42,95]. Sie sind, außer für einfache Anordnungen, nicht quantitativ vorhersagbar.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Homogenität der Dosisverteilung ist die nachträgliche Messung an ausgewählten Punkten der Oberfläche mit RBS oder anderen Methoden [44,96], was aber mit den entsprechenden Ungenauigkeiten verbunden ist (siehe Abschnitt 3.3). Außerdem besteht bei einer zu kleinen Zahl von Meßwerten die Gefahr, daß eine Stelle mit einer signifikant anderen Dosis übersehen wird. Die andere Möglichkeit sind Computersimulationen, die selbst für zweidimensionale Rechnungen extrem zeitaufwendig sind und in der Regel nur die initiale Ionenmatrixschicht oder wenige Dutzend Perioden der Ionenplasmafrequenz umfassen [42,97], also für gängige Pulslängen bis 100 μs nicht verwendet werden können.

Die vorhandenen Rechnungen und Messungen behandeln vorwiegend Ecken und Löcher, da dies die einfachsten Strukturen sind und auch reale Objekte damit ungefähr angenähert werden können. Für Ecken findet man immer eine Dosisüberhöhung in der Nähe der Ecke, aber nie direkt an der Ecke selbst, wobei der genaue Wert der Überhöhung von der Randschichtdicke abhängt [42,98]. In Löcher und Gräben, deren Abmessungen von der Größenordnung der Randschicht sind, werden noch Ionen implantiert, während für Strukturen die kleiner sind – ohne Stöße gerechnet – kein merklicher Anteil in der Wand und im Boden zu finden ist [99].

Für die Belange des Anwenders der PII fehlt ein Verfahren, mit dem man in kurzer Zeit einen Überblick über die zu erwartende Homogenität bei der Implantation verschieden geformter Werkstücke bekommt und auch die Plasma- und Pulsparameter sowie die Probenaufhängung für die jeweilige Anwendung optimieren kann. Zu diesem Zweck wurden zwei Näherungen eingeführt, die die Berechnung am PC in einigen Stunden mit einer Genauigkeit von 10 – 15% ermöglichen. In Abschnitt 4.1 wird dieses Simulationsverfahren vorgestellt. Die entsprechenden Vergleichsexperimente zur Überprüfung und Verifizierung an gemessenen Tiefenprofilen von Zylindern und der Innenseite von zylindrischen Löchern finden sich in Abschnitt 4.2. Abschnitt 4.3 bringt die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse. Der abschließende Abschnitt 4.4 gibt an Beispielen einen Überblick über die Skalierung bei verschiedenen Probendurchmessern und Pulsspannungen.

4.1 Computersimulation

Der zeitabhängige Ionenstrom im Puls kann für jeden beliebigen Ort im Plasma und auf der Oberfläche des Werkstücks durch simultanes, selbstkonsistentes Lösen der Poisson-Gleichung, die für eine Ladungsverteilung das Potential angibt und der Kontinuitätsgleichung, die aus dem Potential die zeitliche Änderung der Ladungsverteilung beschreibt, erhalten werden. Allerdings ist die Rechenzeit, selbst mit einer kollektiven Behandlung der Elektronen, für zwei Dimensionen noch sehr hoch. Für drei Dimensionen steigt die notwendige Rechenzeit noch weiter an, so daß bis heute noch keine Rechnungen publiziert wurden.

Für kurze Pulse von weniger als ungefähr $20 \mu\text{s}$ stammt der überwiegende Teil der Ionen, die implantiert werden, aus dem Expansionsbereich der Randschicht. Die Ausbreitung erfolgt so rasch, daß der Anteil des Diffusionsstroms vernachlässigbar ist. Zur Bestimmung der implantierten Dosis im gesamten Werkstück braucht man also nur den Verlauf der maximalen Randschichtausdehnung zu kennen. Die Verteilung des Ionenflusses pro Puls auf die Oberfläche und damit die Homogenität der Implantation ist durch das elektrische Feld in der Randschicht vorgegeben.

Aus diesen Überlegungen folgt sofort ein Weg zur deutlichen Reduzierung der Rechenzeit: Die Randschichtausbreitung wird diskretisiert und stationär simuliert. Die Berechnung der Ionen trajektorien erfolgt dann quasistatisch für die einzelnen Randschichtpositionen. Es wurde gezeigt, daß die zeitabhängige Randschichtausdehnung selbstähnlich verläuft, also die Schicht eine Folge quasistatischen Child-Langmuir-Konfiguration durchläuft [100]. Der Ionenfluß und der Auftreffwinkel im dynamischen Fall entsprechen ungefähr denen im statischen Fall, so daß durch die Diskretisierung in der Simulation keine zu großen Abweichungen von den tatsächlichen Ionenbahnen eingeführt werden. Bei diesem Verfahren ist aber die Bestimmung der Ladungsdichte in der Randschicht nicht mehr möglich, so daß als zweite Näherung eine vorgegebene Raumladung, die hier konstant $n(x) = n_s$ gesetzt wird, verwendet werden muß.

Bevor weiter auf das Verfahren eingegangen wird, ein paar Anmerkungen zur Gültigkeit. Für sehr große Randschichten im Vergleich zum Werkstück erhält man eine rein sphärische Randschichtgrenze. Für kleine Randschichten hingegen folgt sie dem Verlauf der Oberflächenkontur. Die Abweichungen der berechneten Randschichtkontur von der tatsächlichen sind für schmale Randschichten größer als für breite, da hier der Einfluß des Werkstücks und der Fehler in der Raumladung stärker zum tragen kommen. Nur bei Werkstückabmessungen, die kleiner als die halbe Randschichtdicke sind, ergeben sich nahezu sphärische Randschichten. Die Unge-

nauigkeit in der Randschichtkante, die sich auf die Beschleunigungsrichtung der Ionen auswirkt, ist dann vernachlässigbar. Deshalb ist das nachfolgende Simulationsverfahren geeignet.

Die zu verwendende Ladungsdichte n_s selbst hängt von der Ausdehnung der Randschicht ab und ist für breitere Randschichten kleiner, da hier die Krümmung des Potentials geringer ist. Als eine obere Grenze ergibt sich für sehr kleine Randschichten nahe am Pulsanfang die Ionendichte n_o in der Ionenmatrixschicht. Da aber die Schichtbreiten später im Puls das mehrfache dieser initialen Matrixschicht (vergleiche Abb. 41.a)) erreichen können, wird dort die "effektive" Ladungsdichte auf wenige Prozent der ursprünglichen Dichte absinken.

Nahe der Schichtkante erfolgt die Beschleunigung der Ionen radial nach innen, so daß sich hier die für diesen Bereich zu niedrige Dichte n_s nur auf den Betrag der Geschwindigkeit und nicht auf die Richtung der Ionen auswirken wird. In der Mitte der Bahn stimmt die angenommene Dichte mit der tatsächlichen Dichte überein und verursacht hier keine Fehler. Nahe der Werkstückoberfläche ist n_s und damit die Ablenkung der Ionen größer als in der exakten Lösung. Dieser Effekt wird aber aus zwei Gründen abgeschwächt. In einer zylindrischen oder sphärischen Anordnung findet man in der Nähe der Oberfläche aus geometrischen Gründen eine Dichteerhöhung und zusätzlich für Ionenenergien über 10 kV ist der Impuls so groß und die restliche Flugstrecke so kurz, daß kleine Dichteveränderungen keinen merklichen Einfluß auf die Auftreffposition haben. Für kleinere Ionenenergien ist dies, wie Testrechnungen gezeigt haben, nicht mehr der Fall und es müssen mehr Anstrengungen zur Modellierung der Ladungsdichte unternommen werden.

Als letzter Punkt bleibt noch die Bestimmung der Ladungsdichte, d.h. die Anpassung der effektiven Randschichtdicke. In den durchgeführten Experimenten und dazugehörigen Rechnungen wurden die Proben auf einen zylindrischen Halter montiert. Am Fuß des Halters kann davon ausgegangen werden, daß die Randschichtausdehnung in rein zylindrischen Koordinaten berechnet werden kann (siehe Abb. 31). Also wurde die Randschichtexpansion für diesem Bereich mit den Formeln aus Abschnitt 2.4 berechnet und die Ladungsdichte in der 3D-Simulation entsprechend angepaßt, so daß die berechnete Breite erhalten wurde.

Die Potentialverteilung für dreidimensionale Proben mit Rotationssymmetrie wurde durch Lösen der Poisson-Gleichung für eine konstante Ladungsdichte n_s bestimmt. Für die Lösung des Linearsystems wurde das SOR-Iterationsverfahren [101] verwendet. Bei den Puls- und Plasmaparameter, die in den Experimenten verwendet wurden (siehe den folgenden Abschnitt 4.2), hat sich gezeigt, daß drei Randschichtpositionen eine ausreichende Genauigkeit liefern. Die

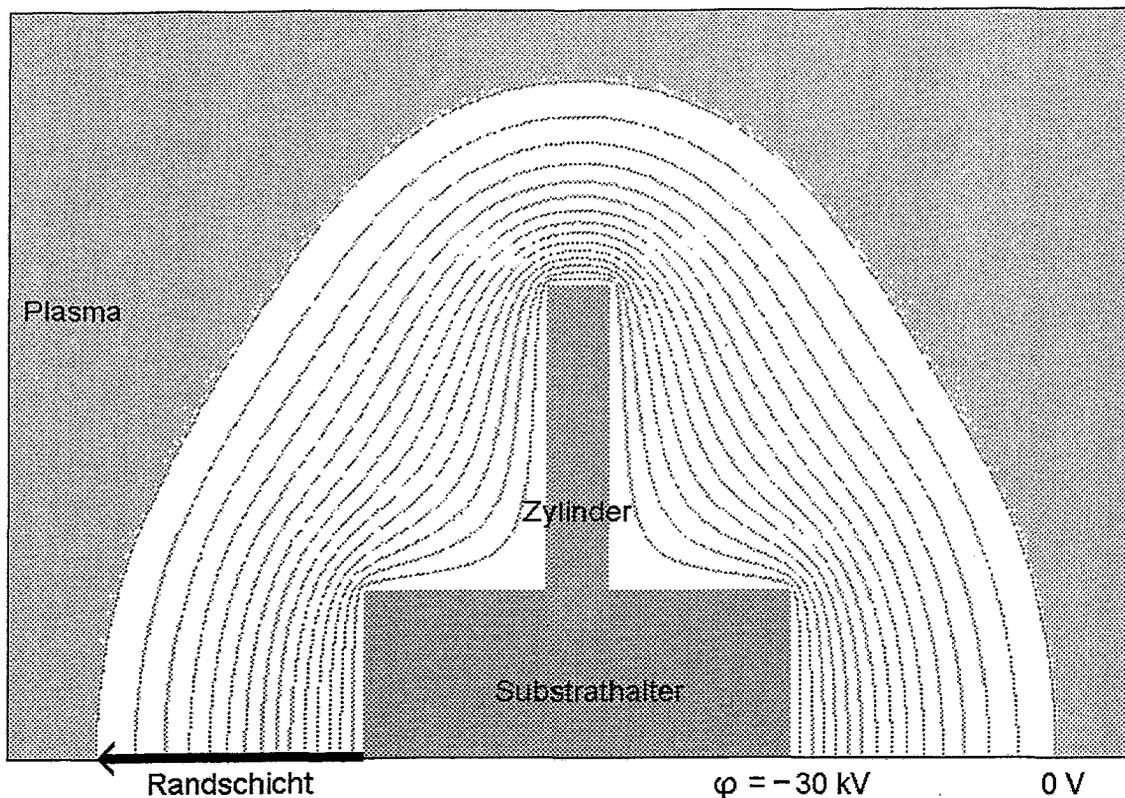


Abb. 31: Berechnete Potentialverteilung in der Plasmarandschicht um einen 8 mm Zylinder auf dem Substrathalter bei $0^+ \mu\text{s}$. Der Abstand zwischen den Äquipotentiallinien beträgt 2 kV. Die Randschichtexpansion wurde nach dem in Abschnitt 2.4 vorgestellten Modell berechnet und die Ladungsdichte in der Simulation so angepaßt, daß die beiden Werte unten am Halter, gekennzeichnet durch den schwarzen Pfeil, übereinstimmen.

Zeiten $t = 0^+$ (nach Anlegen des Spannungspulses mit Anstiegszeit 0), 3.5, und 8 μs wurden so gewählt, daß der Strom in jedem Intervall ungefähr gleich groß ist.

In Abb. 31 ist die Potentialverteilung für einen Zylinder mit 37 mm Höhe und 8 mm Durchmesser auf dem Substrathalter bei $t = 0^+ \mu\text{s}$ für die gegebene Plasmadichte und zylindrische Symmetrie dargestellt. Die nach Gleichung (44) berechnete Randschichtausdehnung ist durch den Pfeil am Fuß des Halters dargestellt. Die Schichtkante bei $\varphi = 0$ ist eine etwas verzerrte Kuppel, während die Äquipotentiallinien nahe der Oberfläche dieser sehr eng folgen. Nahe den konvexen Kanten am Halter, und besonders an der Spitze des Zylinders existieren starke elektrische Felder, die bei Überschreiten einer kritischen Plasmadichte zu elektrischen Bogenzündungen führen können (siehe Abschnitt 5.2).

Nach der Simulation der Potentialverteilung wurden ausgewählte Ionentrajektorien durch Inte-

gration der Bewegungsgleichung berechnet. Der Zeitschritt wurde hier invers proportional zur Ionengeschwindigkeit gewählt, um Rechenzeit zu sparen. Die berechneten Endenergien stimmten jeweils bis auf 1% oder weniger mit der zu erwartenden Endenergie von 30 keV überein. Begrenzend wirken hier die endliche Gittergröße von 0.5 mm bei den Potential- und Feldberechnungen sowie der endliche Zeitschritt. Aus den Ionentrajektorien kann dann die Verteilung der Ionen aus der Randschicht und dem Plasma auf die Oberfläche bestimmt werden.

4.2 Experiment

Vier Zylinder mit einem Durchmesser von 4, 6 und 8 mm und einer Höhe von 37 mm bzw. 8 mm und 26 mm, die Bohrer repräsentieren, sowie ein massiver Block mit einem 30 mm tiefen Loch von 8 mm Durchmesser in der Mitte wurden auf der 52 mm Kupferhalterung in der Mitte der kugelförmigen Kammer mit einem Durchmesser von 400 mm befestigt. Alle Proben wurden mit 0.25 mm Aluminiumfolie, die im Ultraschallbad mit Aceton und Ethanol gereinigt wurde, bedeckt.

