

# **Bewertung neuartiger metallorganischer Precursoren für die chemische Gasphasenabscheidung von Kupfer für Metallisierungssysteme der Mikroelektronik**

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs,

der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Technischen Universität Chemnitz

vorgelegt von

**Thomas Wächtler,**  
geboren am 31. Januar 1979.

Betreuer: Dr. Stefan Schulz

Dipl.-Ing. Ramona Ecke

Verantwortlicher

Hochschullehrer: Professor Dr. habil. Thomas Geßner

Chemnitz, Juli 2004

# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole</b>	<b>3</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>6</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>10</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>11</b>
1.1 Derzeitige Metallisierungstechnologie . . . . .	11
1.2 CVD-Prozesse zur Metallabscheidung . . . . .	13
<b>2 Bewertung neuer Kupferprecursoren</b>	<b>15</b>
2.1 Anforderungen an die Substanzen . . . . .	15
2.2 Neustoffe . . . . .	17
2.3 Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoacetat (ETTFA) . . . . .	18
2.3.1 Charakteristika des Precursors . . . . .	18
2.3.2 CVD-Experimente im Versuchsreaktor . . . . .	20
2.3.3 Abscheidung in der CVD-Anlage Varian Gartek . . . . .	22
2.4 Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoacetat (METFA) . . . . .	32
2.4.1 Charakteristika des Precursors . . . . .	32
2.4.2 CVD-Experimente im Versuchsreaktor . . . . .	33
2.4.3 Abscheidung in der CVD-Anlage Varian Gartek . . . . .	34
2.5 Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoacetat (CFTFA) . . . . .	41
2.5.1 Charakteristika des Precursors . . . . .	41
2.5.2 CVD-Experimente im Versuchsreaktor . . . . .	42
2.5.3 Abscheidung in der CVD-Anlage Varian Gartek . . . . .	43
2.6 Zusammenfassende Bewertung; Ausblick . . . . .	53
<b>3 CupraSelect™</b>	<b>55</b>
3.1 Precursoreigenschaften und Reaktionsmechanismus . . . . .	55

3.2	Abscheidung auf einer Kupferkeimschicht . . . . .	57
3.3	Abscheidung auf gesputtertem TiN . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Atomlagenabscheidung (ALD)</b>	<b>68</b>
4.1	Charakteristika des Verfahrens . . . . .	68
4.1.1	Prozessführung . . . . .	68
4.1.2	Reaktanden und Schichtbildung . . . . .	70
4.1.3	Reaktoren . . . . .	72
4.2	Entwicklungstendenzen . . . . .	73
4.2.1	Elektrolumineszenzdisplays . . . . .	74
4.2.2	Verbindungshalbleiter . . . . .	74
4.3	ALD-Prozesse für die Mikroelektronik . . . . .	75
4.3.1	Front End of Line . . . . .	75
4.3.2	Back End of Line . . . . .	76
4.4	Hersteller . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
<b>A</b>	<b>Anlagenbeschreibung</b>	<b>84</b>
A.1	CVD-Versuchsreaktor . . . . .	84
A.2	CVD-Anlage Varian Gartek . . . . .	84
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>

# Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen und Akronyme

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
ALCVD	Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (Atomlagenweise Chemische Gasphasenabscheidung)
ALD	Atomic Layer Deposition (Atomlagenabscheidung)
ALE	Atomic Layer Epitaxy (Atomlagenepitaxie)
ATO	Aluminium-Titan-Oxid; Aluminiumtitanat
BEOL	Back End of Line
CEM	Controlled Evaporator and Mixer (Verdampfer und Mischer)
CFTFA	Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoracetat
CMOS	Complementary MOS (Komplementäre MOS-Technik)
CMP	Chemical-Mechanical Polishing (Chemisch-Mechanisches Polieren)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differenzthermoanalyse)
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (Energiedispersive Röntgenspektrometrie)
ETTFA	Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat
FEOL	Front End of Line
hfac	Hexafluoracetylacetonato
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors (Internationaler Entwicklungsplan der Halbleitertechnik)
LDS	Liquid Delivery System (Flüssigdosiersystem)
LFM	LiquiFlow Meter (Durchflussmessgerät für Flüssigkeiten)



MBE	Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
METFA	Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat
MFC	Mass Flow Controller (Massenflussregler)
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung)
MOS	Metal Oxide Semiconductor (Metall-Oxid-Halbleiter)
MOVPE	Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (Metallorganische Gasphasen-epitaxie)
PVD	Physical Vapor Deposition (Physikalische Dampfphasenabscheidung)
REM	Rasterelektronenmikroskopie; Rasterelektronenmikroskop
sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute (Standardkubikzentimeter pro Minute)
slm	Standardliter pro Minute
TEB	Triethylbor
TFEL	Thin Film Electroluminescent Display (Elektrolumineszente Dünnschichtanzeige)
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium
TMVS	Trimethylvinylsilan; Trimethylvinylsilyl
ULSI	Ultra Large Scale Integration

### Symbole

$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$C$	Kapazität
$d$	Schichtdicke
$E_A$	Aktivierungsenergie
$R$	Elektrischer Widerstand; Universelle Gaskonstante ( $R = 8,31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$R_a$	Arithmetische Mittenrauheit
$R_S$	Schichtwiderstand
$T$	absolute Temperatur

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Gesputterte Schicht in einem Graben . . . . .	13
2.1	Strukturformel des Komplexes Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat	18
2.2	Reaktionsweg der thermischen Zersetzungsreaktion des ETTFA . . . . .	18
2.3	Thermogravimetrische Analyse (TG) sowie Differenzthermoanalyse (DSC) des ETTFA-Precursors. . . . .	19
2.4	EDX-Analyse der Kupferschicht, wie sie beim CVD-Prozess mit Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat im Versuchsreaktor erhalten wird . . . . .	21
2.5	Ergebnis der Abscheidung mit dem ETTFA im Versuchsreaktor auf eine 42 nm dicke Kupferstartschicht (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme). . . . .	21
2.6	Koordinierung eines Acetonitrilmoleküls zum Kupfer(I)trifluoracetat [26].	23
2.7	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Agglomerationserscheinungen bei der Abscheidung mit dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch auf eine Kupferstartschicht in Abhängigkeit der Prozessparameter Temperatur und Abscheidezeit . . . . .	25
2.8	Schichtwiderstand $R_S$ als Funktion der Abscheidetemperatur bei der CVD mit dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch . . . . .	27
2.9	Schichtwiderstand $R_S$ des Kupfers aus dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch als Funktion der Schichtdicke . . . . .	27
2.10	EDX-Spektrum einer Probe, die mit dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch erhalten wurde. Die Prozesstemperatur und -zeit betragen 180 °C sowie 30 min, die Beschleunigungsspannung für die Analyse war 3 kV. . . . .	29
2.11	EDX-Analyse der Probe aus Bild 2.7 (e) mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV. . . . .	29
2.12	Ergebnisse der Wärmebehandlung einer 40 nm dicken Kupferschicht auf TiN im Vakuum und unter dem Einfluss von Acetonitril . . . . .	30

2.13	Zersetzungsreaktion des Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetats . .	32
2.14	TG- und DSC-Analyse für Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat.	33
2.15	REM-Aufnahme einer Probe nach der Kupfer-CVD mit METFA im Ver- suchsreaktor . . . . .	34
2.16	Kupferkörner auf TiN nach 60-minütiger Abscheidung bei 230 °C und 350 °C mit METFA . . . . .	35
2.17	Ergebnis einer Abscheidung aus METFA auf eine 40 nm dicke, gesput- terte Kupferstartschicht . . . . .	37
2.18	Abscheidung aus METFA auf eine 90 nm dicke, gesputterte Kupferschicht	38
2.19	Spezifischer Widerstand des Kupfers nach Abscheidung mit METFA auf einer Kupferkeimschicht . . . . .	38
2.20	EDX-Analyse des CVD-Kupfers aus METFA nach der Abscheidung auf eine 90 nm dicke Keimschicht . . . . .	39
2.21	AES-Tiefenprofil des CVD-Kupfers aus METFA nach der Abscheidung auf eine 90 nm dicke Keimschicht . . . . .	40
2.22	Strukturformel des Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoracetats .	42
2.23	Thermogravimetrische und Differenzthermoanalyse für CFTFA . . . . .	42
2.24	Kupferkörner auf einer Probe nach der Abscheidung mit CFTFA im Ver- suchsreaktor . . . . .	43
2.25	Ergebnisse der Abscheidung mit CFTFA auf TiN ohne Wasserstoffzusatz bei 300 °C und 360 °C . . . . .	44
2.26	Bruchfläche eines Wafers nach der Abscheidung bei 360 °C auf TiN mit CFTFA . . . . .	45
2.27	EDX-Analyse eines Kupferkorns nach der Abscheidung mit CFTFA und 10 % Wasserstoff auf TiN . . . . .	45
2.28	Kupferkörner nach der Abscheidung mit CFTFA auf TiN bei 360 °C und mit zehnprozentigem Wasserstoffanteil . . . . .	46
2.29	Waferoberfläche nach der Abscheidung mit dem Gemisch aus CFTFA- und Acetonitril auf einer 95 nm dicken Kupferstartschicht bei 300 °C . .	47
2.30	EDX-Analyse nach der Abscheidung mit CFTFA ohne Wasserstoff auf einer Kupferkeimschicht. . . . .	47
2.31	Spezifischer Widerstand nach der Abscheidung auf einer Kupferstart- schicht in Abhängigkeit der kumulierten Schichtdicke . . . . .	48
2.32	Abscheidung mit CFTFA auf 95 nm gesputtertem Kupfer bei 380 °C ohne Wasserstoff . . . . .	48

2.33	Abscheidung mit CFTFA auf 95 nm gesputtertem Kupfer bei 380 °C ohne Wasserstoff (Bruchkante) . . . . .	49
2.34	EDX-Analyse des freigelegten Siliziumsubstrates nach dem Prozess mit CFTFA . . . . .	49
2.35	Geschlossene Kupferschicht nach der CVD mit dem CFTFA-Acetonitril-Gemisch und zehnprozentigem Wasserstoffanteil . . . . .	50
2.36	Oberfläche und Bruchkante einer Probe nach dem Prozess mit 79 % CFTFA : 21 % Acetonitril und 10 % Wasserstoff bei 360 °C . . . . .	51
2.37	EDX-Spektrum einer Probe nach dem Prozess mit 79 % CFTFA : 21 % Acetonitril und 10 % Wasserstoff bei 360 °C . . . . .	51
3.1	Strukturformel des (TMVS)Cu(hfac)-Komplexes . . . . .	55
3.2	Disproportionierungsreaktion des (TMVS)Cu(hfac) . . . . .	55
3.3	Dampfdruckkurven für CupraSelect™ und Cu(hfac) <sub>2</sub> . . . . .	56
3.4	Abscheiderate bei Versuchen mit CupraSelect™ auf einer gesputterten Kupferstartschicht . . . . .	58
3.5	Schichtwiderstand und spezifischer Widerstand der Kupferschichten aus (TMVS)Cu(hfac) . . . . .	59
3.6	REM-Aufnahme und EDX-Spektrum einer Kupferschicht, die mit CupraSelect™ bei 160 °C erhalten wurde . . . . .	60
3.7	Kupferschichten, erhalten mit (TMVS)Cu(hfac) bei 180 °C im gereinigten Reaktor (a) sowie bei 220 °C in der verunreinigten Kammer (b) . . . . .	61
3.8	Oberflächenrauigkeit $R_a$ der mit CupraSelect™ abgeschiedenen Kupferschichten . . . . .	61
3.9	Keimbildung bei der Kupferabscheidung mit (TMVS)Cu(hfac) auf TiN nach 20 Sekunden . . . . .	63
3.10	Bedeckungsgrad in Abhängigkeit der Abscheidezeit . . . . .	63
3.11	Korngröße bei der Abscheidung auf TiN in Abhängigkeit der Prozesszeit . . . . .	64
3.12	Kupferabscheidung mit (TMVS)Cu(hfac) auf TiN in Abhängigkeit der Prozessdauer . . . . .	65
3.13	EDX-Spektrum einer geschlossenen Kupferschicht auf TiN, erhalten mit (TMVS)Cu(hfac) . . . . .	66
4.1	Schema eines typischen ALD-Zyklus . . . . .	69
4.2	Abscheiderate in Abhängigkeit der Prozesstemperatur bei einem beliebigen ALD-Prozess . . . . .	71
4.3	Querschnitt einer Leitbahnstruktur . . . . .	76

A.1	Horizontaler Heißwandreaktor . . . . .	85
A.2	Foto der CVD-Anlage Varian Gartek . . . . .	86
A.3	Schema eines Flüssigdosiersystems . . . . .	87

# Tabellenverzeichnis

2.1	Prozessparameter der Abscheidung mit ETTFA im Versuchsreaktor . . . .	20
2.2	Auswahl des Lösungsmittels zur Verwendung des ETTFA im Flüssigdo- siersystem der Anlage Varian Gartek. . . . .	22
2.3	Prozessparameter für die CVD mit dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch. . .	23
2.4	Schichtdicken und Rauigkeiten $R_a$ der Kupferschichten nach der CVD mit dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch . . . . .	26
2.5	Prozessparameter der Abscheidung mit METFA im CVD-Versuchsreaktor	34
2.6	Prozessparameter für die Abscheidung aus METFA auf TiN . . . . .	36
2.7	Prozessparameter der Abscheideversuche mit CFTFA im Versuchsreaktor	42
3.1	Prozessparameter für die Abscheidung auf TiN mit CupraSelect™ . . . .	62

# Kapitel 1

## Einführung

### 1.1 Derzeitige Metallisierungstechnologie

Hoch integrierte CMOS-Schaltkreise, die auf dem Halbleitermaterial Silizium (Si) hergestellt werden, zeichnen sich durch extrem kleine Strukturen aus. Dem MOOREschen Gesetz [1] folgend, nach dem sich die Packungsdichte integrierter Schaltungen etwa aller 18 Monate verdoppelt, werden sich diese Abmessungen auch in den kommenden Jahren noch weiter verringern.

Mit steigendem Integrationsgrad müssen die Leitbahnen, die zur Herstellung der elektrischen Verbindungen der Transistoren dienen, ebenso verkleinert werden. Im Bereich der so genannten Back-End-of-Line-Prozesse<sup>1</sup> ist man in der industriellen Herstellung von Mikroprozessoren mittlerweile bei Strukturbreiten von minimal 120 nm (Stand: Herbst 2003, 90-nm-Technologie) in der ersten Metallisierungsebene angelangt [2].

Für die Bildung einer Mehrlagenmetallisierung wird Aluminium deswegen mehr und mehr von Kupfer als Leitermaterial verdrängt. Gründe hierfür sind unter anderem der geringere spezifische elektrische Widerstand des Kupfers, der für das Volumenmaterial lediglich  $1,7 \mu\Omega\text{cm}$  beträgt, während Aluminium einen Wert von ca.  $2,7 \mu\Omega\text{cm}$  aufweist. Durch die Verwendung von Kupfer können so die Verzögerungszeiten ( $RC$ -Zeitkonstante) der Signale verringert werden, was schnellere Schaltkreise ermöglicht ([3], S. 524). Weiterhin spricht seine höhere Festigkeit gegen Elektromigration für den Einsatz des Kupfers, wobei nicht nur in der CMOS-Technologie, sondern auch im Bereich der Leistungs- und Hochfrequenzbauelemente dieses Material zunehmend Verwendung findet [4].

Besonders bei den angestrebten kleinen Geometrien hoch integrierter Schaltkreise er-

---

<sup>1</sup>Back End of Line (BEOL): Bezeichnet sämtliche Herstellungsschritte des Siliziumprozesses nach der Definition der Transistoren und umfasst die Metallisierung sowie die Passivierung der Schaltkreise.



langen obige Aspekte verstärkt an Bedeutung, wenngleich eine Reihe prozess- und materialtechnischer Herausforderungen bislang eine flächendeckende Ablösung des Aluminiums durch das Kupfer verhinderten [3, 5]. Hier ist vor allem die höhere Korrosionsanfälligkeit des Kupfers anzuführen, die entsprechende Passivierungsschichten unabdingbar macht. Außerdem diffundiert Kupfer sehr leicht in  $\text{SiO}_2$ -basierte Isolatorschichten hinein, was eine Verschlechterung ihrer dielektrischen Eigenschaften zur Folge hat. Gelangt es bis in den Bereich der aktiven Bauelemente, entstehen elektronisch aktive Störstellen im Silizium, die unter anderem zu einer verringerten Minoritätsträgerlebensdauer führen, so dass die Bauelementeeigenschaften negativ beeinflusst werden. Zusätzlich bildet Kupfer in Verbindung mit Silizium sehr leicht Silizide, wodurch es zu Kurzschlüssen flacher pn-Übergänge und damit zum Ausfall des betroffenen Bauelementes kommen kann [6].

Aus diesen Gründen müssen für eine entsprechende Metallisierungsstruktur aufwändige Diffusionsbarriereschichten abgeschieden werden, um die Migration des Kupfers zu unterbinden. Besonders dann, wenn die Metallschichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) erzeugt werden, treten hierbei jedoch Haftungsprobleme auf, was vor allem bei den Polierschritten in der weiter unten beschriebenen Damascene-Architektur zum Ausfall der Schichten führen kann. Zudem sind MOCVD-Filme prozessbedingt generell anfällig gegen Verunreinigungen, beispielsweise durch Kohlenstoff, was zu einer Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes führt.

Die Herstellung von Kupfer-Mehrlagenmetallisierungen für hoch integrierte Schaltungen erfolgt derzeit nahezu ausschließlich nach der so genannten Damascene- oder Inlaid-Architektur. Dabei werden die Leitbahnen zusammen mit den benötigten Diffusionsbarriereschichten in vorstrukturierte Gräben im Dielektrikum eingelegt (Single-Damascene-Prozess). Werden in einem einzigen Prozess sowohl Leiterbahnen erzeugt als auch Kontaktlöcher, Vias, mit Kupfer gefüllt, spricht man vom Dual-Damascene-Verfahren. Bevor das Dielektrikum und die Diffusionsbarriere für die nächste Metallisierungsebene aufgebracht werden, wird die Kupferschicht bis auf die vorherige Isolatorschicht chemisch-mechanisch zurückpoliert (CMP) [5].

Bei beiden Damascene-Varianten erzeugt man die Kupferschichten, indem anfangs eine dünne Keimschicht aufgebracht wird, die man danach meist galvanisch oder auch stromlos bis zur gewünschten Enddicke verstärkt. Diese benötigte so genannte Seed Layer wird im Allgemeinen gesputtert, um eine gute Haftung der gesamten Kupferschicht auf dem Dielektrikum bzw. der Diffusionsbarriereschicht zu gewährleisten ([7], S. 109).

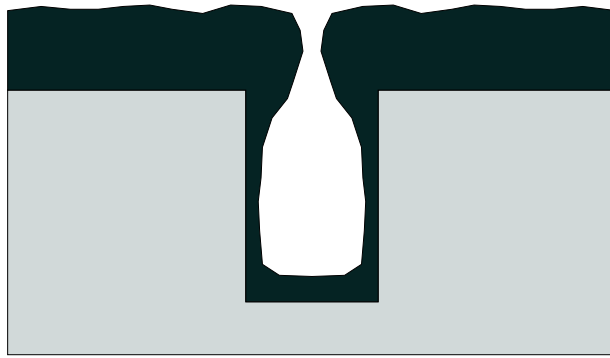


Bild 1.1: Gesputterte Schicht in einem Graben mit dem Aspektverhältnis 1,6.

## 1.2 CVD-Prozesse zur Metallabscheidung

Mit einer weiteren Steigerung des Integrationsgrades und damit zunehmenden Verringerung der Leitbahnbreiten nehmen gleichzeitig die Aspektverhältnisse der Strukturen zu. Während man gegenwärtig im Bereich der Metallisierungssysteme Verhältnisse der Grabenhöhe zu deren Breite von 1,6 bis 1,7 zu bearbeiten hat, werden es für Single-Damascene-Strukturen künftig Werte bis 2,0 sein. Im Fall der Dual-Damascene-Architektur sind die Geometrien noch um ein Vielfaches aggressiver und Aspektverhältnisse von 6 bis 8 werden ohne weiteres erreicht [2]. Diese Tendenz erschwert es zunehmend, mit den Methoden der physikalischen Dampfphasenabscheidung (PVD) geschlossene Keimschichten einheitlicher Dicke in der Gesamtstruktur zu erzeugen. In Bild 1.1 ist eine entsprechend ungleichmäßige, gesputterte Schicht in einer Grabenstruktur skizziert.

Das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung kann demgegenüber ohne Startschicht auskommen und ist geeignet, selbst aggressivste Geometrien konform zu beschichten, so dass geschlossene Schichten und vollständig gefüllte Gräben erhalten werden [8, 9]. Hierzu bedarf es allerdings geeigneter Quellsubstanzen, so genannter Precursoren. Meist kommen metallorganische oder organometallische Stoffe zum Einsatz, die sich im Vakuum bei erhöhter Temperatur zersetzen, so dass sich das jeweilige Metall auf einem beheizten Substrat abscheidet.

Für die MOCVD von Kupfer ist eine Vielzahl solcher Komplexe bekannt und charakterisiert worden [10, 11]. In den allermeisten Fällen handelt es sich um so genannte  $\beta$ -Diketonate, wobei Reaktionen von Metallen mit Acetylaceton (2,4-Pentandion) den Ausgangspunkt der Entwicklung bildeten ([12], S. 88). Neben Cu(II)-Verbindungen sind besonders solche Komplexe für die CVD interessant, bei denen Kupfer in der ersten Oxidationsstufe vorliegt. Zum einen können mit diesen Stoffen Abscheidereaktionen häufig ohne zusätzliche Reduktionsmittel realisiert werden, zum anderen sind geringere Prozess-temperaturen als bei zweiwertigen Substanzen möglich [10].

In dieser Precursorfamilie sind besonders ligandenstabilisierte Hexafluoracetylacetonat-Kupfer(I)-Komplexe studiert worden [13, 14, 15]. Für die Zwecke der Mikroelektronik hat sich bisher jedoch lediglich eine Substanz, das Trimethylvinylsilylkupfer(I)-hexafluoracetylacetonat, (TMVS)Cu(hfac), durchsetzen können. Dieses wird unter dem Handelsnamen CupraSelect™ von der Firma AirProducts angeboten.

Der Precursor kann in ausreichenden Mengen hoher Reinheit zur Verfügung gestellt werden, und in den Abscheideprozessen werden akzeptable Abscheideraten zusammen mit einer guten Schichtqualität erzielt. Trotzdem weist der Stoff einige Nachteile auf, die hinderlich für seinen industriellen Einsatz sind. So ist zum einen der Temperaturbereich, in dem der Precursor verdampft werden kann, bevor er sich zersetzt, sehr eng, was hohe Anforderungen an das verwendete Dosiersystem stellt. Zum anderen geht auf Grund des Reaktionsmechanismus die Hälfte des im Precursor vorhandenen Kupfers in Form von Abprodukten verloren. Diese sind außerdem schwer verdampfbar, so dass lange Pumpzeiten unausweichlich sind. Detailliert werden diese Zusammenhänge in Abschnitt 3.1 erläutert.

Mit Blick auf die künftigen Anforderungen der ULSI-Technik<sup>2</sup> und die vorhandenen Möglichkeiten, Kupferschichten mittels CVD abzuscheiden, sind Entwicklungsanstrengungen zur Bereitstellung verbesserter Quellsubstanzen unumgänglich. In der vorliegenden Arbeit sollen einige neu entwickelte Precursoren vorgestellt und hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die MOCVD in der Mikroelektronik charakterisiert und mit den Abscheideergebnissen verglichen werden, die man mit CupraSelect™ erhält. Dabei erfolgen Depositionsprozesse zuerst auf einer gesputterten Kupferschicht, um die Abscheidereaktion während des CVD-Prozesses zu erleichtern. Für einen Einsatz der Precursoren im Rahmen einer Mehrlagenmetallisierung integrierter Schaltkreise ist jedoch vor allem die Schichtbildung auf Barrierematerialien bedeutsam. Deswegen werden die Neusubstanzen ebenfalls auf ihr Abscheideverhalten hinsichtlich Titanitrid untersucht. Auch in diesem Fall werden die Resultate mit entsprechenden Ergebnissen verglichen, die mit (TMVS)Cu(hfac) erhalten wurden.

Außerdem wird auf die Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD) eingegangen, einer zur CVD artverwandten Technik, mit der wenige Nanometer dünne, geschlossene Schichten verschiedenster Materialien erzeugt werden können. Besonders für Barrierschichten, aber vor allem auch zum Erzeugen der benötigten dünnen, konformen Keimschicht für die elektrochemische Kupferabscheidung ist diese Methode von Interesse.

---

<sup>2</sup>ULSI: Ultra Large Scale Integration

# Kapitel 2

## Bewertung neuer Kupferprecursoren

### 2.1 Anforderungen an die Substanzen

Um für den Einsatz zur CVD-Metallisierung mikroelektronischer Schaltkreise geeignet zu sein, müssen die Precursoren eine Reihe von Anforderungen erfüllen, die im Folgenden dargestellt werden sollen [16].

#### **Dosierung**

Für eine kontrollierte Schichtabscheidung muss die verwendete Quellsubstanz der Reaktionskammer kontrolliert und mit einer definierten Rate zugeführt werden können. Sofern es sich nicht um ein Reaktionsgas handelt, dessen Fluss mit Hilfe eines Massenflussreglers (MFC) gesteuert werden kann, stehen prinzipiell zwei Methoden der Dosierung zur Verfügung.

Eine Anordnung, in der ein Gas, welches man durch eine Flüssigkeit leitet, mit dieser beladen wird, wird als Dampfdrucksättiger oder Bubbler bezeichnet. Mit solch einem System können flüssige Precursoren dosiert werden. Ihren Fluss steuert man über den Gasfluss sowie den Druck des Trägergases. Im Allgemeinen wird das Bubblergefäß hierbei temperiert, um einen genügend hohen Dampfdruck der zu dosierenden Substanz zu gewährleisten.

Eine andere Möglichkeit, die sowohl die Dosierung von Flüssigkeiten als auch gelösten Feststoffen erlaubt, ist ein so genanntes Liquid Delivery System (Flüssigdosiersystem, LDS). Dabei wird der zu dosierende Precursor im flüssigen Zustand bis an eine Düse herantransportiert, in der er fein zerstäubt und mit einem Trägergas vermischt wird. Anschließend wird das Aerosol erhitzt, wodurch sich der Precursordampf im Trägergas löst. Das erhaltene Gasmisch wird anschließend über beheizte Leitungen der Prozesskammer zugeführt.

An der CVD-Anlage Varian Gartek, mit der Abscheideexperimente auf Waferniveau durchgeführt werden können, steht eine solche Vorrichtung zur Verfügung. Das Dosiersystem und seine Arbeitsweise werden in Abschnitt A.2 näher beschrieben.

Für angestrebte Abscheideraten von 100 nm pro Minute müssen entsprechend hohe Flüsse der Quellsubstanzen möglich sein. Dies setzt vor allem eine geringe Viskosität der Stoffe voraus. Um mit möglichst wenig Trägergas und somit einem hohen Precursorangebot in der Gasphase arbeiten zu können, muss der Precursor einen möglichst hohen Dampfdruck aufweisen. Konkret sollte dieser bei der gewählten Verdampfer- oder Bubblertemperatur bei mindestens 267 Pa (2 Torr) liegen.

Besonders für schwer verdampfbare Substanzen, wie es die hier untersuchten Precursoren zum überwiegenden Teil sind, eignen sich Flüssigdosiersysteme, die nach dem in Abschnitt A.2 beschriebenen Prinzip arbeiten, nur bedingt. Jüngste Entwicklungen haben deshalb zum Ziel, die Quellsubstanzen in flüssigem Zustand bis an die Abscheidungskammer heranzutransportieren und direkt in den Prozessraum einzuspritzen [17]. Damit umgeht man die Gefahr, dass ein entfernt von der Prozesskammer erzeugtes Aerosol in den Rohrleitungen erneut kondensiert oder aber bereits zerfällt. Außerdem kommen bei solchen Systemen veränderte Verdampferanordnungen zum Einsatz, um eine möglichst große Oberfläche der zu verdampfenden Flüssigkeit zu erzeugen. Des Weiteren stellen solche Komponenten eine ausreichend hohe thermische Masse bereit, so dass die beheizten Teile während des Verdampfungsprozesses nur geringfügig abkühlen.

### **Reaktorkompatibilität**

Um in industriellen Prozessen einen hohen Waferdurchsatz zu erzielen, sind neben einer hohen Abscheiderate auch die Zeiten zur Evakuierung der Reaktionskammer nach dem Prozess von Bedeutung. Wesentlichen Einfluss darauf haben die bei der Abscheidung entstehenden Reaktionsprodukte. Diese sollten möglichst gasförmig sein und ebenfalls einen hohen Dampfdruck aufweisen. Außerdem dürfen sie in der Vakuumkammer nicht kondensieren und sich an den Kammerwänden niederschlagen, was vor allem für Kaltwandreaktoren von Bedeutung ist. Des Weiteren darf es zu keinerlei Reaktionen der Edukte oder Produkte mit Anlagenteilen kommen; vor allem dürfen Dichtungen, auch in den Vakuumpumpen, nicht angegriffen werden.

### **Lagerung**

Hinsichtlich der Langzeitstabilität der Precursoren fordert man üblicherweise, dass diese sich während einer Lagerung von bis zu sechs Monaten bei Raumtemperatur nicht verändern. Werden die Precursoren mit einem Dampfdrucksättiger dosiert, müssen sie ebenfalls

bei der erhöhten Temperatur des Bubblers stabil sein, mindestens für vier Wochen.

### **Kosten- und Sicherheitsaspekte**

Für einen wirtschaftlichen Abscheideprozess nach den Maßgaben der Halbleiterindustrie dürfen die Precursorkosten pro Wafer einen Betrag von 5 Euro nicht übersteigen. Dies setzt voraus, zur Precursorherstellung möglichst preiswerte Edukte und einfache Synthesemethoden anzuwenden.

Für die Kosten ebenfalls von Bedeutung sind Sicherheitsaspekte. Nicht zuletzt deshalb wird versucht, möglichst unbedenkliche Stoffe hinsichtlich Gesundheits-, Arbeits- und Brandschutz zu entwickeln.

## **2.2 Neustoffe**

Im Folgenden sollen drei neu entwickelte Kupfer(I)-Verbindungen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für CVD-Prozesse in der Mikroelektronik untersucht werden. Es handelt sich um Kupfer(I)-Carboxylate, welche mit Phosphitliganden stabilisiert sind. Solche Stoffe sind bekannt als Katalysatoren für die Organometallsynthese, wurden jedoch bisher nicht als Quellsubstanzen für CVD-Prozesse eingesetzt [18].

Konkret sollen untersucht werden: Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat (ETTFA), Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat (METFA) sowie Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoracetat (CFTFA). Sämtliche Stoffe wurden vor ihrer Verwendung für die chemische Gasphasenabscheidung mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DSC) charakterisiert. Um qualitativ ihre Eignung für die CVD zu untersuchen, erfolgten Abscheideprozesse in einem Rohrreaktor [19]. Der Aufbau dieses Systems wird in Abschnitt A.1 beschrieben. Der wesentliche Gegenstand dieser Arbeit sind jedoch MOCVD-Prozesse, die in einer Prozesskammer durchgeführt wurden, welche die Beschichtung von Wafersubstraten bis zu einem Durchmesser von 100 mm gestattet. In ihrer Konfiguration (Abschnitt A.2) kommt sie Anlagen nahe, wie sie im industriellen Herstellungsprozess der Halbleitertechnologie Verwendung finden.

Die erhaltenen Kupferschichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX) untersucht. In Einzelfällen wurden mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie (AES) Tiefenprofile der Proben erstellt. Vierspitzenmessungen dienen zur Ermittlung des Schichtwiderstandes, während die Schichtdicke mittels Oberflächenprofilometrie bestimmt wurde.

## 2.3 Untersuchungen zu Tris(triethylphosphit)kupfer(I)-trifluoracetat (ETTFA)

### 2.3.1 Charakteristika des Precursors

Bei der Verbindung Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat handelt es sich um einen einwertigen, kupferorganischen Monodentatkomplex. Bild 2.1 zeigt seine Strukturformel. Kupfer besitzt in der Oxidationsstufe +1 die Koordinationszahl 4, so dass es mit dem Trifluoracetat-Anion und drei Neutralliganden, den Triethylphosphit-Molekülen, abgesättigt ist.

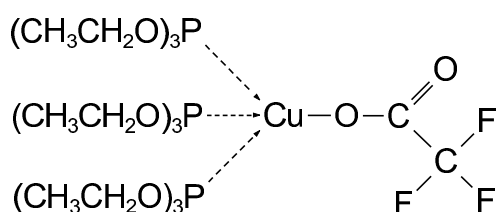


Bild 2.1: Strukturformel des Komplexes Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat.

Das ETTFA ist bei Raumtemperatur eine zähflüssige Substanz, die zur Kristallisation neigt und eine schwache, gelblich-grüne Färbung aufweist. Gekühlt und in Schutzgasatmosphäre aufbewahrt, ist der Precursor über mehrere Monate stabil. Mit einer molaren Masse von 675,0 g/mol beträgt der Kupfergehalt in dieser Verbindung 9,4 Massen-%.

