

# Abscheidung (CVD) und Charakterisierung W-basierter Diffusionsbarrieren für die Kupfermetallisierung

von der Fakultät für Maschinenbau der  
Technischen Universität Chemnitz

genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von                      Diplom-Ingenieur Ramona Ecke  
geboren am            13.01.1971 in Gera

eingereicht am:      08.05.2006

Gutachter:    Prof. Dr.-Ing. habil. Bernhard Wielage  
                  Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Gessner  
                  Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Engelmann

Tag der Verleihung: 11.12.2006



## Bibliografische Beschreibung

Ecke, Ramona

Abscheidung (CVD) und Charakterisierung W-basierter Diffusionsbarrieren für die Kupfermetallisierung

Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, Institut für Verbundwerkstoffe, Chemnitz, 20.04.2006

S.: 163

Abb.: 69

Tab.: 13

Lit.: 106

Anl.: 9

### Referat

Die Arbeit beschreibt die Entwicklung von plasmaunterstützten CVD-Prozessen zur Abscheidung ultradünner ( $\leq 10$  nm) wolframbasierter Diffusionsbarrieren für die Kupfermetallisierung in integrierten Schaltkreisen. Es wird ein PECVD-Prozess mit der Gaschemie  $WF_6/N_2/H_2/(Ar)$  vorgestellt, mit dem amorphe und leitfähige  $WN_x$ -Schichten abgeschieden werden. Dabei wird der Prozess umfassend charakterisiert (z.B. Rate, Homogenität, Kantenbedeckung) und die Einflüsse von Parameteränderungen (besonders Gasflussvariationen) auf die Schichteigenschaften untersucht. Ausgewählte Schichtzusammensetzungen, welche den Barriereanforderungen hinsichtlich geringen elektrischen Widerstandes und sehr guter Homogenität über den Wafer entsprachen, wurden im für den praktischen Einsatz relevanten Schichtdickenbereich von 10 nm eingehender untersucht. Dies erfolgte einerseits mikrostrukturell mit GI-XRD, GDOES und TEM zu Schichtzusammensetzung, Kristallisationsverhalten und Schichtstabilität unter Wärmebehandlung in verschiedenen Medien in direktem Kontakt zu Kupfer. Zudem erfolgte die Beurteilung der Diffusionswirkung der  $WN_x$ -Schichten mit elektrischen Messverfahren (CV, TVS) über MIS-Strukturen

Auf Grundlage des  $WN_x$ -Prozesses wird durch Zugabe von Silan zur Prozessgaschemie die Möglichkeit der Abscheidung einer ternären Zusammensetzung  $WSiN$  untersucht. Es erfolgt eine ausführliche Auswertung der Literatur zu verschiedenen  $WSiN$ -Abscheideprozessen und eine Wertung der beschriebenen ternären Zusammensetzung in Bezug auf geringen elektrischen Widerstand und thermischer Stabilität. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen kann ein ternärer Zusammensetzungsbereich von Me-Si-N eingegrenzt werden, der sowohl amorphe Mikrostruktur, niedrigen elektrischen Widerstand und hohe thermische Stabilität garantiert. Der entwickelte PECVD-Prozess mit Silan führte zu einer Si-stabilisierten  $WN_x$ -Schicht mit nur geringfügig höherer thermischer Stabilität aber deutlich höheren elektrischen Widerstand. Es wird die Frage diskutiert, ob die Entwicklung einer amorphen ternären Verbindung mit höherer thermischer Stabilität aber zu Lasten des elektrischen Widerstandes notwendig ist, wenn für das Stoffsystem schon eine amorphe binäre Zusammensetzung existiert, die die Anforderungen einer Diffusionsbarriere hinsichtlich hoher Leitfähigkeit und ausreichend hoher thermischer Stabilität erfüllt.

HALBLEITERTECHNOLOGIE, KUPFERMETALLISIERUNG, DIFFUSIONSBARRIERE, PECVD,  $WN_x$ ,  $WSiN$ , MIS-STRUKTUR, TERNÄR, AMORPH





# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen</b> .....	<b>VII</b>
<b>1 Einführung</b> .....	<b>11</b>
<b>2 Leitfähige Barrieren gegen Kupferdiffusion</b> .....	<b>15</b>
2.1 Anforderungen .....	15
2.2 Der Weg zur „Zero Thickness“ Barriere.....	17
2.3 Binäre Barriere-Zusammensetzung.....	20
2.3.1 Materialauswahl .....	20
2.3.2 Der amorphe Zustand .....	21
2.4 Ternäre Barriere-Zusammensetzung .....	23
2.5 Stabilitätskriterien für Barrierschichten .....	24
<b>3 Binäre Barriere <math>WN_x</math></b> .....	<b>26</b>
3.1 Abscheideverfahren für $WN_x$ .....	26
3.1.1 Physikalische Gasphasenabscheidung.....	26
3.1.2 Chemische Gasphasenabscheidung.....	28
3.1.2.1 Thermische CVD (TCVD).....	28
3.1.2.2 Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD).....	30
3.1.2.3 Atomic Layer Deposition (ALD) .....	34
3.2 Prozesscharakterisierung.....	36
3.2.1 Allgemeine Betrachtung zur PECVD .....	36
3.2.2 Beschreibung des Equipment und Auswahl der Prozesschemie .....	37
3.2.3 Charakterisierung hinsichtlich Rate und Homogenität .....	38
3.2.4 Einfluss der Prozessparameter auf den elektrischen Widerstand.....	43
3.2.5 Einfluss der Prozessparameter auf Schichtzusammensetzung .....	44
3.2.6 Einfluss der Prozessparameter auf Haftung .....	46
3.2.7 Schichtspannung.....	51
3.2.8 Einfluss der Parameter auf die Oberflächenmorphologie .....	51
3.2.9 Kantenbedeckung .....	54
3.2.10 Zusammenfassung Prozesscharakterisierung.....	58
3.3 Schichtcharakterisierung im Ausgangszustand.....	60
3.3.1 Elektrischer Widerstand .....	60
3.3.2 Schichtzusammensetzung.....	61
3.3.3 Haftung.....	62
3.3.4 Defektdekoration dünner Barrierschichten.....	64
3.4 Mikrostrukturelle Charakterisierung .....	66
3.4.1 Verfahrensauswahl .....	66
3.4.2 Mikrostrukturelle Charakterisierung im Ausgangszustand.....	68
3.4.3 Charakterisierung der thermo-mechanischen Barrierestabilität .....	69
3.4.3.1 Wärmebehandlung im Vakuum .....	70
3.4.3.2 Wärmebehandlung in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphäre.....	77
3.4.4 Zusammenfassung.....	79
3.5 Elektrische Charakterisierung der Barriere .....	80
3.5.1 Verfahren und Parameter .....	80
3.5.1.1 Kapazitäts-Spannungs-Messung (CV) .....	80
3.5.1.2 Kapazitäts-Zeit-Messung (C-t).....	82
3.5.1.3 Triangular-Voltage-Sweep (TVS).....	83
3.5.2 Präparation der Teststrukturen .....	84