Als Arbeitgas bei der PII diente Stickstoff bei einem Druck von 0.2 Pa. Der Basisdruck in der Kammer war besser als 10^{-4} Pa. Sauerstoff, Kohlenstoff und Kupfer, zerstäubt vom Halter, wurden als geringe Verunreinigungen nachgewiesen. Das Plasma wurde mit einer Elektronenzyklotronresonanzquelle (ECR) mit einer Leistung von 360 W oben in der Kammer erzeugt. Das gemessene Magnetfeld nahe der Probe war von der Größenordnung 0.1 mT, so daß magnetische Ablenkungen vernachlässigt werden können. Mit einer Langmuir-Sonde wurden in der Nähe der Probe die Plasmadichte $n_o = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und die Elektronentemperatur $kT_e = 2 \text{ eV}$ bestimmt.

Die negativen Spannungspulse mit einer Höhe $U_o = 30 \text{ kV}$, einer Anstiegszeit von weniger als einer $1 \mu\text{s}$ und einer Gesamtlänge von $10 \mu\text{s}$ wurden mit einem Tetrodenröhrenschalter erzeugt [81]. Die exponentielle Abfallzeit der Spannung am Ende der Pulse war kleiner als $2 \mu\text{s}$, so daß der Ionenstrom aus diesem Abschnitt vernachlässigt werden kann. Die Wiederholfrequenz von 200 Hz resultierte in einer Probentemperatur zwischen 100°C und 150°C (siehe Abschnitt 5.4). Bei dieser Temperatur kann die Diffusion des implantierten Stickstoffs im Aluminium vernachlässigt werden. Die gemessenen Profile entsprechen also den implantierten. Die Pulszahl und damit die Dosis waren mit wenigen 10^{17} cm^{-2} so gewählt, daß Zerstäubungseffekte noch keine Rolle spielen, aber die Implantationsprofile gut nachweisbar waren.

Zur Bestimmung der Tiefenprofile wurden zwei Methoden verwendet. Die Aluminiumfolie der drei 37 mm hohen Proben wurde mit AES untersucht, während bei die beiden Zylinder mit 8 mm Durchmesser sowie der Probe mit dem Loch die Folie mit RBS analysiert wurde. Die Probe 8×37 mm wurde sowohl mit AES als auch RBS untersucht, um einen Vergleich der beiden Methoden zu erhalten.

Für die Zerstäubungstiefenprofile mit AES wurde ein MICROLAB 310F der Firma Fisons mit Feldemissionselektronenquelle und hemisphärischen Sektoranalysator verwendet. Die Zerstäubung wurde mit rotierender Probe durch einen 3 keV Ar^+ Ionenstrahl mit einer Stromdichte von ungefähr $1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durchgeführt. Es wurden die Augerlinien Al(KLL) bei 1393 eV, N(KLL) bei 378 eV, sowie O(KLL) bei 507 eV und C(KLL) bei 266 eV zum Nachweis von Verunreinigungen verwendet. Der Primärstrahl hatte eine Energie von 10 keV bei einem Probenstrom von 10 nA. Zur Umrechnung der Zeitskala in eine Tiefenskala wurden die Zerstäu-

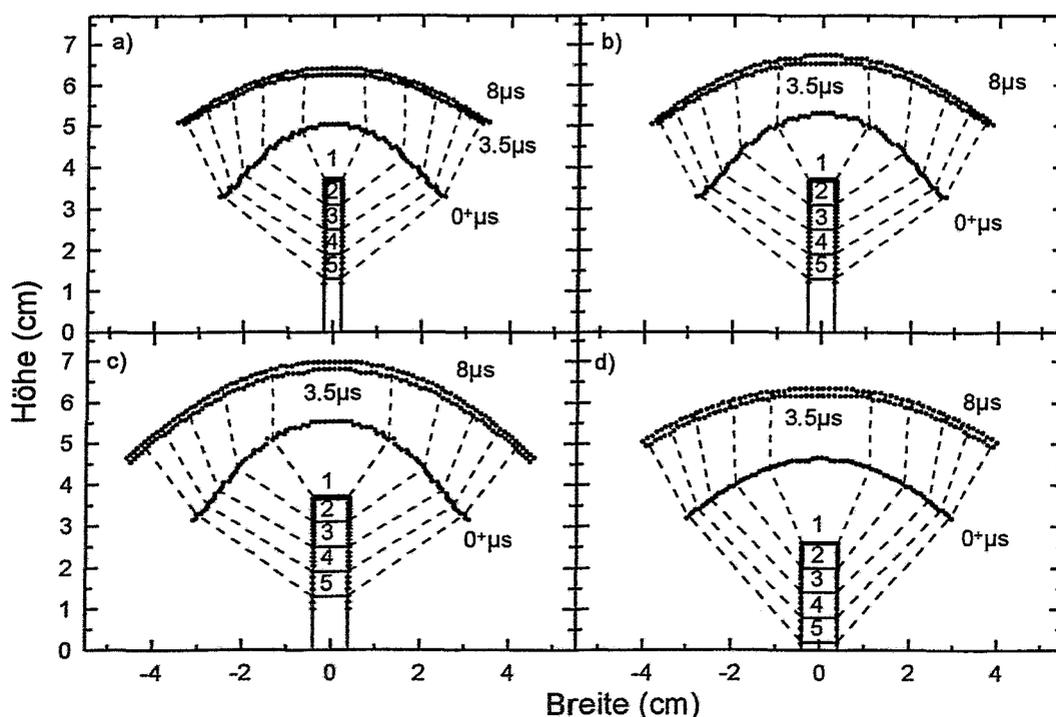


Abb. 32: Randschichtkontur für die vier Zylinder zu drei verschiedenen Zeiten, 0^+ , $3.5 \mu\text{s}$, und $8 \mu\text{s}$ nach Anlegen des Hochspannungspulses. Die Zahlen 1 bis 5 markieren die Positionen an denen die Dosis gemessen wurde. 1 ist auf der Oberseite und 2 – 5 entlang der Seitenfläche nach unten. Die gestrichelten Linien trennen die Gebiete aus denen die Ionen auf die einzelnen Bereiche implantiert werden; (a) 4 mm, (b) 6 mm, (c) 8 mm, und (d) 8 mm kurz.

bungskrater mit einem Profilometer ausgemessen und eine lineare Zerstäubungsrate angenommen.

Die RBS-Messung erfolgte mit einem 1.0 MeV He⁺-Strahl. Der Streuwinkel betrug 170° in IBM-Geometrie bei senkrechtem Einfall. Die Positioniergenauigkeit war besser als 1 mm, so daß die Meßpositionen auf der Aluminiumfolie gut definiert waren. Die Nachweisgrenze bei der verwendeten Meßzeit und Zählrate pro Kanal ist ungefähr 10¹⁶ Atome/cm².

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Für die vier Zylinder sind die Randschichtkonturen jeweils zu den drei Zeiten (0⁺, 3.5, und 8 µs) in Abb. 32 dargestellt. Wie zu sehen ist, ist die Randschicht nach 3.5 µs nahezu stationär. Die Randschichtdicke liegt dabei, ansteigend für die größeren Zylinder, zwischen 3 und 4 cm in der Mitte. Da der Substrathalter mit einem Durchmesser von 26 mm deutlich größer ist als die Zylinder, folgt die Schichtkontur nicht den Seitenflächen der Zylinder, sondern weicht in einem Winkel von ungefähr 45° zurück.

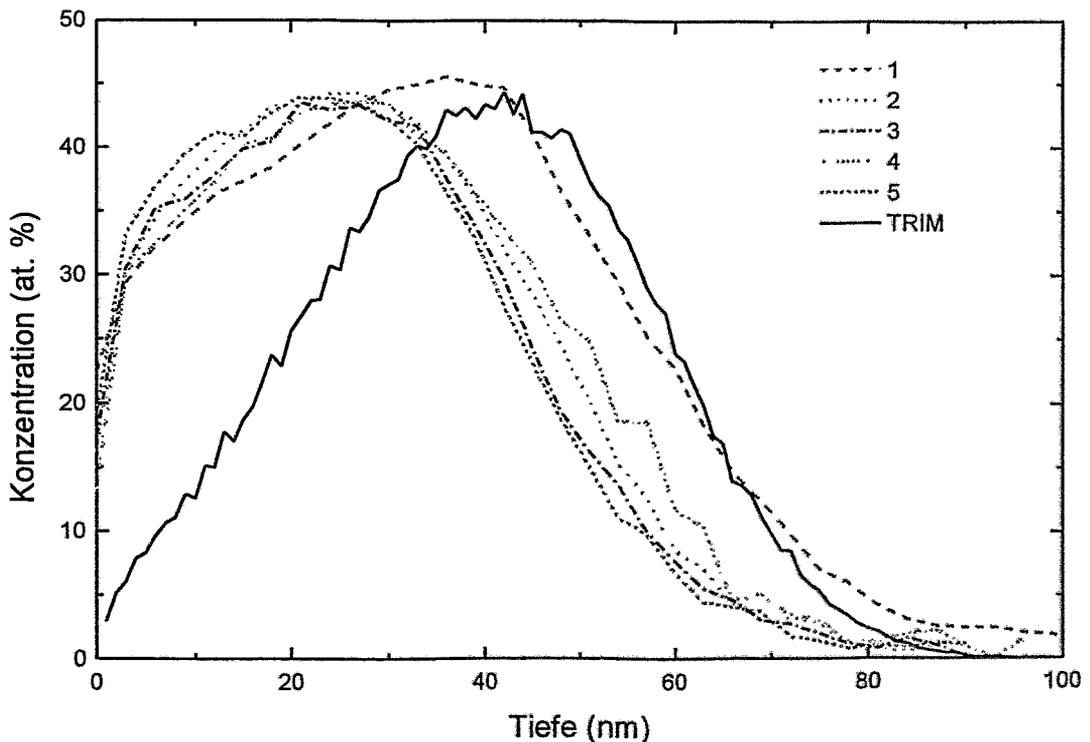


Abb. 33: AES-Tiefenprofile für den hohen 8 mm Zylinder. Die Spektren wurden für die fünf Positionen in Abb. 32 aufgenommen. Zum Vergleich ist das Implantationsprofil für 15 keV N⁺ in Aluminium berechnet mit TRIM [84] gezeigt.

Abb. 33 zeigt die AES Stickstofftiefenprofile für den langen 8 mm Zylinder. Position 1 ist an der Oberseite gemessen innerhalb 2 mm von der Mitte, um Randeffekte zu vermeiden, wo die Ionen fast senkrecht auftreffen. Die Tiefe der maximalen Konzentration ist in guter Übereinstimmung mit der mittleren projizierten Reichweite, die sich aus TRIM-Simulationen [84] für 15 keV N^+ , äquivalent zu 30 keV N_2^+ -Molekülionen, ergibt. Eine Zerstäubung der Oberfläche während der Implantation sowie eine Unsicherheit in der Sputterrate bei den Tiefenprofilen von 0.3 nm/s können die kleine Abweichung erklären. Die Schulter auf der niederenergetischen Seite, die etwa 20% des gesamten Ionenflusses umfaßt, resultiert aus Stößen in der Plasmarandschicht, da ihre maximale Ausdehnung von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge ist. Ein nennenswerter Beitrag der endlichen Pulsanstiegszeit kann bei diesem Experiment ausgeschlossen werden. Der Ausläufer bei größeren Tiefen, entsprechend höheren Energien, stammt von atomaren Ionen, die zu etwa 5% im Plasma vorhanden sind.

Wie in Abb. 32.c) zu sehen ist, beträgt der mittlere Auftreffwinkel der Ionen für die Positionen 2 – 5 auf der Seitenfläche ungefähr 45° . Dies entspricht der in Abb. 33 beobachteten Reduzierung der Implantationstiefe auf 70% des Wertes von Profil 1. Gleichzeitig ist das Signal noch

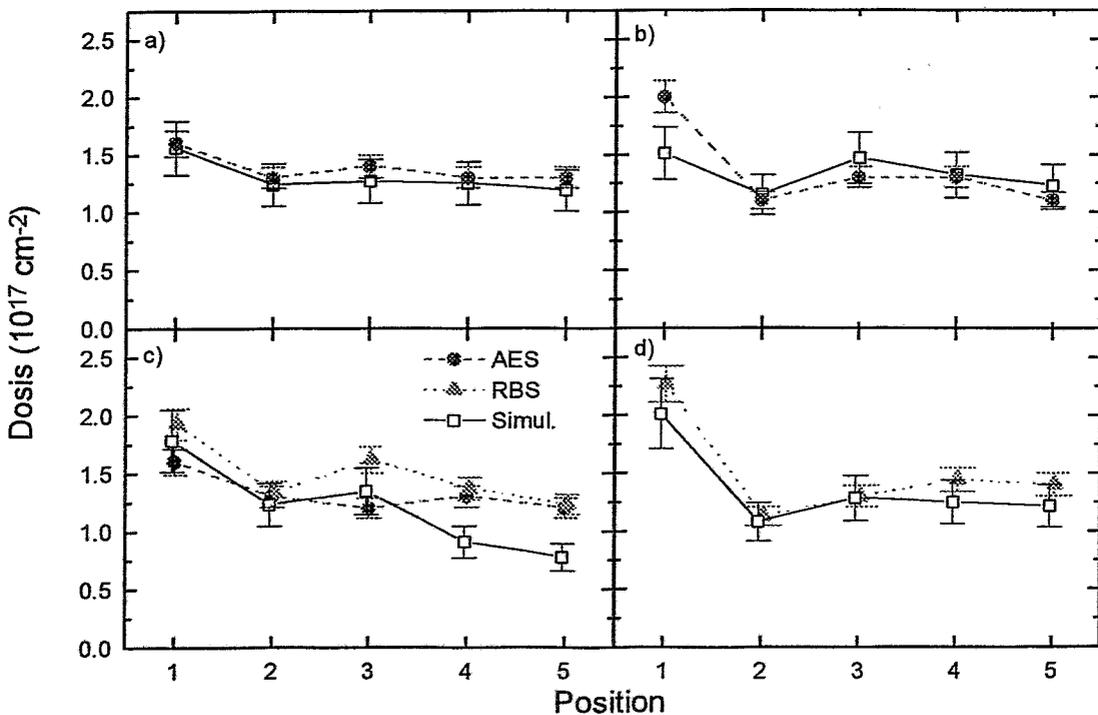


Abb. 34: Vergleich der berechneten und gemessenen Dosis für die vier Zylinder: (a) 4 mm, (b) 6 mm, (c) 8 mm und (d) 8 mm kurz. Die Zahlen entsprechen den Positionen in Abb. 32

etwas zur Oberfläche hin verschoben, was mit einer Verschiebung der Energieverteilung der beschleunigten Ionen zu kleineren Werten durch mehr Stöße auf der längeren Flugbahn in Einklang steht.