Für die Familie der Kupfer(I)-Acetate wird im Allgemeinen folgender Reaktionsweg für die thermische Zersetzung postuliert [19]: Zuerst kommt es zur Dekarboxylierung des Acetats, wobei Kohlendioxid gebildet wird und sich der vorhandene Alkylrest, in diesem Fall eine Trifluormethylgruppe, an das Kupferatom anlagert. In einem zweiten Schritt spaltet sich der Neutralligand ab. Gleichzeitig entstehen elementares Kupfer und Hexafluorethan, wie es die Reaktionsgleichung in Bild 2.2 darstellt. Anhand beispielsweise von massenspektrometrischen Untersuchungen kann jedoch nicht definitiv ausge-

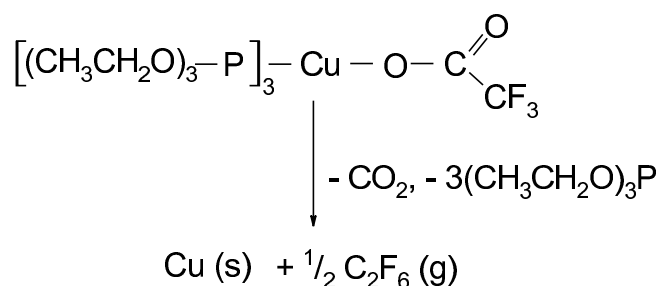


Bild 2.2: Reaktionsweg der thermischen Zersetzungsreaktion des ETTFA.

geschlossen werden, dass es nicht schon vor der Dekarboxylierung zur Abspaltung der Neutralliganden kommt.

Eine thermogravimetrische Untersuchung (TGA) in Zusammenhang mit einer Differenzthermoanalyse (DSC), beide bei Normaldruck unter 20 sccm Stickstoff und mit einer Heizrate von 8 K/min, zeigt einen beginnenden Masseverlust ab ca. 60 °C sowie eine rapide Änderung der eingewogenen Menge ab 125 °C. Wie in Bild 2.3 dargestellt, geht dies einher mit einem ersten Maximum in der DSC-Kurve bei 183 °C. Ein zweiter Peak ist

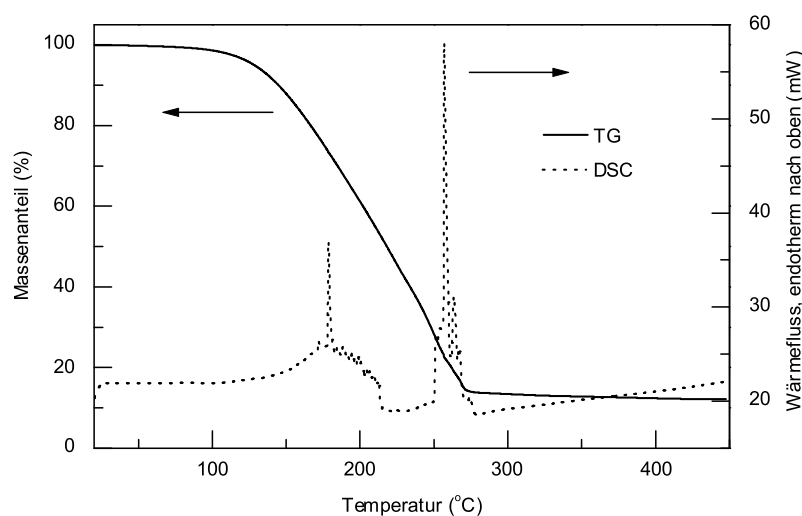


Bild 2.3: Thermogravimetrische Analyse (TG) sowie Differenzthermoanalyse (DSC) des ETTFa-Precursors. Heizrate: 8 K/min, eingewogene Menge: 17,5 mg [19].

bei einer Temperatur von 255 °C erkennbar, sowie ein letzter unmittelbar danach bei ca. 260 °C.

Im DSC-Spektrum des ETTFa sind jedoch ausschließlich endotherme Reaktionen erkennbar. Gemessen an der oben formulierten Zersetzungsreaktion, bei der zuerst  $\text{CO}_2$  gebildet wird und sich danach der Neutralligand abspaltet, würde man jedoch mindestens einen exothermen Peak erwarten, wie es bei den anderen beiden untersuchten Substanzen der Fall ist. Diese Diskrepanz deutet darauf hin, dass die Zersetzungsreaktion beim ETTFa anders abläuft als bei den übrigen Precursoren. Die endothermen Maxima des Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetats könnten aber auch durch das Schmelzen vorhandener Kristalle sowie das Verdampfen der Substanz begründet sein. Möglicherweise wird im Temperaturbereich der DSC-Analyse die thermische Zersetzung noch gar nicht beobachtet, oder aber der Precursor ist sehr stabil, so dass er, bevor er sich zersetzt, vollständig verdampft und man den Zersetzungsprozess mit Hilfe der TG-/DSC-



Analyse nicht nachvollziehen kann. Umfassend konnte das Verhalten dieses Precursors jedoch noch nicht ergründet werden.

Generell kann man die bei Normaldruck für das Verhalten einer bestimmten eingewogenen Precursormenge gewonnenen TG- und DSC-Spektren nur begrenzt auf die Verhältnisse während des CVD-Prozesses übertragen. Dort befinden sich die Substanzen in der Gasphase, wo es zu veränderten Reaktionen kommen kann als bei der Erwärmung der Stoffe in einem Gefäß. Eine gaschromatographische Analyse in Verbindung mit einer Massenspektrometrie während der CVD erscheint hier angebracht.

### 2.3.2 CVD-Experimente im Versuchsreaktor

In einem CVD-Versuchsstand, wie in Abschnitt A.1 beschrieben, wurden Experimente mit ETTFA durchgeführt [19]. Die Abscheidung erfolgte auf Stücken von Siliziumwafern mit einer 20 nm dicken, gesputterten TiN-Schicht auf 300 nm thermischem Oxid. Außerdem wurde eine Abscheidung auf einer 42 nm dicken Kupferstartschicht durchgeführt, die mittels PVD auf das 20 nm dicke TiN aufgebracht wurde. In Tabelle 2.1 sind die Prozessparameter zusammengefasst. Der erzeugte Precursordampf wurde mittels

Tabelle 2.1: Prozessparameter der Abscheidung mit ETTFA im Versuchsreaktor.

Wafertemperatur:	380 °C
Verdampfungstemperatur:	ca. 115 °C
Prozesszeit:	ca. 20 min

Stickstoff als Trägergas der Reaktionskammer zugeführt, wo die Abscheidung auf den Waferstücken stattfand.

In beiden Fällen, sowohl auf Titannitrid als auch auf der Kupferstartschicht, ergeben sich raue, unreine Schichten, die einen sehr hohen Schichtwiderstand aufweisen: Während für gesputtertes TiN der Dicke von 20 nm im Allgemeinen  $R_S$ -Werte von 70 bis 120  $\Omega/\square$  gemessen werden, wurde für die CVD-Schicht auf TiN ein Schichtwiderstand von 22  $k\Omega/\square$  ermittelt. Der Wert für die Abscheidung auf Kupfer-Seedlayer lag mit 34  $k\Omega/\square$  sogar noch höher. Dies korreliert mit einer starken Verunreinigung der Schichten mit Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Phosphor, was aus der EDX-Analyse in Bild 2.4 hervorgeht. Vor allem der hohe Phosphoranteil lässt darauf schließen, dass Ligandenmoleküle in die sich bildende Schicht eingebaut werden. Die Kohlenstoffverunreinigung weist auf eine unvollständige Umsetzung des Precursors hin, ebenso wie der hohe Sauerstoffanteil, der, neben dem Siliziumoxid des Substrates, auch aus einer nicht vollständigen Dekar-

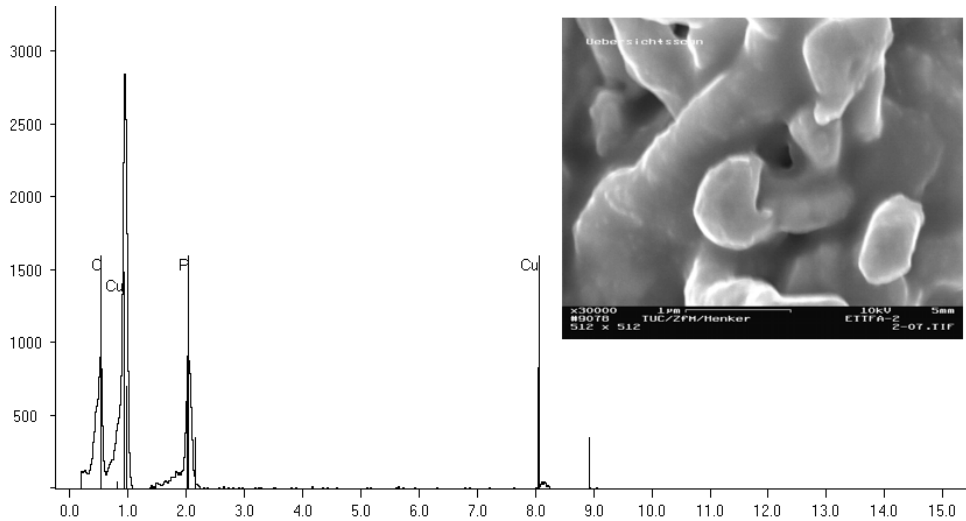
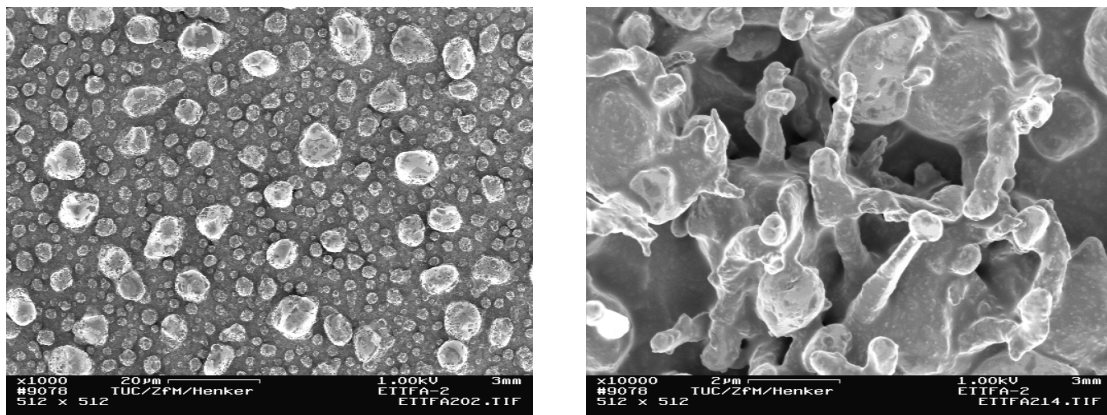


Bild 2.4: EDX-Analyse der Kupferschicht, wie sie beim CVD-Prozess mit Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoacetat im Versuchsreaktor erhalten wird: Spektrum und analysierter Bereich. (Beschleunigungsspannung: 10 kV)

boxylierung resultieren kann. Einen optischen Eindruck der Abscheideergebnisse auf einer PVD-Kupferschicht vermittelt Bild 2.5. Man erkennt eine sehr raue Oberfläche mit großen Körnern und teilweise dendritischem Wachstum.



(a)

(b)

Bild 2.5: Ergebnis der Abscheidung mit dem ETFA im Versuchsreaktor auf eine 42 nm dicke Kupferstartschicht (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme).

Daneben zeigt das EDX-Spektrum aber auch einen nicht zu vernachlässigenden Kupferanteil, der nicht allein aus der Startschicht resultieren kann. Ebenso war nach dem CVD-Experiment das Quarzrohr mit einer geschlossenen Kupferschicht bedeckt, was zeigt, dass der vorliegende Precursor prinzipiell in der Lage ist, Kupfer abzuschleiden.

### 2.3.3 Abscheidung in der CVD-Anlage Varian Gartek

Noch bevor obige Abscheideversuche mit ETTFa im Versuchsreaktor durchgeführt wurden, erfolgten Experimente an der CVD-Anlage Varian Gartek.

#### Lösungsmittel

Wegen seiner hohen Viskosität musste der Precursor verdünnt werden, so dass er mit dem Flüssigdosiersystem der Reaktionskammer zugeführt werden konnte. Um zu vermeiden, dass die Zerstäuberdüse des Dosiersystems von kristallisierendem Precursor verstopft wird, wurde er hochverdünnt verwendet. Als mögliche Lösungsmittel standen mehrere Substanzen zur Auswahl, die in Tabelle 2.2 angeführt sind. Letztlich wurde Acetonitril

Tabelle 2.2: Auswahl des Lösungsmittels zur Verwendung des ETTFa im Flüssigdosiersystem der Anlage Varian Gartek.

Substanz	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	Bemerkungen
Toluol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	-95	111	Verkohlung möglich
Benzol $\text{C}_6\text{H}_6$	5,5	80	Verkohlung möglich
Tetrahydrofuran (THF) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	-109	66	evtl. Einbau von Sauerstoff in die Kupferschicht
Ethylacetat $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-84	77	Sauerstoffeinbau möglich
Acetonitril $\text{CH}_3\text{CN}$	-44	82	Stabilisierung des Precursors durch Koordination leicht flüchtig – kurze Pumpzeit gute Anlagenkompatibilität (Verträglichkeit mit Viton-Dichtungen)

( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ausgewählt, weil dieser Stoff einerseits einen sehr hohen Dampfdruck besitzt und somit leicht flüchtig ist, was kurze Pumpzeiten zur Folge hat. Außerdem können die Acetonitril-Moleküle ebenfalls als Neutralliganden für das Kupferacetat agieren, so dass der Precursor zusätzlich stabilisiert wird (Bild 2.6). Des Weiteren kann bei diesem Lösungsmittel der Einbau von Sauerstoff in die Kupferschichten ausgeschlossen werden.

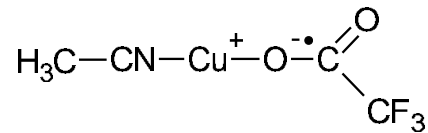


Bild 2.6: Koordinierung eines Acetonitrilmoleküls zum Kupfer(I)trifluoracetat [26].

Es ist aber nicht auszuschließen, dass die Verwendung eines Lösungsmittels negativ auf den CVD-Prozess einwirkt und die Abscheidung oder die Schichteigenschaften beeinflusst. Andererseits sind Verfahren bekannt, bei denen erfolgreich Kupfer aus festen Precursoren abgeschieden wurde, die in einem inerten Lösungsmittel gelöst waren. In [20] beschreiben Eisenbraun et al. beispielsweise die Kupferabscheidung aus festem  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , das in Ethanol gelöst war. Das Gemisch wurde der Prozesskammer mit einem ähnlichen Flüssigdosiersystem zugeleitet, wie es in den hier beschriebenen Experimenten verwendet wurde. Die Autoren stellten dabei fest, dass sich das Lösungsmittel in der Gasphase vollständig vom Precursor trennt und keinen Einfluss auf den Abscheidungsprozess nimmt, so dass man hochwertige Kupferschichten erhält.

Für die Abscheideversuche mit ETTFa wurde ein Gemisch<sup>1</sup> aus 70 % Acetonitril : 30 % Precursor verwendet. Dieses gestattete einen stabilen Precursorfluss bei der Dosierung mit dem Flüssigdosiersystem.

### CVD-Prozess

Die Abscheidung erfolgte auf 100 mm-Siliziumwafern der Orientierung (100), auf die eine 300 nm dicke, thermische Oxidschicht gewachsen wurde. Vor der CVD wurde darauf eine 20 nm dicke Titannitridschicht gesputtert. Um die Keimbildung während des CVD-Prozesses zu erleichtern, geschah die Abscheidung letztlich auf einer Kupferschicht von 42 nm Dicke, die ebenfalls auf das TiN gesputtert wurde. Weitere Prozessparameter fasst Tabelle 2.3 zusammen. Sämtliche Prozesse erfolgten bei einem Kammerdruck von 67 Pa

Tabelle 2.3: Prozessparameter für die CVD mit dem ETTFa-Acetonitril-Gemisch.

Precursorfluss:	75 mg/min
Verdampftemperatur:	65 – 85 °C
Trägergas:	Argon, 100 sccm
Kammerdruck:	67 Pa (500 mTorr)
Wafertemperatur:	160 – 400 °C

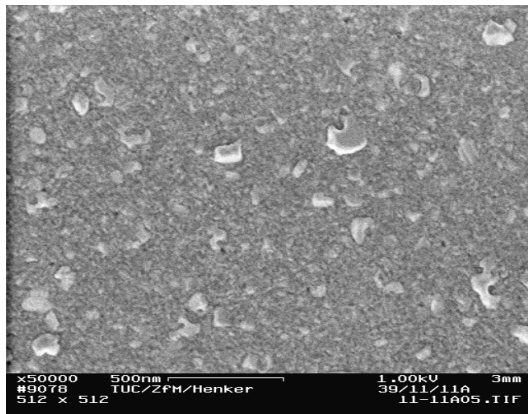
<sup>1</sup>Verhältnis in Massenprozent

(500 mTorr) sowie mit einem Trägergasfluss von 100 sccm Argon, beides in Anlehnung an die für die Abscheideanlage ermittelten Standardprozesse mit CupraSelect™.

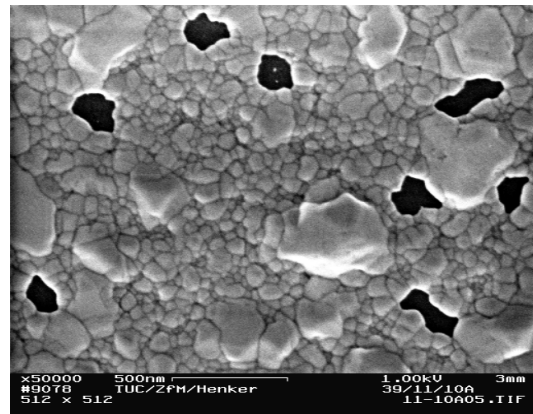
Bereits die hohe Viskosität des ETTFa deutete auf einen vergleichsweise geringen Dampfdruck der Substanz hin, so dass der Precursor möglicherweise schwierig zu verdampfen sein würde. Dies zeigte sich während der CVD-Experimente, bei denen es schon nach einer Prozesszeit von weniger als 10 min zur Bildung von Kondensaten in der Abscheidekammer kam. Bei gleich bleibendem Prozessdruck und konstantem Trägergasfluss konnte die Kondensation unterbunden werden, indem die Verdampfer- und Zuleitungstemperatur bis auf 85 °C erhöht wurde. Beim Vergleich mit den Prozessparametern für die CVD im Versuchsreaktor fällt auf, dass dort der reine Precursor erst bei einer Temperatur von 115 °C verdampfte. Offenbar fördert das Lösungsmittel in Verbindung mit der Erzeugung eines Aerosols in der Zerstäuberdüse erheblich die Verdampfbarkeit des Precursors. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit den allgemeinen Zusammenhängen beim Versprühvorgang, bei dem man das Ziel verfolgt, die Oberfläche einer Flüssigkeit durch Tröpfchenbildung zu vergrößern, um beispielsweise die Verdunstung enthaltener Feuchtigkeit zu begünstigen. Hierbei verringert sich mit kleiner werdender Viskosität der Flüssigkeit der Tropfendurchmesser, so dass die Oberfläche insgesamt vergrößert wird [21, 22].

### **Ergebnisse**

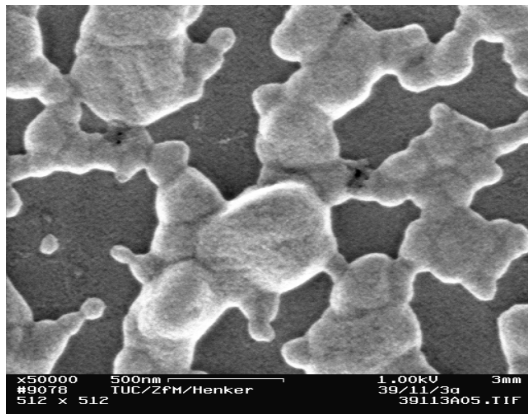
Die CVD-Experimente mit dem Gemisch aus ETTFa und Acetonitril ergaben bei Temperaturen bis 180 °C und Abscheidezeiten von 10 min geschlossene Kupferschichten. Mit steigender Prozesszeit und -temperatur allerdings begannen sich zunehmend Löcher zu bilden, und zwar sowohl in der abgeschiedenen Kupferschicht als auch in der gesputterten Startschicht, so dass die darunterliegende Titanitridschicht freigelegt wurde. Diese Agglomerationserscheinungen waren so stark, dass man mit bloßem Auge durch ein Sichtfenster in der Prozesskammer Veränderungen am Wafer beobachten konnte: Mit zunehmender Zeit verfärbten sich die Proben vom rotbraun-metallischen Kupferon hin zu einer immer dunkleren, blauen Färbung, die aus dem TiN auf 300 nm SiO<sub>2</sub> resultiert. An den REM-Aufnahmen der Proben, die bei Temperaturen von 300 °C und 400 °C erzeugt wurden, erkennt man letztlich einzelne, große Kupferkörner, die nicht koalesziert sind. Bild 2.7 auf der folgenden Seite vermittelt einen Überblick der erhaltenen Ergebnisse. Bevor jedoch auf mögliche Ursachen der Agglomeration eingegangen wird, sollen weitere Eigenschaften der Schichten diskutiert werden.



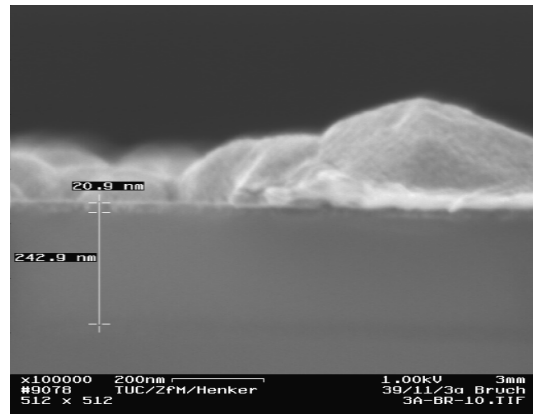
(a) 160 °C, 10 min



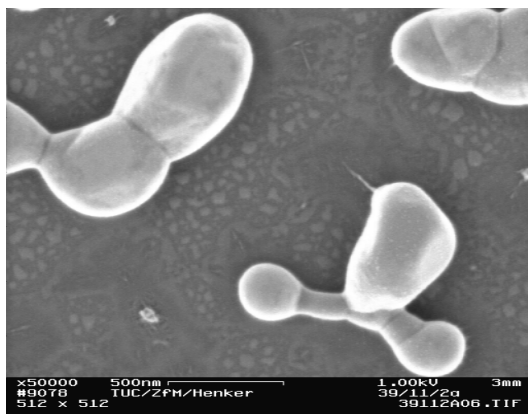
(b) 180 °C, 30 min



(c) 250 °C, 10 min



(d) 250 °C, 10 min (Bruchkante)



(e) 300 °C, 10 min



(f) 400 °C, 10 min

Bild 2.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Agglomerationserscheinungen bei der Abscheidung mit dem ETTFa-Acetonitril-Gemisch auf eine Kupferstartschicht in Abhängigkeit der Prozessparameter Temperatur und Abscheidezeit.

Die Morphologie der Schichten bedingt eine Rauigkeit  $R_a$  von bis zu 7,9 nm bei einer Schichtdicke von 227,0 nm (Tabelle 2.4). Dabei ist aber zu beachten, dass eine Dickenmessung mit dem Oberflächenprofilometer bei nicht geschlossenen Filmen wie diesen recht ungenau ist und diese somit lediglich die maximale Höhe der einzelnen Körner wiedergibt. Aus diesem Grund wurde auf eine entsprechende Messung bei der Probe, die bei einer Temperatur von 400 °C erzeugt wurde, verzichtet.

Tabelle 2.4: Schichtdicken und Rauigkeiten  $R_a$  der Kupferschichten nach der CVD mit dem ETTFa-Acetonitril-Gemisch.

<b>Prozess- temperatur (°C)</b>	<b>Prozesszeit (min)</b>	<b>Schichtdicke (nm)</b>	<b>Rauigkeit <math>R_a</math> (nm)</b>	<b>Abscheide- rate (nm/min)</b>
160	30	3,7	1,3	0,1
180	10	9,9	3,2	1,0
180	30	53,2	3,5	1,8
180	56	78,8	6,5	1,4
200	10	77,4	5,0	7,7
250	10	129,9	5,9	13,0
300	10	227,0	7,9	22,7

Wie ebenfalls aus Tabelle 2.4 hervorgeht, sind die Abscheideraten mit maximal 22,7 nm/min denkbar gering, was vorrangig der hohen Verdünnung und dem daraus resultierenden geringen Precursorangebot anzulasten ist. Hier ist zu beachten, dass sich diese Raten aus den gemessenen Werten für die Schichtdicke ergeben. Da die Schichten jedoch nicht geschlossen sind, dürften die tatsächlichen Werte noch weit darunter liegen. Realistischer sind jene Werte, die bei Temperaturen von 160 °C bzw. 180 °C erhalten wurden, da sich dort die Agglomeration noch in Grenzen hielt (Bild 2.7).

Agglomerationsbedingt ergeben sich bei den meisten Proben hohe Schicht- und spezifische Widerstände. Die Bilder 2.8 und 2.9 auf Seite 27 stellen die Messwerte des Schichtwiderstandes  $R_S$  dar. Diese Größe ist hier vor allem relevant, weil sie unabhängig von der Schichtdicke ist. Entsprechend Gleichung (2.1)

$$\rho = R_S \cdot d \quad (2.1)$$

errechnet sich der spezifische Widerstand  $\rho$  als Produkt aus Dicke  $d$  und Schichtwiderstand. Da jedoch die Schichtdicke, wie oben ausgeführt, wenig aussagekräftig ist, kann

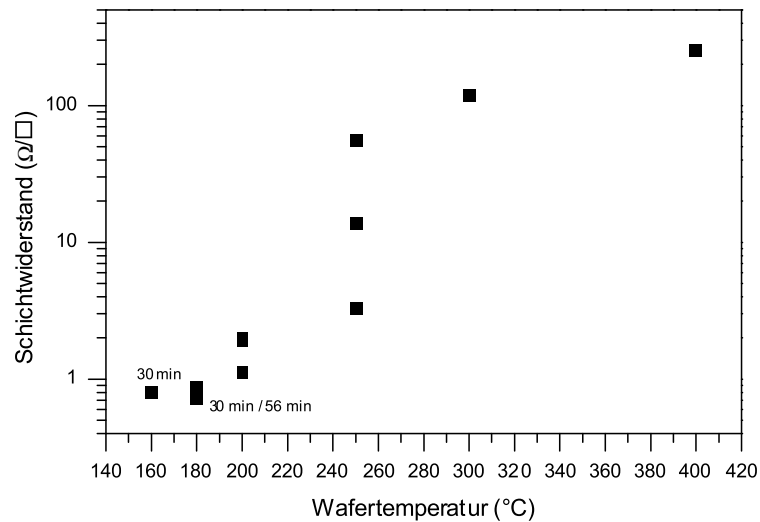


Bild 2.8: Schichtwiderstand  $R_S$  als Funktion der Abscheidetemperatur bei der CVD mit dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch. Falls nicht anders angegeben, betrug die Abscheidzeit 10 min. Typische  $R_S$ -Werte für 40 nm gesputtertes Kupfer betragen 0,9 bis 1  $\Omega/\square$  sowie für 20 nm PVD-TiN 70 bis 120  $\Omega/\square$ .

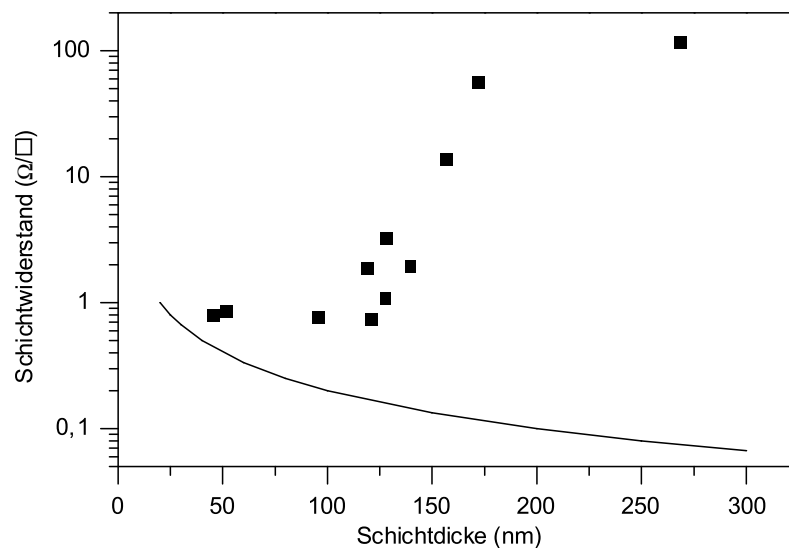


Bild 2.9: Schichtwiderstand  $R_S$  des Kupfers aus dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch als Funktion der Schichtdicke. Die durchgezogene Linie gibt den erwarteten Verlauf von  $R_S$  bei einem spezifischen Widerstand  $\rho = 2 \mu\Omega\text{cm}$  an.



auch die Darstellung von  $\rho$  nur qualitative Aussagekraft besitzen, so dass sich hier auf die Angabe von  $R_S$  beschränkt wird.

Für die meisten Proben erkennt man sehr hohe Widerstände. Während der spezifische Widerstand für das Kupfer-Volumenmaterial, der so genannte Bulk-Wert, bei  $1,7 \mu\Omega\text{cm}$  liegt, erwartet man für CVD-Kupfer gewöhnlich Werte zwischen 2 und  $4 \mu\Omega\text{cm}$ . In Bild 2.9 auf Seite 27 ist der für  $\rho = 2 \mu\Omega\text{cm}$  errechnete Verlauf des Schichtwiderstandes in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt, und man erkennt eine deutliche Abweichung der an den ETTFA-Proben gemessenen Werte von der Soll-Linie.

Anders als bei den Abscheideexperimenten im Versuchsreaktor wiesen die Schichten im vorliegenden Fall geringere Verunreinigungen auf. Auffallend ist vor allem das Fehlen des Phosphor-Signals bei allen analysierten Proben. Dies lässt den Schluss zu, dass sich der Triethylphosphit-Ligand im Vakuum vollständig abspaltet und mit einem Dampfdruck von  $425,3 \text{ Pa}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [23] gut abgepumpt werden kann. Bis auf eine Probe bei einer Abscheidetemperatur von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  war der Kohlenstoffanteil ebenfalls geringer als bei den Experimenten im Versuchsreaktor.

Bild 2.10 auf Seite 29 zeigt das EDX-Spektrum einer Probe, die bei einer Temperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  während einer Zeit von 30 min erzeugt wurde (vgl. Tabelle 2.4). Das Kupfersignal ist deutlich; die anderen charakteristischen Linien geben die Positionen der jeweiligen Elemente an, die aber in diesem Fall nicht nachgewiesen wurden.

Demgegenüber erkennt man an einer Probe bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  – hier traten starke Agglomerationserscheinungen auf – neben dem deutlichen Kupfersignal auch Peaks für Silizium und Sauerstoff. Beides kann der Unterlage zuzurechnen sein. Die Höhe des Sauerstoffsignals lässt aber auch vermuten, dass die Kupferkörner einen Beitrag hierzu leisten (Bild 2.11, Seite 29), was dadurch begründet sein könnte, dass in der Komplexverbindung eine direkte Cu-O-Bindung existiert, die bei unvollständiger Dekarboxylierung zur Bildung von Kupferoxid führen kann. Die EDX-Analyse einzelner Körner ergibt in einigen Fällen tatsächlich nicht zu vernachlässigende Sauerstoffgehalte. In anderen Fällen wurde hingegen reines Kupfer nachgewiesen.

### **Mögliche Ursachen der Agglomeration**

Neben der hohen Viskosität des Precursors und der damit verbundenen Notwendigkeit, die Substanz zu verdünnen, können die festgestellten Agglomerationserscheinungen als das größte Hindernis beim Einsatz des ETTFA-Acetontril-Gemisches gelten.

Das Agglomerieren dünner Kupferschichten bei höheren Temperaturen ist prinzipiell bekannt und auf das bevorzugte Wachsen der Körner in (111)-Orientierung zurückzuführen [24]. Dabei berichten beispielsweise C.-Y. Yang und J. S. Chen [24] von Agglomera-

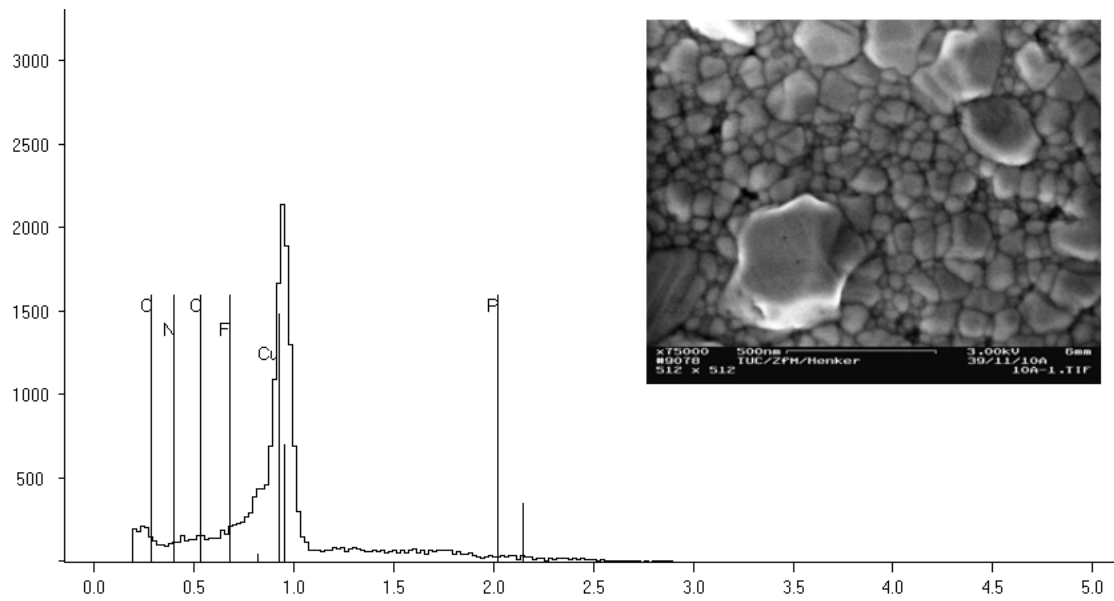


Bild 2.10: EDX-Spektrum einer Probe, die mit dem ETTFA-Acetonitril-Gemisch erhalten wurde. Die Prozesstemperatur und -zeit betragen 180 °C sowie 30 min, die Beschleunigungsspannung für die Analyse war 3 kV.