3.5.2.1	Verwendete Materialien .....	84
3.5.2.2	Präparationsabfolge .....	85
3.5.3	Ergebnisse der elektrischen Messungen .....	87
3.5.3.1	Auswertung der Referenzproben .....	87
3.5.3.2	Ergebnisse der CV-Messungen von Strukturen auf thermischen Oxid .....	89
3.5.3.3	Ergebnisse der CV-Messungen von Strukturen auf PE-Oxid .....	90
3.5.3.4	Ergebnisse der CV-Messungen an Referenzstrukturen mit Aluminium .....	92
3.5.3.6	Ergebnisse der TVS-Messungen .....	94
3.5.4	Zusammenfassung elektrische Charakterisierung .....	98
<b>4</b>	<b>Ternäre Barriere W-Si-N .....</b>	<b>100</b>
4.1	Literaturauswertung .....	100
4.1.1	Herstellung mittels PVD-Verfahren .....	100
4.1.2	Plasmanitrierung von $WSi_x$ .....	102
4.1.3	Herstellung mittels CVD-Verfahren .....	104
4.1.4	Schlussfolgerungen aus der Literaturauswertung .....	106
4.2	Ternärer Abscheideprozess .....	108
4.2.2	Silanzugabe zum bestehenden binären Abscheideprozess .....	108
4.2.2.1	Einfluss von Silan auf den Prozess und die Schichten .....	108
4.2.2.2	Mikrostrukturelle Untersuchungen der ternären Erstabscheidungen .....	109
4.2.3	Silandosierung nach Inkubationszeit .....	112
4.2.4	OES-Untersuchungen des Plasmaprozesses .....	118
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>129</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>137</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>141</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>143</b>
	<b>Erklärung .....</b>	<b>155</b>
	<b>Thesen zur Dissertation .....</b>	<b>157</b>
	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>161</b>
	<b>Danksagung .....</b>	<b>163</b>

# Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen

## Abkürzungen

AES	Atomabsorptionsspektrometrie
AFM	Atomkraftmikroskopie
ALD	Atomic Layer Deposition (Atomlagenabscheidung)
AR	Aspect Ratio (Aspektverhältnis)
AZ	Ausgangszustand
BEoL	Back End of Line
BTS	Bias-Temperature-Stress (Temperaturstress mit angelegter elektrischer Spannung)
BW	Blanket Tungsten
CMP	Chemisch-Mechanisches Polieren
CoWP	Cobalt/Wolfram/Phosphor
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemische Dampfphasenabscheidung)
CV	Kapazität-Spannung
ECR	Electron-Cyclotron-Resonance
EDXS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
EF	energiegefiltert
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (Optische Glimmentladungsspektroskopie)
GI-XRD	Grazing Incidence XRD
HF	High Frequency (Hochfrequenz)
HF	Flusssäure
HR-TEM	hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie
IC	Integrated Circuit
IMD	Inter Metal Dielectric (Zwischenlagendielektrikum)
ITRS	International Technology Roadmap of Semiconductors
krz	kubisch raumzentriert
LF	Low Frequency (Niedrigfrequenz)
LCVD	Laserunterstützte CVD
LPCVD	Low Pressure CVD (Niedrigdruck CVD)
MIS	Metal-Isolator-Silicon
MFC	Maas Flow Controller
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition (metallorganische CVD)
PC	Personal Computer
PE	plasma enhanced (plasma-unterstützt)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Plasma-unterstützte CVD)
PVD	Physical Vapor Deposition (Physikalische Dampfphasenabscheidung)
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry (Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie)
RC	Widerstand-Kapazität
RF	Radio Frequency
RLZ	Raumladungszone
RMS	Root mean square roughness (quadratische Rauigkeit)
SAED	Selected Area Electron Diffraction

SiC	Siliziumcarbid
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
Std. Abw.	Standardabweichung [%]
SW	Selective Tungsten
TCVD	Thermal Chemical Vapor Deposition (thermische CVD)
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TEB	Triethylborane
TEOS	Tetraethylorthosilikat ( $\text{SiO}_4\text{C}_8\text{H}_{20}$ )
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TID	Transient Ion Drift (Transiente Ionendrift: Methode zur Verfolgung der Drift von Ionen in einer RLZ)
TM	Transition Metal (Übergangsmetall)
TOF-SIMS	Time of Flight-Sekundärionenmassenspektroskopie
TS	Temperature Stress (Temperaturbelastung)
TUC	Technische Universität Chemnitz
TUD	Technische Universität Dresden
TVS	Triangular Voltage Sweep
w. E.	willkürliche Einheit
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie)
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
XRR	X-Ray Reflectometry (Röntgenreflektometrie)
ZfM	Zentrum für Mikrotechnologien