Die Gesamtdosis ist für alle vier Zylinder in Abb. 34. dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten ist gut. Der laterale Verlauf der Dosisverteilung entlang der Probenoberfläche ist in allen Fällen ähnlich. Auf der Oberseite wird immer ein Maximum beobachtet, in Verbindung mit einem Minimum für Position 2 und einem allmählichen, langsamen Abfall für die Positionen 3 – 5.

Dieser Abfall der Dosis entlang der Mantelfläche kann durch zwei gegenläufige Effekte erklärt werden. Die Randschicht wird breiter, so daß mehr Ionen auf die gleiche Fläche treffen, aber gleichzeitig wird die Höhe des Sektors, der auf eine Fläche projiziert wird, kleiner. Das Maximum an der Spitze ergibt sich aus dem großen Krümmungsradius der Randschicht, der viele Ionen auf die Mitte fokussiert und gleichzeitig Position 2 verarmen läßt.

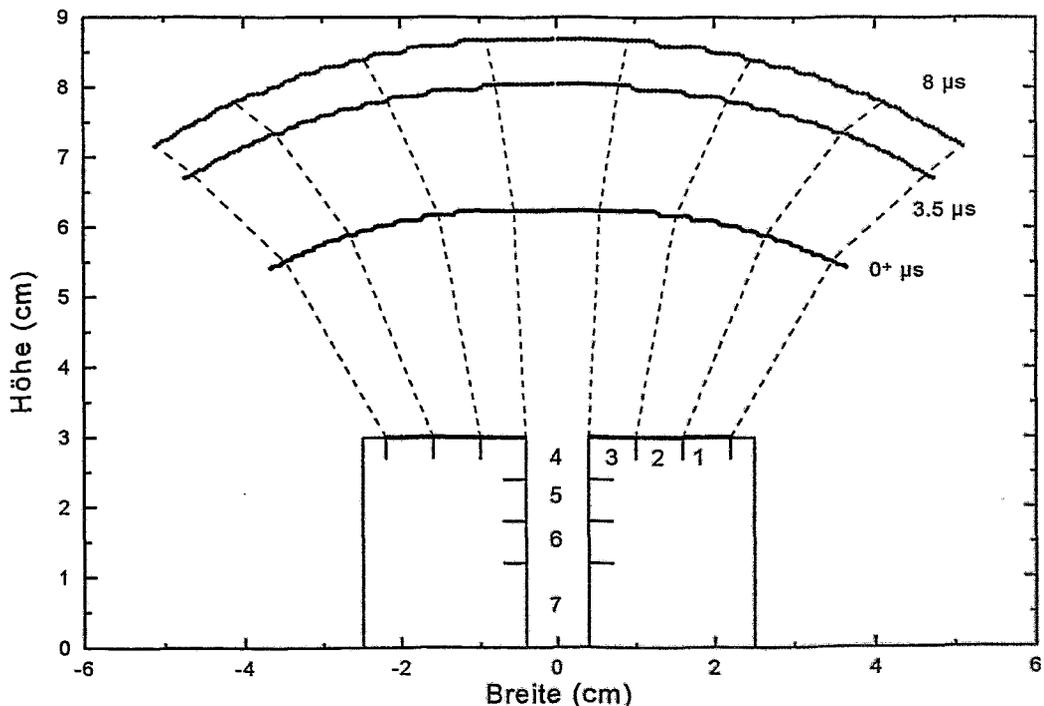


Abb. 35: Potentialverteilung um einen flachen Zylinder mit einem 8 x 30 mm Loch. Die Zahlen 1 bis 7 bezeichnen die Positionen, für die RBS Messungen durchgeführt wurden. 1 – 3 beziehen sich auf die Oberseite, 4 – 6 auf die Wände und 7 auf den Boden des Lochs.

Die Genauigkeit der experimentellen und berechneten Dosis ist durch folgende Faktoren gegeben. Für die AES-Messungen ist ein limitierender Faktor die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Sputterrate sowie die Dichtebestimmung während der Integration der Spektren. Der relative Vergleich zweier Spektren ist mit einem Fehler kleiner als 3% möglich, während die Absolutwerte einen Fehler von 10% beinhalten. Für die RBS-Messungen ist der Fehler durch den Untergrund bestimmt und liegt bei 7%. Die Ungenauigkeit in der Berechnung resultiert aus den Modellannahmen, insbesondere nur drei Randschichtpositionen und eine konstante Ladungsdichte.

Für die Implantation in die flache Probe mit dem 8 mm Loch sind die Ergebnisse, wie in Abb. 35 und Abb. 36 gezeigt, vollkommen verschieden. In die Seitenwände des Lochs werden fast keine Ionen implantiert. Die Randschichtausdehnung ist um ein mehrfaches größer als der Lochdurchmesser und demzufolge treten die Ionen in das Loch nahezu vertikal ein. Gleichzeitig wird das elektrische Feld aus dem Loch verdrängt [99]. Es findet keine merkliche Ablenkung der Ionen zu den Wänden hin statt.

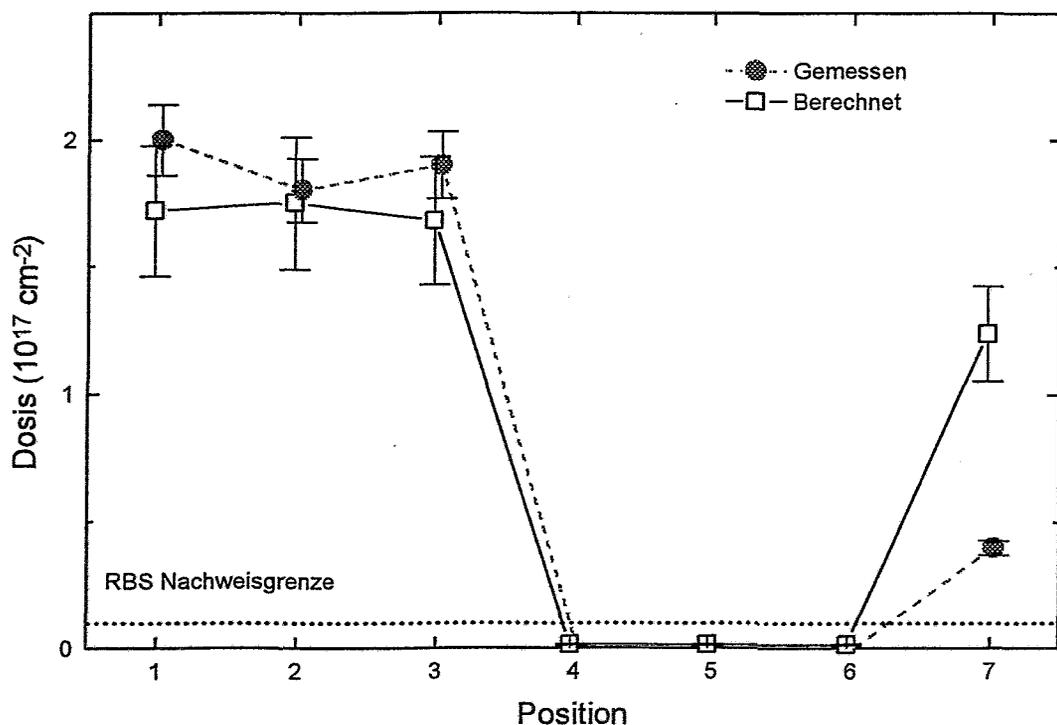


Abb. 36: Berechneter und gemessener Ionenfluß für ein 8 mm Loch. Die Nummern entsprechen den Positionen in Abb. 35. Die gestrichelte Linie ist die Nachweisgrenze für Stickstoff mit RBS in diesem Experiment.

Es existiert eine Abweichung zwischen der gemessenen und der berechneten Dosis für den Boden. Dies ist verständlich, da die Ionen aus der initialen Ionenmatrixschicht gleichmäßig in die Wände und den Boden implantiert werden [99]. Dieser Effekt ist im Modell nicht berücksichtigt, da hier die Ionen, die sich anfänglich im Loch befunden haben, alle in den Boden implantiert werden. Diese Abweichung führt zu einer unbeträchtlichen Erhöhung der Dosis für die Wände, aber einer deutlichen Reduzierung für den Boden. Die Dosisvariation an der Oberfläche ist im Rahmen der Meßgenauigkeit.

In der Literatur werden verschiedentlich Experimente beschrieben, bei denen homogene Implantationen in 1 μm breite und 12 μm tiefe Gräben beobachtet wurden [17]. Trotz der Spannung von wenigen kV und einem kollisionsbestimmten Plasma, ist dort die Randschicht deutlich größer als die Grabenstruktur, so daß wegen der Selbstähnlichkeit die hier erhaltenen Ergebnisse übertragbar sein sollten. Die Ursache für die Abweichung dieser Ergebnisse von den hier vorgestellten liegt wahrscheinlich in der extrem kleinen Struktur, die nur schlecht evakuiert wird und dann durch sehr viele Stöße die Ionen homogen in die Wand und auf den Boden implantiert werden. Das Verhältnis der Dosis im Graben und der Dosis oben auf der Probe ist in der zitierten Arbeit nicht angegeben, so daß keine weiteren Aussagen möglich sind.

4.4 Skalierung der Probengeometrie

Zum Abschluß wird noch an einem einfachen Beispiel, Zylinder ohne Probenhalterung, gezeigt,

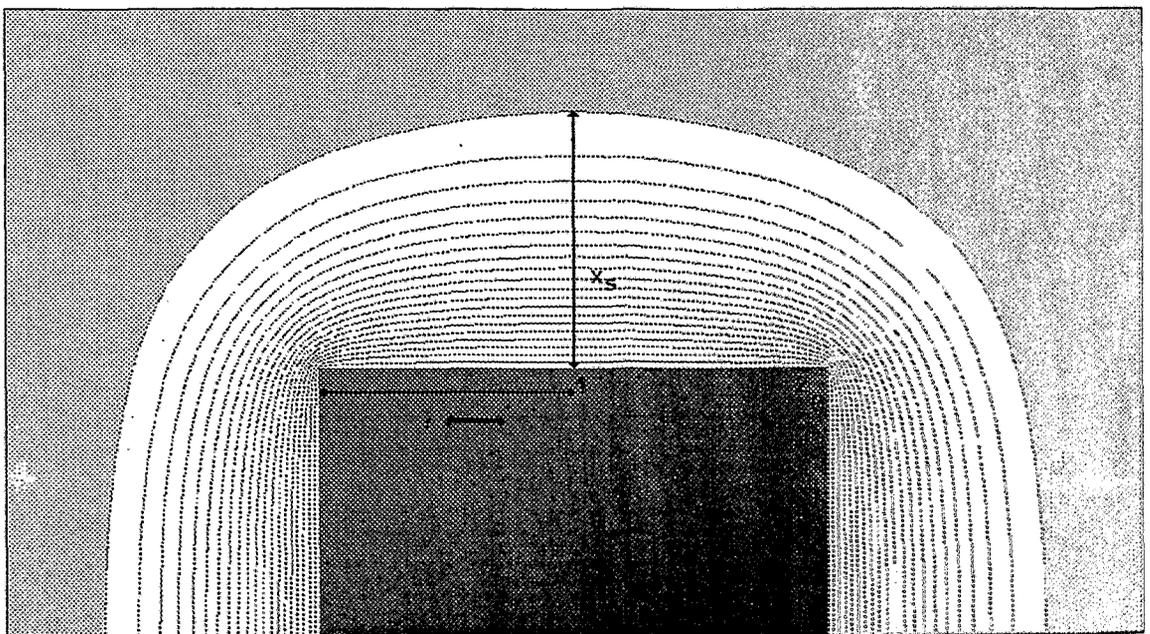


Abb. 37: Schematische Probengeometrie. Das Verhältnis x_s/r wurde zwischen 0.1 und 10 variiert.

wie für Proben mit verschiedenen Radien, normiert auf die Randschichtausdehnung, die Dosisvariation zwischen der Mitte der Oberseite, dem Rand der Oberseite und der Mantelfläche variiert.

In Abb. 37 ist die Geometrie schematisch dargestellt. Für einen Zylinder mit der Höhe x_s und dem Radius r zwischen 0.1 und $10 x_s$ wurde jeweils die Potentialverteilung in der Randschicht der Breite x_s berechnet. $x_s/r = 0.1$ entspricht einem langen, schmalen Zylinder während die Probe bei $x_s/r = 10$ fast eine flache Scheibe ist. Anschließend wurden wiederum selektierte Ionen-trajektorien ausgerechnet und die Dosisverteilung an den drei markierten Punkten (1 Mitte der Stirnfläche, 2 Rand der Stirnfläche, 3 Mantelfläche) bestimmt. Die Randposition liegt $0.1 r$ und die Position an der Mantelfläche $0.2 x_s$ von der Ecke entfernt.