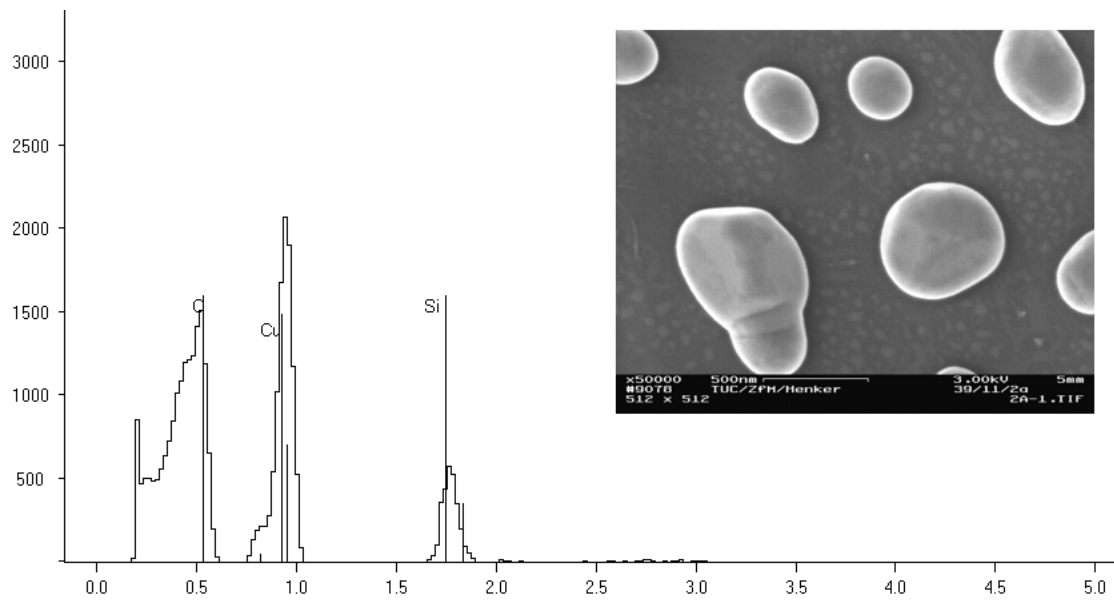
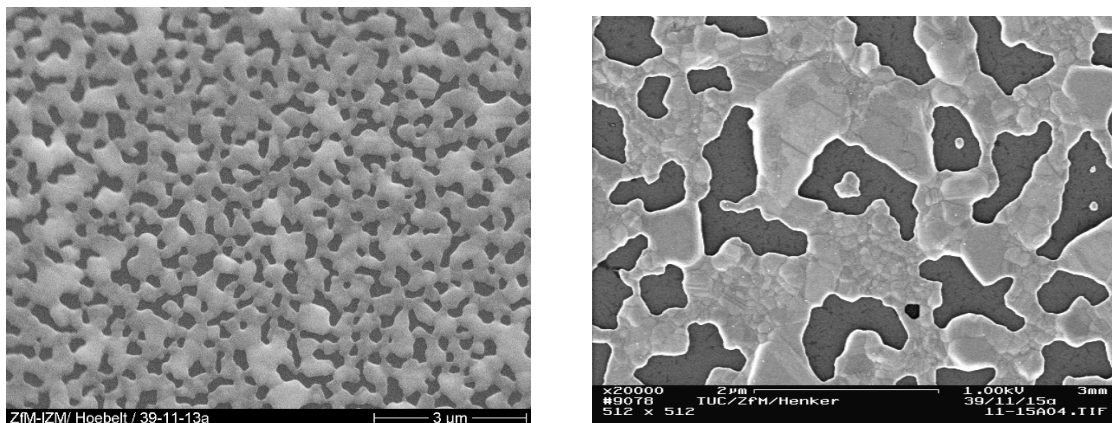


Bild 2.11: EDX-Analyse der Probe aus Bild 2.7 (e) mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV.

tionserscheinungen an gesputterten, 50 nm dicken Kupferschichten auf TaN, die ab einer Temperatur von 600 °C zu beobachten waren. Mit abnehmender Schichtdicke oder bei höherer Temperatur nimmt allgemein die Agglomerationstendenz zu, was u. a. [25] entnommen werden kann. So kommt es bei Kupferschichten der Dicke von 10 nm, wiederum auf TaN, schon ab einer Temperatur von 400 °C zu einer deutlichen Agglomeration.

In Temperversuchen an ca. 40 nm dicken, gesputterten Kupferschichten auf TiN begannen die Schichten ab einer Temperatur von 300 °C zu agglomerieren, wobei dieses Verhalten bei 400 °C kaum verstärkt zu beobachten war. Wurden ähnliche Proben hingegen unter dem Einfluss verdampften Acetonitrils getempert, ergaben sich Unterschiede im Agglomerationsverhalten. Auf den Wafern, bei denen Acetonitril zusammen mit Argon als Trägergas über das Precursorzuleitungssystem der Prozesskammer zugeführt wurde, agglomerierte das Kupfer stärker als bei denjenigen, die nur im Vakuum getempert wurden. Außerdem bildeten sich mit steigender Prozesstemperatur größere Löcher in der Kupferschicht, als es bei der Vakuumtemperatur der Fall war. Exemplarisch zeigt Bild 2.12 die erhaltenen Ergebnisse im Vakuum und mit verdampftem Acetonitril.



(a) Vakuumtemperatur bei 400 °C, 31 min.

(b) Behandlung mit Acetonitril (Fluss: 285 mg/min) bei 400 °C, 10 min.

Bild 2.12: Ergebnisse der Wärmebehandlung einer 40 nm dicken Kupferschicht auf TiN im Vakuum (a) und unter dem Einfluss von Acetonitril (b). Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe der Darstellungen.

Im Vergleich dazu zeigen die Bilder 2.7 (e) und (f) auf Seite 25 eine stark beschleunigte Agglomeration während des regulären Abscheidungsprozesses, bei dem zusätzlich zum Acetonitril ETTFA in der Gasphase vorhanden war. Dies lässt den Schluss zu, dass das Gemisch aus Precursor und  $\text{CH}_3\text{CN}$  neben der Kupferabscheidung auch einen Prozess in Gang setzt, bei dem die gesputterte Kupferstartschicht abgetragen oder zumindest umge-

lagert wird, wie an den REM-Aufnahmen zu sehen ist.

Da Acetonitril nicht nur als Ligand des Kupferacetats bekannt ist (Bild 2.6, Seite 23), sondern auch als Katalysator in verschiedenen Ätzprozessen für Kupfer, liegt die Frage nahe, ob in den betrachteten Experimenten eine solche Reaktion stattgefunden haben kann. Bei den bekannten derartigen Prozessen handelt es sich aber in den meisten Fällen um Komproportionierungsreaktionen, bei denen zweifach oxidiertes Kupfer zu  $\text{Cu}^{1+}$  reduziert wird, während das zu ätzende elementare Kupfer in die erste Oxidationsstufe erhoben wird. Solche Reaktionen können durch Acetonitril katalysiert werden [27, 28]. Es sind aber ebenfalls Verfahren bekannt, bei denen Kupfer mit Hilfe von Ätzgasen, z. B.  $\text{NO}_2$ , entfernt wird, wobei  $\text{CH}_3\text{CN}$  wiederum als Katalysator dient [29].

Nicht auszuschließen ist beim hier betrachteten Precursor auch die Bildung phosphoriger Säure ( $\text{HPO}_3$ ) aus dem Triethylphosphit-Liganden, zumal die DSC-Charakteristik des ETTFA anders als diejenigen des METFA und CFTFA starke endotherme Peaks aufweist. In Verbindung mit Acetonitril könnte dies ebenfalls zu einem Abtrag der Kupferstartschicht geführt haben.

Ein weiterer Effekt, der in diesem Zusammenhang erwähnt werden soll, ist der eines hohen Ligandenüberschusses: Wie unter anderem von Utriainen et al. [30], in diesem Fall für Nickel-Precursoren, berichtet, kann ein übermäßiger Anteil ungebundener Ligandenmoleküle die Zersetzungsreaktion des Metallkomplexes behindern und sogar zum Ätzen einer sich bildenden oder bereits vorhandenen Metallschicht führen. Da Acetonitril einerseits als Lösungsmittel, andererseits aber auch koordinierend wirkt, könnte hier ebenfalls eine Ursache für die beobachteten Agglomerationserscheinungen liegen.

Ein Gasphasentransport des Kupfers, verursacht durch dessen Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur, jedoch ohne weitere chemische Einflüsse, kann als Ursache für die Agglomeration mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden: Um für Cu einen Dampfdruck von 13,3 Pa (100 mTorr) zu erhalten, müsste eine Temperatur von knapp 1700 K herrschen [31], was aber bei den betrachteten Prozessen nicht der Fall war.

### **Fazit**

Allein die große Zahl möglicher Ursachen für die beobachteten Agglomerationserscheinungen lässt erkennen, dass der Kupferkomplex Tris(triethylphosphit)kupfer(D)trifluoracetat noch nicht umfassend in seinem Verhalten charakterisiert werden konnte. Hinsichtlich seiner erfolgreichen Verwendung in Metallisierungsprozessen ist aber aus den durchgeführten Untersuchungen eine Reihe zu lösender Probleme erkennbar.

Das bedeutendste dürfte hierbei tatsächlich die Agglomeration sowie der dadurch bedingte Abtrag der Kupferstartschicht sein, wobei letztere nur zu Experimentierzwecken

verwendet wurde. Es ist jedoch zu vermuten, dass dieser Effekt die Abscheidung geschlossener Schichten auf Barrierematerialien wie TiN ebenso verhindert. Möglicherweise kann man hier Abhilfe schaffen, indem man ein anderes Lösungsmittel als Acetonitril verwendet. Die weitaus beste Variante wäre jedoch, den Precursor unverdünnt zu verwenden. Wegen seiner hohen Viskosität, die gleichzeitig einen sehr geringen Dampfdruck bedingt, ist dies jedoch mit dem hier angewandten Dosiersystem nicht möglich.

Andere Nachteile des Precursor resultieren aus der notwendigen hohen Prozesstemperatur und der trotz allem geringen Abscheiderate, weswegen diesem Precursor, zusammenfassend betrachtet, nach bisherigem Stand der Untersuchungen keine ausreichende Praxistauglichkeit bescheinigt werden kann.

## 2.4 Untersuchungen zu Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat (METFA)

### 2.4.1 Charakteristika des Precursors

Die Substanz Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat (METFA) ist, ebenso wie das vorher besprochene ETTFA, ein einwertiger Kupferkomplex, bei dem drei Trimethylphosphit-Moleküle als Neutralliganden zum Kupfer(I)trifluoracetat koordiniert sind. Bei METFA handelt es sich um eine ölarartige Substanz, die eine schwach hellgrüne Färbung aufweist. Die molare Masse beträgt 548,8 g/mol, woraus ein Massenanteil des Kupfers von 11,6 % resultiert. Einhergehend mit der kleineren molaren Masse weist der Precursor auch eine geringere Viskosität als ETTFA auf. Dies korreliert mit dem im Vergleich zu Triethylphosphit um etwa eine Größenordnung höheren Dampfdruck von 3,7 kPa des Trimethylphosphit-Liganden [32].

Auch bei Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat ist von einer Abscheidereaktion auszugehen, die in zwei Stufen verläuft, wie es Bild 2.13 verdeutlicht: Zuerst wird der Neutralligand abgespalten. Anschließend erfolgt die Dekarboxylierung unter Abschei-

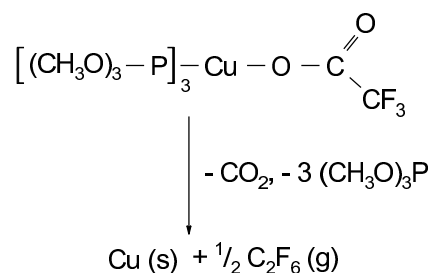


Bild 2.13: Zersetzungsreaktion des Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetats.

dung von Kupfer und Freisetzung von Hexafluorethan und Kohlendioxid.

Die thermogravimetrische Analyse des METFA in Bild 2.14 zeigt einen beginnenden Masseverlust bereits ab ca. 50 °C und deutlich bei 100 °C, der bei einer Temperatur von 250 °C abgeschlossen ist. Die zugehörige DSC-Kurve lässt bei 145 °C einen schwachen sowie bei einer Temperatur von 210 °C einen stärkeren endothermen Anteil erkennen, der unmittelbar danach in einen ausgeprägten exothermen Peak mündet. Dieser dürfte die tatsächliche Zersetzungsreaktion unter Bildung elementaren Kupfers widerspiegeln, während die endothermen Anteile auf das Verdampfen der Substanz sowie die Abspaltung der Trimethylphosphitliganden zurückzuführen sind. Diese Reaktionen sind bei 250 °C mehr oder weniger abgeschlossen. Bei ETTFA hingegen überwiegen insgesamt die endothermen Anteile, die sich dort bis zu einer Temperatur von 280 °C erstrecken. Dieser funda-

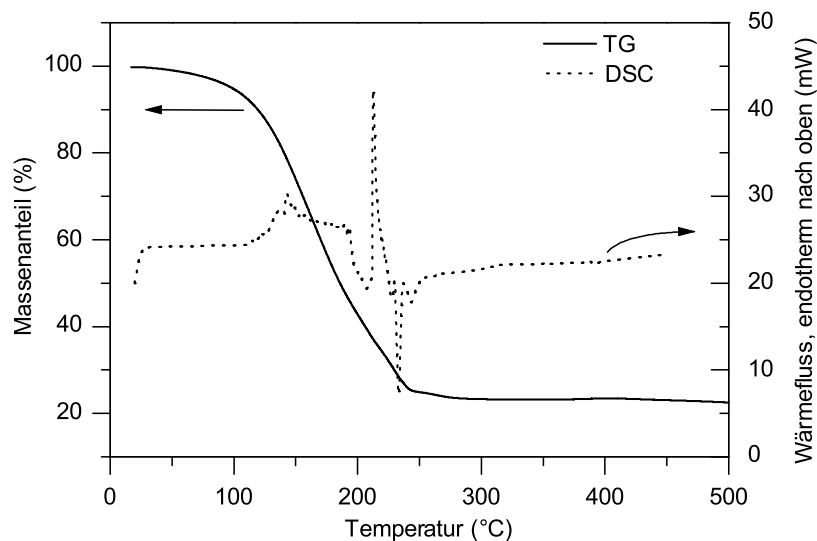


Bild 2.14: TG- und DSC-Analyse für Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat.

mentale Unterschied schon in den thermodynamischen Eigenschaften spiegelt sich auch in den Abscheideergebnissen wider.

## 2.4.2 CVD-Experimente im Versuchsreaktor

Bevor Kupferabscheidungen mit dem METFA-Precursor in der Anlage Varian Gartek erfolgten, wurden einige Versuche mit dieser Substanz im oben erwähnten Rohrreaktor durchgeführt [19]. Wegen der geringeren Viskosität und des höheren Dampfdrucks der hier untersuchten Substanz konnte diese, anders als es bei ETTFA der Fall war, bereits bei einer Temperatur von 75 °C verdampft und mittels Trägergas dem Quarzrohr zugeführt

werden. Für die Abscheidung wurden Stücke eines mit TiN beschichteten, oxidierten Siliziumwafers verwendet, deren Temperatur 380 °C betrug. Sämtliche weiteren relevanten Prozessparameter werden in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Prozessparameter der Abscheidung mit METFA im CVD-Versuchsreaktor.

Wafertemperatur:	380 °C
Verdampfungstemperatur:	75 °C
Trärgas:	N <sub>2</sub> , 32 sccm
Prozessdruck:	0,07 Pa

Während dieser Prozesse konnte Kupfer auf den Substraten abgeschieden werden. Es handelt sich jedoch um eine große Anzahl Körner, die nicht koalesziert sind. Die EDX-Analyse zeigt, dass reines Kupfer vorliegt. Ein Sauerstoffsignal, welches bei Proben registriert wurde, bei denen die Substratoberfläche nur unvollständig mit Kupfer bedeckt war, verschwand bei dickeren Schichten, so dass die Ursache des Sauerstoffpeaks in der SiO<sub>2</sub>-Schicht zu sehen ist. Bild 2.15 zeigt die REM-Aufnahme einer entsprechenden Probe.

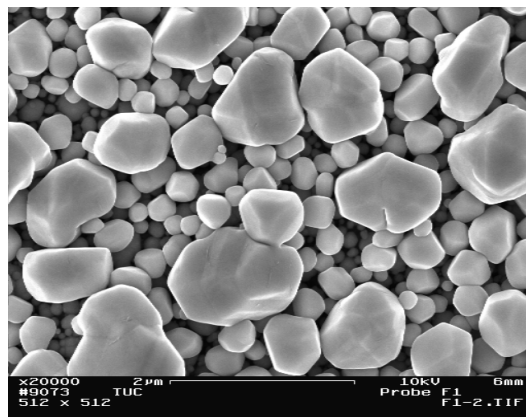


Bild 2.15: REM-Aufnahme einer Probe nach der Kupfer-CVD mit METFA im Versuchsreaktor. Es wurde reines Kupfer nachgewiesen.

### 2.4.3 Abscheidung in der CVD-Anlage Varian Gartek

#### CVD-Prozess

Nach den Abscheideversuchen im Quarzrohr, die der qualitativen Beurteilung des Precursors dienen, erfolgten wiederum Prozesse in der CVD-Anlage Varian Gartek. Auch in

diesem Fall wurde der Precursor mit dem bekannten Flüssigdosiersystem der Prozesskammer zugeführt. Wegen seiner vergleichsweise geringen Viskosität brauchte das METFA nicht mit einem Lösungsmittel verdünnt zu werden, was dadurch bedingte negative Einflüsse auf die Chemie des Abscheidungsprozesses von vornherein ausschließt. Allerdings bildeten sich während der Experimente wiederum Kondensate in der Abscheidungskammer. Um dies zu verhindern, wurde einerseits mit einer Verdampfungstemperatur von 75 °C gearbeitet und zum anderen der Trägergasfluss auf 3,5 slm erhöht. Unter diesen Bedingungen ließ sich der Precursor problemlos dosieren. Bei einigen Prozessen wurde dem Precursor-Trägergas-Gemisch unmittelbar vor Einleitung in die Prozesskammer Wasserstoff beigegeben. Als schwaches Reduziergas sollte dieser möglicherweise die Abscheidung beschleunigen.

Für die Versuche wurden sowohl mit 20 nm TiN beschichtete, oxidierte Siliziumwafer, als auch solche mit einer 40 nm bzw. 90 nm dicken, gesputterten Kupferschicht verwendet. Die Abscheidungsprozesse erfolgten bei Wafertemperaturen von maximal 350 °C, da wegen des höheren Trägergasflusses die Substrate stärker abkühlen und die verwendete Heizeinrichtung dies nur begrenzt kompensieren kann.

### Ergebnisse

Wie schon bei den Untersuchungen zum ETFA wurden auch im Fall des METFA auf TiN keine geschlossenen Kupferschichten erzielt, sondern lediglich einzelne, teils große Körner, deren Dichte sich mit zunehmender Wafertemperatur erhöhte. Anhand der raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Bild 2.16 ist ein deutlich höherer Bedeckungs-

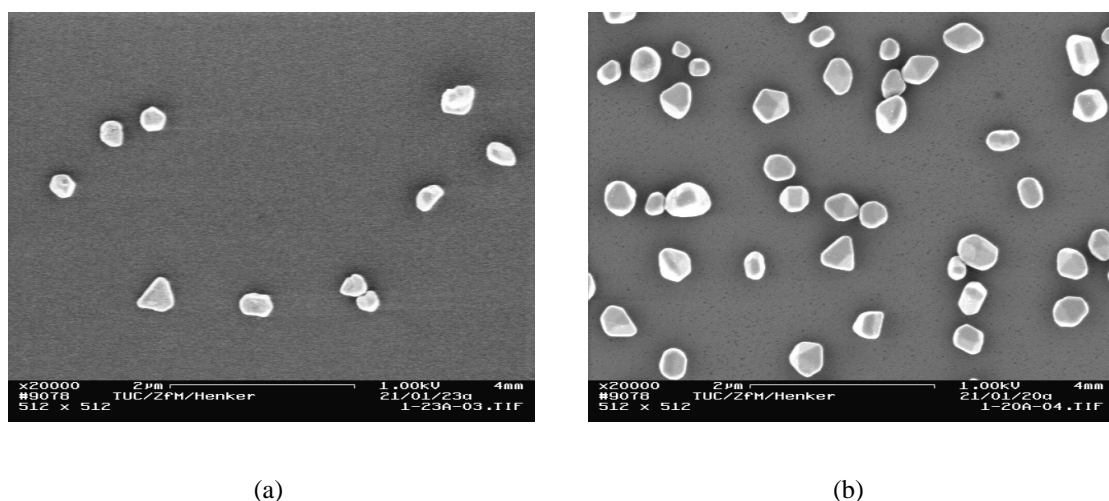


Bild 2.16: Kupferkörner auf TiN nach 60-minütiger Abscheidung bei 230 °C (a) und 350 °C (b) mit METFA.



grad nach der Abscheidung bei 350 °C im Vergleich zu einem Prozess bei 230 °C erkennbar, wobei in letzterem Fall zusätzlich 50 sccm Wasserstoff in die Abscheidungskammer eingeleitet wurden. In Tabelle 2.6 sind die Prozessparameter für beide Proben zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2.6: Prozessparameter für die Abscheidung aus METFA auf TiN.

	Bild 2.16 (a)	Bild 2.16 (b)
Wafertemperatur:	230 °C	350 °C
Verdampftemperatur:	73 °C	80 °C
Precursorfluss:	50 mg/min	50 mg/min
Trägergasfluss (Ar):	3,5 slm	2,0 slm
Wasserstoff:	50 sccm	nein
Kammerdruck:	40 Pa	67 Pa
Prozesszeit:	60 min	60 min
Kondensate:	nein	ja

Da keine geschlossenen Schichten abgeschieden wurden, gestaltet sich eine exakte Analyse der Zusammensetzung der Körner schwierig. Aus den erhaltenen EDX-Spektren geht jedoch in jedem Fall hervor, dass die Proben nicht mit Phosphor verunreinigt sind. Dieses Ergebnis zeigt, dass keine Ligandenmoleküle in die entstehende Schicht eingebaut wurden. Ebenso wenig wurde Fluor nachgewiesen, was aber wegen der Nähe zum Kupfersignal im EDX-Spektrum grundsätzlich problematisch ist. Neben einem deutlichen Kupferpeak wurden jedoch ebenso Sauerstoff und Silizium detektiert. Diese beiden Elemente, vor allem das Si, resultieren aber aus der Siliziumoxidunterlage der Titanitridschicht.

Abscheideversuche auf einer Kupferkeimschicht von 40 nm Dicke hatten erneut Agglomerationserscheinungen dieser gesputterten Schicht zur Folge, die etwa mit den Ergebnissen verglichen werden können, die beim Kontrollprozess mit reinem Acetonitril erhalten wurden. Dies stellt eine wesentlich schwächere Agglomeration dar als bei dem vorher untersuchten Gemisch aus ETFA und Acetonitril. Auffällig ist jedoch, dass auf den Wafern, bei deren Prozessführung sich Kondensate bildeten, vor allem an den Stellen das TiN freigelegt wurde, wo die auftreffenden Kondensattropfen sich mit dem Gasstrom in Richtung Kammerausgang bewegten. Dort nämlich erscheinen die Proben teils deutlich blauer als an den anderen Stellen. Diese blaue Färbung ist auf die bei einer Dicke von 20 nm noch nicht optisch dichte TiN-Schicht auf 300 nm SiO<sub>2</sub> zurückzuführen. Exemplarisch ist in Bild 2.17 eine REM-Aufnahme einer Probe nach einer Abscheidung bei 230 °C dargestellt, wobei sämtliche Prozessbedingungen dieselben wie bei dem Wafer

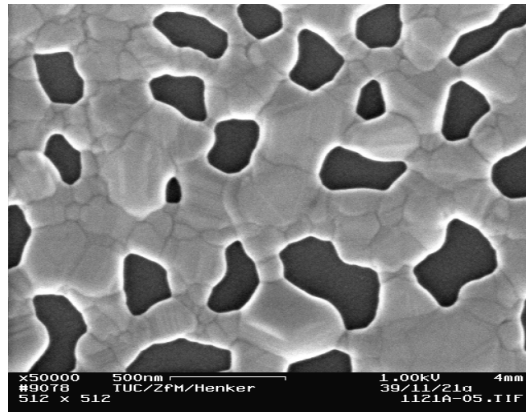


Bild 2.17: Ergebnis einer Abscheidung aus METFA auf eine 40 nm dicke, gesputterte Kupferstartschicht bei einer Wafertemperatur von 230 °C.

in Bild 2.16 (a) waren. An der erhaltenen agglomerierten Schicht wurde ein spezifischer Widerstand von  $12,8 \mu\Omega\text{cm}$  gemessen sowie eine Dicke von 84 nm, woraus sich eine Abscheiderate von 1,4 nm/min ergibt.

Um die Agglomerationstendenz zu verringern, wurde ebenfalls ein Abscheideversuch an einer 90 nm dicken Kupferstartschicht durchgeführt. Hierbei konnte die Kondensatbildung vermieden werden, indem wiederum mit einem Trägergasfluss von 3,5 Litern Argon pro Minute gearbeitet wurde. Außerdem wurden in diesem Fall 350 sccm Wasserstoff beigemischt. Vor der Abscheidung wurde die gesputterte Kupferschicht an einer Stelle mit Ammoniumperoxodisulfat-Lösung geätzt, um zum einen die Dicke der Startschicht zu kontrollieren und zum anderen in ein und demselben Versuch sowohl die Abscheidung auf Kupfer als auch auf Titanitrid beurteilen zu können. Die Wafertemperatur betrug während dieses Versuchs 300 °C.

In diesem Fall wurde nach einer Prozessdauer von 60 min eine geschlossene Kupferschicht der Dicke 164 nm erhalten, wie Bild 2.18 auf Seite 38 zeigt. Wegen der geringen Abscheiderate von nur 2,7 nm/min ergaben sich teils sehr große Kristallite, die Versetzungsebenen erkennen lassen. Mit einem spezifischen Widerstand von  $3,9 \mu\Omega\text{cm}$  für den gesamten Film und  $4,5 \mu\Omega\text{cm}$  für die CVD-Schicht weist diese Probe den bisher kleinsten Wert eines aus den hier betrachteten Precursoren erzeugten Kupferfilms auf. Zum Vergleich sind in Bild 2.19 auf Seite 38 von einigen Proben die spezifischen Widerstandswerte nach der Abscheidung auf einer Kupferstartschicht grafisch dargestellt. Außerdem wurden jeweils die  $\rho$ -Werte der Keimschicht mit angegeben. Es ist zu erkennen, dass bei den Proben, bei denen Agglomeration auftrat, mit zunehmender Schichtdicke auch der Widerstand zunimmt.



Bild 2.18: Abscheidung aus METFA auf eine 90 nm dicke, gesputterte Kupferschicht. Wafertemperatur: 300 °C, Prozesszeit: 60 min, Trägergas: 3,5 slm Ar; zusätzlich 350 sccm H<sub>2</sub>.

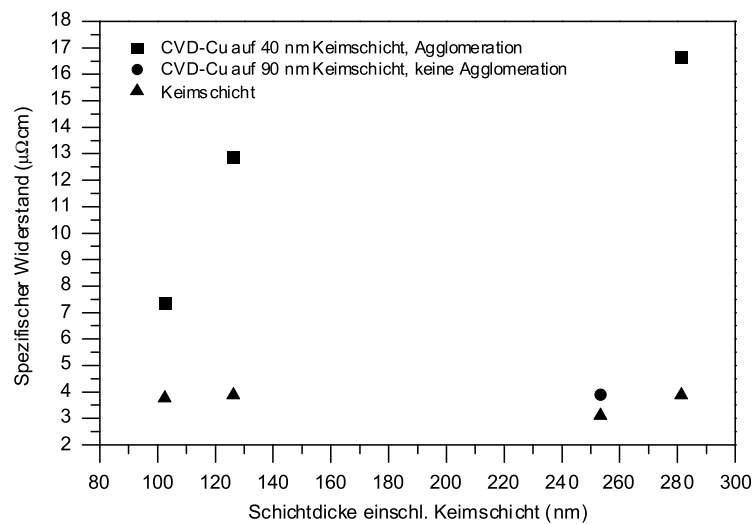


Bild 2.19: Spezifischer Widerstand des Kupfers nach der Abscheidung mit METFA auf einer Kupferkeimschicht. Dargestellt sind die Werte für den gesamten Film sowie die zugehörigen Ausgangswerte der gesputterten Startschicht. Die Prozesse erfolgten bei einer Temperatur von 300 °C.

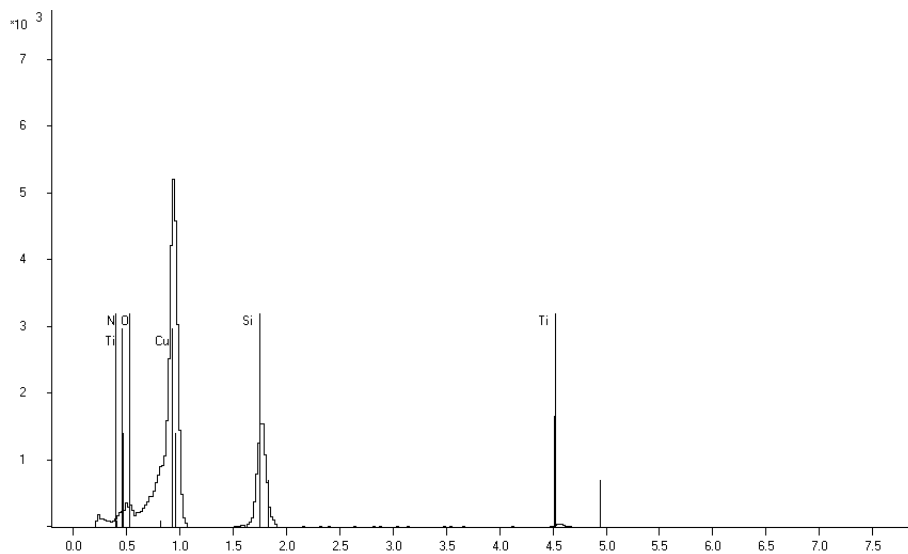


Bild 2.20: EDX-Analyse des CVD-Kupfers aus METFA nach der Abscheidung auf eine 90 nm dicke Keimschicht.

Die EDX-Analyse der Schicht aus Bild 2.18 ergibt einen bemerkenswerten Kupferpeak, jedoch ebenso Sauerstoff- und Siliziumsignale. Im Gegensatz dazu wurden auch bei dieser Probe weder Fluor noch Phosphor nachgewiesen, was auf eine vollständige Umsetzung der an der Schichtbildung beteiligten Precursormoleküle hindeutet. Die Reinheit der Kupferschicht wird durch eine AES-Untersuchung (Bild 2.21) bestätigt, wobei die Nachweisgrenze für Fluor und Phosphor ca. 1 Atom-% beträgt. Aus dieser geht außerdem hervor, dass die Sauerstoff- und Siliziumanteile, die sich im EDX-Spektrum in Bild 2.20 finden, dem oxidierten Siliziumsubstrat zuzuordnen sind. Der im Vergleich zum PVD-Kupfer höhere spezifische Widerstand ist deshalb vor allem auf die geringe Dicke der Schicht zurückzuführen sowie auf die Tatsache, dass bei der Schichtdickenbestimmung mittels Oberflächenprofilometrie die Dicke wegen der vorhandenen Rauigkeit im Allgemeinen zu groß bestimmt wird.

Während auf der 90 nm dicken Kupferkeimschicht eine geschlossene CVD-Schicht erhalten wurde, entstanden während dieses Prozesses in den freigeätzten Titanitridbereichen lediglich einzelne, nicht koaleszierte Körner. Hierbei liegt eine trimodale Verteilung vor: Es entstanden sehr große Körner (bis 700 nm Korndurchmesser), mittlere bis 220 nm und kleine Körner mit einer Größe von etwa 30 nm Durchmesser. Dies steht im Gegensatz zu den Abscheideversuchen auf reinen Titanitridwafern ohne oder mit sehr wenig Wasserstoff. Der hier beschriebene Prozess mit zehnpromutigem Wasserstoffanteil wurde jedoch nicht auf einem Titanitridwafer wiederholt. Deswegen ist es unklar, ob die höhere Keimdichte in den freigeätzten Bereichen auf den Einfluss des Wasserstoff, oder aber auf

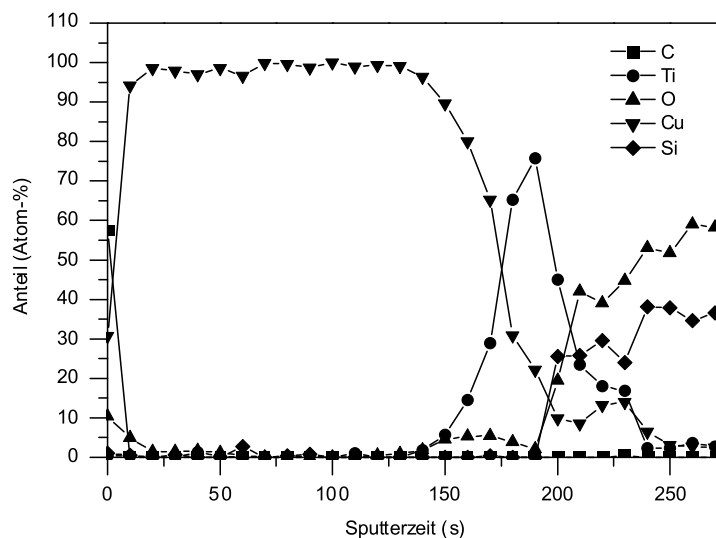


Bild 2.21: AES-Tiefenprofil des CVD-Kupfers aus METFA nach der Abscheidung auf eine 90 nm dicke Keimschicht.

eine unvollständige Ätzung und somit noch vorhandene Kupferkeime zurückzuführen ist.