## Symbole

$C_{hf}$	Kapazität bei Hochfrequenzverfahren [F]
$C_{lf}$	Kapazität bei Niedrigfrequenzverfahren [F]
$C_{inv}$	Inversionskapazität [F]
$C_{ox}$	Oxidkapazität [F]
$c$	Konzentration
$D$	Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$d$	Durchmesser der Gasteilchen [pm]
$d$	Schichtdicke [nm]
$d_{Barr}$	Barrierschichtdicke [nm]
$G_c$	kritische Energiefreisetzungsrate [ $\text{J}/\text{m}^2$ ]
$I$	Strom [A]
$k$	Dielektrizitätskonstante
$l$	Gasleitungslänge [m]
$M$	Molare Masse [g/mol]
$N$	Teilchenzahldichte [ $1/\text{cm}^2$ ]
$N_{Cu}$	kupferinduzierte Ladungsdichte [ $\text{e}/\text{cm}^2$ ]
$N_{Na}$	Ladungsdichte der Natriumionen [ $\text{e}/\text{cm}^2$ ]
$N_x$	Ladungsdichte mobiler Ionen im Oxid [ $\text{e}/\text{cm}^2$ ]
$p$	Druck; Partialdruck [Pa]
$p_{ch}$	Kammerdruck [Pa]
$p_{stau}$	Staudruck [Pa]
$p_0$	Druck am MFC-Eingang [Pa]
$Q$	Ladung

$R_a$	Rautiefe [nm]
$R_{max}$	maximale Rautiefen
$R_s$	Schichtwiderstand [ $\Omega/sq.$ ]
$r$	Radius [mm]
$T$	Temperatur [ $^{\circ}C$ ]; [K]
$t$	Zeitdauer [s]; [h]
$U$	Spannung [V]
$U_{FB}$	Flachbandspannung [V]
$U_G$	Gatespannung [V]
$\alpha$	Gatespannungsanstiegsrate
$\Delta G$	Änderung der freien Enthalpie [kJ/mol]
$\Delta U_{FB}$	Flachbandspannungsverschiebung [V]
$\Phi$	Gasfluss [sccm]
$\phi$	Austrittsarbeit
$\phi_{MS}$	Austrittsarbeitdifferenz Metall-Silizium
$\eta$	Viskosität [kg/ms]
$\lambda$	mittlere freie Weglänge [nm]
$v$	mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle
$2\theta$	Beugungswinkel [ $^{\circ}$ ]
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand [ $\mu\Omega cm$ ]
$\sigma$	Schichtspannung [MPa]
$\sigma_{rms}$	Rauhigkeit [nm]
$\tau$	Relaxationszeit oder Erholungszeit[s]
$\tau_g$	Generationsladungsträgerlebensdauer, charakterisiert die thermische Lebensdauer von Elektronen-Loch-Paaren in der RLZ
$\tau_{g,eff}$	effektive Generationsladungsträgerlebensdauer
$\omega$	Einfallswinkel des Röntgenstrahls [ $^{\circ}$ ]



# 1 Einführung

Als Gordon Moore vor 40 Jahren (1965) seinen Artikel für das Electronics Magazine schrieb, sollte er die Entwicklung der Halbleiter-Technologie für einen Zeitraum von ungefähr zehn Jahren vorhersagen. Die Zukunft würde seiner Meinung nach elektronische Geräte für das gesamte Spektrum der Gesellschaft anbieten. Kernpunkt seiner Aussage war dabei die Verringerung der Produktionskosten mit sinkendem Platzverbrauch von Integrierten Schaltkreisen. Die gleichzeitige Erhöhung der Funktionalität und Zuverlässigkeit der IC's, erwies sich als nützlicher Nebeneffekt. [1]

Moore's Vorhersage, die Bereitstellung elektronische Geräte für das gesamte Spektrum der Gesellschaft (Industrie, Bildung, Handel, private Haushalte ect.), ist wahr geworden. Die Mikroelektronik hat in allen Bereichen unseres Lebens Einzug gehalten und es wird sogar vom Zeitalter des „Extended PC“ gesprochen. Der PC stellt die Basis eines digitalen Universums dar, der seine Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit dem gesamten Haus zur Verfügung stellt. Verschiedenste Peripheriekomponenten – Digitalkameras, Mobiltelefone, Scanner usw. – interagieren mit dem PC und profitieren auf symbiotische Weise voneinander. [2]

Mit der fortschreitenden Skalierung der Strukturen in integrierten Schaltkreisen werden die Transistoren immer schneller. Während bei der 1  $\mu\text{m}$  Technologie in den späten 80er Jahren die Schaltverzögerung der Transistoren  $\sim 20$  ps betrug, so beträgt sie in der jetzigen 90 nm Technologie nur noch  $\sim 5$  ps und wird sich bis etwa 2012 für die 35 nm Technologiegeneration nochmals halbieren. Doch dieser Geschwindigkeitsgewinn im Transistorbereich wird zunehmend von der Signalverzögerung des Kontakt- und Leitbahnsystems begrenzt. Heute bestimmt nicht mehr nur die Verarbeitung des Signals im Transistor die Leistungsfähigkeit des Prozessors, sondern die Kommunikation zwischen den einzelnen Systemfunktionen auf dem Chip wird zum entscheidenden Faktor. Die Signalverzögerung einer Leitbahn von 1 mm Länge betrug damals für die 1  $\mu\text{m}$  Technologie 1 ps, also weitaus geringer als die Schaltverzögerung des Transistors. Dagegen beträgt die Signalverzögerung in der Metal-1-Ebene in der heutigen Technologie 440 ps, das 88fache der Transistorsignalverzögerung. [3-4]

Die Signalverzögerung wird durch das ständig steigende RC-Produkt des Leitbahnsystems hervorgerufen. Die Leitbahndichte hat sich deutlich erhöht, die Leitbahnebenen verdreifachten sich im Vergleich zur 1  $\mu\text{m}$  Technologie (3 Ebenen) und die gesamte Interconnect-Länge der aktiven Leitbahnen, allein der Metal-1-Ebene plus der 5 mittleren Ebenen beträgt rund 1200 m/cm<sup>2</sup>. Die räumliche Annäherung der Leitbahnen verstärkt die gegenseitige Beeinflussung der Leitbahnen, die Kapazität zwischen zwei benachbarten Leitbahnen erhöht sich. Der Kapazitätserhöhung soll durch die Einführung von low-k