Zur Anwendung in der Praxis wurden in Abb. 38 für die Standardplasmaparameter der UHV-Kammer in Rossendorf, $n_o = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und $kT_e = 2 \text{ eV}$ das Verhältnis x_s/r für Spannungen zwischen 1 und 50 kV und für Probenradien zwischen 1 mm und 50 cm aufgetragen. Man erkennt, daß in dem gewählten Parameterbereich das Verhältnis zwischen Randschichtausdeh-

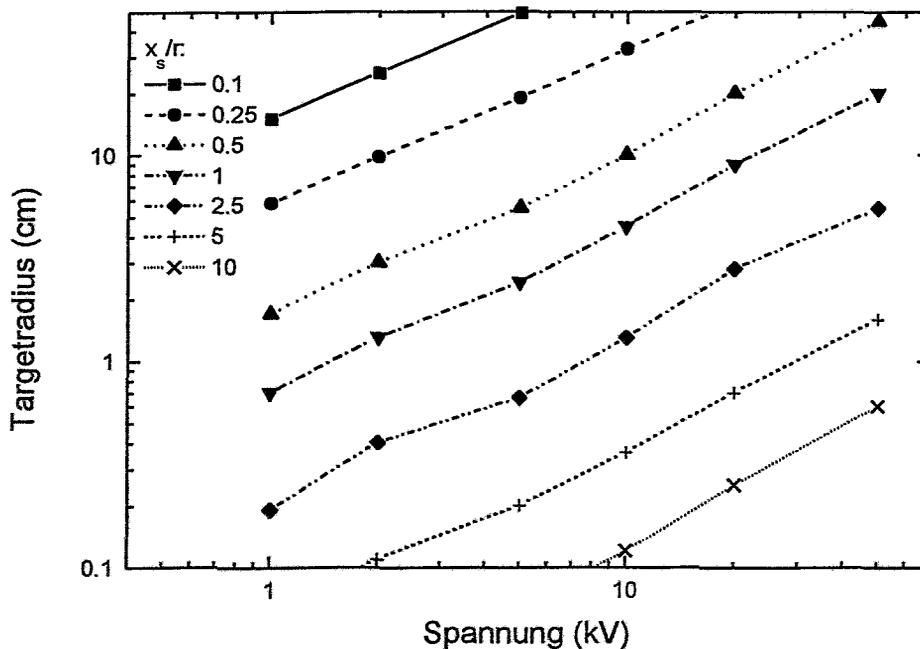


Abb. 38: Randschichtausdehnung x_s zu Targetradius r für verschiedene Targetradien und Spannungen. Bei vorgegebener Spannung und Probenradius kann aus diesem Diagramm sofort das entsprechende x_s/r -Verhältnis bestimmt werden.

nung und Radius des Werkstücks um einen Faktor 100 schwanken kann. Von nahezu planaren Randschichtgeometrie bei flachen Proben bis hin zu fast sphärischer Geometrie bei sehr kleinen Radien, sind alle Zwischenstufen möglich.

In Abb. 39 sind schließlich die erhaltenen Werte, normiert auf eine flache Probe, aufgetragen. Man beobachtet bei allen Proben eine Stromüberhöhung in der Nähe der Ecke, was auch mit ausführlichen Simulationsrechnungen übereinstimmt [100]. Für sehr flache Proben, $x_s/r = 0.1$ und 0.25 ist dieser Effekt gleich groß, da hier die Ecke nur eine kleine Störung darstellt, die den Rest der Randschicht nicht beeinflusst. Ab $x_s/r = 0.5$ ist dies nicht mehr gegeben. Die Dosis in der Mitte der Probe beginnt anzusteigen. Bis $x_s/r = 1$ stimmen die Dosis an der Mantelfläche und am Rand der Stirnfläche im Rahmen des Fehlers überein, was auch zu erwarten ist, da hier die beiden Punkte ungefähr gleich weit von der Ecke entfernt sind. Bei der hier verwendeten Definition bleibt der Punkt an der Mantelfläche immer an der gleichen Stelle, während der Punkt am Rand der Stirnfläche zur Mitte hin wandert und für $x_s/r \geq 2.5$ nicht mehr von der Mitte zu unterscheiden ist. Die allgemeine Stromerhöhung zu großen Verhältnissen ist geometrisch bedingt, da das Volumen der Randschicht relativ zur Oberfläche anwächst und dieser

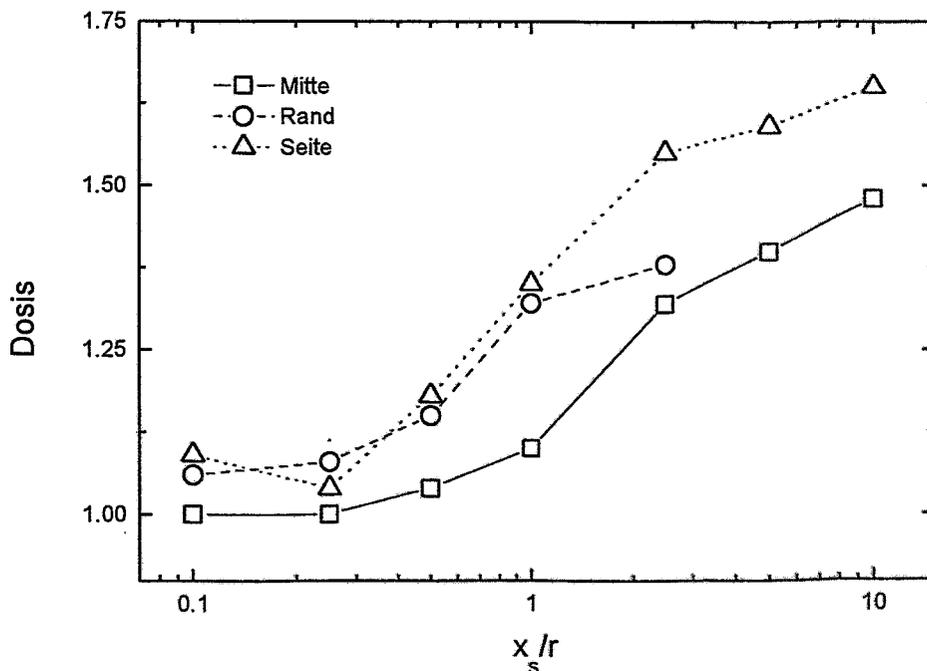


Abb. 39: Relative Dosis an drei Punkten (Mitte, Rand und Seitenfläche) bei verschiedenen Randschicht/Target-Proportionen x_s/r .

Effekt für die Mantelfläche stärker ausgeprägt ist. Im Gegensatz zu Abschnitt 4.3 findet sich hier eine höhere Dosis auf der Mantelfläche als auf der Stirnseite, da hier die Randschicht ohne Probenhalterung parallel zur Mantelfläche verläuft und die Ionen nicht schräg nach unten beschleunigt werden.

Die vorgestellte Methode zur Berechnung der Dosisverteilung erlaubt einen schnellen und einfachen Überblick über die zu erwartenden Effekte bei Implantationen in verschiedene dreidimensionale konvexe Objekte mit Rotationssymmetrie. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist im Rahmen von 15 – 20% für die meisten tribologischen Anwendungen vollkommen ausreichend.

5 Dimensionierung von PII Anlagen

Für die Umsetzung der Ergebnisse aus Grundlagenuntersuchungen in die industrielle Praxis ist es erforderlich, Kenngrößen zur Dimensionierung von PII Anlagen vorzugeben. Ausgangspunkt für diese Betrachtungen ist die in Kapitel 2 diskutierte Randschichtdynamik. Für die Überlegungen wird eine Näherungslösung für die Schichtausbreitung und den Strom im Puls in Abschnitt 5.1 angegeben.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Randschichtausbreitung ergeben sich Beschränkungen für die Größe der Vakuumkammer und des erlaubten Druckbereichs. Zur Vermeidung von elektrischen Überschlügen oder Bogenzündungen während der Pulse, die lokal die Probe zerstören können, darf die elektrische Feldstärke am Werkstück einen vorgegebenen Maximalwert nicht übersteigen. Aus dieser Überlegung ergibt sich eine Obergrenze für die Plasmadichte. Diese Punkte werden im Abschnitt 5.2 besprochen.

Der Ionenfluß pro Puls zusammen mit der Wiederholrate sind die bestimmenden Größen für die Implantationsdauer bei vorgegebener Dosis, die mittlere Leistung der Hochspannungsversorgung und die thermische Belastung der Probe. Für möglichst kurze Implantationen sind hohe Wiederholraten erwünscht, die aber begrenzt sind, da sich das Plasma in den Pulspausen wieder regenerieren muß. Weiterhin ergibt sich aus der Stromdichte am Pulsanfang und der Probengröße der maximale Strom, der durch den Pulsgenerator geschaltet werden muß. In Abschnitt 5.3 wird dieser Themenkomplex diskutiert.

Eine weitere Begrenzung für die Wiederholfrequenz und damit die Implantationszeit ist die thermische Belastung des Werkstücks. Die mittlere Stromdichte am Werkstück bestimmt den Energieeintrag und damit die Temperatur der Oberfläche. In Abschnitt 5.4 wird sie abhängig von den Pulsparametern und der Kühlung bestimmt.

Ein weiterer wesentlicher Punkt für PII Anlagen sind Sicherheitsüberlegungen, insbesondere die Abschirmung der durch die große Anzahl von Sekundärelektronen erzeugten starken Röntgenstrahlung, wie in Abschnitt 5.5 gezeigt.

5.1 Näherungslösung für die Randschichtdynamik

In diesem Kapitel werden zur Vereinfachung der Formeln ein rechteckiger Modellpuls der Amplitude $-U_0$ und Länge t_p , sowie ein stoßfreier Transport der Ionen durch die Randschicht angenommen. Die Zeit zwischen zwei Pulsen ist t_{off} , so daß sich eine Wiederholfrequenz

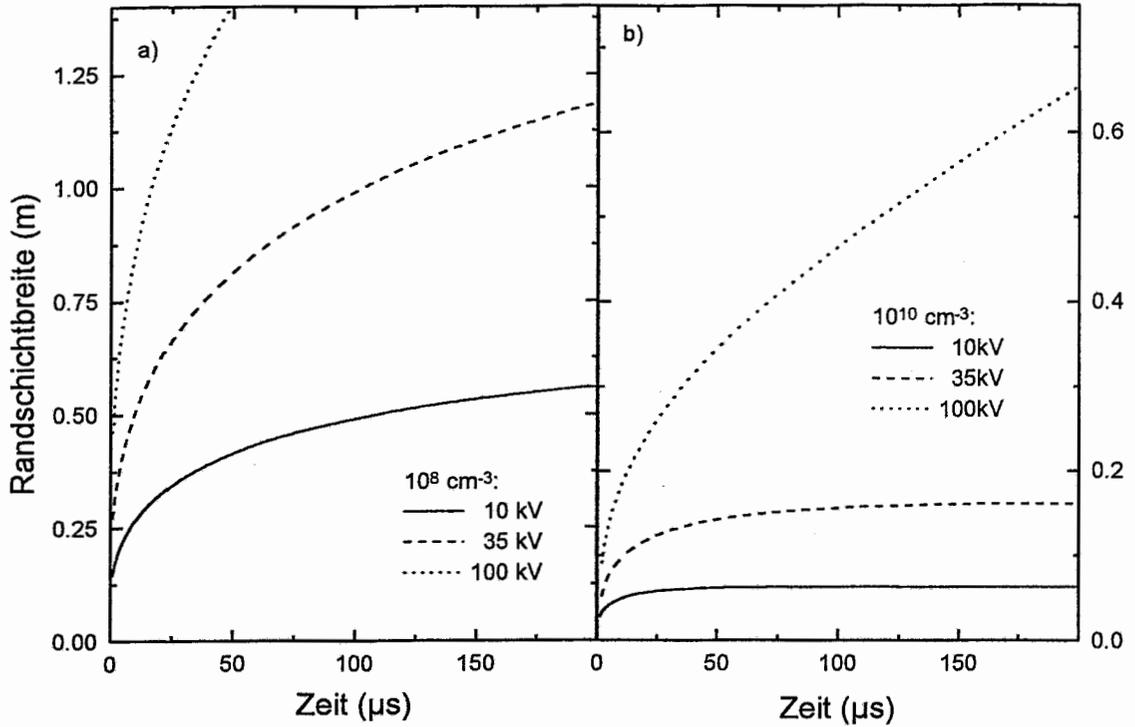


Abb. 40: Randschichtausbreitung in planarer Geometrie für verschiedene Plasmaparameter: N_2^+ Plasma, $T_e = 2 \text{ eV}$, $U_o = 10, 35, 100 \text{ kV}$; a) $n_o = 10^8 \text{ cm}^{-3}$; b) $n_o = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

$f_r = 1/(t_p + t_{off})$ und ein Tastverhältnis $R = t_p/(t_p + t_{off})$ ergeben. Für Pulsanstiegszeiten t_r klein gegenüber der inversen Ionenplasmafrequenz $1/\omega_{pi}$, bildet sich eine Ionenmatrixschicht der Breite

$$x^{ini} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_o U_o}{en_o}} \quad (71)$$

Für eine konstante Plasmadichte in der Vakuumkammer, also unter Vernachlässigung der Vorschicht, ergibt sich die Randschichtausdehnung für ebene Werkstücke aus Gleichung (36)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4\varepsilon_o U_o^{3/2}}{9 \cdot 0.6x^2 n_o} \sqrt{\frac{2}{eM}} - u_B \quad (72)$$

In Abb. 40 ist die Lösung dieser Differentialgleichung für zwei Plasmadichten und je drei Spannungen aufgetragen. Die Randschicht breitet sich während des Pulses monoton aus, wobei die Geschwindigkeit anfänglich deutlich über der Ionenschallgeschwindigkeit liegt. Nach einer gewissen Zeit kommt die Expansion bei einer maximalen Schichtausdehnung von

$$x^{\max} \approx \frac{U_o^{3/4}}{(ekT_e)^{1/4}} \sqrt{\frac{\epsilon_o}{n_o}} \quad (73)$$

zum Stillstand.

Dieser stationäre Zustand wird für kleine Spannungen und hohe Plasmadichten in weniger als 25 μs erreicht, während bei hohen Spannungen und niedrigen Dichten die Expansion nach 200 μs noch nicht abgeschlossen ist. Die maximale Schichtausdehnung kann in diesem Fall durchaus einige Meter betragen, was bei der Dimensionierung der Kammer berücksichtigt werden muß. Diese Werte sind Maximalwerte, die bei planaren Geometrien auftreten. Für zylindrische oder sphärische Geometrien und Plasmaparametern wie in Kapitel 4, sind kleinere Schichtausdehnungen von einigen Zentimetern bis wenige Dezimeter anzutreffen.

Die Ionenflußdichte F pro Puls der Länge t_p setzt sich zusammen aus den Ionen, die von der zurückweichenden Randschicht abgeschält werden und den Ionen, welche in die Schicht mit der Bohm-Geschwindigkeit eintreten:

$$F = 0.6n_o \left(x(t_p) + t_p \sqrt{\frac{kT_e}{M}} \right) \quad (74)$$

Die Ionen aus der Child-Langmuir-Schicht werden mit der nominellen Energie $W_{\max} = eU_o$ implantiert, während hingegen die Ionen aus der anfänglichen Ionenmatrixschicht nach Gleichung (71) auf der Werkstückoberfläche mit einer kontinuierlichen Energieverteilung zwischen $W_{\min} = 0$ eV und W_{\max} , die vom Startort abhängt, auftreffen.

