



(10) **DE 10 2008 029 385 B4** 2014.11.27

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 029 385.7**
(22) Anmeldetag: **23.06.2008**
(43) Offenlegungstag: **24.12.2009**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **27.11.2014**

(51) Int Cl.: **C03C 17/23 (2006.01)**
H01L 21/336 (2006.01)
H01L 21/8242 (2006.01)
H01L 21/314 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26129
Oldenburg, DE**

(74) Vertreter:
Taruttis, Stefan, Dr., 30159 Hannover, DE

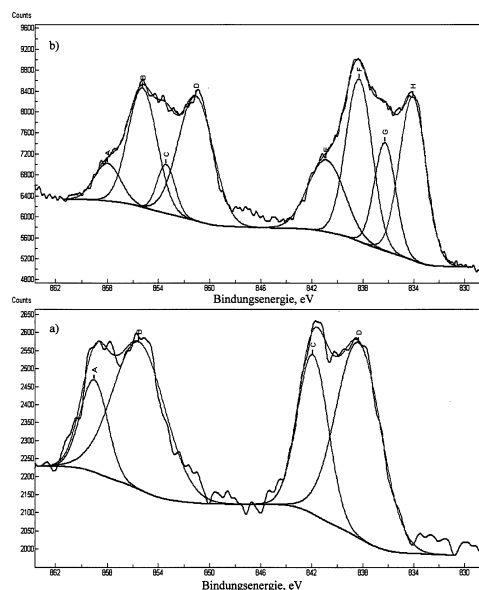
(72) Erfinder:
**Schnars, Hanno, 26935 Stadland, DE; Al-
Shamery, Katharina, Prof. Dr., 26160 Bad
Zwischenahn, DE; Wickleder, Mathias, Prof. Dr.,
57271 Hilchenbach, DE; Ahlers, Mareike, Dipl.-
Chem., 27777 Ganderkesee, DE; Ahlf, Maraike,
26129 Oldenburg, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

GB	776 443	A
US	5 318 800	A
EP	1 617 467	A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Seltenerdmetalloxidschichten und Übergangsmetalloxdschichten, Verwendung einer Vorrichtung zur Herstellung von Seltenerdmetalloxidschichten und Übergangsmetalloxdschichten sowie Verwendung eines Metallnitrats**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Seltenerdmetalloxid- oder Übergangsmetalloxdschichten auf einer Silicium-haltigen Oberfläche durch Auftragen einer Vorläuferverbindung eines Metalloxids auf die Oberfläche, gefolgt von thermischer Zersetzung der Vorläuferverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorläuferverbindung ein Metallnitrat oder ein Metallnitrat-Hydrat ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für Metalloxidschichten, insbesondere aus Oxiden der Seltenerdmetalle auf Silicium-haltigen Oberflächen, die zur Durchführung des Beschichtungsverfahrens verwendbare Vorrichtung, sowie die Verwendung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ausgangsstoffe für das Beschichtungsverfahren.

[0002] Silicium-haltige Oberflächen, die durch das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren mit einer Oxidschicht von Seltenerdmetallen versehen werden, sind insbesondere Oberflächen aus Siliciumdioxid, beispielsweise Glas, Borosilikatglas, Quarzglas und andere Glaszusammensetzungen, die im Wesentlichen aus Siliciumdioxid bestehen, insbesondere Oberflächen reinen Siliciums, vorzugsweise Wasserstoff-terminiertes Silicium oder OH-terminiertes Silicium, jeweils monokristallin oder polykristallin.

[0003] Die durch das Beschichtungsverfahren erhaltenen Seltenerdmetalloxidschichten auf Siliciumhaltigen Oberflächen, insbesondere auf reinem Silicium, eignen sich aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften als Schutzschicht, und aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante, die auch in dünner Schicht vorliegt, als dielektrische Zwischenschicht elektrischer Halbleiterelemente, insbesondere in einem MOSFET oder einem DRAM.

[0004] Es ist bekannt, Feldeffekttransistoren (MOSFET) mit einem Gate-Isolator aus Siliciumdioxid zu versehen, das als Dielektrikum auf eine Oberfläche aus reinem Silicium aufgebracht ist. Siliciumdioxid als dielektrische Schicht benötigt für eine effektive Isolierung jedoch eine minimale Schichtdicke, unterhalb derer Leckströme durch den quantenmechanischen Tunneleffekt auftreten. Diese minimale Dicke einer Siliciumdioxid-Isolatorschicht stellt eine untere Grenze für die Miniaturisierung von MOSFETs dar.

[0005] Die DE 3744368 C1 beschreibt ein Herstellungsverfahren für Seltenerdoxidschichten auf Glasoberflächen, durch Erwärmen in Lösung aufgetragener anhydrolysierter Oxide mittels Laserbestrahlung. Einziges Beispiel für eine Vorläufersubstanz einer Oxidschicht ist Tetraethoxytitan zur Herstellung einer Titandioxidschicht auf Glas.

[0006] Die WO 99/02756 A1 beschreibt die Herstellung einer Metalloxidschicht in Halbleiterbauelementen durch Auftragen metallischer Alkoxide mittels Vernebeln einer Lösung im Vakuum, gefolgt von Erwärmung der abgeschiedenen metallischen Alkoxyverbindungen.