Materialien entgegen gewirkt werden. Diese besitzen aber nicht die beste Kombination an mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften wie  $\text{SiO}_2$ , was ihre Prozesseinführung verzögert. Im Gegensatz dazu erfolgte die Einführung von Kupfer als Leitbahnmaterial trotz Technologieumstellung relativ schnell. Der elektrische Widerstand der Leitbahnen steigt durch die zunehmende Wirkung von Streuprozessen an Korngrenzen und Oberflächen des Leitbahnmaterials mit immer kleineren Strukturmaßen. Der einhergehende Anstieg der Stromdichte erhöht das Risiko der Elektromigration. Um dem entgegen zu wirken, wurde im Jahr 2000 die Aluminiummetallisierung durch Kupfer in der Prozessortechnologie ersetzt. Wegen der höheren Leitfähigkeit von Kupfer ( $1,67 \mu\Omega\text{cm}$  gegenüber  $2,65 \mu\Omega\text{cm}$  für Al) und somit auch geringeren Elektromigrationsanfälligkeit konnte das RC-Produkt und die Signalverzögerung im Leitbahnsystem verringert werden. Seit der Einführung von Kupfer beträgt die Leitbahnbreite der kleinsten Kupferstruktur (78 nm) heute nur noch etwa 1/3 der Breite von vor 6 Jahren. Der effektive Leitbahnwiderstand wird durch die Streuung der Elektronen an Grenzflächen und Korngrenzen wieder dominiert. In der ITRS 2000 Update [4] wurde bis 2008 noch ein konstanter Wert von  $2,2 \mu\Omega\text{cm}$  als effektiver Leitbahnwiderstand mit Kupfer prognostiziert, der trotz reduzierter Strukturmaße ab 2011 noch unter  $1,8 \mu\Omega\text{cm}$  verringert werden sollte. Das Wissen über den dominanten Effekt der Elektronenstreuung in kleinen Leitbahnstrukturen kann einen drastischen Anstieg des effektiven Leitbahnwiderstandes reduzieren helfen. Die Kupferkörner in der Leitbahn sollten möglichst groß sein, um die Korngrenzendichte zu verringern. Die zu den Kupferleitbahnen benachbarten Schichten müssen mit Kupfer eine defektfreie Grenzfläche ausbilden, um die Leerstellendiffusion an den Grenzflächen zu vermeiden (z.B. CoWP als Deckschicht zu  $\text{SiN}_x$ ). Neben der Unterbindung der Kupferdiffusion wird die Ausbildung einer „idealen“ Grenzfläche zu Kupfer die wichtigste Aufgabe einer Diffusionsbarriere. [4-5]

Für die Anwendung als Leitbahnmetall in ICs besitzt Kupfer auch nachteilige Eigenschaften, welche die Leistungsfähigkeit des Chips erheblich herabsetzen können. Kupferatome diffundieren schnell im Silizium und  $\text{SiO}_2$ , wo es die relevanten elektrischen Eigenschaften beeinflusst. Dafür ist keine chemische oder metallurgische Reaktion notwendig, sondern nur eine geringe Atom- oder Ionendichte in dem jeweiligen Material ist ausreichend, es degradieren zu lassen [5-6]. Seine hohe Diffusivität und die gravierenden Folgen selbst geringster Diffusion machen den Einsatz sehr stabiler und effektiver Barrieren gegen Kupfer notwendig.

Auch die Barrierschichten unterliegen der Skalierung, so dass sich ihre Schichtdicken immer weiter verringern. In der Metal-1-Ebene, der ersten Ebene im Kontakt- und Leitbahnsystem in der Kupfer eingesetzt wird, werden schon jetzt Barriendicken von etwa 6 nm gefordert. Bis 2013 soll sich die geforderte Schichtdicke noch halbieren [4]. Die zunehmende Dickenreduzierung lässt den Einfluss von Defekten und Strukturfehlern, wie unzureichend geschlossene Schichten oder Korngrenzen, auf die Barriestabilität überproportional steigen.



Die Herabskalierung der Schichtdicke in die Nähe des atomaren Bereichs stellt sowohl für die Materialauswahl als auch die konforme und homogene Abscheidung solcher sehr dünner Schichten neue Herausforderungen. Zur Unterbindung von Kupferdiffusion auf den „schnellen Pfaden“ entlang der Korngrenzen werden amorphe Materialien als aussichtsreiche Kandidaten für Kupferdiffusionsbarrieren gehandelt. Doch der amorphe Zustand ist ein Nichtgleichgewichtszustand, der unter Temperatureinfluss in den kristallinen stabilen Zustand übergeht. Im Herstellungsprozess des gesamten Interconnect-Systems ist die Barriere ständigen Temperaturzyklen unterworfen mit maximalen Belastungen bis 500°C. Innerhalb dieses Temperatur-Zeit-Fensters muss die Barriere thermische Stabilität beweisen.

Um die Eignung der Materialien als Diffusionsbarriere beurteilen zu können, müssen die Schichten auch in den geforderten relevanten Schichtdicken charakterisiert werden. Dabei werden an die strukturanalytischen Methoden (XRD, TEM) große Herausforderungen gestellt, mit denen die sehr dünnen Schichten im Schichtverbund des Leitbahnsystems untersucht werden sollen. Auch für die elektrischen Charakterisierungsmethoden ist die Untersuchung an Barrieren in den relevanten Schichtdickenbereichen zwingend erforderlich.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines plasmaunterstützten CVD-Prozesses zur Abscheidung von  $WN_x$  und  $WSiN$  mit Schichtdicken  $\leq 10$  nm und der strukturanalytischen und elektrischen Charakterisierung dieser Schichten.

Allgemeine Betrachtungen zur Notwendigkeit einer weiteren Reduzierung der Schichtdicke und deren weitere Entwicklung werden für die nächsten 5 bis 10 Jahre in Kapitel 2 angestellt. Weiterhin werden die Anforderungen an eine Diffusionsbarriere gegen Kupfer im Leitbahnsystem definiert. Hinsichtlich der Barriereanforderungen erfolgt eine Auswahl an potentiellen Materialien und Materialsystemen für binäre und ternäre Barrierezusammensetzungen. Gesondert wird auf den amorphen Zustand eingegangen. Des Weiteren werden die in der Literatur verwendeten Methoden, welche zur Barrierebewertung eingesetzt wurden, gegenübergestellt.