### Precursorrückstände

Bei den nachfolgenden Prozessen mit Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoracetat (CFTFA), siehe Abschnitt 2.5, wurde bereits bei reiner Vakuumtemperatur der Probenwafer eine Kupferabscheidung beobachtet. Es stellte sich heraus, dass die Abscheidekammer großflächig mit einem Niederschlag grüner Färbung belegt war, der ebenfalls als eine Ursache für die geringe Abscheiderate bei den Versuchen mit METFA identifiziert werden kann. Eine Überschlagsrechnung für den Abscheideprozess der Probe in Bild 2.18 zeigt, dass nur etwa 3,5 % der während des Prozesses zugeführten Precursormenge an der Schichtbildung beteiligt waren. Somit kann die starke Verdünnung aufgrund des hohen Trägergasflusses nicht der entscheidende Faktor sein: Bei theoretischer, vollständiger Precursorausnutzung hätte sich eine Abscheiderate von 78 nm/min ergeben müssen.

In einer Analyse der Rückstände wurden sämtliche im METFA vorhandenen Elemente nachgewiesen. Die grüne Färbung der Substanz deutet auf einen gewissen Anteil an Kupfer(II)-Verbindungen hin. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind diese auf den Luftkontakt beim Öffnen der Prozesskammer zurückzuführen, denn während der Experimente wurde unter Vakuum gelegentlich ein weißer, salzartiger Niederschlag beobachtet.

Dass sich der Precursor jedoch während der Abscheideversuche an der Kammerwand niederschlug, lässt auf eine ungenügende Stabilität der Substanz schließen. Dies geht ein-

her mit Beobachtungen während der Syntheseexperimente des METFA, bei denen allein durch den Einfluss des Vakuums ein Ligandenverlust einsetzte, wodurch sich feste Derivate des Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetats mit weniger als drei Liganden bildeten. Die Ergebnisse der Elementanalyse deuten auf einen ähnlichen Effekt hin: Eine Verbindung  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}]\text{CuOCOCF}_3$  kommt den nachgewiesenen molaren Anteilen am nächsten, wenngleich in den untersuchten Proben mehr Sauerstoff als in der vorgeschlagenen Substanz enthalten war. Dies wiederum deutet auf eine zusätzliche Umsetzung nach dem Kontakt mit Luft hin, so dass vermutlich ein Gemisch aus Kupfer(I)-Trifluoracetat mit einem Trimethylphosphitliganden und einer Kupfer(II)-Verbindung, beispielsweise Kupferoxid, vorliegt.

Indem dem Precursor eine stabilisierende Substanz, zum Beispiel ein Lösungsmittel, welches gleichzeitig koordinierend wirkt, beigemischt wird, ließe sich die vorzeitige Ligandenabgabe eventuell vermeiden. Zudem könnten auf diese Weise die Viskosität des Precursors weiter verringert und seine Verdampfbarkeit verbessert werden. Diese Einflüsse wurden jedoch in den durchgeführten Untersuchungen noch nicht studiert und bedürfen weiterer Experimente.

## 2.5 Untersuchungen zu Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)-kupfer(I)trifluoracetat (CFTFA)

### 2.5.1 Charakteristika des Precursors

Auch bei Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoracetat (CFTFA) handelt es sich um ein phosphitstabilisiertes Kupfersalz der Trifluoressigsäure. Als Neutralligand kommt in diesem Fall Tris(trifluorethyl)phosphit zum Einsatz, dessen Dampfdruck mit 1,69 kPa (12,7 Torr) zwischen dem des Triethylphosphit und des Trimethylphosphit liegt. Dies hat, trotz der größten molaren Masse aller untersuchten Stoffe (1160,7 g/mol), eine geringere Viskosität des Precursors verglichen mit ETFA zur Folge, jedoch ist er dickflüssiger als das METFA und muss für die Flüssigdosierung ebenfalls verdünnt werden. Wegen des hohen Fluorgehaltes<sup>2</sup> des CFTFA von 49,1 % ist andererseits der prozentuale Kupferanteil<sup>2</sup> mit 5,5 % der geringste von allen hier untersuchten neuartigen Substanzen. In Bild 2.22 ist die vereinfachte Strukturformel des Precursors dargestellt.

Bild 2.23 zeigt außerdem die Ergebnisse der thermischen Analyse des CFTFA. Aus dem Diagramm der DSC ist bei 180 °C ein kleiner endothermer Peak erkennbar, der auf

---

<sup>2</sup>in Massenprozent

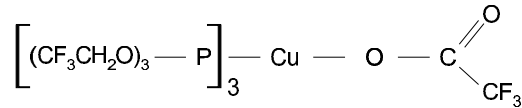


Bild 2.22: Strukturformel des Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoracetats.

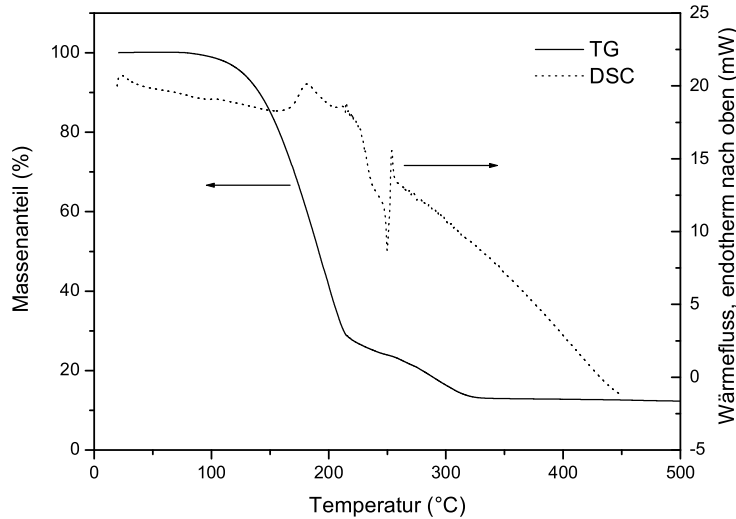


Bild 2.23: Thermogravimetrische und Differenzthermoanalyse für CFTFA.

die Ligandenabgabe hindeutet. Ein deutlicher exothermer Anteil folgt bei einer Temperatur von 250 °C. Spätestens bei höheren Temperaturen als 300 °C ist die thermische Zersetzung, die analog zu denen des ETTFa und METFA verläuft, abgeschlossen, wie die thermogravimetrische Analyse zeigt. Allerdings ist der prozentuale Massenanteil des Rückstandes nach der TG mit 10 % etwa doppelt so groß wie der Kupferanteil im Precursor. Auch wenn dieses Produkt nicht untersucht wurde, muss davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um reines Kupfer handelt.

### 2.5.2 CVD-Experimente im Versuchsreaktor

Bei Prozessbedingungen, wie sie Tabelle 2.7 zusammenfasst, wurden Abscheideversuche

Tabelle 2.7: Prozessparameter der Abscheideversuche mit CFTFA im Versuchsreaktor.

Probentemperatur:	380 °C
Verdampfungstemperatur:	110 °C
Trärgas:	N <sub>2</sub> , 33 sccm
Druck:	0,17 Pa

auf Stücken eines oxidierten Siliziumwafers durchgeführt, welche mit TiN beschichtet waren.

Mittels EDX-Analyse konnte an den abgeschiedenen Schichten reines Kupfer nachgewiesen werden. Allerdings handelt es sich um eine bimodale Kornstruktur, die keine Koaleszenz aufweist. An einer entsprechenden REM-Aufnahme in Bild 2.24 sind neben den Kupferkristalliten dunkle Flecken im TiN-Substrat erkennbar. An späteren Proben, die bei Prozessen in der Anlage Varian Gartek erzeugt wurden, ist dies auch der Fall. Wie in Abschnitt 2.5.3 erläutert wird, handelt es sich hierbei offenbar um einen Angriff

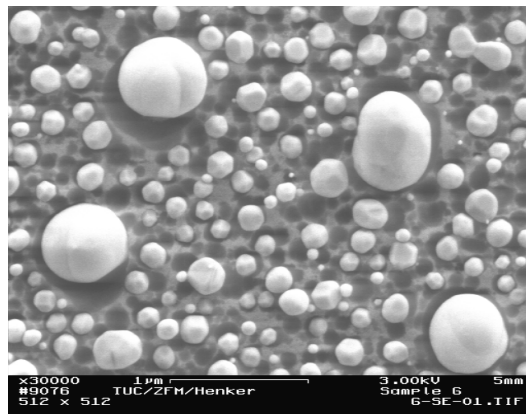


Bild 2.24: Kupferkörner auf einer Probe nach der Abscheidung mit CFTFA im Versuchsreaktor.

der Titanitridunterlage durch den Precursor. Ein Vergleich der Abscheideergebnisse des CFTFA mit denen des ETFA und METFA im Versuchsreaktor zeigt, dass mit Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat bei solchen Versuchen die besten Resultate erzielt wurden, auch wenn in keinem der Fälle Koaleszenz der Körner auf der TiN-Schicht vorlag.

### 2.5.3 Abscheidung in der CVD-Anlage Varian Gartek

Für die MOCVD-Prozesse in der Anlage Varian Gartek wurde ein Gemisch von 79 % CFTFA : 21 % Acetonitril verwendet. Dieses Verhältnis<sup>3</sup> ergab sich, indem dem dickflüssigen Precursor schrittweise das Lösungsmittel beigemischt wurde, bis eine Viskosität eingestellt war, die eine stabile und reproduzierbare Dosierung des Precursorgemisches mit dem Flüssigdosiersystem erlaubte.

Die Abscheidung erfolgte sowohl auf 20 nm gesputtertem TiN als auch auf einer darauf gesputterten Kupferkeimschicht der Dicke 100 nm, jeweils auf (100)-Silizium mit ei-

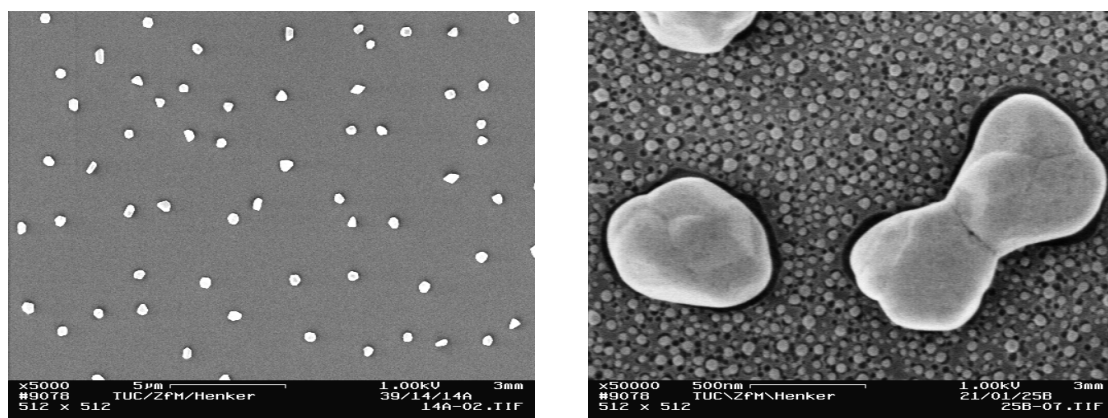
<sup>3</sup>Angaben in Massenprozent



ner thermischen  $\text{SiO}_2$ -Schicht von 300 nm. Sämtliche Prozesse wurden bei einem Druck von 67 Pa (500 mTorr) und bei Wafertemperaturen bis zu 380 °C durchgeführt. Um eine Kondensation des Precursorgemisches weitgehend zu vermeiden, wurde Argon als Trägergas mit einem Fluss bis zu 2,4 slm verwendet. Dabei war der Precursorfluss mit circa 50 mg/min bei allen Experimenten gleich. Es wurden Versuche ohne Wasserstoff sowie mit einem zehnpromtigen Wasserstoffanteil durchgeführt, wobei das  $\text{H}_2$ -Gas dem Gemisch aus Precursor und Trägergas unmittelbar vor dem Einleiten in die Prozesskammer beigemischt wurde. Sämtliche Resultate kamen nach Prozesszeiten von 30 min zu Stande.

### Abscheidung auf TiN

Ohne die Beimischung von Wasserstoff wurden Prozesse bei 300 °C und 360 °C durchgeführt. In beiden Fällen wurde eine Erhöhung des Schichtwiderstandes beobachtet: Während die gesputterte TiN-Schicht  $R_S$ -Werte von 75 bis 77  $\Omega/\square$  aufwies, war der Widerstand nach dem Prozess bei 300 °C um das 1,5-fache erhöht. Bei einer Temperatur von 360 °C konnte kein endlicher Wert mehr gemessen werden. In Bild 2.25 sind REM-



(a)

(b)

Bild 2.25: Ergebnisse der Abscheidung mit CFTFA auf TiN ohne Wasserstoffzusatz bei 300 °C (a) und 360 °C (b).

Aufnahmen entsprechender Proben dargestellt. Man erkennt in beiden Fällen lediglich einzelne Körner, jedoch keine geschlossene Kupferschicht. Besonders die Analyse einer Bruchfläche in Bild 2.26 zeigt einen Angriff des Titanitrid, während die Siliziumoxid-schicht weitgehend unversehrt ist. Dieses Ergebnis erinnert an eine Probe, welche bei vergleichbarer Temperatur im Versuchsreaktor erhalten wurde und erklärt die extreme Erhöhung des Schichtwiderstandes.

Anhand einer EDX-Analyse einzelner Körner konnte zwar Kupfer nachgewiesen wer-

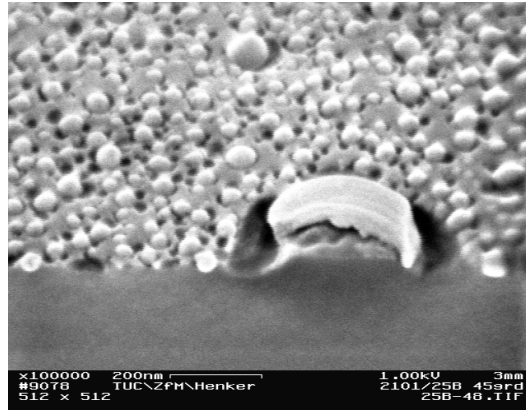


Bild 2.26: Bruchfläche eines Wafers nach der Abscheidung bei 360 °C auf TiN mit CFTFA.

den, jedoch zeigten die Kristallite auch einen sehr hohen Anteil an Kohlenstoff. Eine signifikante Verringerung dieser Kontamination wurde bei Prozessen erreicht, bei denen dem Precursor-Trägergasgemisch unmittelbar vor dessen Einleitung in die Abscheidungskammer 10 % Wasserstoff beigemischt wurde, wie das Spektrum in Bild 2.27 zeigt. Allerdings wurde auch hier keine geschlossene Kupferschicht auf der TiN-Unterlage er-

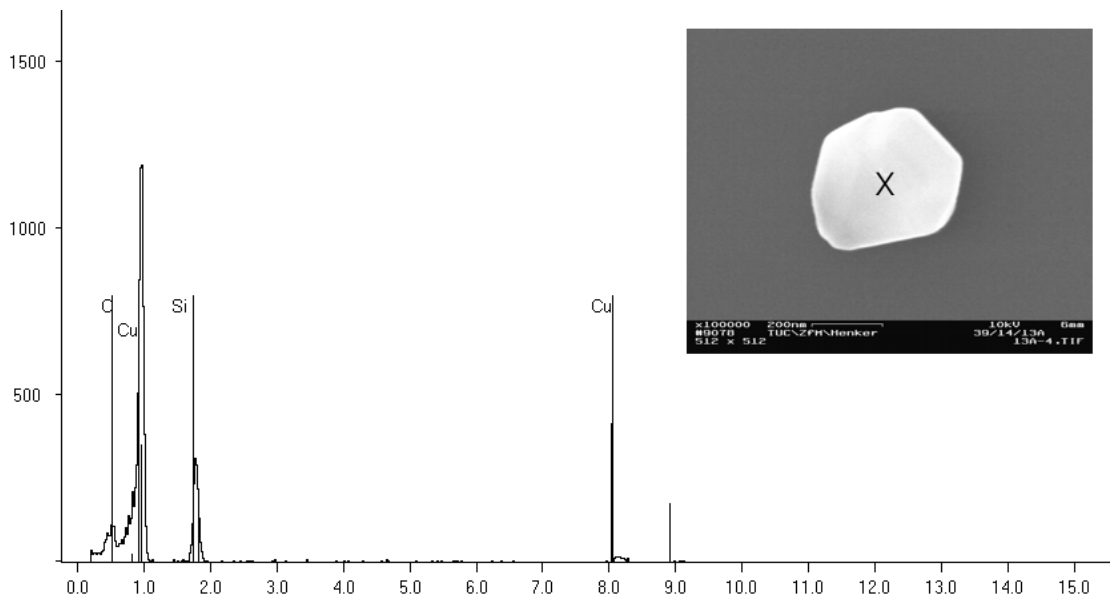


Bild 2.27: EDX-Analyse eines Kupferkorns nach der Abscheidung mit CFTFA und 10 % Wasserstoff auf TiN bei 300 °C (Beschleunigungsspannung: 10 kV).

reicht. Ein Vergleich der Proben bei einer Wafertemperatur von 300 °C zeigt jedoch, dass in Verbindung mit H<sub>2</sub> die Keimdichte von  $1,7 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-2}$  auf  $3,4 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-2}$  verdoppelt werden konnte.

Ebenso ist ein weiterer Einfluss des Wasserstoffs erkennbar: In diesem Abscheidere-

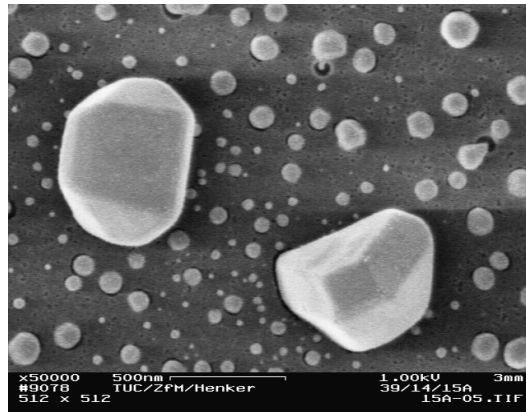


Bild 2.28: Kupferkörner nach der Abscheidung mit CFTFA auf TiN bei 360 °C und mit zehnprozentigem Wasserstoffanteil.

gime war der Angriff der TiN-Schicht wesentlich weniger ausgeprägt als in den Prozessen ohne H<sub>2</sub>, wie Bild 2.28 zeigt. Der Einfluss des Precursors auf die Unterlage war jedoch trotzdem so stark, dass die Erhöhung des Schichtwiderstandes dieselbe war wie bei den Experimenten ohne Wasserstoff. Dies deutet darauf hin, dass in beiden Fällen die Titanitridschicht sukzessive abgetragen und das Siliziumoxid freigelegt wird. Offenbar ist dieser Prozess einerseits temperaturabhängig und zum anderen ohne Wasserstoff viel stärker. Die Löcher, die man an der entsprechenden Elektronenmikroskopaufnahme in Bild 2.26 auf Seite 45 erkennen kann, könnten ebenso bereits im SiO<sub>2</sub> liegen. Besonders im Hinblick auf die weiter unten beschriebenen Ergebnisse mit diesem Precursor auf einer Kupferstartschicht ist dies wahrscheinlich, zumal in den EDX-Analysen der TiN-Proben nach den Experimenten weder Titan noch Stickstoff nachgewiesen wurde. Auch wenn diese Signale wegen der dünnen Schicht schon bei unversehrten Proben nur schwach hervortreten, kann man trotzdem selbst dann noch entsprechende Peaks erwarten, wenn darauf eine dünne Kupferschicht abgeschieden wurde.

### **Abscheidung auf einer Kupferkeimschicht**

Mit dem Gemisch aus Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoacetat und Acetonitril erfolgten außerdem CVD-Experimente auf einer gesputterten Kupferkeimschicht der Dicke 95 nm und 100 nm. Ohne Wasserstoff wurde bereits bei 300 °C eine starke Agglomeration bzw. Lochbildung in der Startschicht beobachtet, wie aus Bild 2.29 auf Seite 47 hervorgeht. Aus diesem Grund können die nach dem Prozess ermittelte Schichtdicke von 111 nm und die daraus berechnete Abscheiderate von 3,7 nm/min nur Anhaltspunkte sein. Ebenso wie bei den CVD-Prozessen auf TiN ohne Wasserstoffeinfluss weist auch diese Probe eine hohe Verunreinigung mit Kohlenstoff auf (Bild 2.30, Seite 47). Da die

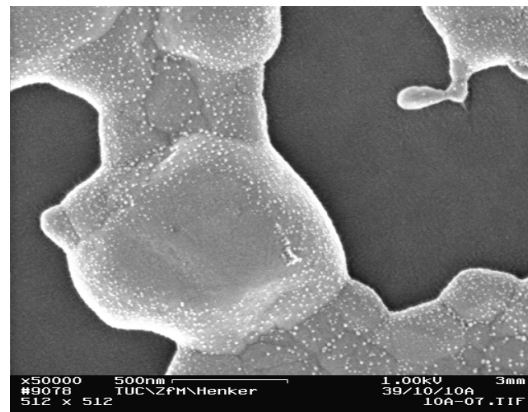


Bild 2.29: Waferoberfläche nach der Abscheidung mit dem Gemisch aus CFTFA und Acetonitril auf einer 95 nm dicken Kupferstartschicht bei 300 °C.

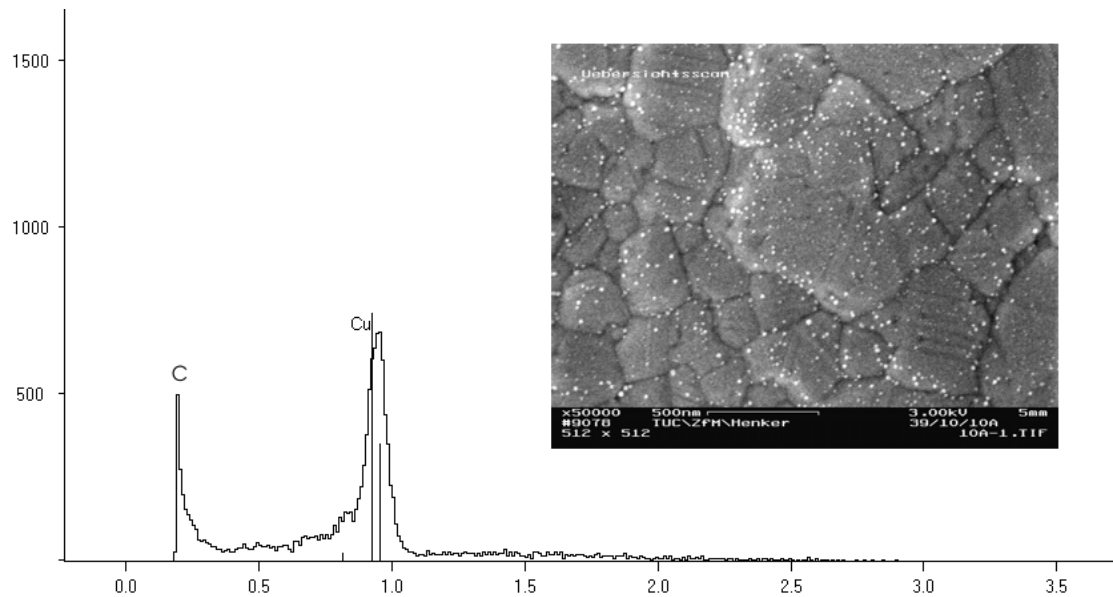


Bild 2.30: EDX-Analyse nach der Abscheidung mit dem CFTFA-Acetonitril-Gemisch ohne Wasserstoff auf einer 95 nm dicken Kupferkeimschicht bei 300 °C (Flächenanalyse, Beschleunigungsspannung 3 kV).

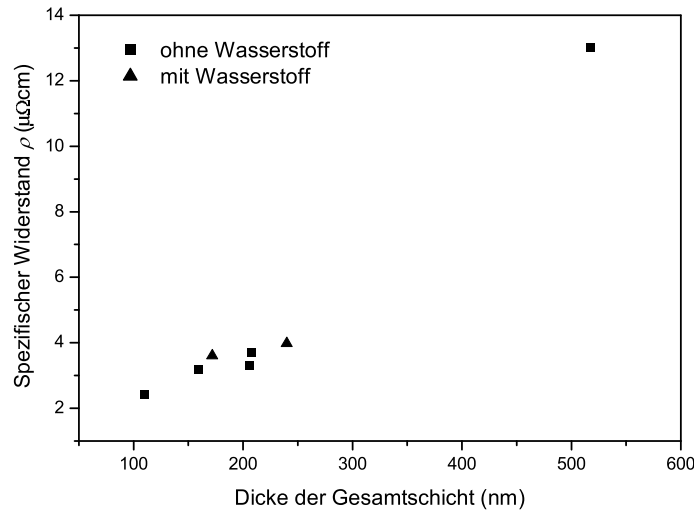
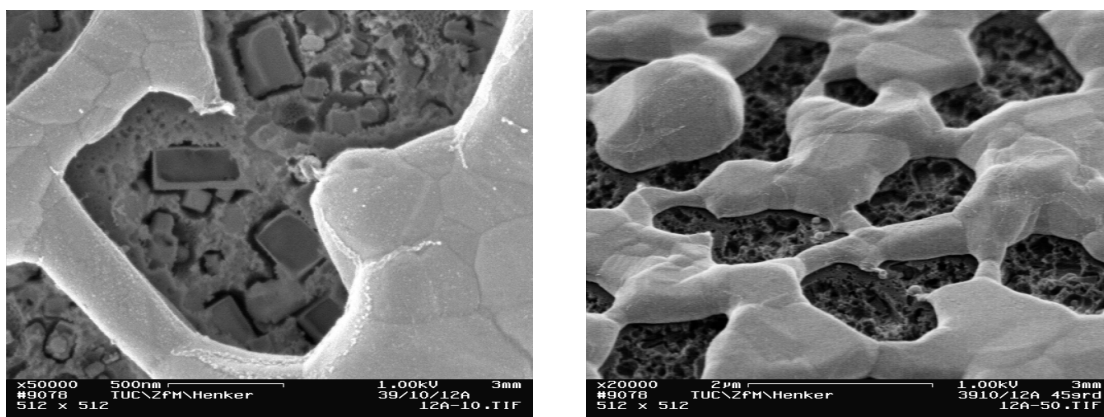


Bild 2.31: Spezifischer Widerstand nach der Abscheidung auf einer Kupferstartschicht in Abhängigkeit der kumulierten Schichtdicke.

Kupferschicht zudem nicht geschlossen ist, ergibt sich keine Verringerung des Schichtwiderstandes gegenüber dem des gesputterten Kupfers. Während die Startschicht einen spezifischen Widerstand von  $2,7 \mu\Omega\text{cm}$  aufwies, beträgt der Wert der gesamten Schicht  $3,3 \mu\Omega\text{cm}$ . Das Diagramm in Bild 2.31 fasst die Werte des spezifischen Widerstandes für die Gesamtschicht nach den CVD-Prozessen zusammen. Die meisten Werte liegen zwischen 3 und  $4 \mu\Omega\text{cm}$ , wobei eine Probe sowohl hinsichtlich der Schichtdicke als auch bezüglich des Wertes für  $\rho$  aus dem Rahmen fällt.

Dabei handelt es sich um eine Kupferschicht, die ebenfalls von der Lochbildung bei



(a) Oberfläche, Draufsicht.

(b) Oberfläche, 45 ° geneigt.

Bild 2.32: Abscheidung mit CFTFA auf 95 nm gesputtertem Kupfer bei 380 °C ohne Wasserstoff.

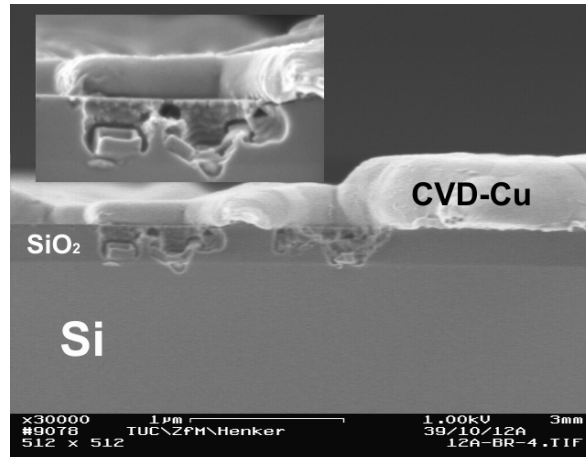


Bild 2.33: Abscheidung mit CFTFA auf 95 nm gesputtertem Kupfer bei 380 °C ohne Wasserstoff (Bruchkante). Oben links: vergrößerte Darstellung des in das SiO<sub>2</sub> geätzten Loches.

einem Prozess ohne Wasserstoff und einer Temperatur von 380 °C betroffen war. In diesem Fall wurden jedoch neben der gesputterten Keimschicht ebenso das TiN sowie das darunterliegende SiO<sub>2</sub> angegriffen. Die Bilder 2.32 und 2.33 zeigen die Oberfläche sowie eine Bruchkante dieser Probe. Die offensichtlich stattgefundenen Ätzprozesse waren so schwerwiegend, dass an manchen Stellen das Siliziumsubstrat freigelegt wurde, wie Bild 2.33 darstellt. Dort kam es zur Bildung von Kupfersilizid, was die EDX-Analyse in

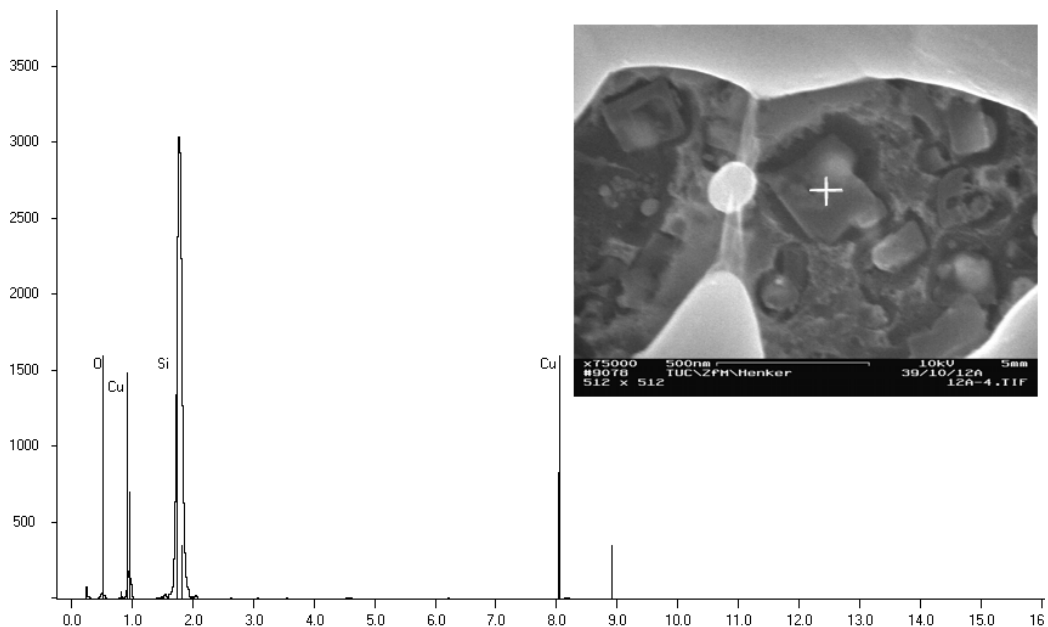


Bild 2.34: EDX-Analyse des freigelegten Siliziumsubstrates nach dem Prozess mit CFTFA – Bildung von Kupfersilizid (Punktanalyse, Beschleunigungsspannung 10 kV).

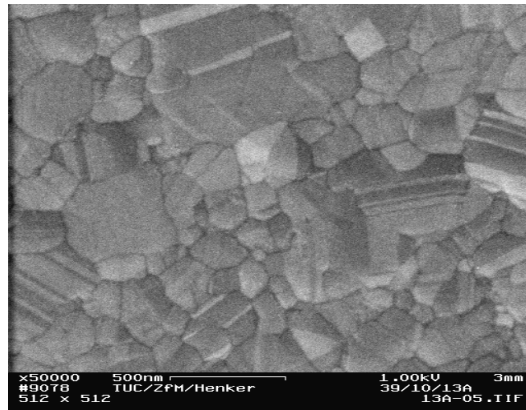


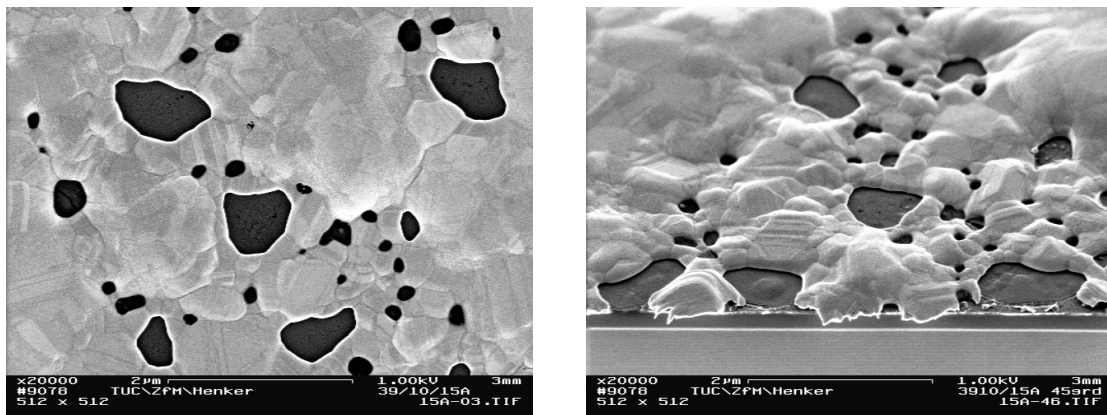
Bild 2.35: Geschlossene Kupferschicht nach der CVD mit dem CFTFA-Acetonitril-Gemisch und zehnprozentigem Wasserstoffanteil.