[0007] Die DE 69307533 T2 beschreibt die Herstellung von Metalloxidschichten durch Auftragen eines

Metallalkoxycarboxylats in Lösung, gefolgt von Erwärmung.

[0008] Die EP 1659130 A1 beschreibt die Herstellung von Seltenerdmetalloxidschichten durch chemisches Abscheiden aus der Gasphase (CVD-Verfahren), wobei als Vorläufersubstanz ein Komplex des Seltenerdmetalls mit sec-Butylcyclopentadien als Ligand aufgetragen und anschließend durch Erwärmung zum Seltenerdoxid zersetzt wird.

[0009] Die US 2003/0072882 A1 beschreibt ein CVD-Beschichtungsverfahren zur Herstellung dünner Seltenerdoxidschichten durch Auftragen von Cyclopentadienyl-Verbindungen der Seltenerdmetalle, gefolgt von thermischer Zersetzung.

[0010] Die GB 776443 A beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung von Metalloberflächen, in welchem ein gelöstes Metallsalz thermisch zersetzt wird, wobei sich das Metalloxid auf der Metalloxydoberfläche absetzt. Insbesondere wird Ammoniumzirkonylcarbonat als Metallsalz eingesetzt, welches neben Zirkoniumoxid auch Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasser als Zersetzungsprodukte freisetzt.

[0011] Die US 5,318,800 A beschreibt ein Beschichtungsverfahren, in welchem ein Metallsalz in einer Polymerlösung gelöst wird, wobei sich ein Metall-Polymer-Komplex bildet, welcher auf die Substratoberfläche aufgebracht wird. In einer anschließenden Verbrennung wird das Polymer entfernt und das Metall zum Oxid oxidiert.

[0012] Die EP 1617467 A1 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung hydroxylhaltiger Substrate. Durch Hydrolyse mit einer Metallverbindung wird eine Metalloxidschicht auf der Substratoberfläche generiert.

[0013] An den bekannten Beschichtungsverfahren zur Herstellung einer Seltenerdoxidschicht auf Silicium-haltigen Oberflächen besteht ein Nachteil darin, dass die verwendeten metallorganischen Verbindungen für die Anwendung in CVD-Verfahren nur schwer flüchtig sind und zum Einbau von Kohlenstoffatomen in die Oxidschicht führen, was deren elektrische Eigenschaften und/oder Stabilität beeinträchtigt.

Aufgabe der Erfindung

[0014] Vor dem Hintergrund der bekannten Verfahren stellt sich der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Seltenerdoxidschichten auf Siliciumhaltigen Oberflächen, insbesondere auf Oberflächen aus Glas oder reinem Silicium bereitzustellen, das insbesondere eine einfache Verfahrensführung erlaubt.

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

[0015] Die Erfindung löst die vorgenannte Aufgabe durch ein Herstellungsverfahren für Seltenerdoxidschichten auf Silicium-haltigen Oberflächen, insbesondere auf Glas oder reinem Silicium, insbesondere Wasserstoff-terminiertem Silicium, bei dem als Vorläufer zumindest ein Seltenerdнитrat der allgemeinen Formel $M^n(NO_3)_n$, optional als Hydrat in Lösung, beispielsweise in wässriger und/oder alkoholischer Lösung auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen wird und die Seltenerdoxidschicht durch Zersetzen des Seltenerdmetallnitrats durch thermische Behandlung, insbesondere nach Entfernung des Lösungsmittels hergestellt wird. Das Metallnitrat eines oder mehrerer Metalle, das vorzugsweise ein Seltenerdнитrat ist, umfasst als Seltenerde (M in $M^n(NO_3)_n$) für die Zwecke der Erfindung zumindest eines aus der Gruppe, die die Metalle Lanthan, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ln, Hf, Lu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sn und Pb umfasst, vorzugsweise eins aus der Gruppe der Seltenerdmetalle, die Lanthan, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ln und Hf umfasst, bevorzugter La, Sc, Y, Pr, Nd, Eu, Dy, Er und/oder Hf, besonders bevorzugt Lanthan. Entsprechend umfasst der Begriff der Seltenerden oder Seltenerdmetalle im Nachfolgenden auch die vorgenannten Gruppen von Metallen, bzw. der Begriff der Seltenerdoxide und Seltenerdmetalloxide auch die Oxide der vorgenannten Gruppen.

[0016] Der Auftrag der Lösung des Seltenerdmetallnitrats kann durch herkömmliche Verfahren, beispielsweise Tauchen, Rakeln, Abscheiden von Tröpfchen aus einem Aerosol oder Flüssigkeitsstrahl (bspw. Tintenstrahldruckverfahren) der Lösung des Seltenerdmetallnitrats erfolgen, beispielsweise unter Vakuum, insbesondere Ultrahochvakuum, unter Schutzgasatmosphäre oder an der Luft. Vorzugsweise wird Lösungsmittel, beispielsweise Wasser und/oder Alkohol der Seltenerdmetallnitrat-Lösung durch Evaporation, vorzugsweise unter reduziertem Druck und/oder erhöhter Temperatur entfernt, gefolgt von einer thermischen Behandlung, insbesondere auf ca. 500 bis 700°C, vorzugsweise ca. 650°C, was zur Erzeugung einer Seltenerdoxidschicht führt.