Kapitel 3 ist der binären Barriere  $WN_x$  gewidmet. Im ersten Teil wird eine Übersicht über mögliche Schichtabscheidungsverfahren und die daraus resultierenden Schichten gegeben. Es erfolgt eine Wertung der Schichten hinsichtlich ihrer Eigenschaften und das Potential, mit dem jeweiligen Verfahren amorphe Schichten abzuscheiden. Danach werden eigene Ergebnisse der Prozessentwicklung dargestellt. Der Einfluss verschiedener Prozessparameter, wie Temperatur, Plasmaleistung und Gasflussverhältnisse, auf die Abscheiderate und die Schichteigenschaften, hauptsächlich Dicken- und Zusammensetzungshomogenität und elektrischer Widerstand, wird untersucht und bewertet. Besondere Bedeutung kommt dabei der Beurteilung der konformen Kantenbedeckung bei Abscheidung in Strukturen, Gräben und Vias zu. Geeignete  $WN_x$ -Schichten hinsichtlich niedrigen Widerständen, geringer Rauigkeit und guter Homogenität über den gesamten Wafer, werden im relevanten Dickenbereich von 10 nm umfassend strukturanalytisch untersucht. Dazu gehören die Bestimmung der

Kristallisationstemperatur und der Nachweis der metallurgischen Stabilität mit Kupfer bei Wärmebehandlungen mittels XRD, TEM und GDOES. Elektrisch erfolgt die Bewertung der dünnen Schichten anhand von CV- und TVS-Messungen an MIS-Strukturen.

Die ternäre Zusammensetzung WSiN wird in Kapitel 4 behandelt. Es erfolgt wieder eine kritische Betrachtung der in der Literatur dargestellten Ergebnisse. Daraus werden eigene Erkenntnisse gewonnen, in welchem Zusammensetzungsbereich stabile Schichten mit niedrigen Widerständen und ohne Ausgasung erhalten werden könnten. Es sollte die Möglichkeit evaluiert werden, auf Basis des binären  $WN_x$ -Prozesses eine ternäre amorphe Schichtzusammensetzung zu erhalten, welche höhere Temperaturstabilität besitzt als die  $WN_x$ -Zusammensetzung. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden Prozessmodifikationen abgeleitet, die zu homogenen Schichten mit höherer Stabilität führten. Der Stabilitätsgewinn wird gegenüber dem deutlich höheren elektrischen Widerstand im Vergleich zu den binären Zusammensetzungen diskutiert. Eingehende Untersuchungen des binären und ternären Abscheidungsprozesses mittels optischer Emissionsspektroskopie führen zu unerwarteten Erkenntnissen über den bestimmenden Faktor in der Reaktionskinetik der entwickelten Prozesse.

Zusammenfassend werden in Kapitel 5 die erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Es folgt eine Einschätzung, ob die Prozessmethode geeignet ist, sehr dünne amorphe Schichten im System W-N und W-Si-N herzustellen. Die Bewertung der Schichten als Diffusionsbarrieren erfolgt anhand der in Kapitel 2 aufgestellten Anforderungen an eine Diffusionsbarriere im Interconnect-System. Bei Erfüllung der Hauptkriterien zur Unterdrückung der Diffusion bestehen noch weitere Aufgaben der Barriere, die für die Zuverlässigkeit des Gesamtsystems der Kontakte und Leitbahnen von ebenso hoher Bedeutung sind, wie die Diffusionsunterdrückung. Deren Erfüllung oder Nichterfüllung entscheidet letztendlich über den Einsatz als Kupferdiffusionsbarriere im Interconnect-System.

Das Hauptanliegen dieser Arbeit besteht in der Prozessentwicklung zur Abscheidung sehr dünner ( $\leq 10$  nm) Barrierschichten auf Wolframbasis. Das Ziel sind Schichten von amorpher Mikrostruktur mit hoher thermischer Stabilität und möglichst geringem elektrischen Widerstand. Ein zweiter Schwerpunkt ist in der Charakterisierung der Schichten in den relevanten Dickenbereichen zu sehen, welche mit strukturanalytischen und elektrischen Methoden erfolgt.

## 2 Leitfähige Barrieren gegen Kupferdiffusion

### 2.1 Anforderungen

Diffusionsbarrieren kommen überall dort zum Einsatz, wo unerwünschte Wechselwirkungen durch Diffusionsprozesse zwischen mindestens zwei Materialien (z.B. Legierungsbildung) oder eines Materials gegen ein Gas (Oxidation) ausreichend unterdrückt oder ganz unterbunden werden müssen. Das Auftreten dieser Wechselwirkungen führt folglich zum Ausfall des Materials und/oder des Systems. Welche Interaktionen der Materialien dabei als negativ eingestuft werden, hängt von der Funktion und dem Einsatz der Materialien / des Systems ab. Ebenso wird die zeitliche Wirkungskdauer der Barriere davon bestimmt, ob sie nur einem bestimmten Temperatur-Zeit-Budget (z.B. während des Herstellungsprozesses unter Temperaturbelastung) widerstehen muss, oder ob die Barrierewirkung darüber hinaus aufrecht erhalten werden soll.

Wie schon in der Einleitung beschrieben, kann Kupfer schnell in Si diffundieren und in SiO<sub>2</sub> bei Anwesenheit von elektrischen Feldern driften [7-8]. Diffusion wird durch höhere Temperaturen begünstigt, wie sie bis zur Fertigstellung des kompletten Chips immer wieder auftreten. So fällt der Barriere einerseits die Aufgabe zu, die Diffusion von Kupfer in das angrenzende Dielektrikum während des gesamten Herstellungsprozesses mit Temperaturzyklen bis 450°C [3] zu unterbinden. Die größere Herausforderung ergibt sich im Einsatz des Chips, wenn Strom durch die Leitbahnen fließt. Zwischen angrenzenden Leitbahnen baut sich ein elektrisches Feld auf, welches die Kupferionendrift in das SiO<sub>2</sub> begünstigt. Dabei muss keine massive Diffusion erfolgen, da schon die Anwesenheit einiger Ionen (10<sup>12</sup> e/cm<sup>2</sup>) zur deutlichen Erhöhung von Leckströmen beiträgt. Dies führt zu höherer Leistungsaufnahme der Systemfunktion.