Bild 2.34 bestätigt.

Die Beimischung von 10 % Wasserstoff verbesserte die Ergebnisse gravierend. Bei einer Abscheidetemperatur von 300 °C konnte nunmehr ein geschlossener Kupferfilm von 72 nm Dicke auf einer 100 nm dicken Keimschicht abgeschieden werden. Die Wachstumsrate von 2,4 nm/min ist dabei mit jener vergleichbar, welche sich beim Prozess mit METFA und Wasserstoff ergab. Ebenso liegt der spezifische Widerstand des CVD-Kupfers in demselben Bereich und beträgt  $4,6 \mu\Omega\text{cm}$ . Die Kupferkristallite weisen auch in diesem Fall eine stark verzahnte Struktur auf. Wiederum sind Streifen erkennbar, die auf Zwillingskorngrenzen schließen lassen, wie die REM-Aufnahme in Bild 2.35 zeigt.

Bei einer Wafertemperatur von 360 °C jedoch konnten auch mit Wasserstoff keine geschlossenen Kupferschichten erzielt werden. Allerdings ist in Bild 2.36 auf Seite 51 deutlich erkennbar, dass es bei diesen Prozessen zwar zur Lochbildung in der Keimschicht kam, die Unterlage nach einer Dauer von 30 min jedoch nicht oder nur sehr gering angegriffen wurde. Dementsprechend verringerte sich auch der Schichtwiderstand und zusammen mit der Dicke des CVD-Kupfers von 140 nm kann ein spezifischer Widerstand von  $\rho = 5,1 \mu\Omega\text{cm}$  errechnet werden. Die Abscheiderate war damit etwa doppelt so groß wie bei einer Temperatur von 300 °C, was auf eine hohe Aktivierungsenergie des Prozesses hindeutet.

Eine EDX-Analyse dieser Probe ergab erneut teils hohe Kontaminationsniveaus mit Kohlenstoff, was den im Vergleich zum gesputterten Kupfer erhöhten spezifischen Widerstandswert erklärt. An einigen Stellen jedoch konnte reines Kupfer nachgewiesen werden, wie das Spektrum in Bild 2.37 auf Seite 51 zeigt. Außerdem ist ein Titan-Signal erkennbar, das auf die Unversehrtheit der Unterlage hindeutet, wobei jedoch eventuelle Punktdefekte nicht ausgeschlossen werden können.



(a) Oberfläche.

(b) Bruchkante.

Bild 2.36: Oberfläche und Bruchkante einer Probe nach dem Prozess mit 79 % CFTFA : 21 % Acetonitril und 10 % Wasserstoff bei 360 °C.

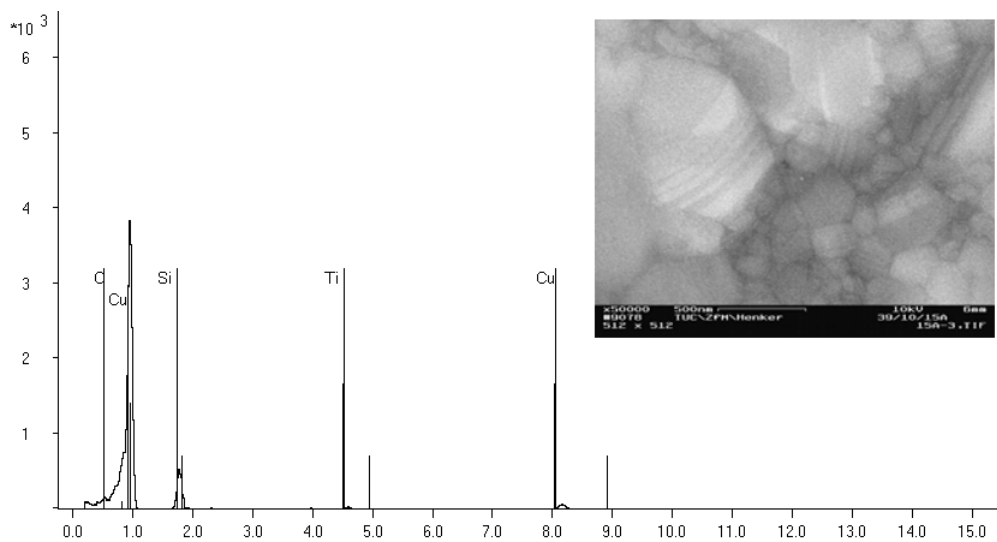


Bild 2.37: EDX-Spektrum einer Probe nach dem Prozess mit 79 % CFTFA : 21 % Acetonitril und 10 % Wasserstoff bei 360 °C.



### Diskussion

Die CVD-Prozesse mit CFTFA zeigen, dass mit diesem Precursor unter bestimmten Bedingungen auf einer Kupferkeimschicht geschlossene Schichten abgeschieden werden können. Der spezifische Widerstand ist akzeptabel jedoch nicht optimal. Ebenso wenig ist die geringe Abscheiderate zufrieden stellend.

Weder mit als auch ohne Zusatz von Wasserstoff war es möglich, geschlossene Kupferschichten auf einer Titanitridunterlage abzuscheiden. Vielmehr wurde in allen Fällen die Unterlage angegriffen, wodurch sich der Schichtwiderstand teils beträchtlich erhöhte. Ein ähnlicher Prozess der Lochbildung bis hinein in das Siliziumsubstrat musste bei Prozessen ohne Wasserstoff auf einer Kupferkeimschicht beobachtet werden. Dass dieser Effekt durch die Zugabe von  $H_2$  zum großen Teil unterdrückt werden konnte, deutet möglicherweise auf die Bildung reaktiver Radikale während des CVD-Prozesses hin, die vom reduzierend wirkenden Wasserstoff gebunden werden.

In diesem Zusammenhang ist besonders der hohe Fluorgehalt des CFTFA zu erwähnen, der zehnmal so groß ist wie bei ETFA und knapp das Siebenfache des Fluorgehaltes im METFA beträgt. Auch wenn entsprechende In-Situ-Analysen des Prozesses noch ausstehen, kann gemutmaßt werden, dass hier die Hauptursache für das bei den untersuchten Substanzen einmalige Verhalten zu suchen ist, zumal  $SiO_2$  von einem HF-Regime problemlos geätzt werden kann. So ist es durchaus denkbar, dass bei Prozesstemperaturen wie den oben genannten Tris(trifluorethyl)phosphit instabil ist und sich aggressive Radikale bilden, die entlang der Korngrenzen des polykristallinen TiN zur Siliziumoxidgrenzfläche diffundieren können, wo sie zum Abtrag dieser und der darüber liegenden Titanitridschicht führen.

Unerklärt bleibt aber nach wie vor die Agglomeration beziehungsweise Lochbildung der gesputterten Kupferkeimschicht, die bei allen phosphitstabilisierten Kupfer(I)trifluoracetaten beobachtet wurde. Erkennbar ist jedoch, dass dieser Effekt bei den Substanzen am stärksten war, bei denen Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde. Da die Lochbildung auch beim unverdünnt verwendeten METFA auftrat, dort aber nur an einer dünnen Kupferschicht, muss man eine Reaktion vermuten, die in der Precursorfamilie begründet liegt. Unabhängig vom Liganden entsteht bei allen Substanzen während der Dekarboxylierung Hexafluorethan. Falls jedoch diese Reaktion unvollständig verläuft und Fluorradikale in der Gasphase zur Verfügung stehen, könnten diese einen Ätzprozess des Kupfers unter Bildung von Kupferfluorid in Gang setzen. Bei allen Liganden besteht zudem eine direkte Phosphor-Sauerstoff-Bindung, die prädestiniert ist für die Bildung phosphoriger Säure ( $HPO_3$ ), falls es zu einer Zersetzung des Phosphitliganden kommt.

In der Literatur sind außerdem Prozesse bekannt, bei denen Kupfer geätzt wird, indem

zuerst eine Oxidation erfolgt [11]. Das entstehende Kupferoxid kann anschließend wesentlich leichter entfernt werden als elementares Kupfer. Wahrscheinlicher ist jedoch eine Ätzreaktion, bei der Lewisbasenaddukte von Kupferhalogeniden erzeugt werden [33]. In der genannten Referenz geben Farkas et al. beispielsweise einen Prozess an, bei dem zuerst Kupferchlorid erzeugt wird, welches im Anschluss zusammen mit Triethylphosphan zu einem flüchtigen Komplex umgewandelt wird. Den Ausführungen zufolge sind mit dieser Reaktion bei einer Temperatur von nur 100 °C Kupferätzraten bis zu 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  möglich. Ein ähnlicher Prozess könnte in abgeschwächter Form bei den untersuchten Substanzen mit Fluor und den Phosphitliganden stattfinden.

Insgesamt ist nicht auszuschließen, dass ein der Abscheidereaktion gegenläufiger Ätzprozess stattfindet, für dessen Chemie die beschriebenen Möglichkeiten existieren. Dies würde einerseits die sehr geringe Abscheiderate sowie die Lochbildung im Fall einer vorhandenen Kupferkeimschicht erklären und andererseits begründen, weshalb auf TiN in keinem Fall ein geschlossener Film sondern lediglich einzelne Kupferkörner erhalten wurden.

## 2.6 Zusammenfassende Bewertung; Ausblick

Ein Vergleich der Neustoffe untereinander zeigt eine deutliche Überlegenheit des METFA und CTFFA gegenüber dem ETTFa. Außer mit ETTFa war es mit jedem der beiden anderen Precursoren möglich, zumindest auf einer Keimschicht unter bestimmten Bedingungen eine geschlossene Kupferschicht per chemischer Gasphasenabscheidung zu erzeugen. Allerdings lagen die Abscheideraten nur bei einigen Nanometern pro Minute und damit weit entfernt vom angestrebten Wert von 100 nm/min. Der Schichtwiderstand des mittels MOCVD erhaltenen Kupfers war akzeptabel, jedoch mit rund 5  $\mu\Omega\text{cm}$  noch nicht optimal.

Selbst wenn in einigen Fällen befriedigende Resultate erhalten wurden, so konnte dies nur durch Zugabe von Wasserstoff als ein schwaches Reduktionsmittel erreicht werden. Alle Prozesse ohne  $\text{H}_2$  verliefen unbefriedigend und führten zur Bildung von Löchern in der Kupferstartschicht oder zu einem Agglomerationsprozess. Offenbar tritt dieser unabhängig davon auf, ob ein Lösungsmittel verwendet wird. Einige Indizien deuten jedoch darauf hin, dass Acetonitril den Vorgang befördert. Weder mit noch ohne Wasserstoff war es möglich, geschlossene Kupferschichten auf TiN abzuscheiden. Es ist anzunehmen, dass der Abscheidereaktion ein Ätzprozess überlagert ist, der dies verhindert und auch die geringen Abscheideraten bei der Schichtbildung auf vorhandenem Kupfer sowie die Lochbildung in der Startschicht bedingt. Dafür kommen oben genannte Prozesse in

Betracht. Eine Klärung konnte während der hier durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht herbeigeführt werden.

Sämtliche untersuchten Substanzen sind, verglichen mit (TMVS)Cu(hfac), schwer verdampfbar. Für die Dosierung mit dem Flüssigdosiersystem mussten ETTFA und CFTFA mit einem Lösungsmittel verdünnt werden, während METFA unverdünnt verwendet werden konnte. In den meisten Fällen waren hohe Trägergasflüsse in der Größenordnung von einigen Litern pro Minute notwendig, um eine Kondensation des Precursor-dampfes weitgehend zu vermeiden.

In dieser Hinsicht und besonders bezüglich der Abscheideraten und der Deposition auf Barrierematerialien wie TiN besteht Verbesserungsbedarf, bevor die phosphitstabilisierten Kupfer(I)trifluoracetate mit CupraSelect<sup>TM</sup> konkurrieren können. Dieser Precursor ist den neuen Substanzen nach wie vor überlegen, wie die Ergebnisse zeigen, die im folgenden Kapitel dargestellt werden. Für eine Optimierung der Neustoffe sollte deshalb das Augenmerk auf die Analyse und das Verständnis der ablaufenden Reaktionen während des CVD-Prozesses gelegt werden. Hierfür sind Verfahren wie die Gaschromatographie und die Massenspektrometrie denkbar, aber auch Methoden, bei denen die Abprodukte der Reaktion in Kühlfallen gesammelt und im Nachhinein untersucht werden.

Für eine empirische Herangehensweise empfiehlt es sich, die Ligandenfamilie zu wechseln und beispielsweise Phosphane zur Stabilisierung der Kupfer(I)trifluoracetate zu verwenden. Auf diese Weise kann ein eventueller negativer Einfluss der Phosphor-Sauerstoff-Bindung, wie sie die Phosphite aufweisen, aufgedeckt werden. Um die Wirkung des Acetonitril zu studieren, ist es denkbar, ein anderes Lösungsmittel zu verwenden. Im Fall des METFA könnte mit Hilfe eines koordinierend wirkenden Lösungsmittels nicht nur die Verdampfbarkeit verbessert werden. Eventuell wird dadurch auch eine zusätzliche Stabilisierung des Precursors erreicht, so dass die Ablagerung von Derivaten der Substanz in der Prozesskammer vermieden werden kann.

Bei allen Schwierigkeiten während der Prozesse weisen METFA und CFTFA vor ETTFA das größte Potenzial für eine weitere Optimierung auf. Wegen der beim CFTFA aufgetretenen starken Ätzprozesse hinsichtlich der Unterlage und dem vergleichsweise geringen Anteil an Kupfer, jedoch hohen Fluorgehalt, ist METFA insgesamt der Vorzug zu geben. Mit diesem Precursor wurden schon im Versuchsreaktor die besten Resultate aller hier untersuchten Substanzen erzielt.

# Kapitel 3

## Referenz: CupraSelect™

### 3.1 Precursoreigenschaften und Reaktionsmechanismus

Wie an früherer Stelle angedeutet, ist das unter dem Handelsnamen CupraSelect™ bekannte (Trimethylvinylsilyl)hexafluoracetylacetonato-kupfer(I) der einzige Precursor, der eine Vielzahl der Anforderungen erfüllt, die an solche Substanzen für die CVD im Rahmen mikroelektronischer Herstellungsprozesse gestellt werden. Das (TMVS)Cu(hfac), dessen Molekülstruktur in Bild 3.1 dargestellt ist, ist der Familie der Kupfer(I)- $\beta$ -Diketonate zuzuordnen.

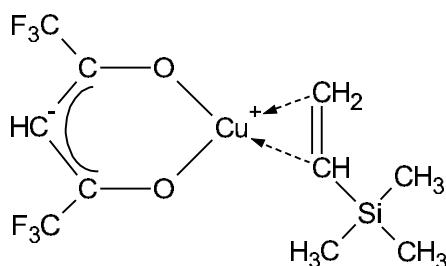


Bild 3.1: Strukturformel des (TMVS)Cu(hfac)-Komplexes.

In seiner Eigenschaft als einwertiger Kupferkomplex scheidet diese Verbindung Kupfer infolge einer thermischen Zersetzungsreaktion ab. Konkret handelt es sich um eine Disproportionierungsreaktion gemäß dem Schema in Bild 3.2. Die Reaktion verläuft dabei in zwei Schritten: Zunächst wird der Neutralligand, das Trimethylvinylsilan, vom

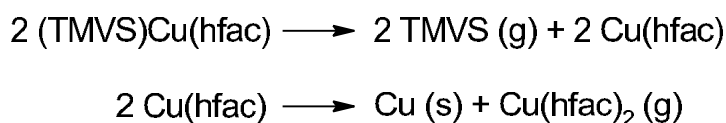


Bild 3.2: Disproportionierungsreaktion des (TMVS)Cu(hfac).

eigentlichen  $\beta$ -Diketonat  $\text{Cu}(\text{hfac})$  abgespalten. Anschließend kommt es zur Disproportionierungsreaktion unter Freisetzung von  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  ([7], S. 26). Die Natur dieses Mechanismus bedingt eine maximal fünfzigprozentige Kupferausbeute. Die andere Hälfte des insgesamt mit dem Precursor zugeführten Kupfers geht in Form des Reaktionsproduktes  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  verloren, was einen bedeutenden Nachteil dieses Precursors zeigt. Außerdem liegt Bis(hexafluoracetylacetonato)kupfer(II) unter Normalbedingungen im festen Aggregatzustand vor und weist einen um etwa eine Größenordnung geringeren Dampfdruck als  $(\text{TMVS})\text{Cu}(\text{hfac})$  auf. Dies stellt eine weitere Schwierigkeit für die Prozessführung mit CupraSelect™ dar, weil nach den Abscheideprozessen relativ lange Pumpzeiten nötig sind, um das schwer zu verdampfende Reaktionsprodukt restlos aus der Prozesskammer zu entfernen. In Bild 3.3 sind die entsprechenden Dampfdruckkurven für  $(\text{TMVS})\text{Cu}(\text{hfac})$  und  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  dargestellt. Die Daten wurden [10] und [34] entnommen.

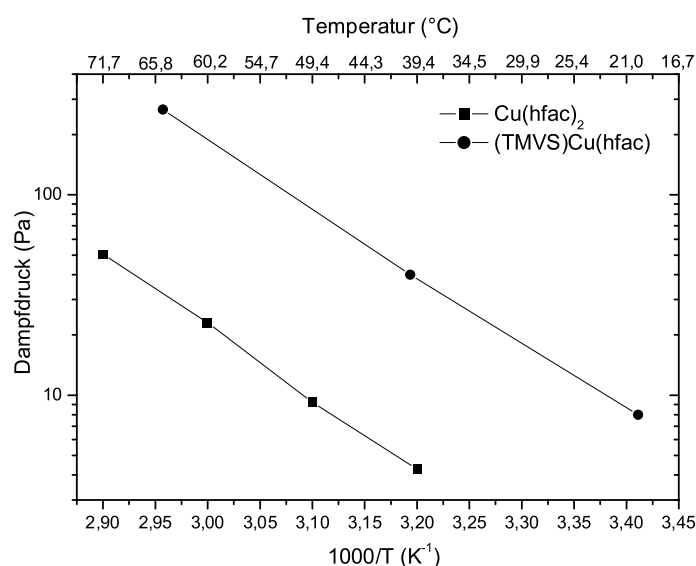


Bild 3.3: Dampfdruckkurven für CupraSelect™ und  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ .

Vorteilhaft für den Einsatz von  $(\text{TMVS})\text{Cu}(\text{hfac})$  sind hingegen die vergleichsweise geringen Prozesstemperaturen, bei denen mit dieser Substanz bereits Abscheideraten von mehr als 100 nm/min erzielt werden. Dabei stellt man in der Regel bei Temperaturwerten unter 180 °C ein reaktionsbegrenztetes Wachstum fest, was bei höheren Temperaturen in einen transportbegrenzten Abscheidemechanismus übergeht [8].

Die Reaktionsfreudigkeit des  $(\text{TMVS})\text{Cu}(\text{hfac})$  bedingt andererseits eine geringe Stabilität des Precursors. So zerfällt er bei Luftkontakt sofort unter Bildung von  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ .

Auch längere Lagerzeiten sollten vermieden werden, weil sonst ebenfalls die Zersetzung eintreten kann. Deswegen werden im Allgemeinen Precursorgemische verwendet, denen wenige Prozent Trimethylvinylsilan zur Stabilisierung zugesetzt sind. Nach dem Prinzip von Le Chatelier soll auf diese Weise das chemische Gleichgewicht auf die linke Seite der Zerfallsgleichung (Bild 3.2) verschoben werden [35].

Für die hier durchgeführten Abscheideprozesse wurde ein Gemisch von (TMVS)Cu(hfac) mit 2,5 % Trimethylvinylsilan sowie 0,4 % Hhfac · 2H<sub>2</sub>O (Hexafluoracetylacetonat-Dihydrat) verwendet. Das in Hhfac · 2H<sub>2</sub>O gebundene Wasser beeinflusst die Inkubationsphase der Abscheidung und dient zur Verbesserung der Keimbildung vor allem auf Barrierematerialien wie TiN ([7], S. 26).

Die im Folgenden beschriebenen Abscheideprozesse mit CupraSelect™ wurden alleamt ebenfalls in der CVD-Anlage Varian Gartek realisiert. Zum einen dienten sie dazu, die prinzipielle Funktionstüchtigkeit der Anlage nach ihrer Wiederinbetriebnahme zu demonstrieren. Zum anderen sollen die mit (TMVS)Cu(hfac) erhaltenen Kupferschichten eine Referenz für den Vergleich mit den Abscheideergebnissen sein, die mit den neuen Precursoren erhalten wurden.

Die erhaltenen Schichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie sowie Vierspitzen-Widerstandsmessungen charakterisiert. Ihre Haftung zum Substrat wurde mittels Tape Test beurteilt.

## 3.2 Abscheidung auf einer Kupferkeimschicht

Es wurden Kupferschichten auf einer gesputterten Keimschicht der Dicke 40 bis 90 nm abgeschieden. Dabei wurden die Prozesse sowohl in der gereinigten Kammer als auch zwischen den Versuchen mit den neuen Precursoren durchgeführt, nämlich unter anderem zu einer Zeit, als die Abscheidungskammer erheblich mit dem in Abschnitt 2.4 beschriebenen grünlichen Rückstand verunreinigt war. Dies hatte zum einen Einfluss auf die Morphologie der Schichten und zum anderen auch auf deren spezifischen elektrischen Widerstand.

In Anlehnung an die für die Anlage Varian Gartek bereits ermittelten Prozessregimes mit CupraSelect™ [36] wurden sämtliche Untersuchungen bei einem Kammerdruck von 67 Pa (500 mTorr) durchgeführt. Als Trägergas für den Precursor, der mit einer Rate von 200 mg/min dosiert wurde, kam Argon mit einem Fluss von 100 sccm zum Einsatz. Dies jedoch stellt ein um den Faktor vier höheres Precursorangebot dar als in früheren Arbeiten an der Anlage Varian Gartek [36, 37]. Während der Abscheideprozesse wurde kein zusätzliches Reduktionsmittel verwendet.

Die Experimente erfolgten bei Temperaturen von 160 °C bis 250 °C, um einerseits

die Abscheiderate in Abhängigkeit der Temperatur zu ermitteln und weiterhin den Übergang vom reaktionsbegrenzten Regime zum transportbegrenzten Mechanismus zu studieren. Die ermittelten Ratewerte wurden hierzu in einer Arrheniusdarstellung aufgetragen (Bild 3.4), wobei jeder Messpunkt auf mindestens zwei Abscheideversuchen bei unterschiedlichen Prozesszeiten basiert und die Rate durch lineare Regression ermittelt wurde. Die Prozesse bei 180 °C Wafertemperatur wurden in der gereinigten Kammer durchge-

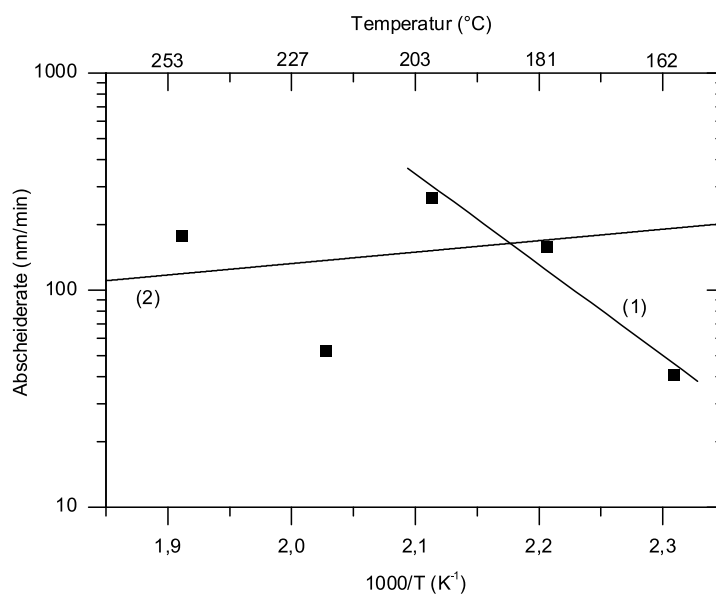


Bild 3.4: Abscheiderate bei Versuchen mit CupraSelect™ auf einer gesputterten Kupferstartschicht.

führt, während alle anderen Abscheideversuche in der mit den genannten Rückständen verunreinigten Anlage erfolgten.

Es ist erkennbar, dass im unteren Temperaturbereich ein durch die Oberflächenreaktion begrenztes Wachstum vorliegt. Dies stellt einen thermisch aktivierten Prozess dar, so dass sich in der Arrheniusdarstellung ein negativer Anstieg  $-E_A/RT$  ergibt. Hierfür wurden an anderer Stelle Aktivierungsenergien  $E_A$  von 60 bis 70 kJ/mol ermittelt ([7], S. 36). Im Bereich ab 200 °C ist die Abscheiderate nahezu konstant, wenn man von der starken Abweichung des Wertes bei 220 °C absieht. Diese Diskrepanz ist möglicherweise auf den nicht kontrollierbaren Einfluss der Precursorkondensate des METFA bei höheren Temperaturen zurückzuführen oder aber auf die Tatsache, dass sich der ermittelte Ratewert auf nur zwei Proben gründet. Der Übergang zum transportbegrenzten Regime ist jedoch trotzdem erkennbar und erfolgt im Bereich zwischen 180 °C und 200 °C. Konkret ergibt sich als Schnittpunkt der beiden eingezeichneten Regressionsgeraden (1) und (2) ein Wert von 185 °C für den Übergang von der Reaktions- zur Transportbegrenzung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Daten, die für (TMVS)Cu(hfac) in anderen CVD-Reaktoren ermit-

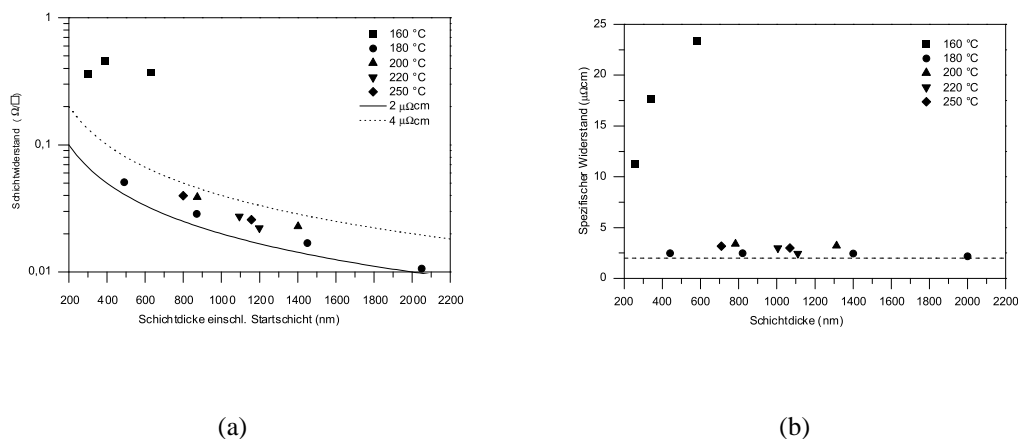


Bild 3.5: Schichtwiderstand (a) und spezifischer Widerstand (b) der Kupferschichten aus (TMVS)Cu(hfac) in Abhängigkeit der Schichtdicke. Dargestellt sind die erwarteten Verläufe für 2 und 4  $\mu\Omega\text{cm}$  (a) bzw. 2  $\mu\Omega\text{cm}$  (b).

telt wurden [7, 8].

In Bild 3.5 sind die Schicht- und spezifischen Widerstände der Proben dargestellt. Außer bei den Wafern, für die die Abscheidung bei 160 °C erfolgte, liegen die Werte des spezifischen Widerstandes zwischen 2 und 4  $\mu\Omega\text{cm}$ . Die geringsten Werte weisen hierbei mit 2,5  $\mu\Omega\text{cm}$  die Proben bei 180 °C auf, die im gereinigten Reaktor abgeschieden wurden. Aus dem Rahmen fallen die Schichten, die bei einer Temperatur von 160 °C erzeugt wurden. Hier liegen die höchsten Widerstandswerte bei 23  $\mu\Omega\text{cm}$ . Diese Proben weisen auch eine veränderte Morphologie auf und erscheinen im Gegensatz zu allen anderen weniger kupferfarben sondern eher bräunlich, was gewöhnlich auf die Bildung von Kupferoxid zurückzuführen ist. Dies könnte unter Umständen durch einen zu hohen Wasseranteil im Precursor [38] und eine daraus resultierende Oxidation, die die Disproportionsreaktion überlagert, verursacht werden. Eine EDX-Analyse an solchen Schichten bestätigt dies allerdings nicht, denn es wurde reines Kupfer nachgewiesen, wie Bild 3.6 zeigt. Dort ist ebenfalls eine REM-Aufnahme dargestellt, an der man eine stark zerklüftete Oberflächenstruktur erkennt. Es ist zu vermuten, dass die Ursache der verringerten Leitfähigkeit und für das veränderte optische Erscheinungsbild verglichen mit den anderen Proben darin begründet liegt.

Wie Jain et al. [39] berichten, besteht gerade für (TMVS)Cu(hfac) eine starke Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes der abgeschiedenen Schichten vom Partialdruck des Precursors, der für die jeweilige Prozesstemperatur optimiert werden muss, um sehr gut leitfähige Schichten zu erhalten. Da in den während dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Fokus auf der Charakterisierung neuartiger Substanzen lag, ist es wahr-



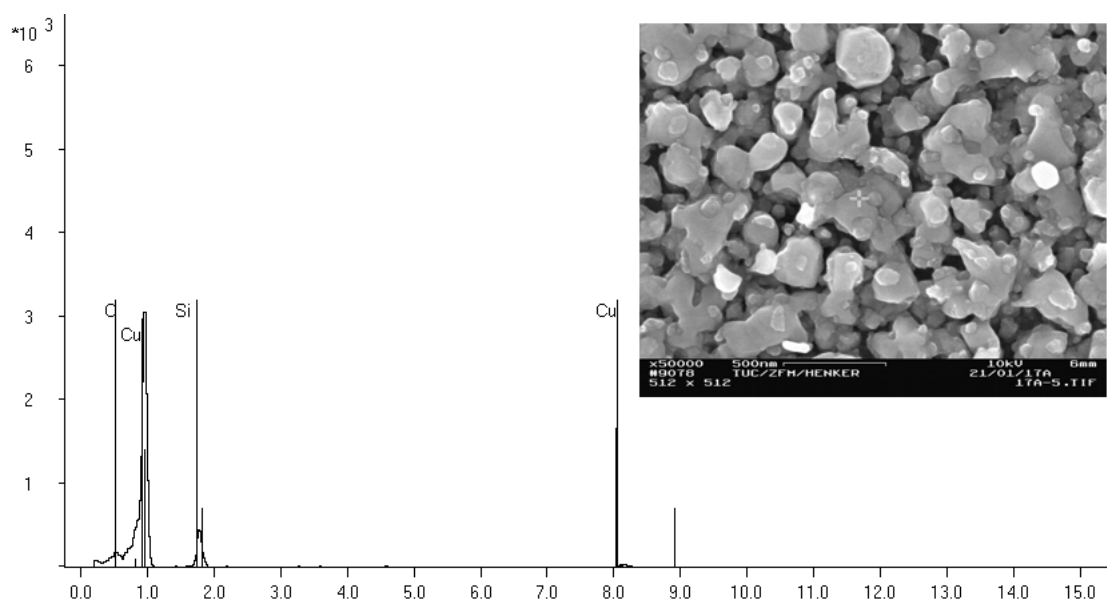


Bild 3.6: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum einer Kupferschicht, die mit CupraSelect™ bei 160 °C erhalten wurde.

scheinlich, dass für die Vergleichsprozesse mit CupraSelect™ durchaus noch Potenzial zur Optimierung bestanden hätte.

Hinsichtlich der Oberflächen- und Kornstruktur der Kupferschichten sind Unterschiede zwischen denen erkennbar, die im gereinigten Reaktor einerseits und andererseits unter dem Einfluss der Precursorrückstände der Kupfer(I)-Trifluoracetate abgeschieden wurden. In Bild 3.7 sind REM-Aufnahmen entsprechender Schichten dargestellt. Bild (a) zeigt eine Kupferschicht der Dicke 440 nm, die bei einer Temperatur von 180 °C in der gereinigten Abscheidekammer erzeugt wurde, während (b) eine Schicht darstellt, die bei 220 °C unter dem Einfluss der Precursorrückstände abgeschieden wurde. Während im Fall von Probe (a) ein stark verzahntes Netzwerk von Körnern einer maximalen Größe von 640 nm vorliegt, erkennt man im Bild 3.7 (b) Körner bis zu einer Größe von 1150 nm. Im letzteren Fall sind auch größere Hohlräume erkennbar sowie eine heterogenere Oberflächenstruktur, die an die Proben erinnert, welche mit METFA oder CFTFA erhalten wurden. Besonders die erkennbaren Streifen deuten auf Kleinwinkel- und Zwillingskorn-grenzen hin, die aus dem Kristall herauswachsen, wie man sie auch an den Kupferschichten erkennt, die mit den neuen Precursoren abgeschieden wurden. Diese Unterschiede in der Morphologie sowie die Diskrepanz in den Abscheideraten bei höheren Temperaturen deuten auf einen Einfluss der Precursorrückstände hin. Besonders der Rückgang der Rate im transportbegrenzten Regime ist untypisch und könnte auf einen zur Abscheidereaktion gegenläufigen Prozess hindeuten, welcher aus den Rückständen resultieren dürfte.