[0017] Vorteilhaft sind die erfindungsgemäß verwendeten Seltenerdmetallnitrats chemisch stabil, d. h. unterliegen keiner unerwünschten Zersetzung bei normalen Lagertemperaturen und sind im Handel erhältlich.

[0018] Weiterhin sind die Seltenerdmetallnitrats, die als Vorläufersubstanzen der Seltenerdoxidschicht verwendet werden, kohlenstofffrei und chlorfrei, sodass, gegebenenfalls nach Entfernung von organischem Lösemittel, der Einbau von Kohlenstoff bzw.

Chlor in die Oxidschicht vermieden wird und eine Seltenerdoxidschicht mit reduziertem oder ohne Gehalt an Kohlenstoff und/oder Chlor erhältlich ist.

[0019] Weiterhin stellt die Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung einer Seltenerdmetalloxidschicht auf einer Silicium-haltigen Oberfläche bereit, bzw. die Verwendung einer solchen Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die erfindungsgemäß für das Herstellungsverfahren verwendbare Vorrichtung zur Herstellung einer Seltenerdmetalloxidschicht auf einer Silicium-haltigen Oberfläche, die eine Einrichtung zum Auftragen einer Vorläufersubstanz aufweist, welche Vorläufersubstanz bei thermischer Zersetzung eine Seltenerdoxidschicht bildet, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zum Auftragen eine Einrichtung zum Auftragen einer Lösung umfasst, die das erfindungsgemäß verwendete Seltenerdнитrat umfasst. Eine solche Einrichtung zum Auftragen einer Lösung kann eine Einrichtung zum flächigen Benetzen der Silicium-haltigen Oberfläche sein, beispielsweise eine Einrichtung zum Tauchen der Silicium-haltigen Oberfläche in die Lösung oder eine Rakeleinrichtung zum Auftrag der Lösung, eine Einrichtung zum Abscheiden von Tröpfchen der Lösung, wobei die Tröpfchen beispielsweise durch Vernebeln der Lösung oder Aufspritzen, z. B. durch eine Düse erzeugt werden und auf der Siliciumhaltigen Oberfläche abgeschieden werden.

[0020] Zur Zersetzung des Seltenerdнитrats zu einem Seltenerdoxid auf der Silicium-haltigen Oberfläche enthält die erfindungsgemäß verwendete Vorrichtung eine Erwärmungseinrichtung, bspw. einen Ofen und/oder eine Bestrahlungseinrichtung, insbesondere bevorzugt einen auf die Silicium-haltige Oberfläche zu richtenden Laser.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren dient vorzugsweise zur Herstellung von Halbleiterbauteilen, die eine Seltenerdoxidschicht auf einer Silicium-haltigen Oberfläche aufweisen, und/oder zur Herstellung von Glas mit einer Seltenerdoxidschicht.

[0022] Vorzugsweise wird die Silicium-haltige Oberfläche, beispielsweise eines Silicium-haltigen Substrats, beispielsweise von Glas oder reinem Silicium, vor dem Auftragen der Lösung mit einem Gehalt an Seltenerdнитrat zur Herstellung einer definierten Oberfläche des Substrats vorbehandelt. Eine bevorzugte Vorbehandlung der Silicium-haltigen Oberfläche kann die Behandlung im Ultraschallbad, insbesondere mit Aceton oder einem anderen Lösungsmittel zur Lösung lipophiler Verunreinigungen umfassen.

[0023] Für Silicium-haltige Oberflächen, insbesondere aus reinem Silicium, ist eine Oxidation bevorzugt, beispielsweise durch Kochen in einer Mischung

aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (3:1), um eine definierte Siliciumdioxidschicht auf der Siliciumhaltigen Oberfläche herzustellen, vorzugsweise gefolgt von einer Entfernung der Siliciumdioxidschicht, beispielsweise durch Ätzen in Flusssäure, beispielsweise durch Kontaktieren der Siliciumhaltigen Oberfläche mit HF (1 bis 10%) bei Raumtemperatur.

[0024] Besonders bevorzugt wird die Siliciumhaltige Oberfläche, insbesondere wenn die Oberfläche aus reinem Silicium besteht, zu einer Wasserstoff-terminierten Oberfläche umgesetzt, beispielsweise durch Behandeln mit wässriger 40% NH_4F -Lösung mit weiterem Zusatz einer wässrigen 35% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung im Verhältnis 15:1 im Stickstoffstrom.

[0025] Zwischen den einzelnen Behandlungsschritten der Vorbehandlung wird die Siliciumhaltige Oberfläche vorzugsweise mit Reinstwasser gespült, nach der Herstellung einer Wasserstoff-terminierten Oberfläche nur sehr kurzzeitig, z. B. für maximal 10 s, um keine neue Oxidschicht herzustellen.

[0026] Besonders bevorzugt erfolgt die Vorbehandlung der Siliciumhaltigen Oberfläche im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre.

[0027] Entsprechend der Verfahrensschritte zur Vorbehandlung der Siliciumhaltigen Oberfläche wird erfindungsgemäß die Lösung zumindest eines Seltenerd-nitrats auf einer Oberfläche mit oder aus Siliciumdioxid, vorzugsweise auf eine Wasserstoff- und/oder Hydroxygruppen terminierte Siliciumoberfläche aufgetragen.