5.2 Plasmaparameter

Für monoenergetische Implantationen muß die Randschicht x_s , die von den Ionen durchquert wird, kleiner als die mittlere freie Weglänge λ_{mfp} sein. Kollisionen müssen berücksichtigt werden, wenn $x_s \geq \lambda_{\text{mfp}}/2$ gilt [102], wobei die mittlere freie Weglänge mit dem Druck p über die Relation $p \cdot \lambda_{\text{mfp}} = \text{const.}$ verbunden ist. Die Konstante für Stickstoff beträgt $6 \cdot 10^{-3}$ Pa \cdot m und ist für andere Gase von der gleichen Größenordnung [103]. Für kurze Pulse sind die initiale Randschicht x^{ini} und für lange Pulse die stationäre Randschicht x^{max} die Größen, die in erster Näherung eine obere Grenze für den Arbeitsdruck bei PII-Prozessen liefern. Die in diesem Abschnitt verwendete planare Näherung ist für Substrate, die klein im Vergleich zur Randschicht sind, nicht mehr gültig. Die tatsächlichen Randschichtausdehnungen sind für längere Pulse bis

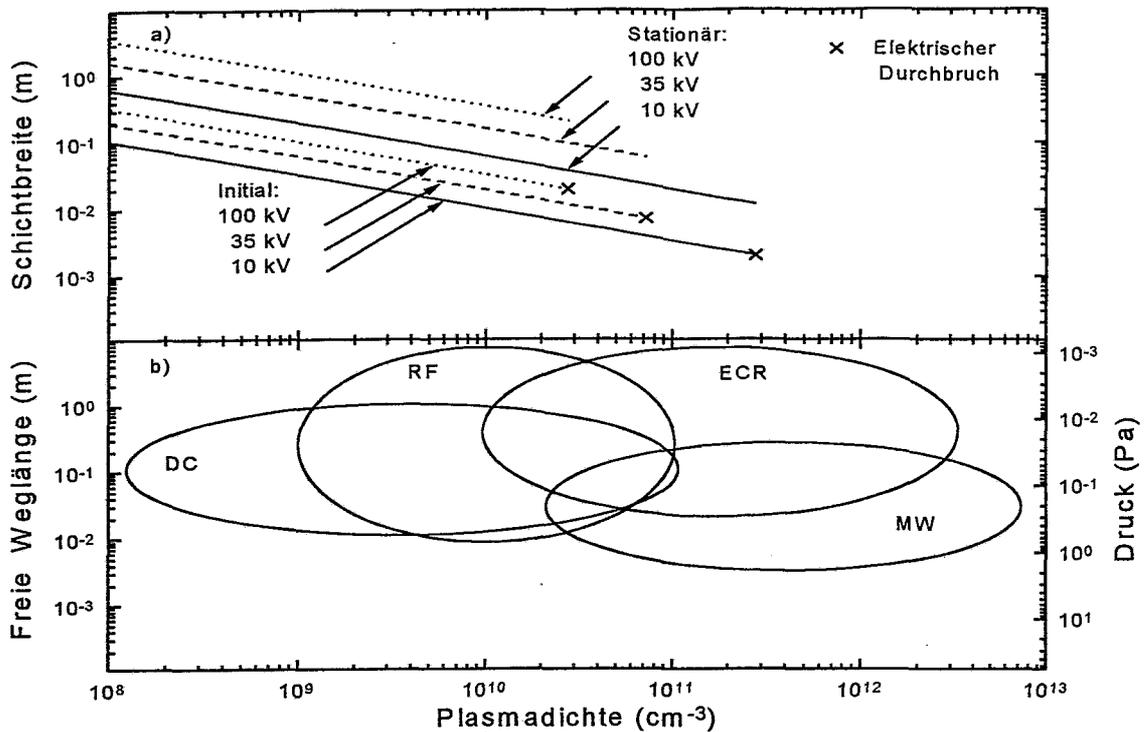


Abb. 41: a) Randschicht in Abhängigkeit von der Ionendichte für den Pulsanfang und den stationären Zustand (siehe Gleichung (71) und (73)) für drei Spannungen (10, 35, und 100 kV). Die Kreuze markieren die Plasmadichte, ab der jeweils Bogenzündungen an der Substratoberfläche auftreten können (Gleichung (75)). b) Parameterbereich für verschiedene Plasmaquellen (DC Glühdrahtemission [105], RF Radiofrequenzentladung [105], ECR Elektronzyklotronresonanz- [105], und MW Mikrowellenquelle [106]). Die Korrelation für die freie Weglänge und den Druck gilt für Stickstoff.

zu einem Faktor 2 kleiner.

In Abb. 41.a) sind die initialen und stationären Randschichten, x^{ini} und x^{max} , berechnet nach den Gleichungen (71) und (73), als Funktion der Ionendichte für drei verschiedene Pulsspannungen U_0 doppelt logarithmisch aufgetragen. Für höhere Plasmadichten und niedrigere Spannungen nimmt die Schichtdicke ab.

Eine untere Grenze, die gleichzeitig eine obere Grenze für die Plasmadichte ist, ergibt sich aus der maximalen Feldstärke am Anfang des Pulses, die noch nicht zu einem elektrischen Durchbruch und einer Bogenzündung führt. Für Drücke unterhalb 1 Pa beträgt diese Feldstärke ungefähr 100 kV/cm [104] und hängt von der speziellen Geometrie, wie Feldüberhöhung an Kanten oder Vorsprüngen am Werkstück (siehe Abb. 31) und der Oberflächenbeschaffenheit ab. Der Maximalwert der Feldstärke E^{max} an der Oberfläche wird zu Beginn des Pulses erreicht

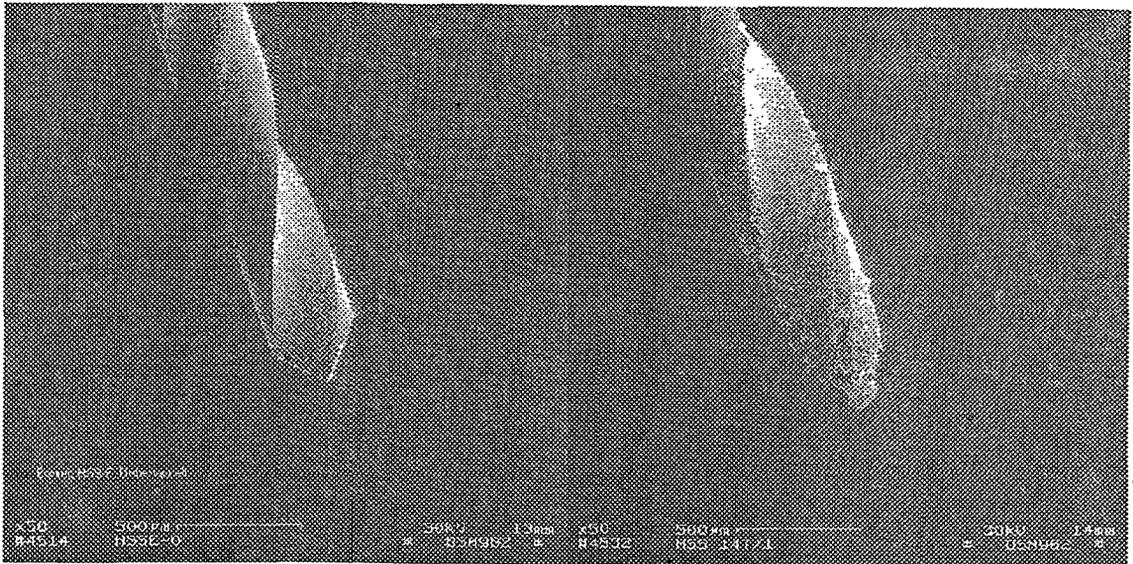


Abb. 42: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme von einem Bohrer: links unbehandelt und rechts nach PII mit zu hoher Spannung, die zu Bogenzündungen an der Spitze führte.

und nimmt dann während des Pulses kontinuierlich ab. Es gilt:

$$E^{\max} = \left| \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0} \right| = \sqrt{\frac{2V_o e n_o}{\epsilon_o}} \quad (75)$$

Die Schichtdicken und Plasmadichten für eine Feldstärke 100 kV/cm sind für die verschiedenen Spannungen U_o in Abb. 41.a) mit Kreuzen markiert. Für flachere und entsprechend längere Pulsanstiege sowie glatte Oberflächen kann dieser Wert etwas überschritten werden. Abb. 42 zeigt an einem Bohrer, wie Bogenzündung durch Wahl einer zu großen Spannung zur Zerstörung des Werkstücks führen kann.

Die minimale Randschicht von einem Millimetern bei kleinen Spannungen bis zu Dezimetern ist gleichzeitig eine untere Schranke für den Durchmesser von Löchern oder Gräben, die homogen implantiert werden können. Für kleinere Strukturen wird das Plasma im Puls herausgedrängt und die Ausbildung der Schichtkante erfolgt, als wäre das Loch nicht vorhanden (siehe Abb. 35). Die entsprechende Dosisverteilung ist, wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, stark inhomogen. In der Struktur finden sich deutlich weniger Ionen als an der Oberfläche.

Die Randschichtausdehnung geht auch in die Dimensionierung der Plasmakammer ein. Eine Plasmakammer, die deutlich größer ist als die Schichtausdehnung, verschwendet Energie zur Aufrechterhaltung des Plasmas in der Kammer. Hingegen führt eine zu kleine Kammer allmählich zum Ausdünnen des Plasmas, da in den Pulspausen nicht genügend neue Ionen erzeugt

werden (siehe Abschnitt 3.1). Im Extremfall ist auch ein Erlöschen des Plasmas möglich. Wenn mehrere Werkstücke gleichzeitig implantiert werden, muß darauf geachtet werden, daß sich die einzelnen Randschichten nicht überlappen, da sonst Inhomogenitäten in der Dosisverteilung auftreten würden. Für hohe Spannungen bzw. niedrige Plasmadichten bedeutet dies einen Kammerdurchmesser von 1 m und damit einem Arbeitsdruck von 10^{-3} Pa oder weniger.

In Abb. 41.b) sind typische Bereiche für den Druck und die Ionendichte für verschiedene Plasmaquellen dargestellt [105,106]. Eine geeignete Quelle für eine gegebene Anwendung kann mit folgendem Verfahren gefunden werden: Ausgehend von der gewünschten Hochspannung wird der mögliche Bereich für die Schichtbreite und Plasmadichte Abb. 41.a) bestimmt. Die Plasmaquelle wird dann aus Abb. 41.b) unter Berücksichtigung einer Schichtbreite kleiner als die mittlere freie Weglänge bestimmt. Mikrowellenquellen und Filamentquellen sind für Spannungen größer als 40 kV weniger geeignet. Filamentquellen erzeugen zusätzlich Plasmaverunreinigungen, die anschließend in das Substrat koimplantiert werden und in der Regel unerwünscht sind.

5.3 Pulsparameter

Pulsgeneratoren, die Rechteckpulse mit Anstiegszeiten von 30 ns/kV und weniger liefern, sind inzwischen weit verbreitet und teilweise auch schon kommerziell erhältlich [74,81,107,108]. Für Pulslängen von 10 μ s, lang im Vergleich zur Anstiegszeit, ergibt sich unter Vernachlässigung von Stößen in der Randschicht eine nahezu monoenergetische Energieverteilung.

In Abb. 43 ist der Ionenfluß in Abhängigkeit von der Pulslänge für die gleichen Plasmaparameter wie in Abb. 40 dargestellt. Selbst bei idealen Rechteckpulsen wird ein Teil der Ionen mit einer kontinuierlichen Energie zwischen 0 und eU_o implantiert. Dieser Anteil – die Pfeile in Abb. 43 – hat seinen Ursprung in den Ionen, die aus der initialen Ionenmatrixschicht x^{ini} implantiert werden. Er verringert sich bei steigender Ionendichte n_o , da diese Schichtdichte entsprechend abnimmt. Bei einer Ionendichte von 10^{16} m $^{-3}$ ist eine Pulslänge von 30 μ s ausreichend, um den Anteil der Ionen aus der initialen Ionenmatrixschicht unter 10% des Gesamtflusses zu senken. Bei einer Reduzierung der Dichte um den Faktor 100 muß die Pulslänge größer als 200 μ s sein, um den gleichen Effekt zu erzielen. Für Pulsanstiegszeiten t_r größer als die inverse Ionenplasmafrequenz $1/\omega_{pi}$ erhöht sich der Anteil der Ionen mit einer Energie kleiner als eU_o , so daß Abb. 43 eine obere Grenze für den Anteil der Ionen, die mit der nominellen Energie auf die Oberfläche treffen, beschreibt.