Für leitfähige Diffusionsbarrieren ergeben sich somit Anforderungen, welche sie während der Herstellung **und** der Lebensdauer des Bauelementes erfüllen müssen. Die Vielzahl an Anforderungen an die Barriereigenschaften, welche zum Teil in Konflikt zueinander stehen, führen zwangsläufig zu Kompromisslösungen. Die gleichzeitige Erfüllung aller Forderungen ist nicht realisierbar. Es müssen Grundbedingungen aufgestellt werden, denen die anderen Anforderungen unterzuordnen sind. Das sind im Folgenden:

- Chemische und metallurgische Stabilität der Barriere gegen Kupfer und SiO<sub>2</sub> bei Temperaturen bis mindestens 450°C (höchste Temperaturbelastung im BEO<sub>L</sub>)
- Defektfreie Mikrostruktur (keine Risse, Löcher) auch unter Temperaturbelastung
- Elektrische Leitfähigkeit (< 1000 μΩcm)

Es existieren keine metallurgischen Wechselwirkungen von Kupfer und SiO<sub>2</sub>, so dass die Diffusion von Kupfer in SiO<sub>2</sub> unter thermischer Einwirkung ausschließlich auf die Löslichkeit

von Kupfer in SiO<sub>2</sub> beschränkt ist. Da Kupfer auch aus Verbindungen diffundieren kann, ist eine strikte Trennung der Materialien SiO<sub>2</sub> und Kupfer notwendig. Daraus kann eine erste Barriereanforderung, die chemische und metallurgische Stabilität abgeleitet werden.

Ist eine reaktive Diffusion mit dem Barrierematerial ausgeschlossen, kann die Kupferdiffusion in der Barrierschicht vorrangig über Gitterdefekte (Leerstellen, Korngrenzen) erfolgen. Besonders die Kupferdiffusion entlang der Korngrenzen gewinnt mit Verkleinerung der Abmessungen der Leitbahnstrukturen zunehmend an Bedeutung. Die Verringerung der Schichtdicken von Barrieren < 10 nm reduziert den direkten Diffusionsweg von A nach B drastisch. Wegen der hohen Beweglichkeit entlang null- (Leerstellen) und mehrdimensionaler (Korngrenzen) Gitterdefekte gelten diese als bevorzugte Diffusionspfade. Durch eine 10 nm dünne kristalline Barriere beträgt der Diffusionsweg für Kupfer in das Dielektrikum im ungünstigsten Fall ebenfalls 10 nm, wenn die Korngröße der Schichtdicke entspricht. Durch Reduzierung der Korngrößen können die Diffusionspfade verlängert werden, formal ist dies jedoch auf das 1,5-fache der Schichtdicke begrenzt. Die Lösung ist folglich eine Mikrostruktur frei von Korngrenzen, was für einkristalline und amorphe Materialien zutreffend ist. Technologisch ist die Herstellung einer einkristallinen Barriere nicht umsetzbar, weil ein defektfreies einkristallines Wachstum auf den strukturell und chemisch verschiedenen Oberflächen kaum zu realisieren ist, auf denen die Barriereabscheidung gleichzeitig erfolgt. Eine Kupferdiffusionsbarriere im Leitbahnsystem mit Schichtdicken deutlich unter 10 nm sollte somit eine amorphe Mikrostruktur aufweisen (siehe auch 2.3).

Barrieren können klassifiziert werden in dielektrische und elektrisch leitfähige Barrieren. Dielektrische Barrieren werden oft als Deckschicht (Capping Layer) auf Kupfer eingesetzt. Als Barrieren im Leitbahngraben sind sie nicht geeignet, da mit ihnen kein niedriger Kontaktwiderstand im Via erzeugt werden kann. Der Kontaktwiderstand am Boden des Vias muss so gering wie möglich sein. Doch hohe elektrische Leitfähigkeit und amorphe Mikrostruktur widersprechen sich.

Weiterhin ergeben sich folgende Anforderungen, welche die Barrierewirkung unterstützen oder für die Zuverlässigkeit des Interconnectsystems von Bedeutung sind:

#### Elektrisch:

- Keine Abgabe von beweglichen Ionen in das Dielektrikum
- Keine oder vernachlässigbarere Elektromigration

#### Physikalisch:

- Hochqualitative Grenzfläche zum Kupfer, um Leerstellendiffusion zu vermeiden und akzeptable Elektromigrationslebensdauern des Kupfers zu gewährleisten
- Mechanische Stabilität: ausreichende Haftung und geringe Spannungen im Gesamtsystem

### Technologische Kompatibilität:

- Tauglichkeit des Herstellungsprozesses im BEoL (Temperaturbelastung, chemische Verträglichkeit der Ausgangsstoffe mit Interconnect-Materialien, Partikelgeneration)
- Homogene und konforme Beschichtung hinsichtlich Dicke und Struktur über den gesamten Wafer und in den geforderten Aspektverhältnissen
- Hinreichende Selektivität bei Strukturierung und Planarisierung
- Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion für technologiebedingte Temperaturen und Medienkonzentrationen

## 2.2 Der Weg zur „Zero Thickness“ Barriere

Als das Projekt „Ultradünne Diffusionsbarrieren“, in welchem die Untersuchungen zu den hier dargestellten Ergebnissen durchgeführt wurden, Mitte des Jahres 2000 startete, betrug die verwendete Barrierendicke noch 16 nm. Die Einführung von 10 nm dünnen Barrierschichten wurde für das Jahr 2005 prognostiziert [4, Jahr 2000]. Doch soll die derzeitige Barrieredicke in der Metal1-Ebene nur noch 5,6 nm betragen und sich weiterhin reduzieren.