[0028] Die Einrichtung zum Erwärmen der mit Seltenerd-nitrat beschichteten Siliciumhaltigen Oberfläche, beispielsweise ein Ofen oder ein Laser, sind vorzugsweise vakuumierbar, um die thermische Zersetzung des Seltenerd-nitrats zum Seltenerdoxid auf der Siliciumhaltigen Oberfläche möglichst ohne Einschluss von Fremdatomen ablaufen zu lassen. Als Alternative oder zusätzlich zu dem an der Erwärmanseinrichtung anliegenden Vakuum kann eine Schutzgasatmosphäre vorgesehen sein.

[0029] Als Alternative zur naßchemischen Vorbehandlung der Siliciumhaltigen Oberfläche, insbesondere für Oberflächen aus reinem Silicium, kann die Vorbehandlung aus dem kurzzeitigen Erhitzen der Siliciumhaltigen Oberfläche auf mindestens 1.000°C , vorzugsweise mindestens 1.250°C , und ein gesteuertes Abkühlen mit einer Kühlrate von ca. 0,2 bis 0,3 K/s, vorzugsweise etwa 0,25 K/s behandelt werden.

[0030] Besonders bevorzugt wird die Siliciumhaltige Oberfläche, insbesondere eine Oberfläche reinen Siliciums im Vakuum, insbesondere ein Vakuum von

maximal 2×10^{-9} mbar absolut bei etwa 700°C entgast.

Genauere Beschreibung der Erfindung

[0031] Die Erfindung wird nun genauer anhand von Beispielen mit Bezug auf die Figuren beschrieben, in denen

[0032] Fig. 1 die Messergebnisse der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) einer Siliciumoberfläche zeigt, nämlich a) nach der Beschichtung mit Lanthannitrat, vor der thermischen Zersetzung, und b) der selben Oberfläche nach der thermischen Zersetzung,

[0033] Fig. 2 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer erfindungsgemäß hergestellten Lanthanoxidschicht auf einer Siliciumoberfläche zeigt,

[0034] Fig. 3 eine Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts senkrecht durch eine erfindungsgemäß hergestellte Lanthanoxidschicht auf einer Siliciumoberfläche zeigt,

[0035] Fig. 4 das Ergebnis einer energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie mit Röntgenstrahlanregung zeigt, und

[0036] Fig. 5 eine Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme einer anderen Probe einer erfindungsgemäß hergestellten Lanthanoxidschicht auf Silicium zeigt.

Beispiel 1: Seltenerdoxid-schicht auf Silicium

[0037] Für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren einer Seltenerdoxid-schicht auf einer Siliciumhaltigen Oberfläche wurde eine alkoholische Lanthannitratlösung auf eine vorbehandelte Oberfläche reinen Siliciums aufgetragen und durch Erwärmen zu einer Lanthanoxidschicht umgesetzt, die fest auf der Siliciumoberfläche fixiert war.

[0038] Das Substrat aus reinem Silicium wurde zunächst im Ultraschallbad behandelt und mit Aceton gewaschen, anschließend in 3:1 Schwefelsäure/ H_2O_2 gekocht, um eine definierte Oxidschicht zu erhalten. Durch Eintauchen der Probe in 5% HF bei Raumtemperatur wurde die Oxidschicht auf dem Substrat aus reinem Silicium entfernt. Zur Herstellung einer oxidfreien Siliciumoberfläche, die Wasserstoff-terminiert war, wurde das Substrat mit 40% NH_4F -Lösung mit weiterem Zusatz einer 35%-igen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung im Verhältnis 15:1 im Stickstoffstrom behandelt, jeweils mit kurzzeitigem Spülen des Substrats mit destilliertem Wasser für maximal 10 s.

[0039] Das so vorbereitete Substrat wurde in eine Ultrahochvakuumkammer eingebracht.

[0040] Die Lösung mit dem Seltenerdнитrat, im vorliegenden Beispiel Lanthannitrat, konnte in Wasser oder, zur Benetzung der Siliciumoberfläche bevorzugt in einem C₁-C₆-Alkohol angesetzt sein, besonders bevorzugt in 2-Propanol und/oder Butanol. Zur vollständigen oberflächlichen Auftragung des Lanthannitrats wurde die Siliciumoberfläche in die Lösung des Lanthannitrats eingetaucht und wieder herausgezogen.

[0041] Die Erwärmung erfolgte im Ultrahochvakuum auf 650°C mit 0,5 K/s. Die Endtemperatur wurde für ca. 60 s gehalten, anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der Erwärmung freigesetzte gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden mit Hilfe eines an die Vakuumkammer angeschlossenen Massenspektrometers als Stickoxide bestimmt.

[0042] Das mit Lanthannitrat beschichtete Substrat aus Silicium wurde nach Trocknen zur Entfernung des Lösungsmittels, jedoch vor der thermischen Zersetzung des Lanthannitrats durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie analysiert, und nach der Erwärmung zur thermischen Zersetzung. Die Ergebnisse sind in **Fig. 1** gezeigt, nämlich a) vor der thermischen Zersetzung des Lanthannitrats und b) nach der thermischen Zersetzung des Lanthannitrats. Die Spektren lassen im Vergleich erkennen, dass sich das Dublett für den La3d-Spitzenwert, der zu einem Dublett von La3d 3/2 und La3d 5/2 aufspaltet, durch die Erwärmung verschoben hat, was die Umsetzung des Seltenerdнитrats zum Seltenerdoxid am Beispiel des Lanthanoxids zeigt.