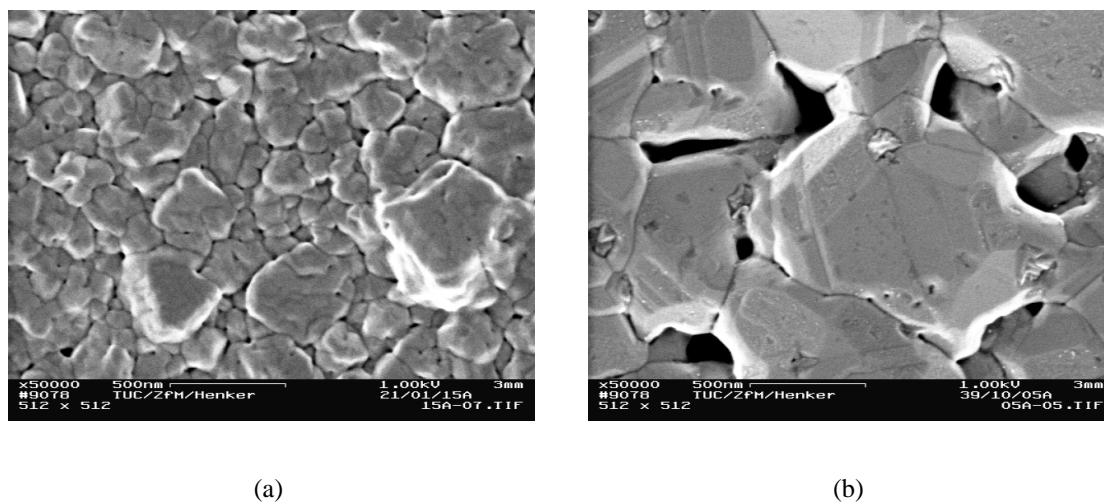


Bild 3.7: Kupferschichten, erhalten mit (TMVS)Cu(hfac) bei 180 °C im gereinigten Reaktor (a) sowie bei 220 °C in der verunreinigten Kammer (b).

Hinsichtlich der Zusammensetzung jedoch zeigen die Proben keine Unterschiede: In beiden Fällen wurde mit Hilfe einer quantitativen EDX-Analyse 100%ig reines Kupfer nachgewiesen. Auch im Hinblick auf die Oberflächenrauigkeit konnten keine signifikanten Einflüsse der Kammerverunreinigungen erkannt werden. Vielmehr geht aus Bild 3.8 hervor, dass der Wert für die arithmetische Mittenrauheit  $R_a$  sowohl mit steigender Schichtdicke als auch mit zunehmender Abscheidetemperatur zunimmt.

Zur Charakterisierung der Haftung der Schichten auf dem Untergrund wurde der so

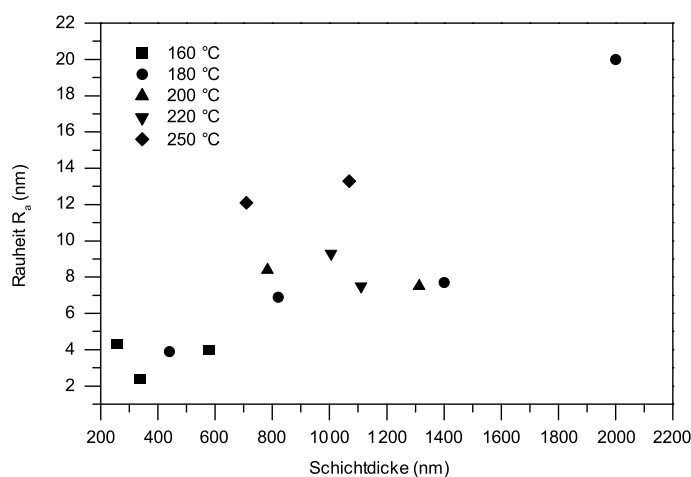


Bild 3.8: Oberflächenrauigkeit  $R_a$  der mit CupraSelect™ auf einer gesputterten Kupferkeimschicht abgeschiedenen Kupferschichten.

genannte Tape Test durchgeführt ([7], S. 143-144). Dabei wird auf der Waferoberfläche ein Ritzkreuz mit spitzem Winkel eingebracht und ein Klebestreifen definierter Klebkraft aufgeklebt. Dieser wird anschließend mit konstanter Geschwindigkeit abgezogen. Anhand der Größe der Schichtreste, die daran haften bleiben, kann die Güte der Schicht hinsichtlich ihrer Adhäsion am Substratmaterial beurteilt werden.

In den hier betrachteten Fällen wurde ausnahmslos eine sehr gute Haftung festgestellt. Keine der untersuchten Schichten löste sich während des Tests ab, was jedoch für die Abscheidung auf einer gesputterten Keimschicht nicht anders zu erwarten ist ([7], S. 109). Dabei wurde ein Klebeband der Marke Tesa®<sup>®</sup>, Typ 4129, mit einer Klebkraft von 8,30 N pro 25 mm<sup>2</sup> verwendet.

### 3.3 Abscheidung auf gesputtertem TiN

Neben der Abscheidung auf einer gesputterten Kupferkeimschicht erfolgten im Rahmen dieser Untersuchungen auch Prozesse, bei denen Kupfer direkt auf einer Barriere-schicht abgeschieden wurde. Konkret geschah dies im gereinigten Reaktor auf 100 mm-Siliziumwafern, die thermisch bis zu einer Dicke von 300 nm oxidiert wurden und auf die anschließend 20 nm Titanitrid gesputtert wurden. Während der nachfolgenden Kupfer-MOCVD wurde schwerpunktmäßig das Nukleationsverhalten untersucht. Dazu wurden Abscheidezeiten von 20, 30, 40, 60 und 120 Sekunden gewählt. Sämtliche Prozesse wurden im Übergangsbereich vom reaktionsbegrenzten zum transportbegrenzten Abscheidemechanismus bei einer Wafertemperatur von 185 °C durchgeführt. Weitere, in allen Prozessen gleiche Parameter fasst Tabelle 3.1 zusammen.

Tabelle 3.1: Prozessparameter für die Abscheidung auf TiN mit CupraSelect™.

Abscheidetemperatur:	185 °C
Kammerdruck:	67 Pa (500 mTorr)
Verdampfertemperatur:	65 °C
Precursorfluss:	200 mg/min
Trägergas:	Argon, 100 sccm

Für eine reproduzierbare Handhabung der CVD-Anlage Varian Gartek stellen Prozesszeiten von 20 s eine Untergrenze dar, jedoch konnte bereits nach dieser kurzen Dauer eine bemerkenswerte Keimbildung beobachtet werden, wie Bild 3.9 zeigt. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass die Inkubationszeit vor Beginn der Nukleation

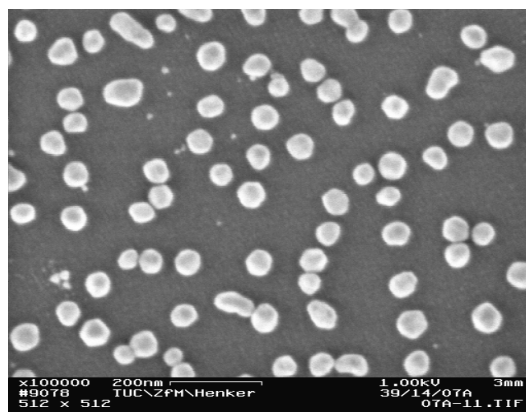


Bild 3.9: Keimbildung bei der Kupferabscheidung mit (TMVS)Cu(hfac) auf TiN nach 20 Sekunden.

wesentlich kleiner als 20 Sekunden ist. Dies geht auch aus der Darstellung in Bild 3.10 hervor, die den Bedeckungsgrad der Wafer in Abhängigkeit von der Prozesszeit verdeutlicht. Man erkennt bei Prozessen bis 30 s eine langsame Zunahme, die sich im mittleren

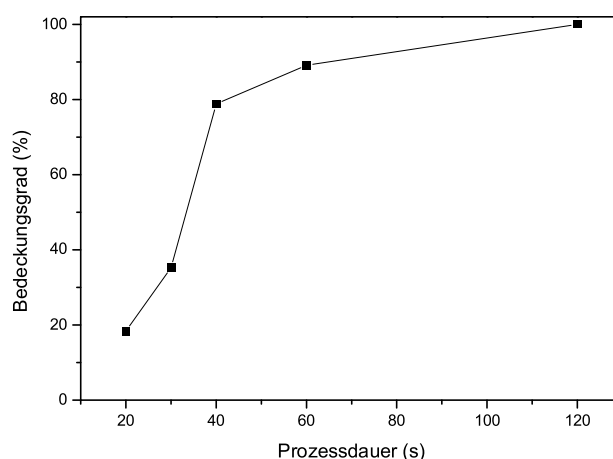


Bild 3.10: Bedeckungsgrad in Abhängigkeit der Prozesszeit bei der Abscheidung mit CupraSelect™ auf TiN.

Bereich sehr beschleunigt, um sich später asymptotisch dem Wert von 100 % anzunähern. Zusammen mit der REM-Aufnahme nach 20 s kann daraus geschlossen werden, dass die Keimbildung unmittelbar nach Prozessbeginn einsetzt und – wenn überhaupt – nur eine sehr kurze Inkubationszeit von < 10 s vorliegt.

Während nach 20 s die Körner eine durchschnittliche Größe von 59,3 nm aufweisen, liegt diese nach einer Dauer von 30 s bei 167,6 nm, wobei nach dieser Zeit schon erste Koaleszenzerscheinungen erkennbar sind. Wie das Diagramm in Bild 3.11 zeigt, weisen

die Körner auch nach längerer Abscheidezeit eine Größe im Bereich von 150 bis 160 nm auf, wenn man von dem höheren Wert für die Probe nach 40 s absieht. Dabei ist jedoch

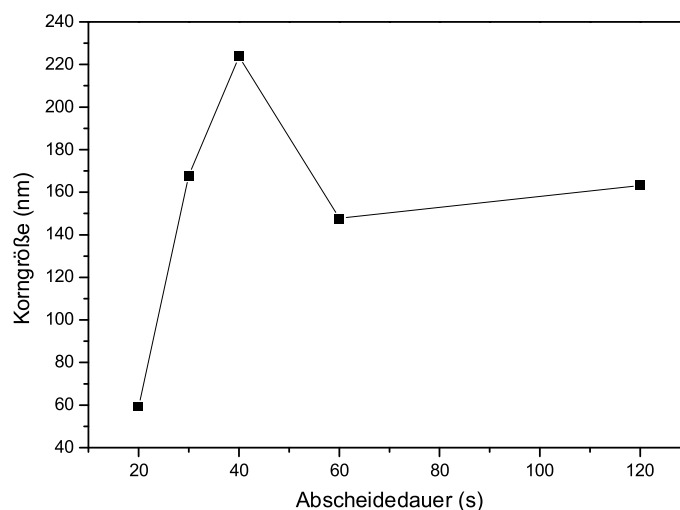
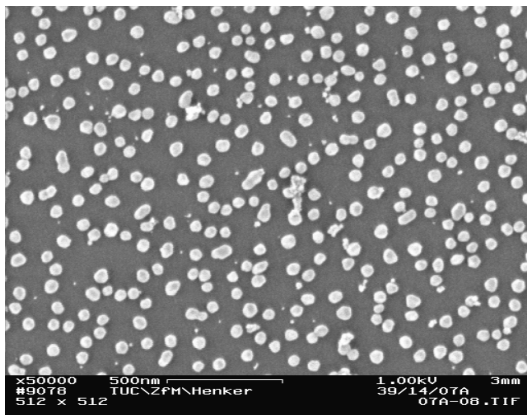


Bild 3.11: Korngröße bei der Abscheidung auf TiN in Abhängigkeit der Prozesszeit.

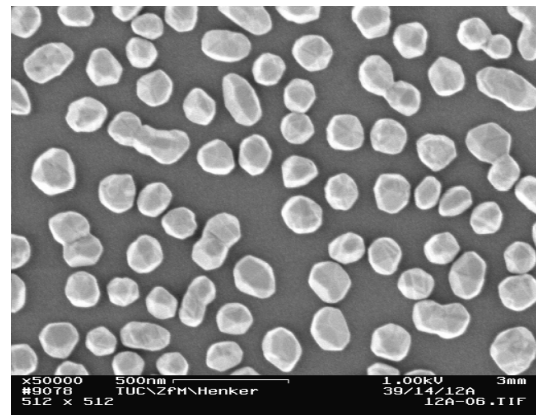
zu beachten, dass diese Daten durch Ausmessen der Körner auf der Probenoberfläche erhalten wurden. Mit zunehmender Schichtdicke wachsen jedoch die Kristallite weniger lateral sondern bevorzugt vertikal in einer kolumnaren Struktur [7, 40].

Bereits nach einer Zeit von 40 s war eine deutliche Tendenz zur Bildung eines geschlossenen Films erkennbar. Dies setzte sich fort, so dass nach 60 s ein Bedeckungsgrad von 89,1 % erreicht wurde (Bilder 3.12 (a) bis (e) auf Seite 65). Nach einer Abscheidezeit von 2 min war die Kupferschicht vollständig geschlossen und wies bei einer Dicke von 202 nm einen spezifischen Widerstand von  $2,6 \mu\Omega\text{cm}$  auf. Wie das EDX-Spektrum (Bild 3.13) für eine solche Schicht zeigt, liegt reines Kupfer vor. Die vorhandenen Signale für Silizium und Sauerstoff resultieren bei dieser Schichtdicke und der Elektronenenergie von 10 keV aus dem Siliziumoxid der Unterlage. Mit einer Rauigkeit  $R_a$  von 16,4 nm war die Schicht noch kupfern-glänzend. Insgesamt kann für diese Prozesse eine Abscheiderate von circa 100 nm/min angenommen werden, wobei für eine präzisere Bestimmung Untersuchungen mit längeren Prozesszeiten nötig wären. Dieses Ziel wurde hier jedoch nicht vorrangig verfolgt.

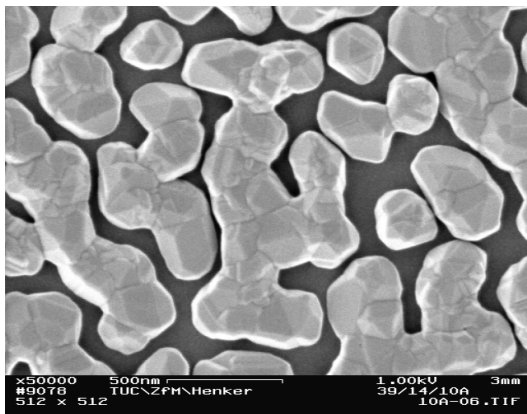
Die Haftung der abgeschiedenen Kupferschichten zur TiN-Unterlage war sehr gut. In keinem der betrachteten Fälle kam es beim Tape Test mit dem Klebeband Tesa<sup>®</sup> 4129 zu Delaminationserscheinungen. Dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen, die von anderen Autoren gemacht wurden [7, 36]. Gerade bei der MOCVD mit (TMVS)Cu(hfac) auf



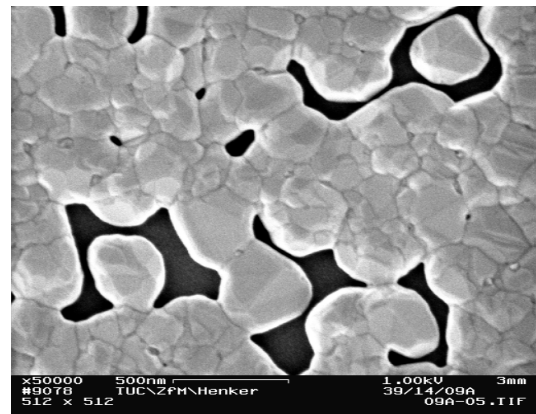
(a) Prozesszeit: 20 s, Bedeckungsgrad: 18 %.



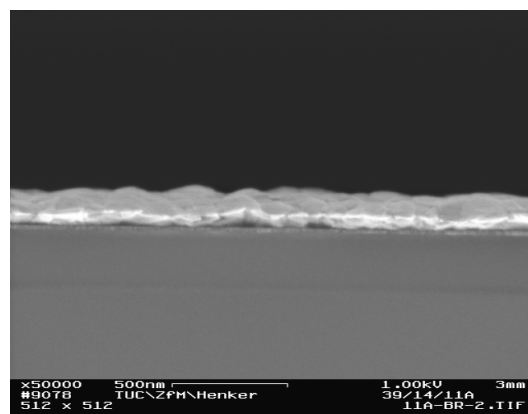
(b) Prozesszeit: 30 s, Bedeckungsgrad: 35 %.



(c) Prozesszeit: 40 s, Bedeckungsgrad: 79 %.



(d) Prozesszeit: 60 s, Bedeckungsgrad: 89 %



(e) Bruchkante; Prozesszeit: 120 s, Bedeckungsgrad: 100 %.

Bild 3.12: Kupferabscheidung mit (TMVS)Cu(hfac) auf TiN in Abhängigkeit der Prozessdauer bei einer Temperatur von 185 °C.

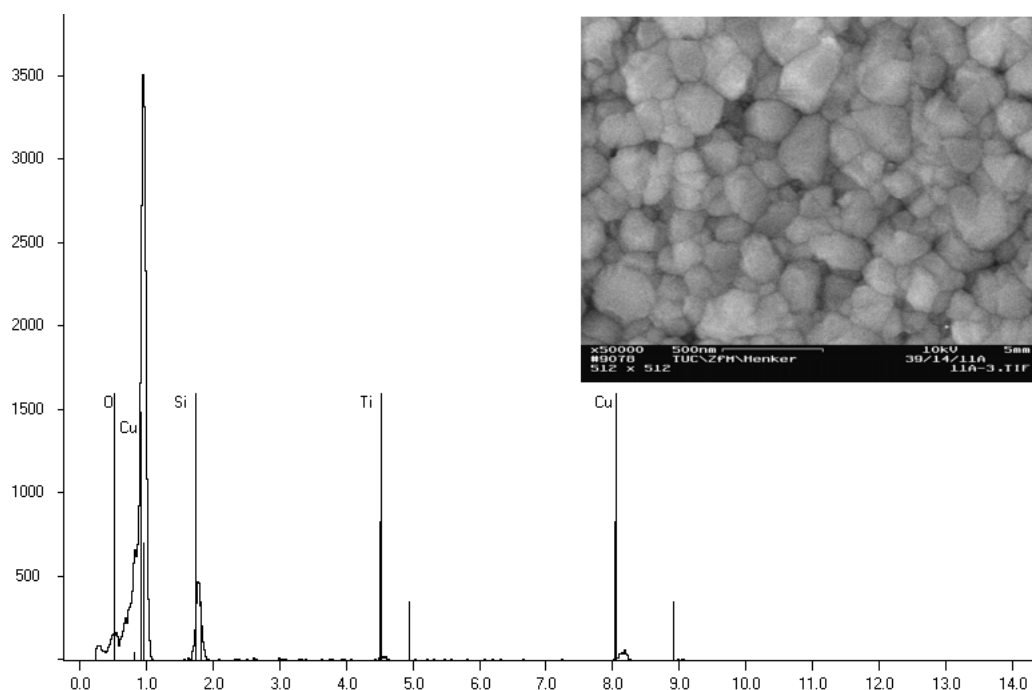


Bild 3.13: EDX-Spektrum einer geschlossenen Kupferschicht auf TiN, erhalten mit (TMVS)Cu(hfac).

nichtmetallischen Unterlagematerialien wie TiN wird häufig eine schlechte Haftung der Schichten unmittelbar nach der Abscheidung beobachtet. Dies wird unter anderem einer fluorhaltigen Zwischenschicht zugeschrieben, die sich an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der CVD-Kupferschicht bildet ([7], S. 108-109).

Besonders die Additive des Precursors beeinflussen die Adhäsion. Durch Beimischung von TMVS wird zwar die Stabilität der Substanz verbessert, jedoch verschlechtert sich die Haftung [41]. Zugewetztes H(hfac)-Dihydrat jedoch trägt nicht nur zu einer Erhöhung der Abscheiderate und zu einer verstärkten Keimbildung auf TiN bei [39], sondern verbessert die Adhäsion der abgeschiedenen Kupferschicht zu ihrer Unterlage [41] ebenso wie die Morphologie der Schichten [34].

Angesichts der langen Lagerzeit des hier verwendeten Precursorgemisches von sieben Jahren muss man davon ausgehen, dass die Zusammensetzung nicht mehr jener entspricht, die zum Zeitpunkt der Produktion der Chemikalie 1997 eingestellt wurde. Möglicherweise ist es zu einer Abnahme der TMVS-Konzentration gekommen, was die im Vergleich zu früheren Arbeiten [36] höhere Abscheiderate erklären würde, selbst wenn dies zum Teil durch die höhere Precursorkonzentration in der Gasphase bei dem verwendeten Verhältnis von CupraSelect™ zu Argon begründet sein könnte. Vor allem aber die gute Haftung der Schichten auf TiN deutet auf eine veränderte Zusammensetzung des Precursorgemisches hin. Bedenkt man den positiven Einfluss des H(hfac), könnte es zu einer Zersetzung

eines Teils des (TMVS)Cu(hfac) gekommen sein, so dass sich der prozentuale Anteil an Hexafluoracetylaceton erhöht haben könnte. Insgesamt ist es jedoch erstaunlich, dass nach einer solch langen Zeit das CupraSelect™-Gemisch überhaupt noch verwendbar war und Abscheideergebnisse wie die hier beschriebenen erzielt werden konnten, angesichts derer man die Überlegenheit des (TMVS)Cu(hfac) über die untersuchten Neustoffe einräumen muss.



# Kapitel 4

## Atomlagenabscheidung (ALD)

Bei der Methode der Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD) handelt es sich um ein der chemischen Gasphasenabscheidung verwandtes Verfahren zur Schichtbildung. Wegen seiner Nähe zur CVD findet sich hin und wieder auch die Bezeichnung Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD). Das Verfahren wurde erstmals in den 1970er Jahren von Tuomo Suntola als Atomic Layer Epitaxy (ALE) beschrieben [42]. Für die Abscheidung polykristalliner oder amorpher Schichten soll jedoch im Folgenden die Bezeichnung ALD verwendet werden, da die Epitaxie das Wachsen monokristalliner Filme auf einem einkristallinen Substratmaterial bezeichnet. Eine generelle Einführung in Methoden und Möglichkeiten der Atomlagenabscheidung geben Suntola [43] sowie Ritala und Leskelä [44].

Die folgenden Ausführungen sollen einen kurzen einführenden Überblick zur ALD vermitteln, wobei insbesondere die Nutzungsmöglichkeiten dieses Verfahrens für die Mikroelektronik erörtert werden sollen. Neben den entsprechenden Literaturhinweisen wird dabei auch die Patentsituation auf diesem Gebiet ein wenig beleuchtet.

### 4.1 Charakteristika des Verfahrens

#### 4.1.1 Prozessführung

Anders als bei der CVD werden bei der ALD die zumeist zwei oder mehr Reaktanden nicht kontinuierlich, sondern durch inerte Spülschritte getrennt sequenziell der Reaktionskammer zugeführt.

Das Schema in Bild 4.1 stellt einen typischen ALD-Zyklus dar. Zu Beginn erfolgt die Adsorption eines Reaktionspartners auf der Substratoberfläche, die bei genügender Dauer des Precursorpulses gesättigt wird. Der nachfolgende Spül- und Pumpschritt dient dazu,

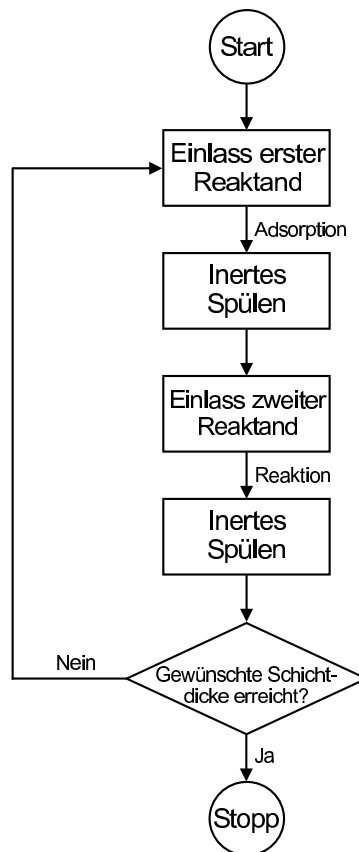


Bild 4.1: Schema eines typischen ALD-Zyklus.

überschüssige Moleküle zu entfernen, so dass nur diejenigen auf dem Substrat verbleiben, die durch Chemisorption ausreichend fest an die Oberfläche gebunden wurden. Ungebundene Moleküle und solche, die auf Grund von schwächeren Physisorptionseffekten auf dem Substrat gehalten werden, werden entfernt. So ergibt sich im Idealfall eine Monolage des Reaktanden, wobei selbst ausgedehnte Substrate und kleinste Strukturen gleichmäßig bedeckt werden können.

Nach dem Spülvorgang wird der zweite Reaktand zugeführt. Dabei kommt es zur Oberflächenreaktion zwischen diesem und den Adsorbaten. Da nur eine begrenzte Menge des ersten Reaktionspartners vorhanden ist, liegt ein selbstbegrenzter Reaktionsmechanismus vor. Dabei entsteht idealerweise eine Monolage der gewünschten Verbindung. Tatsächlich wird mit jedem ALD-Zyklus im Allgemeinen weniger als eine Atomlage abgeschieden, selbst wenn die Oberfläche vollständig mit Precursormolekülen gesättigt wurde. Diese besitzen jedoch eine gewisse räumliche Ausdehnung, und meist geht ein Großteil ihrer Bausteine in andere Reaktionsprodukte als das Schichtmaterial über, so dass normalerweise zwei bis drei Zyklen nötig sind, bevor eine vollständige Monolage der entstehenden Schicht vorliegt. Ein weiterer Spülschritt bildet den Abschluss eines

ALD-Zyklus und dient dazu, die Reaktionsprodukte sowie den überschüssigen Anteil des zweiten Reaktanden zu entfernen.

Diese Prozessfolge wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist, da diese auf Grund des selbstsättigenden Verfahrens lediglich von der Anzahl der Zyklen abhängt. Ein bedeutender Nachteil der Atomlagenabscheidung wird hierbei jedoch deutlich: Die Abscheiderate ist sehr gering und beträgt nur in Einzelfällen mehr als 1 Å pro Zyklus. Geht man beispielsweise davon aus, dass in einem solchen Prozess pro Zyklus ein Schichtdickenzuwachs von 0,08 nm erzielt wird, und nimmt man weiterhin eine Umlaufdauer von 5 s an, so ergibt sich eine Abscheiderate von 0,96 nm/min. Zu bedenken ist hierbei, dass Zykluszeiten von  $\leq 5$  s hohe Anforderungen an die verwendete Anlagentechnik stellen, da Reaktanden- und Gasflüsse innerhalb von sehr kurzer Zeit auf den gewünschten Wert eingestellt werden müssen.

Jedoch ist es mit kaum einer anderen Methode möglich, geschlossene Schichten von wenigen Atomlagen Dicke nahezu mit der Qualität des Volumenmaterials zu wachsen. Somit kann ein solches Verfahren sinnvollerweise nur angewendet werden, wenn es das Ziel ist, sehr dünne Schichten abzuscheiden, welche auf großen Substraten gleichmäßig und konform in Strukturen wachsen sollen. Dies relativiert gleichzeitig die obige Forderung nach einer möglichst kurzen Zykluszeit. Tatsächlich sind auch die Forderungen nach definierten und stabilen Flüssen der Reaktanden und Prozessgase weit weniger streng als bei vergleichbaren CVD-Prozessen. Da mit jedem Prozessschritt nur ein Reaktionspartner zugeführt wird und lediglich das Ziel einer gesättigten Substratoberfläche erreicht werden muss, sind gewisse Schwankungen im Precursorfluss und der Pulsdauer tolerabel. Im Sinne einer effizienten und wirtschaftlichen Prozessführung wird man aber trotzdem versuchen, die vorhandenen Optimierungsmöglichkeiten zu nutzen.

### 4.1.2 Reaktanden und Schichtbildung

Wegen der Nähe der Atomlagenabscheidung zur CVD verwundert es nicht, dass für ALD-Prozesse ähnliche, mitunter gar dieselben Quellsubstanzen wie bei der chemischen Gasphasenabscheidung Verwendung finden [44]. Trotzdem existieren einige Besonderheiten, auf die im Folgenden eingegangen werden soll.

Während für CVD-Prozesse darauf Wert gelegt wird, weniger reaktive Substanzen zu verwenden, damit es außer zur Oberflächenreaktion nicht zu unerwünschten Homogenreaktionen bereits in der Gasphase kommt, sind für die ALD gerade reaktivere Ausgangsstoffe erwünscht. Gasphasenreaktionen werden hierbei grundsätzlich ausgeschlossen, weil die Reaktionspartner getrennt voneinander zum Substrat geleitet werden [45].

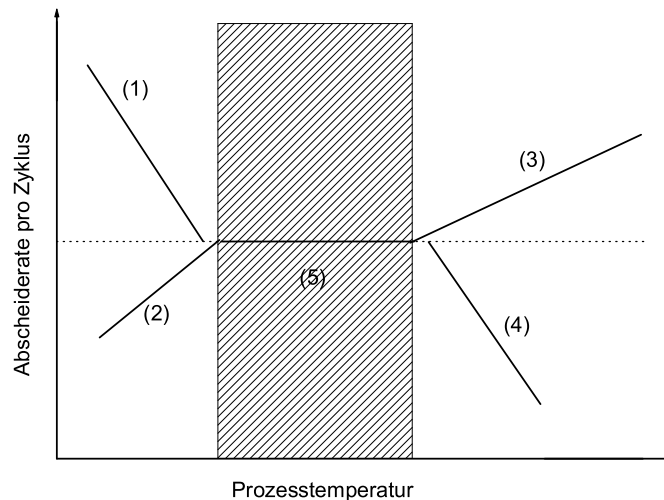


Bild 4.2: Abscheiderate in Abhängigkeit der Prozesstemperatur bei einem beliebigen ALD-Prozess [43]. (1) – Kondensation eines Reaktanden, (2) – Reaktionsbegrenzung, (3) – thermische Zersetzung eines Reaktionspartners, (4) – Desorption des adsorbierten Reaktanden, (5) – ALD-Fenster.

Spülschritte sorgen außerdem dafür, dass lediglich auf der Substratoberfläche Adsorbate eines Eduktes verbleiben, so dass es beim nachfolgenden Puls eines zweiten Reaktanden nur zu einer Heterogenreaktion an der Oberfläche kommen kann.

Zusätzlich muss die selbständige, thermische Zersetzung der Stoffe vermieden werden, da sonst die Selbstbegrenzung verloren geht und es zu einem kontinuierlichen Schichtwachstum ähnlich einem CVD-Prozess kommt. Um dies zu gewährleisten, müssen entsprechend stabile Quellsubstanzen ausgewählt werden. Weiterhin darf die Prozesstemperatur nicht zu hoch sein, da es sonst – neben der Gefahr der Zersetzung – auch zur Desorption der adsorbierten Reaktandenmoleküle von der Oberfläche kommen kann. Eine zu niedrige Temperatur kann hingegen die Kondensation der Ausgangsstoffe auf der Substratoberfläche bewirken. Eine unkontrollierte Menge des Reaktionspartners auf der Oberfläche ist die Folge, so dass das Schichtwachstum nicht mehr gleichmäßig voranschreitet. Tritt noch keine Kondensation ein, kommt es bei einer zu geringen Abscheiderate zu reaktionsbegrenztem Schichtwachstum, bei dem die Aktivierungsenergie für eine vollständige Umsetzung der Reaktionspartner noch nicht ausreicht. Daraus ergibt sich eine prinzipielle Darstellung, wie sie Bild 4.2 zeigt. Neben den besprochenen Bereichen einer zu geringen und zu hohen Temperatur ergibt sich eine Zone konstanter Abscheiderate, das so genannte ALD-Fenster [43].

Währenddessen ist bei der chemischen Gasphasenabscheidung, die meist ohne einen zweiten Reaktionspartner auskommen muss, zwingend eine Temperatur erforderlich, bei

der es zur thermischen Zersetzung des Precursors kommt. Dies zeigt einen weiteren Vorteil der ALD: Die Verwendung eines zweiten Reaktanden, abhängig von der Reaktion als Reduktions- oder Oxidationsmittel, in Verbindung mit dem Ziel eines selbstbegrenzten Abscheidemechanismus führt oft zu deutlich geringeren Prozesstemperaturen als bei einem vergleichbaren CVD-Prozess [46, 47].

Für einen erfolgreichen ALD-Prozess müssen einige zusätzliche Voraussetzungen erfüllt sein [44]: Dem Abscheideprozess überlagerte Ätzreaktionen müssen in jedem Fall ausgeschlossen werden. Während diese bei der CVD unter Umständen toleriert werden können, solange die Abscheiderate, die sich insgesamt ergibt, akzeptabel ist, behindern solche Vorgänge die Schichtbildung bei der ALD oft völlig. Außerdem werden Reaktionsprodukte angestrebt, die nicht ihrerseits wieder einen negativen Einfluss auf den entstehenden Film haben. Besonders für Rohrreaktoren, bei denen die Ausgangsstoffe auf einer Seite eingeleitet und am gegenüberliegenden Ende die Produkte abgepumpt werden, ist dies von Bedeutung. Sowohl die Edukte als auch die Reaktionsprodukte werden ähnlich einer Welle durch den Reaktionsraum geführt, wobei sich letztere mit fortschreitender Entfernung zum Gaseinlass anreichern. Werden diese von weiter hinten im Reaktor befindlichen Substraten adsorbiert, so beeinträchtigt dies die konforme, positionsunabhängige Schichtabscheidung, die man bei der ALD anstrebt.

Eine Grundvoraussetzung, um einen selbstsättigenden Reaktionsmechanismus zu realisieren, ist, dass die Reaktandenmoleküle überhaupt an aktiven Spezies der Substratoberfläche chemisorbiert werden können. Dazu sind entweder entsprechende funktionelle Gruppen nötig oder Zwischenreaktionen, die während des Anlagerungsprozesses ablaufen [48, 49]. Solche Mechanismen zu identifizieren und für ALD-Verfahren nutzbar zu machen, stellt eine der größten Herausforderungen dar.