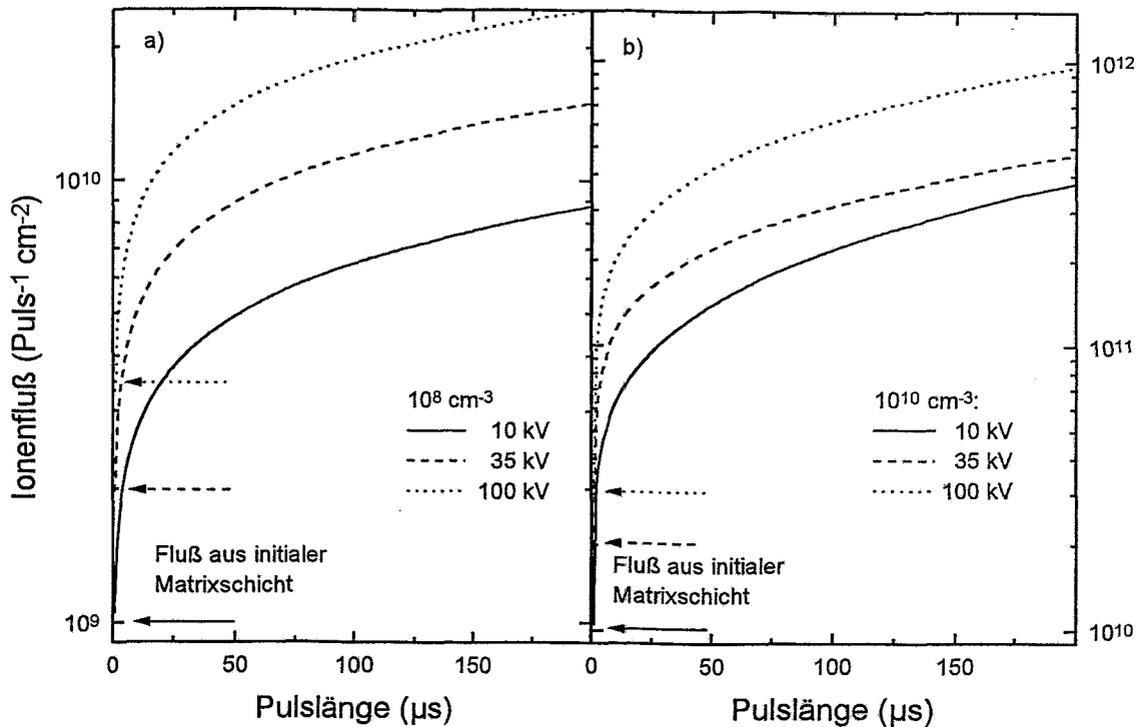


Abb. 43: Ionenfluß als Funktion der Pulslänge berechnet nach Gleichung (74) für zwei Plasmadichten: N_2^+ Plasma, $T_e = 2 \text{ eV}$, $U_o = 10, 35, 100 \text{ kV}$; a) $n_o = 10^8 \text{ cm}^{-3}$; b) $n_o = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; Der Pfeil kennzeichnet den Ionenfluß aus der initialen Ionenmatrixschicht mit einer kontinuierlicher Energieverteilung.

Anfänglich besteht der Ionenfluß aus zwei Komponenten, den Ionen, die von der sich ausbreitenden Randschicht freigelegt werden und dem Driftstrom aus der Vorschicht. Für längere Pulse wird die Randschicht stationär und die Ionen werden nur noch vom Driftstrom nachgeliefert, erkennbar an der konstanten Steigung der Kurven.

Bis jetzt wurde implizit angenommen, daß die gesamte Spannung an der Oberfläche des Substrats anliegt, was einem sehr geringen spezifischen Widerstand entspricht. Jedoch können auch isolierenden Keramiken [12] oder leitfähige Substrate, in die eine isolierende Schicht implantiert wird [19], verwendet werden.

Emmert [109] hat für diesen Fall ein Modell entwickelt. Die Hochspannung verteilt sich entsprechend den jeweiligen Impedanzen auf den Isolator und die Randschicht. Während des Pulses wird das Substrat durch den Ionenstrom, verstärkt durch die Sekundärelektronen, immer mehr positiv aufgeladen. Die Ionenenergie nimmt also während des Pulses ab. In den Puls-
pau-

sen wird die positive Oberfläche Elektronen aus dem Plasma anziehen und sehr schnell wieder neutralisiert. Die Energieverteilung der Ionen wird also verbreitert und zu niedrigeren Energien verschoben. Besondere Vorsicht ist bei inhomogenen Substraten und Isolator-Metall-Übergängen, die dem Plasma ausgesetzt sind, geboten. Die hohe Feldstärke hier kann zu unerwünschten Bogenzündungen führen und muß unbedingt vermieden werden. Eine Möglichkeit das Problem zu umgehen, ist die Verwendung von sehr kurzen Pulsen im μs -Bereich, so daß keine Aufladung entstehen kann.

Der Gesamtstrom, der vom Pulsgenerator bei der Spannung U_0 bereit gestellt werden muß, setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen: Die Ionenflußdichte auf der Substratoberfläche (Gleichung (74)) mal der Oberfläche, den Verschiebungsstrom und dem Sekundärelektronenstrom, der von den auftreffenden Ionen ausgelöst wird. Der Sekundärelektronenkoeffizient liegt für Spannungen von 20 bis 30 kV in der Größenordnung von 5 – 10 und steigt bei höheren Spannungen noch weiter an [10]. Für große Werkstücke mit einer Oberfläche von 1 m^2 kann der Spitzenstrom bei 40 kV am Anfang des Pulses 20 A erreichen und die Hochspannungsdurchführung muß entsprechend diesem Strom ausgelegt werden. Über die Pulslänge integriert ergibt sich die Ladungsmenge, die während eines Pulses abgegeben wird und in den Pulsphasen nachgeliefert werden muß. Um einen merklichen Spannungsabfall während der Pulse zu vermeiden, muß der Speicherkondensator eine Kapazität von ungefähr 100 nF für eine Werkstückoberfläche von 1 m^2 , oder noch mehr bei längeren Pulsen, besitzen. Für Wiederholraten im kHz-Bereich ergibt sich eine mittlere Leistung der Spannungsversorgung, abhängig von der Spannung, von ungefähr 50 kW/m^2 und einer Spitzenleistung im Puls von bis zu 1 MW/m^2 , die von dem Pulsgenerator geschaltet werden muß.

Bei einer Reduzierung der Spannung von 40 kV in den Bereich von wenigen kV verringern sich diese Werte. Der bestimmende Parameter ist aber der mittlere Ionenfluß, entscheidend für die Implantationsdauer, der bei niedrigeren Spannungen durch erhöhte Plasmadichte, Pulslänge oder Wiederholrate ausgeglichen werden muß. Eine wesentliche Entlastung sind hier die deutlich geringeren Spezifikationen für die Spannungsfestigkeit der einzelnen Bauteile sowie die Verschiebung der entstehenden Röntgenstrahlung zu niedrigeren Energien (siehe Abschnitt 5.5).

Wie in Abschnitt 2.5 gezeigt, verläuft der Anstieg der Plasmadichte nach Abschalten des Spannungspulses exponentiell mit einer Zeitkonstante $1/\gamma$, die in Gleichung (47) definiert ist. Für Randschichten von einem halben Meter oder mehr kann die Zeit, die gebraucht wird, um die

Plasmadichte auf 95% des Wertes vor dem Puls zu erhöhen, $t_{95\%} = 3/\gamma$, 0.5 ms oder länger sein. Für Pulsfolgezeiten, die in der Größenordnung dieses Wertes $t_{95\%}$ oder darunter liegen, nimmt die Plasmadichte an der Werkstückoberfläche dann mit jedem Puls kontinuierlich ab. Es wird sich ein Gleichgewicht mit einer künstlichen Vorschicht einstellen, wo die Schichtausdehnung größer als in Kapitel 2 berechnet ist. Dies führt zu einer Reduzierung des Ionenflusses im Puls und gegebenenfalls zu einer Verschmierung der Energieverteilung durch Stöße in der Randschicht.

Experimentell ist dieser Effekt der Abnahme der Ionendichte in der Randschicht gut zu beobachten, da bei einer Erhöhung der Wiederholrate der Gesamtstrom ab einer Grenzfrequenz sich nicht mehr proportional zur Frequenz erhöht, sondern immer langsamer ansteigt und schließlich einen Sättigungswert erreicht. Diese Grenzfrequenz liegt in der Größenordnung von 1 kHz. Für dünne Plasmen mit einer großen Randschichtausdehnung ist ein kleinerer Wert realistisch, während bei kleinen Spannungen und hohen Dichten auch 3 – 5 kHz möglich sind.

5.4 Energiedeposition

In einem 100 μs langen Puls variiert die Ionenflußdichte zwischen $5 \cdot 10^{13}$ und 10^{16} Ionen pro m^2 bei typischen Plasmadichten zwischen 10^8 und 10^{10} cm^{-3} und Spannungen zwischen 10 und 100 kV. Eine Dosis von 10^{18} cm^{-2} kann bei Wiederholraten von 1 kHz durchaus in 20 Minuten oder weniger implantiert werden. Die im Substrat von den implantierten Ionen deponierte Energie pro Puls liegt bei 10 μJ – 20 mJ pro cm^2 . Wegen des deutlich höheren Stroms am Anfang des Spannungspulses können für kurze Pulse mit Pulslängen im Mikrosekundenbereich durchaus Leistungsdichten im Puls von 500 W/cm^2 erreicht werden. Abhängig von der Wiederholrate ergibt sich daraus eine mittlere Leistung bis zu 500 mW/cm^2 , was der fünffachen Strahlungsleistung der Sonne entspricht. Für technische Anwendungen sind Flächen von 1 m^2 und mehr durchaus vorstellbar [74]. Die notwendige Kühlleistung, um die Substrate auf konstanter Temperatur zu halten, ist deshalb in der Größenordnung von einigen Kilowatt. Für Implantationen bei niedrigen Temperaturen ist die Wärmeleitung durch die Halterung der dominierende Mechanismus, während bei Implantationen über 250°C die Abstrahlung überwiegt.

Der Temperaturanstieg in der Probe während eines Pulses kann wie folgt abgeschätzt werden: Typische Ionenreichweiten sind unterhalb 100 nm. Die Ionenenergie wird aber während eines Pulses der Länge t_p über eine Länge l dissipiert [110]

$$l = 2\sqrt{\kappa t_p} = 2\sqrt{\frac{\lambda t_p}{\rho c_p}}, \quad (76)$$

wo κ , λ , ρ und c_p jeweils den Temperaturleitwert, die thermische Leitfähigkeit, die Dichte und die spezifische Wärmekapazität unter konstantem Druck sind. Für Pulslängen von einigen zehn Mikrosekunden ergibt diese Gleichung Längen von einigen Mikrometern. Deshalb kann die Erwärmung der Probe durch eine halb-unendliche Ebene und einen auf die Oberfläche treffenden Wärmefluß F_o während der Zeit t_p beschrieben werden. Die Lösung der Wärmetransportgleichung unter Vernachlässigung von Strahlungsverlusten ergibt die Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit und der Tiefe x [110]:

$$T(x, t) = \frac{2F_o}{\lambda} \left[\sqrt{\frac{\kappa t_p}{\pi}} e^{-x^2/4\kappa t_p} - \frac{x}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa t_p}} \right) \right] \quad (77)$$

bzw. für die Oberfläche ($x = 0$).

$$T(0, t) = \frac{2F_o}{\lambda} \sqrt{\frac{\kappa t_p}{\pi}}. \quad (78)$$

Erfc steht für die komplementäre Fehlerfunktion. Ein Fluß $F_o = 500 \text{ W/cm}^2$ bei einer Pulslänge von 100 Mikrosekunden führt demnach zu einer Temperaturerhöhung an der Oberfläche von 5.4 K pro Puls für eine Edelstahlprobe ($\kappa = 0.081 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\lambda = 0.30 \text{ W/cm}^2$, Referenz [111]), was nicht ausreicht, um die Probe während eines Pulses teilweise aufzuschmelzen.

Die Gleichgewichtstemperatur, die sich während der Implantation einstellt, kann aus der Wärmebilanzgleichung bestimmt werden. Hierzu werden alle Wärmeflüsse von und auf die Probe berücksichtigt

$$\rho c_p V \frac{dT}{dt} = \dot{Q} = (A_h F_h - A_r F_r - \dot{Q}_c). \quad (79)$$

Hier steht V für das Probenvolumen, A_h die erwärmte Fläche, F_h der auftreffende Wärmefluß (einschließlich Ionenfluß mal Wiederholrate $F_o \cdot R$, Plasmaheizung, Strahlung von heißen Filamenten, Absorption von Röntgenstrahlung, ...), A_r die strahlende Fläche, F_r der Strahlungsverlust und $-\dot{Q}_c$ der Verlust durch Wärmeleitung. Der Strahlungsverlust ist durch die Stefan-Boltzmann-Gleichung

$$F_r = \varepsilon \sigma (T^4 - T_b^4) \quad (80)$$

gegeben, mit der Emissivität ε , der Stefan-Boltzmann Konstante σ und der Temperatur der Kammerwand T_b . Ein typischer Ionenenergiefluß $F_o = 500 \text{ W/cm}^2$ bei einem Tastverhältnis $R = 10^{-3}$ ergibt einen mittleren Fluß von 0.5 W/cm^2 . Als obere Grenze kann eine zusätzliche Heizung durch die Plasmaquelle in der gleichen Größe angenommen werden, was schließlich zu einem auf die Oberfläche treffenden Fluß $F_h = 1 \text{ W/cm}^2$ führt. Bei einer Emissivität $\varepsilon = 0.4$, einer strahlenden Fläche, zweimal so groß wie die erwärmte Fläche – Vorder- und Rückseite strahlen ab – und einer Kammerwand auf Raumtemperatur ergibt sich eine Gleichgewichtstemperatur von 405°C , wenn die Kühlung durch Wärmeleitung vernachlässigt wird. Der andere Grenzfall ist ein idealer Kontakt zu einer Wärmesenke, die auf 20°C gehalten wird. Die Temperatur an der Oberfläche eines 10 cm dicken Edelstahlwerkstücks ist dann 53°C .

5.5 Röntgenstrahlung durch Sekundärelektronen

Aufgrund der hohen Sekundärelektronenkoeffizienten, die für Spannungen von 40 kV durchaus Werte von 5 bis 10 erreichen [10], fließt bis zu 90% der Energie in den Spannungspulsen als Verlustleistung in die Beschleunigung von Elektronen. Diese Elektronen werden vom gepulsten Substrat während der Spannungspulse emittiert, durch die Randschicht beschleunigt und auf die Kammerwände gelenkt. Dort werden sie wieder abgebremst und erzeugen intensive Röntgenbremsstrahlung mit einer kontinuierlichen Energieverteilung bis zu eU_o .