[0043] Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der mit der Lanthanoxidschicht versehenen Siliciumoberfläche ist in **Fig. 2** gezeigt. Hier wird deutlich, dass die aufgetragene Seltenerdoxidsschicht im Wesentlichen einheitlich und eben, ohne besondere Rauheit hergestellt wurde.

[0044] Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie konnte bestätigt werden, dass Lanthan innerhalb der Lanthanoxidschicht gleichmäßig verteilt ist.

[0045] Für die Bestimmung der Schichtdicke und Morphologie der Seltenerdoxidsschicht auf der Siliciumoberfläche wurden Transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahmen an Querschnitten des Siliciumsubstrats und der darauf angeordneten Seltenerdoxidsschicht hergestellt. Die Transmissions-Elektronenmikroskopie wurde an Lamellen durchgeführt, die aus der Probe des Seltenerdoxid-beschichteten Siliciums mittels eines Ionenstrahls ausgeschnitten und unter einem optischen Mikroskop mit mechanischen Mikromanipulatoren gehandhabt wurden.

[0046] **Fig. 3** zeigt einen Ausschnitt der Transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahme, nämlich mit dem mittleren hellen Streifen, etwa zentral in der Abbildung, die Lanthanoxidschicht, oberhalb die von der Präparation für die Elektronenmikroskopie herrührende Kohlenstoffschicht (nicht erfindungsgemäß), und unterhalb der Lanthanoxidschicht das reine Silicium des Substrats. Die Schichtdicke des Lanthanoxids wurde zu etwa 10 nm bestimmt, die ohne detektierbare Lücken unmittelbar an die Siliciumoberfläche anschließt.

[0047] Die Schichtdicke von ca. 10 nm für die Lanthanoxidschicht wurde in ersten Analysen mittels winkelabhängiger XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) bestätigt.

[0048] **Fig. 4** zeigt das Ergebnis der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und bestätigt die Zusammensetzung der Seltenerdoxidsschicht als Lanthanoxid; der Nachweis von Kohlenstoff und Platin rührt aus Verunreinigungen, die auf die Kohlenstoff- bzw. Platinbeschichtung für die Elektronenmikroskopie herrühren, der Nachweis von Gallium geht auf den zur Herstellung des lamellenförmigen Ausschnitts aus dem Substrat verwendeten fokussierten Gallium-Ionenstrahl zurück.

[0049] Die Dielektrizitätskonstante einer solchermaßen hergestellten Seltenerdoxidsschicht auf Silicium hat für die Herstellung integrierter Schaltkreise, beispielsweise von MOSFETs, geeignete Werte.

Beispiel 2: Herstellung einer Lanthanoxidschicht auf Silicium

[0050] Entsprechend Beispiel 1 wurde Silicium mit einer Lanthanoxidschicht durch thermische Zersetzung von aus Lösung aufgetragenem Lanthannitrat auf einem Wasserstoff-terminierten Siliciumsubstrat hergestellt.

[0051] Entsprechend Beispiel 1 wurde aus dem mit Lanthanoxid beschichteten Silicium mittels fokussierten Ionenstrahls eine Lamelle etwa senkrecht zur Ebene der Oberfläche des Siliciumsubstrats geschnitten und in der Transmissions-Elektronenmikroskopie analysiert.

[0052] **Fig. 5** zeigt die hergestellte Schicht aus Lanthanoxid auf dem in der Abbildung rechts unten angeordneten Siliciumsubstrat; die Dicke der Lanthanoxidschicht ist durch die beiden eingefügten Pfeile gekennzeichnet. Die Schichtdicke konnte zur ca. 300 bis 350 nm geschätzt werden. In diesem Beispiel zeigt sich, dass die Schicht aus Lanthanoxid Unregelmäßigkeiten aufweist, vermutlich eingeschlossene gasförmige Zersetzungsprodukte des Seltenerdнитrats. Durch Veränderung der Verfahrensparameter, insbesondere der Konzentration der Lösung an

Seltenerdнитрат, der Rate der Erwärmung und Abkühlung sowie des Vakuums konnten dünnere Schichten Seltenerdoxids auf einem Substrat hergestellt werden, die überdies homogen waren, z. B. keine Gaseinschlüsse aufwiesen.

[0053] Daher zeigen die Beispiele, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Metalloxidschichten, insbesondere Seltenerdoxidschichten hergestellt werden können, die im wesentlichen homogen sind, oder solche die porös sind, z. B. mit Hohlräumen, die von Gaseinschlüssen in der Seltenerdoxidschicht erzeugt sein können. Vorzugsweise weisen die Seltenerdoxidschichten eine geschlossene Oberfläche auf, die jeweils gegenüber ihrer an das Substrat angrenzenden Fläche angeordnet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Seltenerdmetalloxid- oder Übergangsmetalloxidschichten auf einer Silicium-haltigen Oberfläche durch Auftragen einer Vorläuferverbindung eines Metalloxids auf die Oberfläche, gefolgt von thermischer Zersetzung der Vorläuferverbindung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorläuferverbindung ein Metallnitrat oder ein Metallnitrat-Hydrat ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallnitrat in Lösung aufgetragen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung eine wässrige Lösung und/oder eine alkoholische Lösung mit C₁- bis C₆- gesättigtem Alkohol ist.