Infolge der weiteren Reduzierung der Strukturabmessungen der Transistoren, müssen sich auch die Strukturabmessungen der sie kontaktierenden Leitbahnen verringern. Die Barriere reduziert den effektiven Leitbahnquerschnitt für Kupfer. Um den Einfluss der Barriere auf den

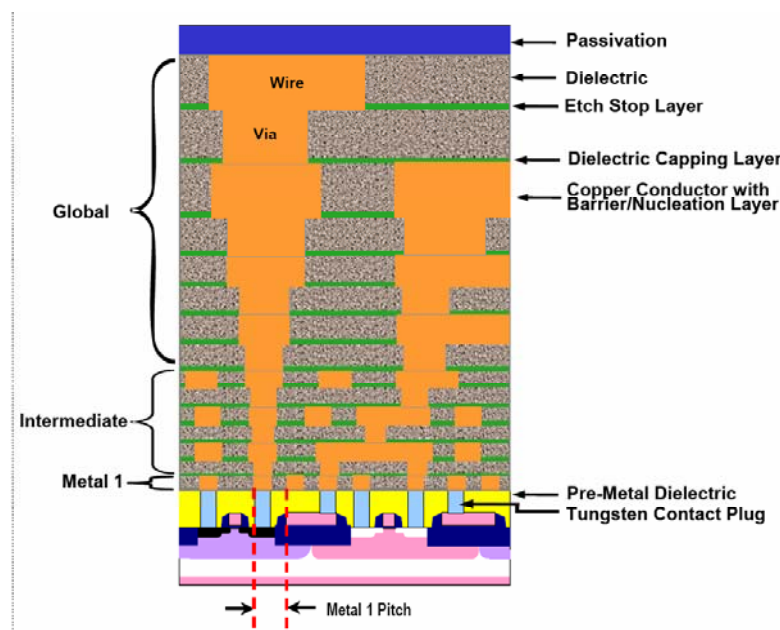


Abb. 1: Querschnitt der hierarchischen Struktur einer Mikroprozessoreinheit [4, Jahr 2005]

elektrischen Widerstand der Leitbahn nicht größer werden zu lassen, muss der Barrierenflächenanteil am Querschnitt einer Leitbahn gleich bleibend gering gehalten werden. Er beträgt maximal 18% vom Leitbahnquerschnitt. Da der Stromfluss senkrecht zum Leitbahnquerschnitt fließt, kann der Gesamtwiderstand aus der Parallelschaltung des Kupferanteils und des Barriereanteils ermittelt werden. In Abb. 2 ist ersichtlich, dass der Barrierebeitrag zum Gesamtwiderstand etwa 4% beträgt, wenn die Schichtdicke mit skaliert wird. Erfolgt keine weitere Skalierung mit der Grabenbreite steigt ihr Anteil am Leitbahnwiderstand an. Der elektrische Widerstand der Barriere hat bei dieser Anordnung nur einen untergeordneten Einfluss auf den Gesamtwiderstand.

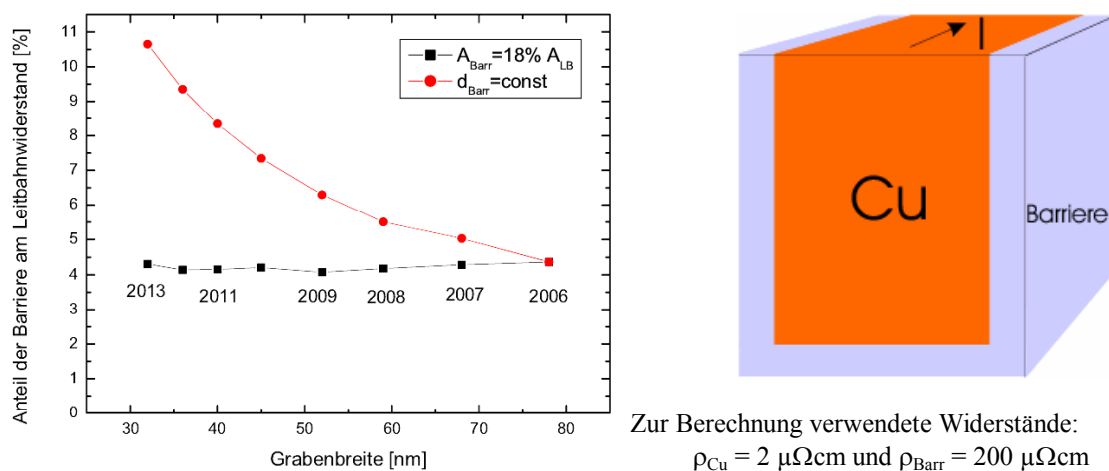


Abb. 2: Anteil der Barriere am Gesamtwiderstand der Leitbahn, mit und ohne Skalierung der Schichtdicke

Ganz anders gestaltet sich die Sachlage im Kontaktloch, auch Via genannt. Der Barriereanteil am Kontaktlochboden bildet mit Kupfer eine Reihenschaltung. Hier wird der Einfluss des elektrischen Widerstandes der Barriere, wie auch deren Dicke dominant. Um den Kontaktwiderstand so gering wie möglich zu halten, sind geringe Barriereleitfähigkeiten gefordert.

In der Metal-1-Ebene soll die Barrierendicke in 10 Jahren nur noch 1 nm betragen. Kann mit dieser Dicke noch Kupferdiffusion effektiv unterbunden werden? Traving [9] untersuchte die Funktionalität dünner Barrierschichten (Ta<sub>N</sub>/Ta oder nur Ta) bis zu 2 nm anhand von Leckstrommessungen zwischen zwei Leitbahnen und mittels Bias Temperatur Stress (BTS)-Messungen. Selbst für eine kristalline Ta-Schicht von 2 nm war keine Degradation des Intermetal-Dielektrikums (IMD) bei elektrischen Feldstärken bis 3 MV/cm nachzuweisen.