Die notwendige Wandstärke oder die Dicke der Abschirmung läßt sich wie folgt abschätzen: Es wird eine mittlere Leistungsdichte von 5 W/cm^2 , entsprechend einem Ionenfluß von $F_o = 500 \text{ W/cm}^2$ und einem Tastverhältnis $R = 10^{-3}$ sowie ein Sekundärelektronenkoeffizienten von 10 angenommen. Für die Abschätzung einer oberen Grenze für die Strahlungsbelastung an der Außenwand der Kammer wird angenommen, daß die Elektronen sich nicht gleichmäßig über die gesamte innere Wand verteilen, sondern der lokale Energiefluß der Elektronen ebenfalls 5 W/cm^2 betrage. Die spektrale Intensität der erzeugten Bremsstrahlung $I_r(E)$ kann durch folgende Formel approximiert werden [112]:

$$I_r(E) \propto \frac{I_e Z}{e^2} (eU_o - E), \quad (81)$$

wobei I_e die Elektronenstromdichte und Z die Kernladungszahl des Wandmaterials, auf das die Elektronen treffen, ist. Diese spektrale Verteilung der Röntgenstrahlen wird durch die Ab-

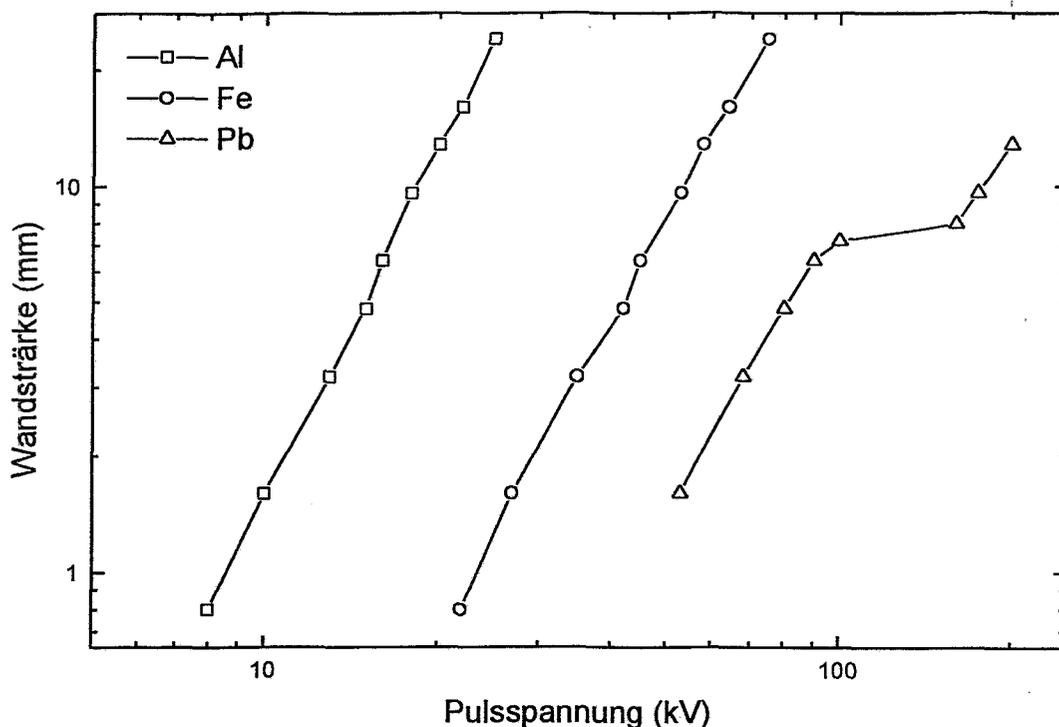


Abb. 44: Erforderliche Wandstärke zur Reduzierung der Strahlungsdosis an der Kammeraußenseite auf $7 \mu\text{S/h}$ für Aluminium, Eisen und Blei. Aluminium steht stellvertretend für Saphir- oder Quarzfenster und Eisen entspricht handelsüblichen Edelstahl. Der flache Anstieg für Blei zwischen 90 und 150 kV hat als Ursache die stark ansteigende Absorption oberhalb der Pb K-Kante.

schirmung abgeschwächt. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum der Intensität zu höheren Energien wegen der stärkeren Absorption der niederenergetischen Anteile [113].

Für Abb. 44 wurde die Wandstärke in Abhängigkeit von der Hochspannung U_0 berechnet, die notwendig ist, um die Strahlungsdosis auf $7 \mu\text{S/h}$ zu beschränken. Dieser Wert liegt etwas unterhalb von $7.5 \mu\text{S/h}$, die in Deutschland der Grenzwert für Anlagen ohne besondere Genehmigung sind [114]. Eine Reduzierung der Intensität um den Faktor 10 senkt die notwendige Wandstärke um 33%, während eine Halbierung der verwendeten Spannung die Dicke um den Faktor 8 erniedrigt. Der bestimmende Faktor für die richtige Abschirmung ist die Hochspannung und nicht die umgesetzte Leistung.

Vakuumgefäße aus Edelstahl können bis ungefähr 50 kV ohne zusätzliche Bleiabschirmung betrieben werden, wenn Sichtfenster mit einer Kappe versehen sind. Für höhere Spannungen ist eine zusätzliche Abschirmung unbedingt erforderlich und erhöht entsprechend die Anlagenkosten. Oberhalb der Blei K-Kante bei 87.9 keV, ergibt sich wegen des stark ansteigenden Ab-

sorptionskoeffizienten eine notwendige Dicke der Abschirmung, die bis 150 kV nahezu unabhängig von der Spannung ist. Hingegen können für Spannungen unterhalb 10 kV problemlos normale Quarzfenster ohne besondere Vorkehrungen verwendet werden, da der Absorptionskoeffizient von Aluminium ähnlich dem von Silizium ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die grundlegende Untersuchung des Verhaltens der Randschicht zwischen einem Plasma und einer leitfähigen Elektrode, die in das Plasma eintaucht, bei Anlegen von kurzen Hochspannungspulsen.

Dazu wurde in Kapitel 2 ein Überblick über die existierende Literatur zur Randschichtthematik, angefangen bei der statischen Rand- und Vorschicht bis hin zur dynamischen Expansion der Randschicht während der Spannungspulse, gegeben. Es wurde eine neue analytische Formel entwickelt, die erstmals das wechselseitige Zusammenspiel von Randschichtexpansion und verzögerter Reaktion der Vorschicht semiempirisch beschreibt. Weiterhin wurde eine theoretische Beschreibung der Randschicht nach Abschalten des Plasmas sowie der Randschichtexpansion und der daraus resultierenden Ionenenergieverteilung in kollisionsdominierten Plasmen vorgestellt.

Kapitel 3 beschreibt die Experimente, die durchgeführt wurden, um die Überlegungen aus Kapitel 2 zu bestätigen. Die Randschichtexpansion und das Verhalten der Vorschicht wurde zeit- und orts aufgelöst mit einer Langmuirsonde für verschiedene Spannungen und Probengeometrien gemessen. Zur Bestimmung der Ionenenergieverteilung in Abhängigkeit von Plasmadichte und Randschichtbreite wurden auf das Target auftreffende Ionen durch ein kleines Loch extrahiert und mit einem Faraday-Cup mit variabler Gegenspannung detektiert. Schließlich wurde die experimentelle Energieverteilung während des Pulsanstiegs indirekt durch Implantation von Sauerstoff in Silizium und anschließender Tiefenprofilanalyse mit ERDA bestimmt und mit der Theorie verglichen. Insgesamt findet sich gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

In Kapitel 4 wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem in relativ kurzer Zeit die Verteilung der implantierten Dosis entlang einer dreidimensionalen Probenoberfläche berechnet werden kann. Der Vergleich mit Experimenten zeigt hier gute Übereinstimmung.

Sowohl in der Simulation, als auch im Experiment, wird entlang der Oberfläche von Zylindern eine Dosisvariation von weniger als 40% festgestellt, während hingegen in Löcher, deren Durchmesser kleiner als die Randschichtbreite sind, sehr wenig implantiert wird. Für eine einfache Zylindergeometrie wurde die Dosisverteilung für verschiedene Verhältnisse von Randschicht und Durchmesser bestimmt, so daß man für diese einfache Geometrie einen Überblick über die Dosisverteilung bei verschiedenen Implantationsparametern hat.

Die Randschichtausbreitung ist das wichtigste Kriterium für die Dimensionierung und Skalierung von PII-Anlagen. Kapitel 5 faßt die wesentlichen Punkte, die dabei zu beachten sind, zusammen. Zu nennen sind hier die Randschichtausdehnung bei verschiedenen Plasmaquellen und Spannungen, die Kapazität der Hochspannungsversorgung und des Pulsgenerators, die Heizung der Probe durch den auftreffenden Ionenstrom sowie die Erzeugung von Röntgenstrahlen durch Sekundärelektronen.

Offene Fragen, die sich während der Arbeit herauskristallisiert haben und in einer weitergehender Untersuchung noch gelöst werden sollten, betreffen vor allem das Verhalten des Plasmas außerhalb der Rand- und Vorschicht. Hier werden während des Spannungspulses zusätzlich thermische Elektronen, verdrängt von der expandierenden Randschicht, und heiße Sekundärelektronen, ausgelöst von den auf das Werkstück auftreffenden Ionen, injiziert. Sie wechselwirken mit dem Plasma und führen zu einem Nichtgleichgewichtszustand, in dem sich die Plasmaparameter auf einer Zeitskala von 10 – 100 μ s ändern. Ebenso ist das Auffüllen der Randschicht nach Abschalten des Pulses bisher in der Literatur vernachlässigt worden. Die Auswirkungen dieser Effekte, insbesondere bei hohen Tastverhältnissen der Hochspannungspulse, auf die Ausbreitung der Randschicht, den Ionenstrom und die ortsabhängige, zeitlich gemittelte Elektronendichte, müssen noch untersucht werden.

Bei der Überführung der PII von der Forschung in die industrielle Anwendung sind ebenfalls noch einige Punkte zu klären. So kann die Forderung nach Homogenität des Stroms bzw. der Ionendosis über die gesamte Oberfläche nicht immer ausreichend erfüllt werden. Monoenergetische Implantation sind mit PII nahezu unmöglich, da entweder ein merklicher Anteil der Ionen aus dem Pulsanstieg stammt oder bei langen Pulsen Stöße in der Randschicht erfährt. Ebenso muß insbesondere bei Halbleiteranwendungen darauf geachtet werden, daß Verunreinigungen im Plasma, z.B. zerstäubtes Material von der Kammerwand, minimiert werden. Ein Weg hierzu ist die Auskleidung der Kammer mit einem unbedenklichen Material wie Silizium.

Eine Nische mit einem bisher unbefriedigend gelösten Problem, wo sich die PII etablieren könnte, ist die Aufstickung von rostfreien austenitischen Edeltählen. Hier ist es zum Erhalt der Korrosionsbeständigkeit notwendig, daß sowohl die Temperatur über der gesamten Oberfläche innerhalb des Bereichs von 350 bis 400°C verbleibt, als auch die Behandlungstiefe und Stickstoffkonzentration überall gleich sind. Für andere Anwendungen werden sich ähnliche Forderungen ausbilden.

Ein Weg, homogene Dosisverteilungen zu erzielen, kann die Reduzierung der Implantations-

spannung sein. Bei niedrigeren Spannungen hat man kleinere Randschichten, die sich konform an die Oberfläche anschmiegen und dann auch homogen implantieren. Da die Probenheizung nur durch den Ionenstrom erfolgt, ist ein Nebeneffekt auch eine homogenere Temperaturverteilung an der Oberfläche. Gleichzeitig reduziert sich der Anteil der Sekundärelektronen, die nur elektrische Verlustleistung erzeugen. Die Intensität der erzeugten Röntgenstrahlung durch die Sekundärelektronen nimmt ebenfalls ab und verschiebt sich zu niedrigeren Energien. Unterhalb 5 kV fällt die Anlage nicht mehr unter die Röntgenverordnung.

Nachteilig bei kleineren Spannungen ist, im Vergleich zu Prozessen bei 30 bis 50 kV, die erhöhte Zerstäubungsausbeute, die unter Vernachlässigung der Diffusion die maximale einbehaltene Dosis reduziert. Unterhalb einer Spannung von ungefähr 2 kV können schließlich störende Oberflächenbarrieren nicht mehr überwunden werden. In diesem niedrigen Energiebereich kann zwischen PII und konventionellen Plasmaprozessen nicht mehr unterschieden werden.

Insgesamt gesehen ist die PII ein vielversprechendes Verfahren, wo die Grundlagenuntersuchungen nahezu abgeschlossen sind. Jetzt muß sich bei der Überführung von der Forschung in die Industrie zeigen, ob die passenden Anwendungsmöglichkeiten vorhanden sind und die PII entsprechend wirtschaftlich eingesetzt werden kann.

7 Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, (Ellis Horwood Ltd, England, 1991).
- [2] G. Dearnaley, *Surf. Coat. Technol.* **65**, 1 (1994).
- [3] M. Fink, *Fortschr. Ber. VDI Reihe 17*, Nr. 104 (1994).
- [4] J. R. Conrad, *J. Appl. Phys.* **62**, 777 (1987).
- [5] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala, N. C. Tran, *J. Appl. Phys.* **62**, 4591 (1987).
- [6] J. Tendys, I. J. Donnelly, M. J. Kenny, J. T. A. Pollock, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2143 (1988).
- [7] D. J. Rej und R. B. Alexander, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2380 (1994).
- [8] A. Anders, S. Anders, I. G. Brown, K. M. Yu, *Nucl. Instrum. Meth. B* **102**, 132 (1995).
- [9] J. N. Matossian und R. Wei, AMPT, Dublin, Irland, 1995.
- [10] B. Szapiro und J. J. Rocca, *J. Appl. Phys.* **65**, 3713 (1989).
- [11] L. Zhang, J. H. Booske, R. F. Cooper, J. L. Shohet, J. R. Jacobs, F. S. B. Anderson, M. J. Goeckner, E. B. Wicksberg, G. Was, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 3342 (1994).
- [12] F. Brenscheidt, S. Mändl, R. Günzel, E. Wieser, W. Möller, W. Fischer, M. Herrmann, *Surf. Coat. Technol.* (1997), in Druck.
- [13] X. Y. Qian, N. W. Cheung, M. A. Lieberman, M. I. Current, P. K. Chu, W. L. Harrington, C. W. Magee, E. M. Botnick, *Nucl. Instrum. Meth. B* **55**, 821 (1991).
- [14] R. J. Matyi, D. L. Chapek, D. P. Brunco, S. B. Felch, B. S. Lee, *Surf. Coat. Technol.* (1997), in Druck.
- [15] B. Mizuno, M. Takase, I. Nakayama, M. Ogura, *Surf. Coat. Technol.* (1997), in Druck.
- [16] N. Q. Khánh, I. Pintér, Cs. Dücsö, M. Ádám, E. Szilágyi, I. Bársony, M. A. El-Sherbiny, J. Gyulai, *Nucl. Instrum. Meth. B.* **112**, 259 (1996).
- [17] X. Y. Qian, N. W. Cheung, M. A. Lieberman, R. Brennan, M. I. Current, N. Jha, *Nucl. Instrum. Meth. B* **55**, 898 (1991).
- [18] B. Mizuno, I. Nakayama, N. Aoi, M. Kubota, T. Komeda, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2059 (1988).
- [19] J. B. Liu, S. S. K. Iyer, C. M. Hu, N. W. Cheung, R. Gronsky, J. Min, P. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2361 (1995).
- [20] S. M. Chen, J. M. Shannon, R. M. Gwilliam, B. J. Sealy, *Nucl. Instrum. Meth. B.* **127/128**, 901 (1997).
- [21] S. Qin, Y. Zhou, T. Nakatsugawa, C. Chan, *Nucl. Instrum. Meth. B* **124**, (1997) 69.
- [22] M. Samandi, B. A. Shedden, O. I. Smith, G. A. Collins, R. Hutchings, J. Tendys, *Surf.*