4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallnitrat die Formel Mⁿ(NO₃)_n hat, mit oder ohne Kristallwasser, wobei M zumindest eins aus der Gruppe ist, die Lanthan, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf, Lu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn und Pb enthält, und n gleich dem Wert der Oxidationsstufe von M ist.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallnitrat ein Seltenerdmetallnitrat und das Metalloxid ein Seltenerdmetalloxid ist.

6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die thermische Zersetzung eine Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens 500°C, mindestens 650°C oder mindestens 700°C umfasst.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die thermi-

sche Zersetzung die Erwärmung mittels Bestrahlung umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Bestrahlung Laserstrahlung ist.

9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Auftragen des Metallnitrats und/oder die thermische Zersetzung im Vakuum und/oder unter Schutzgasatmosphäre erfolgt.

10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Silicium-haltige Oberfläche Siliciumdioxid, Wasserstoffterminiertes Silicium und/oder OH-terminiertes Silicium umfasst oder aus Silicium besteht.

11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Silicium-haltige Oberfläche durch Oxidation und anschließende Reduktion vorbehandelt ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oxidation und anschließende Reduktion Kochen in einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (3:1), um eine definierte Siliciumdioxidschicht auf der Siliciumhaltigen Oberfläche herzustellen, gefolgt von einer Entfernung der Siliciumdioxidschicht durch Ätzen in Flusssäure ist, oder das Behandeln mit wässriger 40% NH₄F-Lösung mit weiterem Zusatz einer wässrigen 35% (NH₄)₂SO₃-Lösung im Verhältnis 15:1 im Stickstoffstrom.

13. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Siliciumhaltige Oberfläche durch Erwärmen auf ca. 1250°C und Abkühlen bei einer Geschwindigkeit von maximal 0,2 K/s im Ultrahochvakuum vorbehandelt wird.

14. Verwendung einer Vorrichtung zur Herstellung von Metalloxidschichten auf Siliciumhaltigen Oberflächen in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1–13 mit einer Einrichtung zum Auftragen einer Lösung einer Vorläufersubstanz der Metalloxidschicht, die bei thermischer Zersetzung eine Metalloxidschicht bildet, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einrichtung zum Auftragen einer Lösung eine Einrichtung zum Auftragen einer Lösung mit einem Gehalt an Metallnitrat umfasst und dass die Vorrichtung eine Einrichtung zur Vorbehandlung der Siliciumhaltigen Oberfläche aufweist, die zum Aufheizen auf eine Temperatur von mindestens 1250°C und Abkühlen bei einer Geschwindigkeit von maximal 0,2 K/s eingerichtet ist.

15. Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einrichtung

zum Auftragen einer Lösung ein Tauchbad zum Eintauchen der Siliciumhaltigen Oberfläche ist.

16. Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Einrichtung zum Auftragen der Lösung eine gepulste Sprüheinrichtung aufweist.

17. Verwendung eines Metallnitrats der Formel $M^n(NO_3)_n$, mit oder ohne Kristallwasser, wobei M zumindest eins aus der Gruppe ist, die Lanthan, Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf, Lu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sn und Pb enthält, und n gleich dem Wert der Oxidationsstufe von M ist, in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