### 4.1.3 Reaktoren

Der der Atomlagenabscheidung eigene, selbstsättigende und zyklische Verfahrensablauf gestattet es, mit vergleichsweise einfachen Reaktorkonfigurationen sowohl ausgedehnte Substrate wie 300-mm-Wafer als auch mehrere Proben gleichzeitig in einem so genannten Batch-Prozess zu bearbeiten [50]. Für die Halbleiterprozessierung sind in diesem Zusammenhang neben Einzelwaferanlagen auch Rohrreaktoren von Interesse [51]. Außerdem sind Konfigurationen bekannt, bei denen die Halbleiterscheiben flach auf beheizten Flächen liegend regalartig übereinander gestapelt werden [52, 53]. Für die Kombination der Atomlagenabscheidung mit vorhergehenden und nachfolgenden Prozessschritten bieten verschiedene Hersteller die Möglichkeit, ALD-Abschidekammern in entsprechende sog.

Clustertools zu integrieren [54]. Diese erlauben es, die Wafer ohne Unterbrechung des Vakuums zum nächsten Bearbeitungsschritt weiterzuleiten.

Wie bei der CVD auch kann die Zuführung der gasförmigen Reaktanden auf verschiedene Weise erfolgen. Prozessgasflüsse werden mit Hilfe von Ventilen und Massenflussreglern gesteuert, während flüssige Ausgangsstoffe mittels Verdampfer oder Dampfdrucksättiger nebst einem Trägergas dem Prozessraum zugeführt werden können. Zusätzlich erlaubt die ALD eine unkritischere Nutzung fester Quellsubstanzen [55]. Da es nur auf die Sättigung der Substratoberfläche mit Reaktandenmolekülen ankommt, ist ein konstanter Precursorfluss zwar wünschenswert, jedoch nicht zwingend erforderlich. So können entsprechende Feststoffe in situ zur Sublimation gebracht werden. Der entstehende Dampf wird anschließend mit Hilfe eines Trägergases und gesteuert von Blenden oder Ventilen pulsweise dem Reaktionsraum zugeleitet [56].

Eine weitere Möglichkeit, die Substratoberfläche sequenziell den Reaktandenflüssen auszusetzen, ist die Verwendung rotierender Auflagen [42, 57]. Die zu beschichtenden Substrate werden mit einer definierten Drehgeschwindigkeit an den Einlässen der Prozessgase entlang geführt, wobei entsprechende Vorkehrungen getroffen werden müssen, damit keine Vermischung der Reaktanden in der Gasphase erfolgt. Dies kann geschehen, indem die Gaseinlässe so dimensioniert werden, dass es zu einem laminaren Strom kommt, der vertikal auf die Substratoberfläche trifft. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Substrate außer an den Gaseinlässen mit Hilfe mechanischer Blenden abzuschirmen.

Weiterhin sind Methoden bekannt, bei denen lediglich ein Ausgangsstoff für die Schichtabscheidung verwendet wird. Ein selbstbegrenzter Abscheidemechanismus wird hierbei realisiert, indem die Sättigung der Substratoberfläche bei geringerer Temperatur erfolgt als die eigentliche Schichtbildung. Der zweite Reaktandenpuls, der normalerweise zur Abscheidereaktion führt, wird hier durch einen Heizvorgang ersetzt. Mittels leistungsstarker Lampen wird die Substrattemperatur kurzzeitig so weit erhöht, dass es zur thermischen Zersetzung der Adsorbate und damit zur Schichtbildung kommt [44].

## 4.2 Entwicklungstendenzen

Da für den Schichtbildungsprozess bei der ALD im Allgemeinen mehr als ein Reaktand nötig ist, ist dieses Verfahren besonders prädestiniert, Schichten von Verbindungsmaterialien abzuschneiden. Bis heute ist dies auch das bevorzugte Einsatzgebiet der ALD. Die Bildung elementarer Filme, beispielsweise von Metallen, ist erst in jüngerer Zeit zum Gegenstand der Entwicklung geworden. Dies ist vor allem bedingt durch gestiegene Anfor-

derungen an solche Schichten in der Mikroelektronik. Derartige Prozesse stellen jedoch eine besondere Herausforderung dar, wie in Abschnitt 4.3.2 erläutert wird.

### 4.2.1 Elektrolumineszenzdisplays

Wie eingangs erwähnt, begann die Entwicklung der ALD vor 25 bis 30 Jahren. Damals wurde dieses Verfahren zur Herstellung elektrolumineszenter Anzeigen, so genannter Thin Film Electroluminescent Displays (TFEL) genutzt [44]. Auch heute noch kommt die ALD vor allem hierfür zum Einsatz [58]. Zur Fabrikation solcher Anzeigen ist es nötig, dünne, dichte Schichten verschiedener Materialien konform auf großen Substratflächen abzuscheiden. Wegen des selbstbegrenzten Reaktionsmechanismus bei der Atomlagenabscheidung gelingt dies durch entsprechend lange Reaktandenpulse, so dass eine vollständige Sättigung der Substratoberfläche erreicht wird und das Schichtdickenwachstum an jeder Stelle gleichmäßig voranschreitet.

In erster Linie werden elektrolumineszente Materialien, Isolatorschichten sowie transparente Elektroden benötigt. Besonders die Dielektrika müssen hohen Anforderungen gerecht werden. Typischerweise haben die Schichten, deren Dicke nur wenige hundert Nanometer beträgt, Spannungen von einigen hundert Volt Stand zu halten [44]. Um die Durchbruchfestigkeit des Isolators über der gesamten Displayeinheit zu gewährleisten, müssen dichte Filme ohne Einschlüsse oder Fehlstellen abgeschieden werden, was mit der ALD möglich ist. Dabei kommen vor allem Materialien wie Aluminiumoxid oder Mischoxide, beispielsweise ATO, Aluminium-Titan-Oxid, zum Einsatz [59, 60].

Besonders polykristalline Schichten des Zinksulfid-Mangan ( $\text{ZnS:Mn}$ ) sind als Lumineszenzmaterial für TFEL-Displays geeignet und können ebenfalls mittels Atomlagenabscheidung erzeugt werden [61]. Für mehrfarbige Anzeigen sind zusätzliche Materialien vonnöten, die neben gelbem Licht, welches  $\text{ZnS:Mn}$  emittiert, weitere Spektralanteile liefern. Hier kommen unter anderem  $\text{CaF}$  und  $\text{SrS}$  in Betracht. Diese können zusätzlich mit optisch aktiven Dotanden, beispielsweise Seltenerdionen, versehen werden [44]. Die Dotierung geschieht in der Regel während des ALD-Prozesses [62].

### 4.2.2 Verbindungshalbleiter

Aus der Literatur sind ebenfalls Bestrebungen bekannt, III-V- und II-VI-Verbindungen mittels Atomlagenabscheidung zu erzeugen. Suntola [43] stellt diese Thematik ausführlich dar, wobei er besonders auf die Deposition von GaAs-Schichten eingeht. Ebenfalls erwähnt wird die Abscheidung anderer Verbindungen wie InP oder AlAs per ALD. Aus verschiedenen Gründen ist jedoch nie ein bemerkenswerter Durchbruch erzielt worden,

so dass für die epitaktische Abscheidung von Verbindungshalbleitern nach wie vor die Methoden der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) und der Molekularstrahl-epitaxie (MBE) dominieren [63, 49].

## 4.3 ALD-Prozesse für die Mikroelektronik

Gleich mehrfach werden ALD-Prozesse in der International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)<sup>1</sup> des Jahres 2003 als potenzielle Lösungen zur Abscheidung dünnschichtartiger funktionaler Filme für mikroelektronische Zwecke angegeben [2, 64]. Die treibende Kraft für die Einführung der Atomlagenabscheidung ist der Bedarf nach wenigen Nanometer dicken, geschlossenen Schichten, welche konform selbst in kleinsten Geometrien deponiert werden müssen.

### 4.3.1 Front End of Line

Im Bereich der FEOL-Prozesse<sup>2</sup> wird diese Methode vor allem zur Schichtbildung hochpermittiver Isolatoren, so genannter High-K-Dielektrika, favorisiert [64]. Während die Anwendung solcher Materialien als Gate-Isolatoren weiter auf sich warten lässt, steht ihre Einführung als Kondensatordielektrika für Speicherbausteine unmittelbar bevor [65]. Hierbei wird neben  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  vor allem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als aussichtsreiches Dielektrikum für Speicherkondensatoren angesehen [64].

Ausgehend von den langjährigen Erfahrungen der Abscheidung von Oxidschichten für TFEL-Anzeigen sind diese ALD-Prozesse für die Mikroelektronik weiterentwickelt worden [66]. Außer den oben genannten können noch eine Reihe weiterer Oxide und Mischoxide, beispielsweise  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  oder  $\text{HfO}_2$  atomlagenweise abgeschieden werden [67, 68].

Vorteilhaft für die Deposition von Metalloxiden ist die Tatsache, dass solche Oberflächen im Allgemeinen von Hydroxylgruppen terminiert sind. Diese stellen geeignete Adsorptionsplätze für die Reaktanden dar, so dass eine wesentliche Voraussetzung für einen funktionierenden ALD-Prozess erfüllt ist [44].

Als Metallprecursoren kommen häufig Halogenide, vor allem Chloride zum Einsatz, jedoch auch metallorganische Substanzen wie Metallalkyle, Metallalkoxide oder

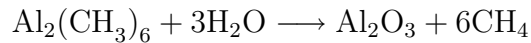
---

<sup>1</sup>im Folgenden als Roadmap bezeichnet

<sup>2</sup>Front End of Line (FEOL): Zusammenfassende Bezeichnung für sämtliche Herstellungsschritte integrierter Schaltungen, die zur Definition einzelner aktiver und passiver Bauelemente auf einem Halbleitersubstrat, jedoch nicht zur Herstellung der elektrischen Verbindungen (Metallisierung) zwischen ihnen führen.



$\beta$ -Diketonate [63]. Die meisten ALD-Prozesse zur Oxidabscheidung gestatten die Verwendung wenig aggressiver Oxidationsmittel wie Wasser [66, 67], beispielsweise bei der Abscheidung von Aluminiumoxid aus Trimethylaluminium (TMA):



Nur in Einzelfällen ist es nötig, stärkere Reaktanden wie Wasserstoffperoxid oder Ozon zu verwenden. Andererseits wurden auch Prozesse beschrieben, bei denen ein Alkoxid als Sauerstofflieferant dient, so dass auf ein zusätzliches Oxidationsmittel gänzlich verzichtet werden kann [63].

### 4.3.2 Back End of Line

Für die Bildung der Metallisierungssysteme moderner integrierter Schaltkreise ist es erforderlich, dünnste Schichten verschiedener Materialien konform in Strukturen abzuscheiden. In der Damascene-Architektur wird dabei das vorstrukturierte Dielektrikum zunächst mit einer dünnen Diffusionsbarriereschicht versehen. Danach erfolgt die Abscheidung einer so genannten Seed Layer, einer wenige Nanometer dicken Metallschicht, die als Ausgangspunkt für die nachfolgende Galvanik fungiert, mit der eine dickere Kupferschicht zur Herstellung der eigentlichen Leitbahn erzeugt wird. Den schematischen Aufbau einer solchen Struktur zeigt Bild 4.3. Bisher werden sowohl die benötigte Barriere-

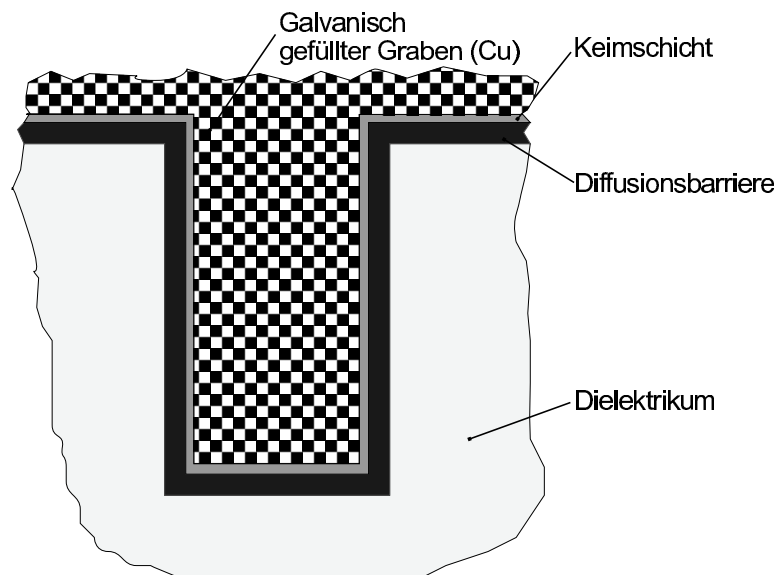


Bild 4.3: Querschnitt einer Leitbahnstruktur. Der Graben wurde galvanisch mit Kupfer gefüllt, jedoch noch nicht chemisch-mechanisch planarisiert.

wie auch die Keimschicht mit Hilfe der Sputtertechnik erzeugt. Wie eingangs dargestellt

(Bild 1.1), können mit diesem Verfahren aber nur mit hohem Aufwand konforme Schichten in engen Strukturen erzeugt werden.

Die ALD wird deshalb vor allem zur Abscheidung der Diffusionsbarrierschichten als aussichtsreiche Methode angesehen [2]. Da es mit diesem Verfahren möglich ist, dünnste Filme hoher Qualität konform zu erzeugen, ist dies für die Barrieren von besonderem Interesse, weil die verwendeten Materialien im Allgemeinen einen um ein Vielfaches höheren spezifischen Widerstand aufweisen als die stromführenden Metallschichten. Um aber den Gesamtwiderstand der Metallisierung, besonders aber den der Durchkontaktierungen klein zu halten, müssen die hochohmigeren Schichten so dünn wie möglich sein, wobei sie jedoch ihre physikalische Funktion der Diffusionssperre nicht einbüßen dürfen [69].

Auch in diesem Fall nutzt man die Tatsache aus, dass bei der ALD zwei Reaktanden zur Schichtbildung führen. So können verschiedene Übergangsmetallnitride abgeschieden werden, darunter WN, TiN [70] und TaN [71], wobei Schichtdicken  $\leq 5$  nm möglich sind. Für eine weitere Verringerung der Dicke bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Barrierewirkung erlangen gegenwärtig ternäre Barrieren an Bedeutung. Beispielsweise konnten per ALD extrem dünne Schichten von 2,5 nm aus Wolframcarbidnitrid ( $\text{WN}_x\text{C}_y$ ) erfolgreich in eine Dual-Damascene-Struktur integriert werden [72]. Für die Herstellung solcher Schichten sind nunmehr drei Quellsubstanzen nötig: Die ALD von Wolframcarbidnitrid gelingt unter anderem mittels Wolframhexafluorid ( $\text{WF}_6$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Triethylbor (TEB) [73].

Ein anderer Ansatz, die Barrierendicke weiter zu verringern, hat zum Ziel, die Korngrenzendiffusion der Kupferatome durch die im Allgemeinen polykristalline Sperrschicht so weit wie möglich zu verhindern. Hier ermöglicht die ALD wegen ihres schichtweisen Abscheidemechanismus die Bildung so genannter Nanolamine. Dies sind Stapel von Schichten verschiedener Materialien, die nacheinander deponiert werden. Wie beispielsweise Elers et al. berichten [73], erreicht man durch wechselweises Abscheiden von TiN und  $\text{WN}_x$  bzw.  $\text{WN}_x\text{C}_y$  zum einen eine deutlich verbesserte Barrierewirkung, zum anderen können weitere Eigenschaften der Schicht wie der spezifische elektrische Widerstand ebenfalls optimiert werden.

Neben den Diffusionsbarrierschichten muss ebenso die Keimschicht für die Elektrodeposition konform und geschlossen abgeschieden werden. Dies mittels ALD zu realisieren, stellt eine große Herausforderung dar, denn die Atomlagenabscheidung elementarer Schichten gestaltet sich besonders bei Metallen schwierig. Zuerst einmal benötigt man geeignete Metallprecursoren, die stabil genug sind, um nicht durch thermische Zersetzung den selbstbegrenzten Reaktionsmechanismus der ALD zu gefährden. Als mögliche

Quellsubstanzen können hierbei erneut Metallchloride und Metallorganika identifiziert werden, bei denen das Metall in einer höheren Oxidationsstufe vorliegt [63].

Während die Atomlagenabscheidung elementarer Edelmetallfilme aus entsprechenden metallorganischen Precursoren auch mit Oxidationsmitteln gelingen kann [49, 74], sind für die Abscheidung von Schichten unedler Metalle meist Reduktionsmittel unabdingbar. Oft erweist sich hierbei Wasserstoff als zu schwach, so dass entweder Plasmaprozesse durchgeführt oder andere Reaktanden gefunden werden müssen [75].

Die Reduktion von CuCl zu Cu gelang beispielsweise in Verbindung mit Zn. Da jedoch Zink als Legierungselement leicht in die entstehende Kupferschicht eingebaut wird, erhöht sich der spezifische Widerstand des Kupfers. Außerdem kommt es während des CuCl-Pulses zur Ausdiffusion des Zn, was zur Reduktion des CuCl führt und einen selbstsättigenden Abscheideprozess verhindert [76]. Besonders die Bildung elementarer Kupferschichten weist zusätzlich eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Substratmaterial auf. So konnten Mårtensson und Carlsson [47] zeigen, dass sich ein ALD-Prozess auf einer Palladiumunterlage wegen ihrer katalytischen Wirkung problemlos realisieren ließ, während die Bemühungen, Kupfer per ALD abzuscheiden, auf einer Reihe anderer Substratmaterialien scheiterten. Die Autoren führen in diesem Zusammenhang erneut an, dass Oberflächenspezies, an denen es zur Chemisorption der Precursormoleküle kommen kann, für solche Prozesse eine unabdingbare Voraussetzung darstellen.

Dabei ist es aber auch möglich, die Reihenfolge der Reaktandenpulse zu tauschen und den Abscheidezyklus mit dem Reduktionsmittel zu beginnen, welches möglicherweise einfacher an der Substratoberfläche zu adsorbieren in der Lage ist. Solanki und Pathangey [77] gelang es auf diese Weise, elementare Kupferschichten auf Glas, Ta, TiN und TaN zu bilden, wobei sie verschiedene Alkohole und Aldehyde als Reduktionsmittel, sowie Cu(hfac)<sub>2</sub> als Kupferprecursor verwendeten. Elers et al. [78] patentierten einen ALD-Prozess, bei dem neben CuCl als Kupferlieferant Triethylbor als Reduktionsmittel verwendet wird.

Im Gegensatz zur direkten Abscheidung besteht auch die Möglichkeit, elementare Metallschichten zu bilden, indem eine entsprechende Oxidschicht per ALD abgeschieden und anschließend reduziert wird [79, 80]. Utriainen et al. [81] berichten hierbei über solche Prozesse für Pt, Ni und Cu, wobei Metallacetylacetonate sowie Wasser oder Ozon als Reaktanden Verwendung finden. Sie erwähnen aber auch, dass die Reduktion der Oxidschicht für edlere Metalle wie Ni oder Pt besser zu realisieren ist als beispielsweise für Kupfer. Eine Schwierigkeit dieses Verfahrens liegt jedoch im benötigten Reduktionsschritt. Wird dieser erst nach dem ALD-Prozess durchgeführt und die Oxidschicht komplett zum Metall umgewandelt, kommt es zur Volumenabnahme, was unter Umständen

zur Bildung von Löchern in der Schicht führen kann, so dass ein wesentlicher Vorteil der ALD, die Bildung dünner, geschlossener Schichten, verloren geht [81]. Dies kann umgangen werden, indem der Reduzierschritt in den ALD-Zyklus integriert wird, wie Chae et al. [82] berichten.

Hinsichtlich der untersuchten, neuartigen Kupfertrifluoracetate als Precursoren für die CVD kann vorerst nur gemutmaßt werden, ob diese für ALD-Prozesse geeignet sind. Die Tatsache jedoch, dass mit Hilfe von Wasserstoff Kupferschichten erzeugt werden konnten, lässt auf ein gewisses Potenzial der Substanzen für die Atomlagenabscheidung hoffen. Besonders zu erwähnen ist hierbei auch ihre relative Stabilität verglichen mit anderen Cu(I)-Substanzen, denn die CVD-Prozesse mussten bei vergleichsweise hohen Temperaturen durchgeführt werden. Unter Umständen könnten mit stärkeren Reduktionsmitteln ALD-Prozesse mit diesen Quellsubstanzen bei geringen Abscheidetemperaturen durchgeführt werden, bei denen die thermische Zersetzung der Stoffe noch nicht stattfindet.

Während die bisher beschriebenen Möglichkeiten der Metall-ALD anstreben, die physikalische Dampfphasenabscheidung als Schichtbildungsverfahren für die Keimschicht zu ersetzen, sind auch Bestrebungen bekannt, gänzlich auf die Seed Layer zu verzichten und die galvanische Kupferabscheidung direkt auf einer genügend leitfähigen Barrierschicht zu initiieren [2, 83]. Refraktärmetalle wie W, Ti oder Ta fallen jedoch als Startschicht aus, weil durch die Bildung eines Oberflächenoxids die Haftung des galvanischen Kupfers an diesen Materialien eingeschränkt wird. Demgegenüber scheinen Edelmetalle wie Pt, Pd oder Ru besser geeignet zu sein [84]. Vor allem Ruthenium hat sich hier als ein Material erwiesen, mit dem die elektrochemische Deposition von Kupfer mit guter Adhäsion möglich ist [85].

Für eine möglichst dünne, konforme Rutheniumschicht ist erneut die Atomlagenabscheidung von Interesse. Wegen einer etwa um den Faktor zwei geringeren Enthalpie für die Oxidbildung im Vergleich zu Kupfer [84] gelingt die ALD von Ru auch mit Oxidationsmitteln. Aaltonen et al. [86] beschreiben einen Prozess, in dem solche Schichten aus Bis(cyclopentadienyl)ruthenium und Sauerstoff auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bei Temperaturen  $< 400\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden.

Insgesamt erscheinen diese Resultate viel versprechend, vor allem auch deshalb, weil Ruthenium mit Kupfer offenbar kaum Mischphasen zu bilden in der Lage ist. Selbst nach einer Temperaturbehandlung von Kupfer auf Ruthenium bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  für 4 h kommt es nicht zur Legierungsbildung, wie Johnston et al. angeben [85]. In keinem Fall wurde jedoch bisher die Wirkung von Ruthenium als Diffusionsbarriere für Kupfer anhand elektrischer Messungen wirklich nachgewiesen. Lane et al. [84] gehen sogar davon aus, dass für eine Barrierewirkung sowie zur Verbesserung der Adhäsion der Edelmetallschichten

am Untergrund wiederum dünne Filme von Übergangsmetallen wie W oder Ta nötig sein werden, während Aaltonen et al. [86] von einer guten Haftung der mit ALD erzeugten Rutheniumschichten sprechen.

Selbst wenn gegebenenfalls auf solche Haftsichten verzichtet werden kann, sind Bestrebungen zur ALD von Übergangsmetallen wie Wolfram notwendig. Noch immer werden die elektrischen Kontakte in der ersten Metallisierungsebene, die direkt an die aktiven Gebiete der Bauelemente heranführen, mit diesem Material realisiert. Dabei wird für eine saubere Füllung der engen Strukturen künftig die ALD zur Bildung einer dünnen, konformen Nukleationsschicht in Verbindung mit der nachfolgenden Wolfram-CVD das bevorzugte Verfahren sein [2]. Derartige ALD-Prozesse basieren beispielsweise auf der sequenziellen Reaktion zwischen Wolframhexafluorid ( $WF_6$ ) und Disilan ( $Si_2H_6$ ) [87].

## 4.4 Hersteller

Der Entwicklung der ALD Rechnung tragend, die sich vornehmlich auf die Produktion großflächiger Dünnschichtanzeigen konzentrierte, sind viele Hersteller nach wie vor darauf ausgerichtet. Zu nennen ist hier in erster Linie die Firma Planar Systems, Inc., die mittlerweile Beschichtungstechnologien nicht mehr nur für Displayeinheiten anbietet. Mehr und mehr rücken die Bedürfnisse der Halbleiterindustrie in den Vordergrund, so dass hierfür entsprechende Werkzeuge und Verfahren bereitgestellt werden. Große Entwicklungsanstrengungen auf dem Gebiet der ALD unternimmt nach wie vor auch die Firma ASM Microchemistry, ehemals Mikrokemia Oy, eines der ersten Unternehmen überhaupt, welches die Methode der Atomlagenabscheidung zu vermarkten begann.

Mit den steigenden Anforderungen an die Beschichtungstechnologien für die Mikroelektronik, wodurch das Verfahren der ALD Eingang in die Roadmap gefunden hat, entdecken auch immer mehr traditionelle Ausrüster der Halbleiterindustrie dieses Gebiet für sich. So bieten beispielsweise die Firmen Genus, Inc. und Applied Materials, Inc. (AMAT) mittlerweile Clusteranlagen mit Abscheidekammern für ALD-Prozesse an, wobei der Fokus auf der Abscheidung von Diffusionsbarrieren (AMAT) beziehungsweise hochpermittiven Dielektrika (Genus) liegt. Auch Novellus Systems, Inc. fällt durch Bestrebungen im ALD-Sektor auf, unter anderem durch die Akquisition der Firma Angstrom im April 2004, die ALD-Anlagen unter dem Markennamen Atomos anbot. All diese Aktivitäten verdeutlichen, welche Bedeutung der ALD zunehmend beigemessen wird.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei neuartige, metallorganische Kupferkomplexe vorgestellt und auf ihre Tauglichkeit als Precursoren für MOCVD-Prozesse in der Mikroelektronik untersucht. Dabei handelt es sich um phosphitstabilisierte Kupfer(I)-Trifluoracetate, nämlich Tris(trimethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat (METFA), Tris(triethylphosphit)kupfer(I)trifluoracetat (ETTFA) und Tri(tris(trifluorethyl)phosphit)kupfer(I)trifluoracetat (CFTFA). Alle Stoffe weisen eine schwache, gelblich-grüne Färbung auf und sind bei Raumtemperatur dickflüssig bis fest. Außerdem sind sie in inerter Atmosphäre über Monate stabil. Qualitative CVD-Experimente sowie thermische Analysen der Substanzen zeigten, dass die Stoffe in der Lage sind, bei Temperaturen unter 400 °C Kupfer abzuscheiden.

Mit den Neustoffen erfolgten Abscheideprozesse in einer Vakuumanlage, die die Bedingungen der Halbleiterindustrie nachbildet. Hierbei wurden die Precursoren mit Hilfe eines Flüssigdosiersystems der Prozesskammer zugeleitet. Auf Grund ihrer hohen Viskosität mussten ETTFA und CFTFA verdünnt werden, wobei Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde. Wegen seiner ölartigen Konsistenz konnte METFA hingegen unverdünnt eingesetzt werden.

Sowohl mit METFA als auch mit CFTFA war es möglich, geschlossene Kupferschichten abzuscheiden. Dies gelang auf einer etwa 100 nm dicken, gesputterten Kupferkeimschicht, jedoch nur in Verbindung mit Wasserstoff als Reduktionsmittel. Dabei war aber die Abscheiderate sehr gering und bewegte sich zwischen 2 und 3 nm/min. Der spezifische elektrische Widerstand der Schichten war akzeptabel und betrug etwa 4 bis 5  $\mu\Omega\text{cm}$ .

Keiner der Precursoren war in der Lage, geschlossene Kupferschichten auf TiN zu erzeugen. Dort kam es lediglich zur Bildung einzelner, nicht koaleszierter Körner. Zusätzlich wurden bei allen Substanzen besonders an dünnen, gesputterten Kupferschichten Agglomerations- und Lochbildungserscheinungen festgestellt. Diese waren so stark, dass

im Fall des ETTFa mit steigender Prozesstemperatur nahezu die gesamte Titanitridunterlage freigelegt wurde. Bei CFTFA traten in Prozessen ohne Wasserstoff zusätzlich noch schwere Schäden am Substratmaterial TiN/SiO<sub>2</sub> auf. Dies sowie die geringe Abscheiderate bei den Prozessen mit Wasserstoff deuten auf einen der Abscheidung überlagerten Ätzvorgang hin.

Alle untersuchten Substanzen weisen einen vergleichsweise geringen Dampfdruck auf, weswegen es während der CVD-Prozesse zur Bildung von Kondensaten kam. Dies konnte selbst mit hohen Trägergasflüssen von einigen Litern Argon pro Minute nicht immer vermieden werden. Vor allem METFA neigt zusätzlich zu einer vorzeitigen Ligandenabgabe im Vakuum, was zur Bildung von Ablagerungen in der Prozesskammer führte.

Im Gegensatz dazu konnten mit (TMVS)Cu(hfac) als Referenzsubstanz hochwertige Kupferschichten abgeschieden werden. Auf einer gesputterten Kupferkeimschicht wurden Abscheideraten über 150 nm/min erzielt, wobei im Temperaturbereich zwischen 180 und 200 °C der Übergang vom reaktionsbegrenzten zum transportbegrenzten Abscheider regime beobachtet wurde. Bei der Abscheidung auf gesputtertem TiN kam es bereits nach einer sehr kurzen Inkubationszeit von weniger als 10 s zur Keimbildung, so dass nach einer Prozesszeit von 2 min geschlossene Kupferschichten mit spezifischen Widerständen unter 3  $\mu\Omega\text{cm}$  vorlagen. Entgegen der oft beobachteten unbefriedigenden Adhäsion der Schichten auf Barrierematerialien bestand das auf TiN abgeschiedene Kupfer den Tape Test problemlos.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen, die mit den phosphitstabilisierten Kupfer(I)-Trifluoracetaten erzielt wurden, zeigt die Überlegenheit des (TMVS)Cu(hfac) hinsichtlich der Abscheideraten und Qualität der erzeugten Kupferschichten. Angesichts dieser Resultate kann den Neustoffen noch keine Tauglichkeit für mikroelektronische Prozesse bescheinigt werden, wobei das METFA vor dem CFTFA das größte Potenzial für eine weitere Entwicklung aufweist. Hierfür bedarf es jedoch zusätzlicher Untersuchungen, in denen die prinzipielle Chemie des Abscheideprozesses sowie der Einfluss der Liganden und des Lösungsmittels studiert werden müssen. Ziel muss es außerdem sein, die offenbar stattfindenden Ätzprozesse und ihre Ursachen zu verstehen.

Besonders die hohe Stabilität der Precursoren sowie die Tatsache, dass bevorzugt in Verbindung mit Wasserstoff als Reduktionsmittel geschlossene Kupferschichten erhalten wurden, deutet auf eine Anwendbarkeit dieser Substanzen für die Atomlagenabscheidung hin. Hierbei kann jedoch noch keine Aussage zum dabei nötigen Adsorptionsmechanismus der Precursormoleküle auf entsprechenden Substratoberflächen gemacht werden.

Dies ist eine Grundvoraussetzung, damit monolagenweises Wachstum von Schichten in einem selbstbegrenzten, zyklischen Prozess möglich ist. Zur Herstellung dünner

Schichten von Metalloxiden und -nitriden, beispielsweise als Dielektrika- oder Diffusionsbarrierefilme, ist diese in vielen Fällen erfüllt, wie zahlreiche in der Zeitschriften- und Patentliteratur dokumentierte Prozesse belegen. Dies findet seinen Niederschlag in Verfahren zur Abscheidung dünnster Schichten von Kondensatordielektrika oder Diffusionsbarrieren in der Halbleiterindustrie.

Für die Atomlagenabscheidung von Metallschichten, besonders unedler Metalle wie Kupfer, stellt die Adsorption der Precursormoleküle an den Substrat- und den entstehenden Metalloberflächen jedoch ein Hauptproblem dar. Selbst wenn für die ALD von Kupfer noch kein Durchbruch erzielt werden konnte, existieren hierfür einige viel versprechende Ansätze. Dazu zählen beispielsweise die direkte Abscheidung aus Kupferchlorid oder kupferorganischen Komplexen in Verbindung mit geeigneten Reduktionsmitteln, sowie die indirekte Deposition von Metallfilmen über die Bildung von Oxidschichten, die anschließend reduziert werden. Hinsichtlich der Anforderungen der Halbleiterindustrie wird die ALD von Metallen besonders zur Bildung der Keimschicht favorisiert, die für die galvanische Abscheidung von Kupfer zur Herstellung komplexer Metallisierungssysteme notwendig ist.



# Anhang A

## Anlagenbeschreibung

### A.1 CVD-Versuchsreaktor

Sämtliche neu entwickelten Precursoren wurden vor den Abscheideexperimenten an der Anlage Varian Gartek (Abschnitt A.2) auf ihre prinzipielle Tauglichkeit für die chemische Gasphasenabscheidung von Kupfer untersucht. Diese Experimente, wie auch die Entwicklung der Stoffe, erfolgten am Institut für Chemie der TU Chemnitz [19] und wurden in einem Rohrreaktor durchgeführt, dessen schematischer Aufbau aus Bild A.1 hervorgeht.

Es handelt sich um ein horizontales Quarzglasrohr, in das kleine Waferstücke von einigen Quadratzentimetern Größe eingelegt werden können. Mit einer Heizkassette wird der Heißwandreaktor auf die gewünschte Prozesstemperatur gebracht. Neben einer Vorrichtung zum Verdampfen fester Quellsubstanzen befindet sich am Versuchsaufbau ein Vorratsgefäß für Flüssigkeiten, die direkt aus der flüssigen Phase heraus verdampft werden können. Der Dampf wird mittels eines Trägergases zur Prozesskammer geleitet, wo die Abscheidung stattfindet. Am anderen Ende des Reaktors befindet sich vor den Vakuumpumpen eine Kühlfalle zur Aufnahme kondensierbarer Reaktionsprodukte.