- Coat. Technol. **59**, 261 (1993).
- [23] O. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei, J. P. Wilbur, Surf. Coat. Technol. **65**, 15 (1994).
- [24] C. Blawert, F.-M. Knoop, A. Weisheit, B. L. Mordike, Surf. Coat. Technol. **85**, 15 (1996).
- [25] S. H. Han, H. Kim, Y. Lee, J. Lee, S.-G. Kim, Surf. Coat. Technol. **82**, 270 (1996).
- [26] C. Blawert und B. L. Mordike, Nucl. Instrum. Meth. B **127/128**, 873 (1997).
- [27] R. Günzel, E. Wieser, E. Richter, J. Steffen, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 927 (1994).
- [28] K. C. Walter, R. A. Dodd, J. R. Conrad, Nucl. Instr. Meth. B **106**, 522 (1995).
- [29] Z. Seghrouchni, M. Betzl, E. Richter, *10th Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams*, Gatlinburg, USA, 1997.
- [30] J. H. Booske, L. Zhang, W. Wang, K. Mente, N. Zjaba, C. Baum, J. L. Shohet, J. Mat. Res. **12**, 1356 (1997).
- [31] A. Anders, S. Anders, I. G. Brown, K. M. Yu, Nucl. Instr. Meth. B **102**, 132 (1995).
- [32] M. L. Bibeault, R. J. Faehl, I. Henins, C. P. Munson, M. Nastasi, J. T. Scheuer, G. R. Thayer, M. Tuszewski, K. C. Walter, B. P. Wood, D. J. Rej, Surf. Coat. Technol. (1997), in Druck.
- [33] J. Brückner, *10th Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams*, Gatlinburg, USA, 1997.
- [34] I. G. Brown, A. Anders, S. Anders, M. R. Dickinson, I. C. Ivanov, R. A. MacGill, X. Y. Yao, K.-M. Yu, Nucl. Instr. Meth. B **80/81**, 1281 (1993),
- [35] W. Ensinger, J. Hartmann, H. Bender, R. W. Thomae, A. Königer, B. Stritzker, B. Rauschenbach, Surf. Coat. Technol. **85**, 80 (1996).
- [36] A. Königer, W. Ensinger, C. Hammerl, T. Höchbauer, G. Schrag, J. Hartmann, R. W. Thomae, H. Bender, B. Stritzker, B. Rauschenbach, Nucl. Instrum. Meth. B **120**, 282 (1996).
- [37] I. Langmuir, Phys. Rev. **33**, 954 (1929).
- [38] L. Tonks und I. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 876 (1929).
- [39] M. Widner, I. Alexeff, W. D. Jones, K. E. Lonngren, Phys. Fluids **13**, 2532 (1970).
- [40] M. A. Lieberman, J. Appl. Phys. **66**, 2926 (1989).
- [41] J. Brutscher, R. Günzel, W. Möller, Plasma Sources Sci. Technol. **5**, 54 (1996).
- [42] I. J. Donnelly und P. A. Watterson, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 90 (1989).
- [43] T. E. Sheridan, Appl. Phys. Lett. **68**, 1918 (1996).
- [44] T. Höchbauer, W. Ensinger, G. Schrag, J. Hartmann, B. Stritzker, B. Rauschenbach, Nucl. Instrum. Meth. B **127/128**, 869 (1997).
- [45] K.-U. Riemann, J. Phys. D **24**, 493 (1991).
- [46] D. Bohm, in *The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields*, eds. A.

- Guthry und R. K. Wakerling, (McGraw-Hill, New York, 1949), p. 77.
- [47] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics*, (Plenum Press, New York, 1974) p. 244.
 - [48] S. Meassick, M. H. Cho, N. Hershkowitz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **13**, 115 (1985).
 - [49] J. A. Meyer, G.-H. Kim, M. J. Goeckner, N. Hershkowitz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 147 (1992).
 - [50] S. L. Gulick, B. L. Stansfield, Z. Abou-Assaleh, C. Boucher, J. P. Matte, T. W. Johnston, R. Marchand, *J. Nucl. Mat.* **176/177**, 1059 (1990).
 - [51] C. D. Child, *Phys. Rev.* **32**, 492 (1911).
 - [52] I. Langmuir und K. B. Blodgett, *Phys. Rev.* **22**, 347 (1923).
 - [53] I. Langmuir und K. B. Blodgett, *Phys. Rev.* **24**, 49 (1924).
 - [54] G. A. Emmert, K. M. Wieland, A. T. Mense, J. N. Davidson, *Phys. Fluids* **23**, 803 (1980).
 - [55] H.-B. Valentini, E. Glauche, and D. Wolff, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4**, 353 (1996).
 - [56] R. J. Procassini, C. K. Birdsall, E. C. Morse, *Phys. Fluids B* **2**, 3191 (1990).
 - [57] K. F. Sander, *J. Plasma Phys.* **3**, 353 (1969).
 - [58] S. Mukherjee und P. I. John, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**, 133 (1995).
 - [59] R. A. Stewart und M. A. Lieberman, *J. Appl. Phys.* **70**, 3481 (1991).
 - [60] S. Qin, Z. Jin, C. Chan, *J. Appl. Phys.* **78**, 55 (1995).
 - [61] J. E. Allen und J. G. Andrews, *J. Plasma Phys.* **4**, 187 (1970).
 - [62] B. P. Wood, *J. Appl. Phys.* **73**, 4770 (1993).
 - [63] S. Mukherjee, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**, 816 (1995).
 - [64] K.-U. Riemann, U. Ehlemann, K. Wiesemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 620 (1992).
 - [65] V. Vahedi, M. A. Lieberman, M. V. Alves, J. P. Verboncoeur, C. K. Birdsall, *J. Appl. Phys.* **69**, 2008 (1991).
 - [66] V. Vahedi, R. A. Stewart, M. A. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 1275 (1993).
 - [67] D. Wang, T. Ma, Y. Gong, *J. Appl. Phys.* **73**, 4171 (1993).
 - [68] S. Qin, C. Chan, J. Browning, S. Meassick, *J. Appl. Phys.* **74**, 1548 (1993).
 - [69] M. J. Goeckner, R. P. Fetherston, W. N. G. Hitchon, N. C. Horswill, E. R. Keiter, M. M. Shamim, R. A. Breun, J. R. Conrad, T. E. Sheridan, *Phys. Rev. E* **51**, 3760 (1995).
 - [70] T. E. Sheridan und M. J. Goeckner, *J. Appl. Phys.* **77**, 4967 (1995).
 - [71] T. E. Sheridan, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 91 (1997).
 - [72] A. V. Phelps, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 557 (1991).
 - [73] W. G. En, M. A. Lieberman, N. W. Cheung, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**, 415 (1995).
 - [74] J. J. Vajo, J. D. Williams, R. Wei, R. G. Wilson, J. N. Matossian, *J. Appl. Phys.* **76**, 5666 (1994).

- [75] G. Schatz und A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, (Teubner, Stuttgart, 1992).
- [76] K. Nakamura, S. Mändl, J. Brutscher, R. Günzel, W. Möller, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 86 (1997).
- [77] S. Qin, J. D. Bernstein, Z. Zhao, C. Chan, J. Shao, S. Denholm, *Nucl. Instrum. Meth. B* **106**, 636 (1995).
- [78] M. J. Goeckner, S. M. Malik, J. R. Conrad, R. A. Breun, *Phys. Plasmas* **1**, 1064 (1994),
- [79] V. A. Godyak, R. B. Piejak, B. M. Alexandrovich, *J. Appl. Phys.* **73**, 3657 (1993).
- [80] M. J. Druyvesteyn, *Z. Physik.* **64**, 781 (1930).
- [81] J. Brutscher, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, (1996) 2621.
- [82] J. D. Faires und R. L. Burden, *Numerical Methods*, (PWS-Publishing Company, Boston, 1993), p. 198.
- [83] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onada, K. Sakimoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nishimura, T. Takayanagi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 985 (1986).
- [84] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, V. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1986), TRIM version 95.4.
- [85] S. S. Klein und H. A. Rijken, *Nucl. Instrum. Meth B* **66**, 395 (1992).
- [86] Y. Li, J. A. Kilner, R. J. Chater, A. Nejm, P. L. F. Hemment, T. J. Tate, *J. Appl. Phys.* **74**, 82 (1993).
- [87] R. P. Webb, in *Practical Surface Analysis, Vol. 2*, eds. D. Briggs und M. Seah (John Wiley and Sons, London, 1992), p. 657
- [88] M. T. Robinson und I. M. Torrens, *Phys. Rev. B* **9**, 5008 (1974).
- [89] Profile Code, Implant Science Corp., Danvers, MA, 1990.
- [90] J. A. Davies, W. N. Lennard, I. V. Mitchell, in *Handbook of Modern Ion Beam Analysis*, eds. J. R. Tesmer und M. Nastasi (Materials Research Society, Pennsylvania, 1995), p. 358.
- [91] J. Bohdansky, *Phys. Res.* **32** (1984) 587.
- [92] P. Sigmund, in *Sputtering by Particle Bombardment I*, Vol. 47 Topics in Applied Physics, ed. R. Behrisch (Springer, Berlin, 1981), p. 9.
- [93] B. Y. Tang, R. P. Fetherston, M. Shamim, R. A. Breun, A. Chen, J. R. Conrad, *J. Appl. Phys.* **73**, 4176 (1993).
- [94] *The Physics and Technology of Ion Sources*, ed. I. G. Brown, (Wiley, New York, 1989).
- [95] K. A. Meyer, Master Thesis, University of Natal, South Africa, 1996.
- [96] J. R. Conrad, S. Baumann, R. Fleming, G. P. Meeker, *J. Appl. Phys.* **65**, 1707 (1989).
- [97] M. W. Kissick, M. P. Hong, M. M. Shamin, J. D. Callen, J. R. Conrad, G. A. Emmert, *J. Appl. Phys.* **76**, 7616 (1994).
- [98] M. Hong und G. A. Emmert, *J. Vac. Sci. Technol B* **12**, 889 (1994).

- [99] T. E. Sheridan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1094 (1995).
- [100] T. E. Sheridan, *J. Appl. Phys.* **81**, 7153 (1997).
- [101] Los Alamos Accelerator Code Group, *The Poisson/Superfish Group of Codes*, LA-UR-96-1834, LANL (1996).
- [102] T. E. Sheridan und J. Goree, *Phys. Fluids B* **3**, 2796 (1991).
- [103] G. Janzen, *Plasmatechnik*, (Hüthig, Heidelberg, 1992), p. 50.
- [104] J. Brutscher, Doktorarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M., 1993.
- [105] G. D. Alton, *Nucl. Instrum. Meth. B* **73**, 221 (1993).
- [106] L. A. Berry und S. M. Gorbalkin, *Nucl. Instrum. Meth. B* **56/57**, 1133 (1991).
- [107] B. P. Wood, I. Henins, R. J. Gribble, W. A. Reass, R. J. Faehl, M. A. Nastasi, D. R. Rej, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 870 (1994).
- [108] M. J. Goeckner, S. M. Malik, J. R. Conrad, R. A. Breun, *Phys. Plasmas* **1**, 1064 (1994).
- [109] G. A. Emmert, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 880 (1994).
- [110] M. S. Carslaw und J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, (Oxford, 1959), p. 75.
- [111] J. P. Blanchard, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 910 (1994).
- [112] H. Kuhlenkamp und L. Schmidt, *Ann. d. Physik* **43**, 494 (1943).
- [113] J. Brutscher, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M., 1988.
- [114] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Röntgenstrahlung (RöV), Bundesgesetzblatt 1987.

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum guten Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. W. Möller für das interessante Thema zwischen Grundlagenforschung und Anwendung, sowie für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und die fachlichen Diskussionen.
- Dr. R. Günzel für die Betreuung während der letzten drei Jahren. Ohne seine Unterstützung, den Ansprüchen und den Freiraum wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form entstanden.
- Dr. E. Richter, der als Abteilungsleiter fachliche Anregungen gab und immer ein offenes Ohr hatte.
- Dr. J. Brutscher für die stets freundliche Hilfe bei Fragen zur Hochspannungstechnik.
- Dr. H. Reuther für AES-Messungen, Dr. A. J. H. Maas für ERDA-Profile, sowie Dr. N. P. Barradas für RBS-Messungen und TRIM-Simulationen.
- Dr. Z. Seghrouchni, Dr. K. Nakamura, Dr. G. Sené und K. Meyer, die als Gastwissenschaftler am Institut weilten, für tiefgehende Diskussionen und interessante Einblicke.
- Den technischen Mitarbeitern in der 5k-Halle, insbesondere U. Strauch, H. Seifert und J. Grahl.
- Den Damen der Abteilung für die schnelle und zuverlässige Ausführung der Präparation und Analytik.
- Der Besatzung der Ambulanz – F. Brenscheidt, Dr. J. Brückner, M. Dobler, J. Noetzel, S. Parascandola, M. F. Plass, – für die fruchtbaren Gespräche.
- Der Kaffeerunde, die als Ruhepunkt und zugleich als Bühne für Gedankenaustausch diente.
- S. Hausmann für das Korrekturlesen.
- Und schließlich einer liebenswerten Frau für die richtigen Worte zur rechten Zeit.

Erklärung

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

Die vorliegende Arbeit wurde vom 1. November 1994 bis 31. Juli 1997 am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung im Forschungszentrum Rossendorf unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. W. Möller angefertigt.

Stephan Mändl