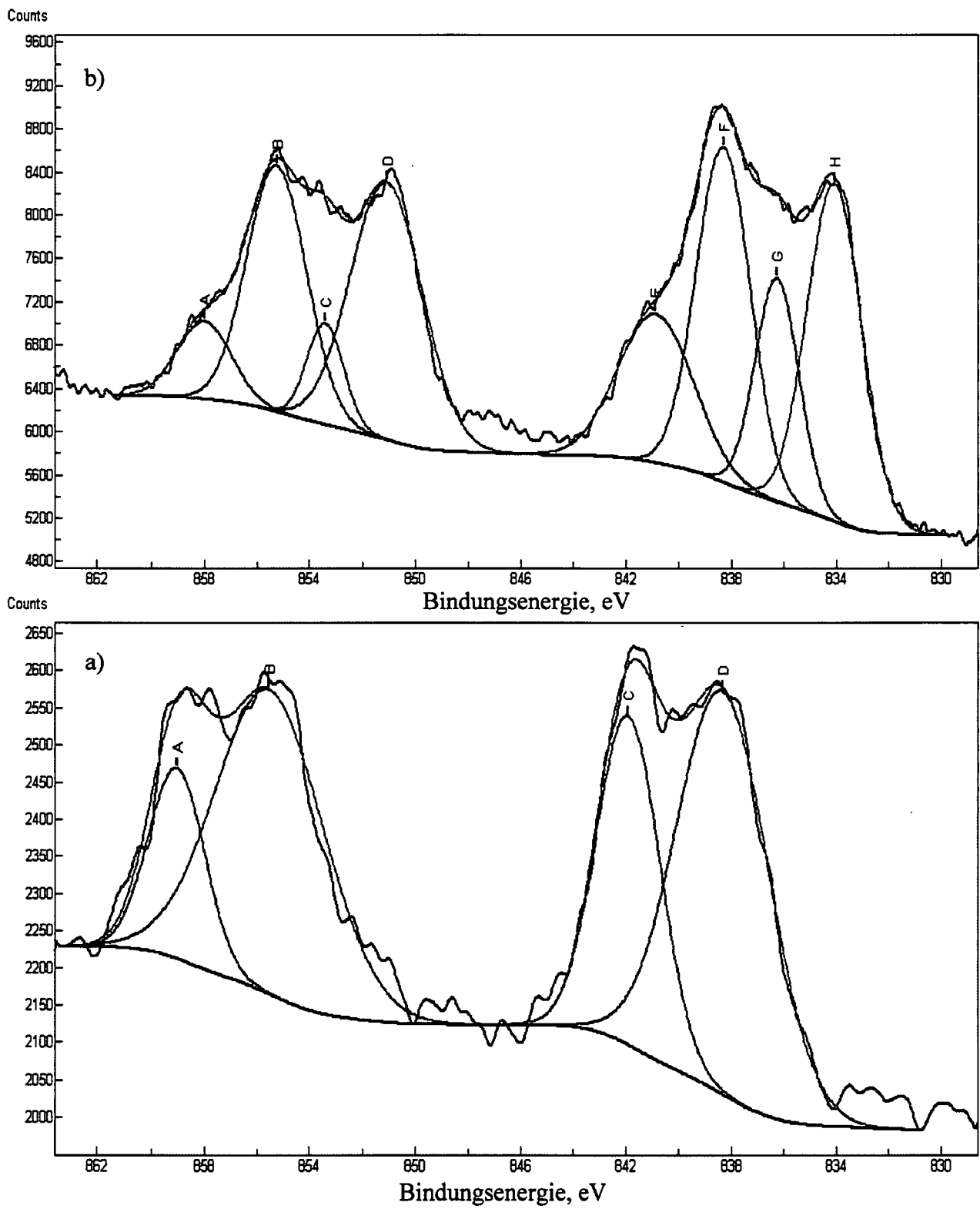


Fig. 2

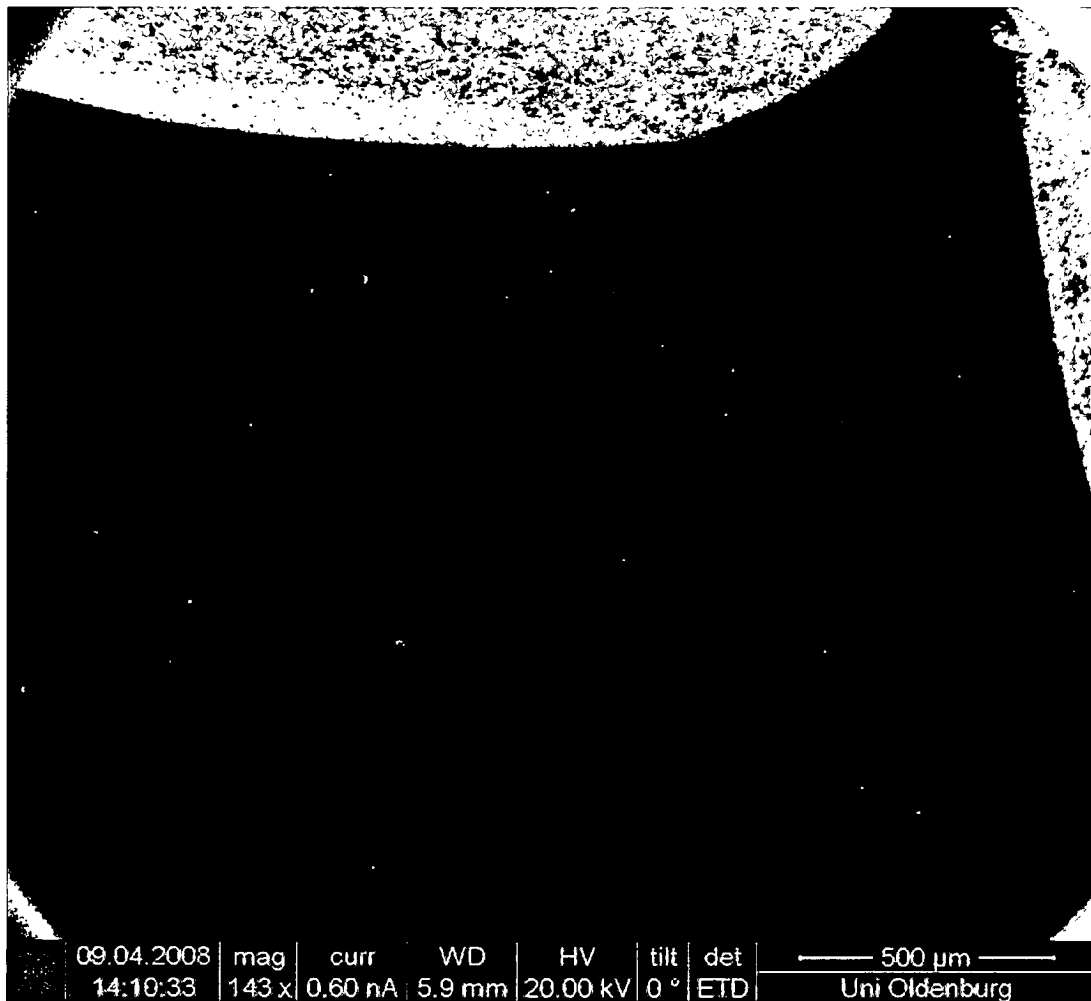


Fig. 3