### A.2 CVD-Anlage Varian Gartek

#### Aufbau

Im Gegensatz zum oben beschriebenen Rohrreaktor ist die CVD-Anlage Varian Gartek in ihrer Art an die in der Halbleiterindustrie üblichen Maschinen zur Waferbearbeitung angelehnt. Nachdem sie etwa zwei Jahre lang ungenutzt war, wurde die Anlage im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wieder in Betrieb genommen. Dabei wurde die Vakuumkammer einer Grundreinigung unterzogen. Defekte Bauteile und Steuerelemente sowie

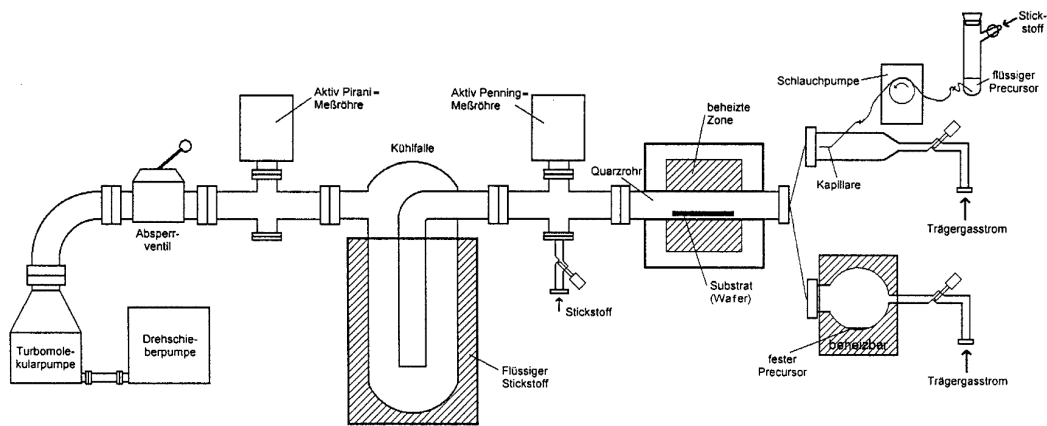


Bild A.1: Horizontaler Heißwandreaktor zur qualitativen Bewertung der CVD-Prozesse mit den neuen Kupferprecursoren.

schadhafte Dichtungen wurden ersetzt.

An der CVD-Anlage (Bild A.2) können Abscheideprozesse an Substraten bis zu einer Größe von 100 mm Durchmesser durchgeführt werden, wobei jeweils ein Wafer pro Prozess bearbeitet werden kann. Über eine Schleusenkammer (Load Lock) wird das Substrat in die Prozesskammer eingebracht, so dass letztere nicht belüftet werden muss. Der Wafer liegt dabei flach auf einer Graphitplatte auf und wird über diese rückseitig resistiv beheizt. Die Temperatur der Heizeinrichtung wird mit Hilfe von fünf Thermoelementen Typ R (Pt-Rh/Pt) überwacht und geregelt, wobei sie einen Wert von 600 °C nicht überschreiten darf. Die Substrattemperatur selbst stellt sich in Abhängigkeit der Prozessbedingungen (Druck, Gasfluss und -art) ein und kann über vorher bestimmte Kalibrierkurven für die jeweiligen Bedingungen in Abhängigkeit der gewählten Heizertemperatur ermittelt werden.

Anders als bei dem CVD-Testsystem handelt es sich bei der Anlage Gartek um einen Kaltwandreaktor, da lediglich der Wafer auf die benötigte Prozess Temperatur gebracht wird. Die Kammerwand hingegen wird so temperiert, dass der eingeleitete Precursor-dampf nicht daran kondensiert, es aber noch nicht zu einer Zersetzung kommt. Hierfür steht ein silikonölbasiertes Heizsystem zur Verfügung, bei dem eine Temperatur von 150 °C nicht überschritten werden darf.

### Vakuumsystem

Zur Evakuierung des Prozessraumes und der Schleusenkammer stehen zwei Vakuumstrecken zur Verfügung, die je nach Bedarf zusammengeschaltet werden können. Während eines Abscheideprozesses wird die Trägerplatte, auf der der Wafer ruht, von unten gegen einen Metallring gedrückt, so dass der Rückseitenraum, in dem sich unter anderem

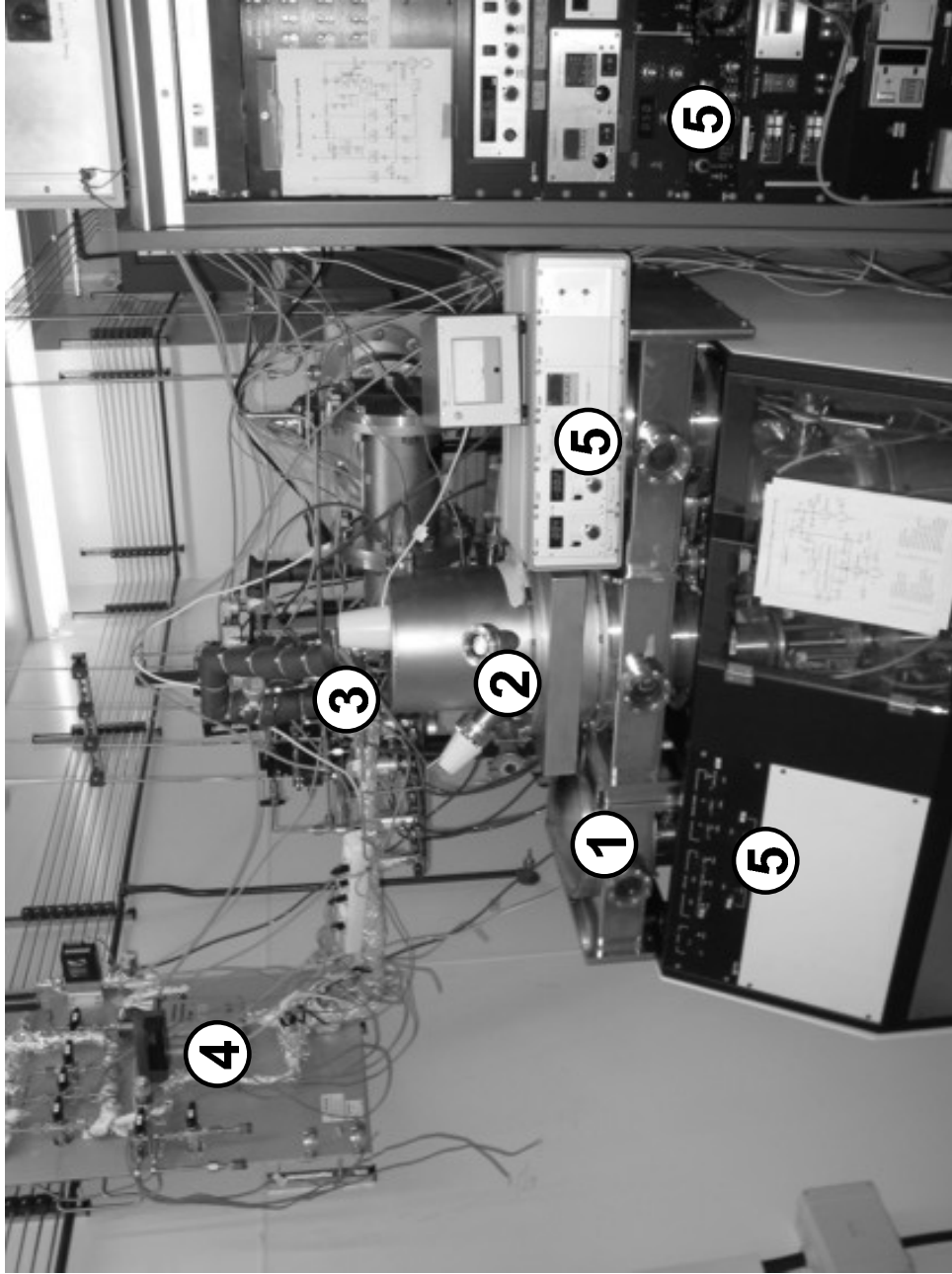


Bild A.2: Foto der CVD-Anlage Varian Gartek. (1) – Load Lock, (2) – Prozesskammer, (3) – Gaszuleitung, (4) – Flüssigdosiersystem ohne Vorratsbehälter, (5) – Steuereinheit.

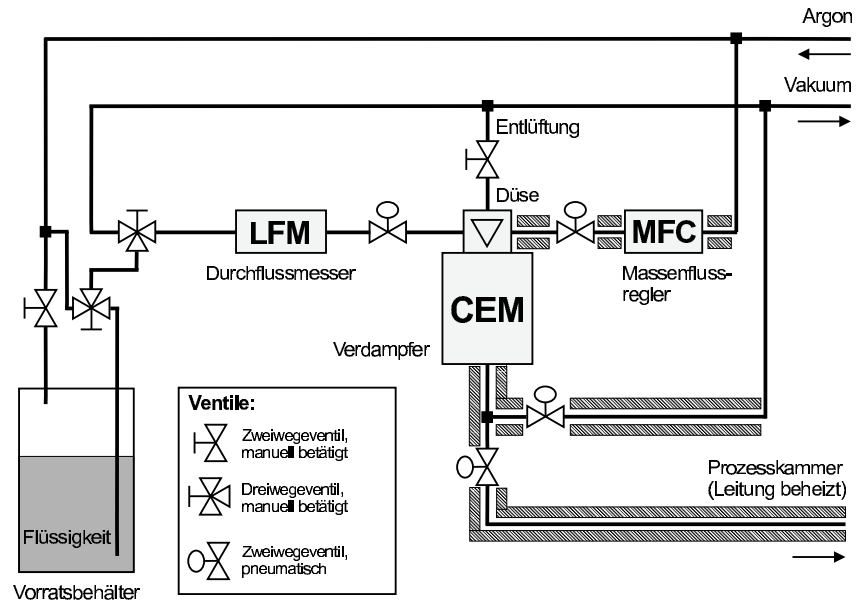


Bild A.3: Schema eines Flüssigdosiersystems.

der Heizer und die Manövriereinrichtung für das Schleusen des Wafers befinden, von der eigentlichen Prozesskammer getrennt wird. Das rückseitige Vakuum wird dabei von einer Turbomolekularpumpe aufgebaut, wobei zur Aufrechterhaltung des Vorvakuums eine Drehschieberpumpe zum Einsatz kommt. Eine weitere Drehschieberpumpe sorgt für das Vorvakuum der Prozesskammer. Das Prozessvakuum wird wegen der benötigten hohen Saugleistung letztlich mit Hilfe einer Rootspumpe realisiert.

### Gase

Für die Durchführung der Prozesse stehen als Inertgase Argon und Stickstoff zur Verfügung, wobei  $N_2$  der Reinheit 99,996 % lediglich zum Belüften der Schleusenkammer verwendet wird. Neben der Funktion als Trägergas für die Flüssigprecursoren besteht die Möglichkeit, Argon über einen zusätzlichen Anschluss in die Prozesskammer einzuleiten. Außerdem steht Wasserstoff als weiteres Träger- und Prozessgas zur Verfügung.

### Dosiersystem

Zur Bereitstellung flüssiger Precursoren für die chemische Gasphasenabscheidung ist die Anlage mit zwei unabhängig voneinander arbeitenden Flüssigdosiersystemen (LDS) ausgestattet. Eines der Systeme wird für die Prozesse mit CupraSelect™ verwendet; das zweite steht für die Abscheideversuche mit den neu entwickelten Precursoren zur Verfügung.

Bild A.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Systems. Über ein Tauchrohr wird die zu dosierende Flüssigkeit durch Anlegen eines Argon-Überdrucks von 3 bar aus

einem Vorratsbehälter gedrückt und in einer Düse fein zerstäubt. Der Öffnungsgrad der Düse bestimmt den Durchfluss, der seinerseits mit Hilfe eines kalorimetrischen Durchflussmessgerätes (LiquiFlow Meter, LFM) überwacht wird. Beim Zerstäuben wird die Flüssigkeit mit dem vorgeheizten Trägergas vermischt, welches mittels Massenflussregler (Mass Flow Controller, MFC) dosiert wird. Das so erhaltene Aerosol wird anschließend erhitzt, so dass der Precursor verdampft. Dies geschieht in einem dünnen, beheizten, spiralförmigen Rohr im Verdampfer (Controlled Evaporator and Mixer, CEM). Für diesen Vorgang ist einerseits der Siedepunkt des Precursors von Bedeutung, andererseits jedoch auch die Zersetzungstemperatur der Substanz. Diese beiden Werte sollten weit genug auseinander liegen, um ein ausreichend breites Prozessfenster zu gewährleisten.

Bei dem Verfahren der Flüssigdosierung sind zwei Flüsse, der der Flüssigkeit und der des Trägergases, unabhängig voneinander zu regeln und so aufeinander abzustimmen, dass so wenig Trägergas wie möglich verwendet wird. Der Gasfluss muss jedoch ausreichend hoch sein, damit das Trägergas nicht übersättigt wird, wodurch es zu einer Kondensation des Precursors auf dem Weg zur Prozesskammer kommen würde ([7], S. 27-28). In diesem Zusammenhang ist ebenfalls die maximal mögliche Temperatur der Zuleitungen relevant. Auf Grund der eingeschränkten Hitzebeständigkeit des Dichtungsmaterials in den Pneumatikventilen kann an der Anlage Gartek eine Zuleitungs- und Verdampfertemperatur von 85 °C nicht überschritten werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore: Progress in Digital Electronics. *IEEE IEDM75 Technical Digest*, S. 11-13 (1975)
- [2] International SEMATECH et al. (Hrsg.): ITRS – The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2003 Edition, Interconnect. <http://public.itrs.net> (2003)
- [3] S. M. Sze: Semiconductor Devices. Physics and Technology. New York et al.: John Wiley & Sons, Inc. (2002)
- [4] G. Watanabe, J. Ortiz und R. Holbrook: High performance rf front end circuits using SiGe : C BiCMOS plus copper technologies. *Applied Surface Science*, Bd. 224, Nr. 1-4, S. 405-409 (2004)
- [5] C. Y. Chang und S. M. Sze (Hrsg.): ULSI Technology. New York et al.: McGraw-Hill (1996), S. 412-448
- [6] A. A. Istratov und E. R. Weber: Physics of Copper in Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 149, Nr. 1, S. G21-G30 (2002)
- [7] S. Riedel: Untersuchungen zur Integration von MOCVD-Titannitridbarriere- und Kupferschichten in Leitbahnsysteme der Mikroelektronik. Aachen: Shaker-Verlag (2002)
- [8] R. Kröger, M. Eizenberg, D. Cong, N. Yoshida, L. Y. Chen, S. Ramaswami und D. Carl: Properties of Copper Films Prepared by Chemical Vapor Deposition for Advanced Metallization of Microelectronic Devices. *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 9, S. 3248-3254 (1999)
- [9] C.-L. Lin, P.-S. Chen, Y.-C. Lin, B.-Y. Tsui und M.-C. Chen: Via-Filling Capability of Copper Film by CVD. *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 150, Nr. 7, S. C451-C456 (2003)
- [10] G. L. Griffin und A. W. Maverick: CVD Of Copper From Cu(II) Precursors. In: T. Kodas und M. J. Hampden-Smith (Hrsg.): The Chemistry of Metal CVD. Weinheim et al.: VCH Verlagsgesellschaft mbh (1994), S. 175-238
- [11] M. J. Hampden-Smith und T. T. Kodas: Chemical Vapor Deposition of Copper from Cu(I) Compounds. In: T. Kodas und M. J. Hampden-Smith (Hrsg.): The Chemistry of Metal CVD. Weinheim et al.: VCH Verlagsgesellschaft mbh (1994), S. 239-302

- [12] H. K. Trost: Metallorganische Verbindungen nach Maß. Düsseldorf: VDI-Verlag (1992)
- [13] S. K. Reynolds, C. J. Smart, E. F. Baran, T. H. Baum, C. E. Larson und P. J. Brock: Chemical vapor deposition of copper from 1,5-cyclooctadiene copper(I) hexafluoroacetylacetonate. *Applied Physics Letters*, Bd. 59, Nr. 18, S. 2332-2334 (1991)
- [14] R. Kumar, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, W. Gilbert Lai und G. L. Griffin: Copper(I) Precursors for Chemical Vapor Deposition of Copper Metal. *Chemistry of Materials*, Bd. 4, S. 577-582 (1992)
- [15] P. Doppelt und T. H. Baum: Alkyne complexes of copper(I) (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato): syntheses and characterization of ( $\eta^2$ -bis(trimethylsilyl)acetylene) copper(I) (hfac), ( $\mu - \eta^2$ -bis(trimethylsilyl)acetylene) bis(copper(I) (hfac)) and a series of ( $\eta^2$ -alkyne) Cu(hfac) complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, Bd. 517, S. 53-62 (1996)
- [16] T. Geßner und H. Lang: 1. Zwischenbericht „Metallorganische Precursoren für Metallisierungssysteme in der Mikroelektronik“ im Rahmen der Förderung Innovative Forschung des SMWK. Chemnitz: TU Chemnitz (1998)
- [17] P. Hofmann: Massenflußregelung in modernen Vakuumprozessen. Definierter und reproduzierbarer Transport von Materialien mit geringem Dampfdruck. *Vakuum in Forschung und Praxis*, Bd. 10, Nr. 3, S. 209-217 (1998)
- [18] Y. Shen, S. E. Schulz, T. Geßner, L. Wittenbecher, H.-J. Sterzel, R. Riedel, C. Fasel und H. Lang: Copper(I) Carboxylates of Type [ $(n\text{Bu}_3\text{P})_m\text{CuO}_2\text{CR}$ ] ( $m = 1, 2$ ) as Precursors for the Deposition of Copper. unveröffentlicht (2003)
- [19] H. Lang, Y. Shen und A. Jakob: Institut für Chemie der TU Chemnitz, private Kommunikation des Autors (2004)
- [20] E. Eisenbraun, B. Zheng, J. Liu, C. Dettelbacher, P. J. Toscano, S. P. Murarka, R. Fiordalice, F. Pintchovski und A. E. Kaloyeros: CVD of copper from copper(II)  $\beta$ -diketonates using a new liquid delivery approach. In: T. S. Cale und F. S. Pintchovski (Hrsg.): *Advanced Metallization for ULSI Applications 1992*. Pittsburgh: Material Research Society (1993), S. 107-113
- [21] W. R. A. Vauck und H. A. Müller: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (2000), S. 371 ff.
- [22] K. Kröll: Trochnungstechnik. Bd. 2, Trockner und Trocknungsverfahren. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag (1998), S. 277 ff.
- [23] Registrierungsnummer 122-52-1, *Chemical Abstract Service*, American Chemical Society (2003)
- [24] C.-Y. Yang und J. S. Chen: Investigation of Copper Agglomeration at Elevated Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 150, Nr. 12, S. G826-G830 (2003)

- [25] T. Hara, K. Sakata und Y. Yoshida: Control of the (111) Orientation in Copper Interconnection Layer. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 5, Nr. 3, S. C41-C43 (2002)
- [26] Registrierungsnummer 69290-20-6, *Chemical Abstract Service*, American Chemical Society (2003)
- [27] L. N. Sigal, V. I. Kucherenko und V. F. Flerov: Effect of some organic additives on characteristics of iron-copper-chloride solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, Bd. 52, Nr. 2, S. 469 ff. (1979)
- [28] V. N. Flerov, V. I. Kucherenko, V. V. Isaev und G. P. Shulpin: Solution for chemical etching of metals. *Gorki Polytechnic Institute, USSR*, Pat.-Nr.: SU 75-2106314 (1976)
- [29] N. J. Nelson: Process and structure for etching copper. *PSI Star, Inc., Hayward, CA, USA*, Pat.-Nr.: US 4,451,327 (1984)
- [30] M. Utriainen, M. Kröger-Laukkanen und L. Niinistö: Studies of NiO thin film formation by atomic layer epitaxy. *Materials Science and Engineering B*, Bd. 54, S. 98-103 (1998)
- [31] M. Henzler und W. Göpel: Oberflächenphysik des Festkörpers. Stuttgart: B. G. Teubner (1991)
- [32] Registrierungsnummer 121-45-9, *Chemical Abstract Service*, American Chemical Society (2003)
- [33] J. Farkas, K.-M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas und L. J. Dubois: Etching of copper and copper oxide at high rates via generation of volatile copper species. *Materials Science and Engineering B*, Bd. 17, Nr. 1-3, S. 93-96 (1993)
- [34] A. K. Hochberg: User's Guide for CupraSelect Copper Precursor. Carlsbad, Calif.: Schumacher Corp. (1994)
- [35] J. A. T. Norman, D. A. Roberts, A. K. Hochberg, P. Smith, G. A. Petersen, J. E. Parmer, C. A. Apblett und T. R. Omstead: Chemical additives for improved copper chemical vapour deposition processing. *Thin Solid Films*, Bd. 262, S. 46-51 (1995)
- [36] J. Röber, C. Kaufmann und T. Gessner: Structure and electrical properties of thin copper films deposited by MOCVD. *Applied Surface Science*, Bd. 91, S. 134-138 (1995)
- [37] J. Roeber und T. Gessner: Blanket copper CVD from hexafluoroacetylacetonato copper(I) vinyltrimethylsilane on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN and W using a liquid delivery system. In: R. Blumenthal und G. Janssen (Hrsg.): *Advanced Metallization for ULSI Applications in 1994*. Pittsburgh: Material Research Society (1995), S. 133-143
- [38] N. Awaya und Y. Arita: Accelerated-Deposition Rate and High-Quality Film Copper Chemical Vapor Deposition Using a Water Vapor Addition to a Hydrogen and Cu(HFA)<sub>2</sub> Reaction System. *Japanese Journal of Applied Physics*, Bd. 32, Nr. 9A, S. 3915-3919 (1993)



- [39] A. Jain, K.-M. Chi, T. T. Kodas und M. J. Hampden-Smith: Chemical Vapor Deposition of Copper from Hexafluoroacetylacetonato Copper(I) Vinyltrimethylsilane. Deposition Rates, Mechanisms, Selectivity, Morphology, and Resistivity as a Function of Temperature and Pressure. *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 140, Nr. 5, S. 1434-1439 (1993)
- [40] W.-J. Lee, J.-S. Min, S.-K. Rha, S.-S. Chun und C.-O. Park: Copper chemical vapour deposition using copper(I) hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Bd. 7, S. 111-117 (1996)
- [41] T. Nguyen, L. J. Charneski und S. T. Hsu: Manufacturability of Chemical Vapor Deposition of Copper. *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 144, Nr. 8, S. 2829-2833 (1997)
- [42] T. Suntola und J. Antson: Method for producing compound thin films. Pat.-Nr.: US 4,058,430 (1977)
- [43] T. Suntola: Atomic Layer Epitaxy. *Materials Science Reports*, Bd. 4, S. 261-312 (1989)
- [44] M. Ritala und M. Leskelä: Atomic Layer Deposition. In: H. S. Nalwa (Hrsg.): Handbook of Thin Film Materials. Volume 1: Deposition and Processing of Thin Films. San Diego et al.: Academic Press (2002), S. 103-159
- [45] K.-E. Elers: Aspects of ALD processes for metallic interconnects. In: Materials Research Society (Hrsg.): Conference Proceedings USLI XVII – AMC 2001, S. 627-631 (2002)
- [46] K.-E. Elers, V. Saanila, P. J. Soininen, W.-M. Li, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanoja und W. F. A. Besling: Diffusion Barrier Deposition on a Copper Surface by Atomic Layer Deposition. *Chemical Vapor Deposition*, Bd. 8, Nr. 4, S. 149-153 (2002)
- [47] P. Mårtensson und J.-O. Carlsson: Atomic Layer Epitaxy of Copper. Growth and Selectivity in the Cu(II)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate/H<sub>2</sub> Process. *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 8, S. 2926-2931 (1998)
- [48] S. Haukka, E.-L. Lakomaa und A. Root: An IR and NMR Study of the Chemisorption of TiCl<sub>4</sub> on Silica. *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 97, Nr. 19, S. 5085-5094 (1993)
- [49] M. Leskelä und M. Ritala: Chemie der Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition): jüngste Entwicklungen. *Angewandte Chemie*, Bd. 115, S. 5706-5713 (2003)
- [50] T. Suntola und S. Lindfors: Verfahren und Vorrichtung zur Bildung von Dünnschichten. *Mikrokemia OY, Espoo, Finnland*, Pat.-Nr.: DE 195 81 483 T1 (1995)
- [51] T. S. Suntola, A. J. Pakkala und S. G. Lindfors: Apparatus for performing growth of compound thin films. *Oy Lohja AB, Virkkala, Finnland*, Pat.-Nr.: US 4,389,973 (1983)

- [52] P. Gadgil und T. E. Seidel: Vertically-stacked process reactor and cluster tool system for atomic layer deposition. *Genus, Inc., Sunnyvale, CA, USA*, internat. Patentanmeld.: PCT/US98/17741, veröff. unter WO 99/10558 (1999)
- [53] K.-S. Hyun, K. Park, N. Yoon, K. Choi und S. Jeong: Atomic layer deposition apparatus for depositing atomic layer on multiple substrates. *P.K. Ltd., Republik Korea*, Pat.-Nr.: US 6,042,652 (2000)
- [54] K. Doering, C. J. Galewski, P. N. Gadgil und T. E. Seidel: Processing chamber for atomic layer deposition process. *Genus, Inc., Sunnyvale, CA, USA*, internat. Patentanmeld.: PCT/US99/30147, veröff. unter WO 00/40772 (2000)
- [55] P. Mårtensson und J.-O. Carlsson: Atomic Layer Deposition of Copper on Tantalum. *Chemical Vapor Deposition*, Bd. 3, Nr. 1, S. 45-50 (1997)
- [56] P. Soininen und J. Patteri: Vorrichtung zur Bildung von Dünnschichten. *Mikrokeemia OY, Espoo, Finnland*, Pat.-Nr.: DE 195 81 484 T1 (1995)
- [57] P. L. Gadgil: Apparatus for atomic layer chemical vapor deposition. internat. Patentanmeld.: PCT/US00/17202, veröff. unter WO 00/79019 A1 (2000)
- [58] Firmenschrift: Atomic Layer Deposition (ALD) – The Nanotech Tool. Espoo, Finnland: Planar Systems, Inc., <http://www.planar.com> (2004)
- [59] J. I. Skarp: Combination film, in particular for thin film electroluminescent structures. *Oy Lohja AB, Virkalla, Finnland*, Pat.-Nr.: US 4,486,487 (1984)
- [60] Y. Nasu, K. Okamoto, J. Watanabe, T. Endo und S. Soeda: Method of manufacturing active matrix display device using insulation layer formed by the ALE method. *Fujitsu Limited, Kawasaki, Japan*, Pat.-Nr.: US 5,374,570 (1994)
- [61] E. L. Soininen, G. Härkönen, M. Lahonen, R. Törnquist und J. Viljanen: Method of growing a ZnS:Mn phosphor layer for use in thin-film electroluminescent components. *Planar International Oy Ltd., Espoo, Finnland*, Pat.-Nr.: US 6,113,977 (2000)
- [62] G. Härkönen, T. Kervinen, E. Soininen, R. Törnquist, K. Vasama, M. Glanz, H. Schumann: Method of growing thin film electroluminescent structures. *Planar Systems Inc., Espoo, Finnland*, Pat.-Nr.: US 6,248,605 B1 (2001)
- [63] M. Leskelä und M. Ritala: Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, Bd. 409, S. 138-146 (2002)
- [64] International SEMATECH et al. (Hrsg.): ITRS – The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2003 Edition, Front End Processes. <http://public.itrs.net> (2003)
- [65] M. Gutsche, H. Seidl, T. Hecht, S. Kudelka und U. Schroeder: Atomic Layer Deposition for Advanced DRAM Applications. *Future Fab International*, Bd. 15, <http://www.future-fab.com> (2003)

- [66] M. Leskelä, M. Ritala, T. Hatanpää, T. Hänninen und M. Vehkamäki: Method for growing oxide thin films containing barium and strontium. *ASM Microchemistry Ltd., Espoo, Finnland*, internat. Patentanmeld.: PCT/FI99/00741, veröff. unter WO 00/15865 (2000)
- [67] Y. Kim, S. Suon, C. Park und S.-M. Lee: Dünnschichtherstellungsverfahren mit atomarer Schichtdeposition. *Samsung Electronics Co. Ltd., Suwon, Kyungki, Korea*, Pat.-Nr.: DE 198 53 598 A1 (1998)
- [68] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen, A. C. Jones und N. L. Tobin: Atomic Layer Deposition of Hafnium Dioxide Films from Hafnium Hydroxylamide and Water. *Chemical Vapor Deposition*, Bd. 10, Nr. 2, S. 91-96 (2004)
- [69] P. Singer: Copper Challenges for the 45 nm Node. *Semiconductor International*, Bd. 27, Nr. 5, S. 40-46 (2004)
- [70] K.-E. Elers, V. Saanila, P. K. Soininen, W.-M. Li, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanaja und W. F. A. Besling: Diffusion Barrier Deposition on a Copper Surface by Atomic Layer Deposition. *Chemical Vapor Deposition*, Bd. 8, Nr. 4, S. 149-153 (2002)
- [71] W. F. A. Besling, D. Galpin, M. Mellier, L. Svedberg, T. Mandrekar, F. Wu, S. Guggilla, S. Van, M.-L. Ignacimoutou und J. Torres: Integration of Atomic Layer Deposition of TaN Barriers in Dual Damascene SiOC. In: G. W. Ray, T. Smy, T. Ohta und M. Tsujimura (Hrsg.): Conference Proceedings AMC XIX. Warrendale, Pennsylvania: Materials Research Society (2004), S. 737-743
- [72] L. Chen, G. Book, S. Smith, M. Rasco, W. M. Li, J. Kostamo, M. Tuominen, K. Pfeifer und J. Iacoponi: Performance of ALD  $W_Nx C_y$  as a Cu Barrier in Oxide and Porous Low-k Dual Damascene Structures. In: G. W. Ray, T. Smy, T. Ohta und M. Tsujimura (Hrsg.): Conference Proceedings AMC XIX. Warrendale, Pennsylvania: Materials Research Society (2004), S. 729-735
- [73] K.-E. Elers, V. Saanila, W.-M. Li, P. J. Soininen, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanaja und W. F. A. Besling: Atomic layer deposition of  $W_x N/TiN$  and  $W_Nx C_y/TiN$  nanolaminates. *Thin Solid Films*, Bd. 434, S. 94-99 (2003)
- [74] T. Aaltonen, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen und M. Leskelä: Atomic Layer Deposition of Platinum Thin Films. *Chemistry of Materials*, Bd. 15, S. 1924-1928 (2003)
- [75] Y. J. Lee und S.-W. Kang: Atomic Layer Deposition of Aluminum Thin Films Using an Alternating Supply of Trimethylaluminum and a Hydrogen Plasma. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 5, Nr. 10, S. C91-C93 (2002)
- [76] M. Juppo, M. Ritala und M. Leskelä: Deposition of copper films by an alternate supply of CuCl and Zn. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Bd. 15, Nr. 4, S. 2330-2333 (1997)

- [77] R. Solanki und B. Pathangey: Atomic Layer Deposition of Copper Seed Layers. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 3, Nr. 10, S. 479-480 (2000)
- [78] K.-E. Elers, V. A. Saanila, S. J. Kaipio und P. J. Soininen: Production of elemental thin films using a boron-containing reducing agent. *ASM Microchemistry Oy, Finland*, Pat.-Nr.: US 6,475,276 B1 (2002)
- [79] P. J. Soininen, K.-E. Elers und S. Haukka: Method of growing electrical conductors by reducing metal oxide film with organic compound containing -OH, -CHO, or -COOH. *ASM Microchemistry Oy, Finland*, Pat.-Nr.: US 6,482,740 B2 (2002)
- [80] R. A. Powell und J. A. Fair: Copper atomic layer chemical vapor deposition. *Novellus Systems, Inc., San Jose, CA, USA*, Pat.-Nr.: US 6,464,779 B1 (2002)
- [81] M. Utriainen, M. Kröger-Laukkanen, L.-S. Johansson und L. Niinistö: Studies of metallic thin film growth in an atomic layer epitaxy reactor using  $M(\text{acac})_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}$ ) precursors. *Applied Surface Science*, Bd. 157, S. 151-158 (2000)
- [82] J. Chae, H.-S. Park und S. Kang: Atomic Layer Deposition of Nickel by the Reduction of Preformed Nickel Oxide. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 5, Nr. 6, S. C64-C66 (2002)
- [83] I. Goswami und R. Laxman: Transition Metals Show Promise as Copper Barriers. *Semiconductor International*, Bd. 27, Nr. 5, S. 49-54 (2004)
- [84] M. W. Lane, C. E. Murray, F. R. McFeely, P. M. Vereecken und R. Rosenberg: Liner materials for direct electrodeposition of Cu. *Applied Physics Letters*, Bd. 83, Nr. 12, S. 2330-2332 (2003)
- [85] S. Johnston, D. Feller, V. Dubin und P. Moon: Direct Plating of Cu on PVD Ru for Replacement of Ta(N) Diffusion Barriers. In: G. W. Ray, T. Smy, T. Ohta und M. Tsujimura (Hrsg.): Conference Proceedings AMC XIX. Warrendale, Pennsylvania: Materials Research Society (2004), S. 335-340
- [86] T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala und M. Leskelä: Ruthenium Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Chemical Vapor Deposition*, Bd. 9, Nr. 1, S. 45-49 (2003)
- [87] J. W. Klaus, S. J. Ferro und S. M. George: Atomic layer deposition of tungsten using sequential surface chemistry with a sacrificial stripping reaction. *Thin Solid Films*, Bd. 360, S. 145-153 (2000)

## **Dank**

Ich danke allen, die mich bei der Anfertigung dieser Diplomarbeit unterstützt haben, besonders meinen beiden Betreuern, Ramona Ecke und Stefan Schulz, sowie Thomas Geßner. Aber auch Frieder Blaschta, Reinhard Müller und Norbert Zichner möchte ich erwähnen, ebenso wie Jörg Hommel, Frank Krumbiegel und Jörg Salokat, unsere Techniker. Für die zahllosen REM-Aufnahmen und EDX-Analysen danke ich Iris Höbelt und vor allem Monika Henker, außerdem Swantje Frühauf, Alexander Jakob und Yingzhong Shen für wertvolle Diskussionen. Allen Kollegen ein herzliches Dankeschön für das freundliche Arbeitsklima am Zentrum für Mikrotechnologien.

Schließlich danke ich meinen Eltern, Ruth und Dietmar Wächtler.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Chemnitz, 12. Juli 2004

Thomas Wächtler

Schriftsatz mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub> und den Paketen ngerman, inputenc, fontenc, geometry, graphicx, ifthen, nomencl, rotating, hyperref, subfigure und amssymb.