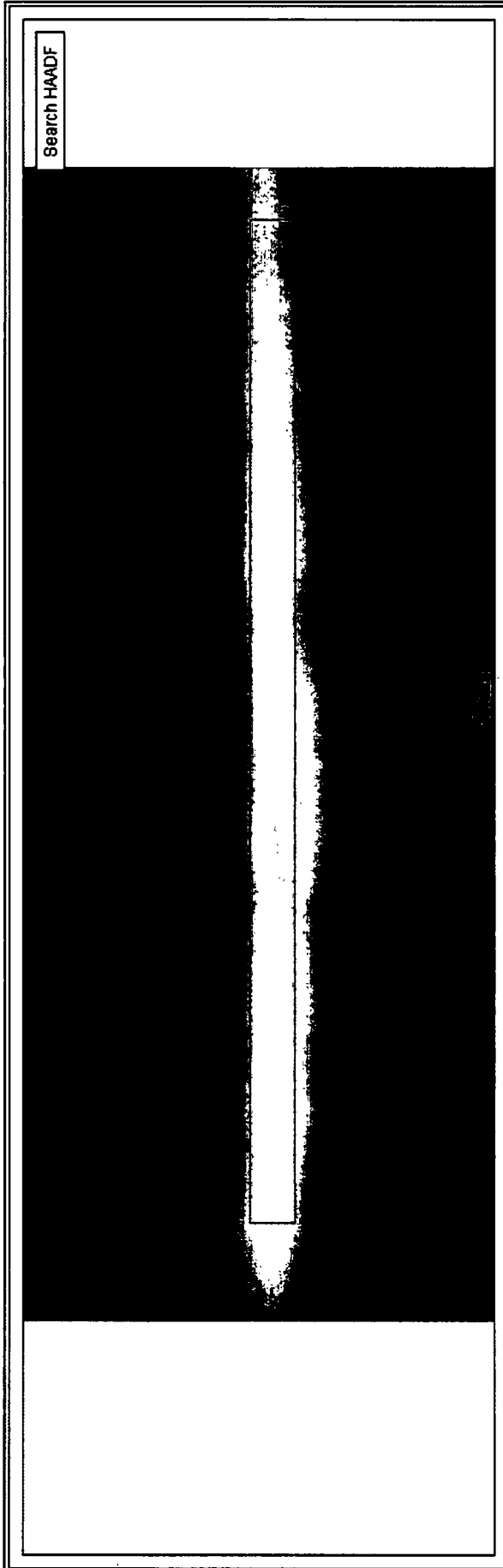


Fig. 4

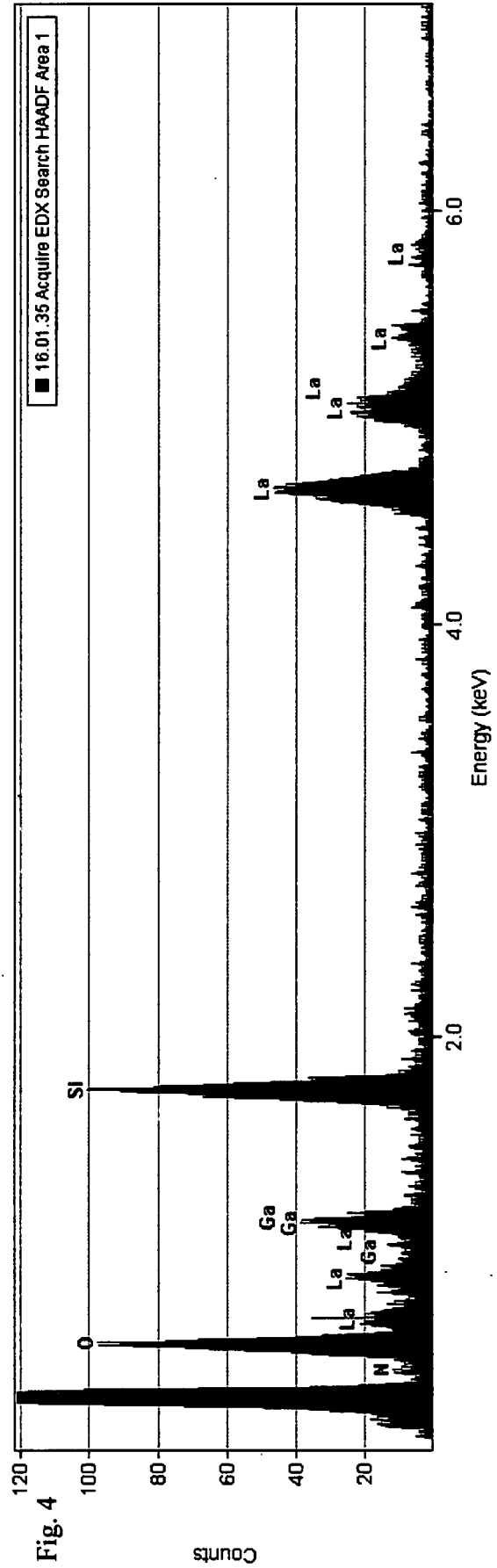


Fig. 5