Zudem stellt sich die Frage, mit welcher Zuverlässigkeit solch dünne Schichten homogen und defektfrei abgeschieden werden können. Einen Lösungsansatz zur Herstellung sehr dünner Barrieren bietet das Verfahren der Atomic Layer Deposition (ALD). Die Entwicklung

von ALD-Prozessen für TaN und WNC sind am weitesten fortgeschritten, doch gibt es noch wenige Erkenntnisse hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften zu Kupfer und Auswirkungen auf die Elektromigration. [4, Jahr 2005]

Doch schon für das Jahr 2010 ( $d_{\text{Barr}} = 3,3 \text{ nm}$ ) ist in der ITRS 2005 [4, Jahr 2005] keine potentielle Lösung des Herstellungsproblems angegeben. Barrieredicken von 3 nm können mit ALD hergestellt werden, aber nur mit einer gewissen Defektdichte. Großen Einfluss haben dabei die strukturell und chemisch verschiedenen Oberflächen (Dielektrikum, Ätzstoppschichten, Kupfer), auf denen das Barrierewachstum beginnen soll. Sie bedingen eine unterschiedliche chemische Adsorption der Precursoren und damit die Keimbildung. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass insbesondere für die ersten Atomlagen kein ideales Monoschicht-Wachstum sondern Inselwachstum erfolgt [10-11]. So wird es dünnere und dickere Schichtbereiche geben. Vorzugsweise an den Übergängen von einem Oberflächenmaterial zum nächsten ist die Gefahr von Defektbildung erhöht.

Trotz der Vorherrschaft des Materialsystems TaN/Ta in der Industrie propagiert die ITRS [4, Jahr 2005] die weitere Erforschung und Entwicklung anderer Materialsysteme sowie die Weiterentwicklung bereits bestehender Abscheidungsverfahren.

## 2.3 Binäre Barriere-Zusammensetzung

### 2.3.1 Materialauswahl

Kupfer ist reaktiver als Silizium und  $\text{SiO}_2$ , so dass der Stabilität des Barrierematerials gegen Kupfer eine höhere Bedeutung zugemessen werden muss als gegenüber  $\text{Si/SiO}_2$ . Die Selektierung von relevanten Barrierematerialien, welche mit dem IC-Fabrikationsprozess kompatibel sind, beginnt mit dem Studium der wechselseitigen Interdiffusion und metallurgischer Verbindungsbildung mit Kupfer und Silizium/ $\text{SiO}_2$ . Für reine Metalle geben binäre Phasendiagramme von Kupfer und Silizium mit den Metallen über mögliche Verbindungsbildungen Auskunft. Dabei zeigen sich die Übergangsmetalle der V. (V, Nb und Ta) und der VI. (Cr, Mo, W) Nebengruppe als besonders stabil. Es besteht eine sehr geringe Löslichkeit im festen Zustand mit Kupfer, nur für Cobalt existiert eine geringfügige gegenseitige Löslichkeit oberhalb  $400^\circ\text{C}$ . Die genannten Refraktärmetalle gehen keine Verbindungen mit Kupfer ein, aber es werden Silizide oberhalb  $500^\circ\text{C}$  gebildet. Allein von der chemischen und metallurgischen Stabilität gesehen, wären Schichten aus diesen Metallen geeignete Barrieren. [12]

Doch nach Nicolet [13] erweisen sich reine dünne Metallschichten, besonders die hochschmelzenden Refraktärmetalle, ungeeignet als Barriere gegenüber anderen Metallschichten, selbst wenn chemische und metallurgische Stabilität zwischen beiden Metallen besteht. Dies ist auf eine hohe Korngrenzendichte in Dünnschichten zurückzuführen. Die Abscheidung von Metallschichten auf Substraten bei relativ geringen Temperaturen erfolgt umso feinkörniger, je höher die Schmelztemperatur des abzuscheidenden Metalls ist. Bei Kontakt zweier Metaldünnschichten und dem Einfluss erhöhter Temperatur ( $> 300^\circ\text{C}$ ), tendiert jeweils das Metall mit den größeren Körnern, also geringerer Schmelztemperatur dazu, in das Metall mit kleinerer Korngröße entlang dessen Korngrenzen zu diffundieren. Der Schmelzpunkt von Kupfer liegt deutlich unterhalb von denen der genannten Metalle, welche alle hochschmelzend sind ( $> 1800^\circ\text{C}$ ). Doch belegt der geläufige Einsatz von Tantal als Barriere in der Chipfabrikation, dass im verwendeten Temperatur-Zeit-Budget die Korngrenzendiffusion von Kupfer in Tantal zu vernachlässigen ist.

Die Diffusionsfähigkeit ist indirekt proportional zur Schmelztemperatur des Metalls oder des Wirtsmaterials in Verbindungen. Somit sollten Nitride, Carbide und Boride der hochschmelzenden Übergangsmetalle vielversprechende Diffusionsbarrieren sein. Das wohl bekannteste und meist untersuchte Barrierematerial ist TiN. Als Kupferbarriere ist es aber nur in Zusammensetzungen mit  $\text{N/Ti} > 1$  geeignet. Bei Verhältnissen kleiner 1 reagiert das nicht stickstoffgebundene Titan mit Kupfer zu  $\text{TiCu}_x$ . Doch das ausgeprägte kolumnare Wachstum der TiN-Schichten schließt deren Einsatz als ultradünne Barrierschichten aus [14].



Die Nitride, Boride und Carbide der Übergangsmetalle der IV., V. und VI. Nebengruppe zeigen alle akzeptable Widerstandswerte zwischen 40 und 250  $\mu\Omega\text{cm}$ . Doch sind auch diese Schichten wieder polykristallin. Für Nitrid-Barrieren kann durch eine nachträgliche Plasmanitrierung oder Wärmebehandlung in Stickstoffatmosphäre ein zusätzlicher Einbau von Stickstoff an den Korngrenzen erfolgen. Dadurch wird die Diffusion anderer Atome behindert. Diese Barrieren werden „stuffed barriers“ genannt. [13, 15]

Eine Tendenz zur Amorphisierung kann für die genannten Materialien nur im System W-N und Mo-N beobachtet werden [10]. Mittels PVD-Abscheidung ist es für das System W-N möglich, die komplette Variationsbreite der Zusammensetzung als Schichten zu erhalten. Ausgehend von polykristallinen Wolframschichten wird durch kontinuierlichen Stickstoffeinbau eine blockierte Barriere erzeugt, welche dann in eine amorphe Mikrostruktur übergeht und mit noch weiter steigenden Stickstoffgehalten die polykristalline  $\beta\text{-W}_2\text{N}$ -Phase entstehen lässt [14, 16]. Andererseits gibt es viele metallische Legierungen, welche amorphe Zustände ausbilden. Metallische amorphe Legierungen können in mehrere Gruppen, je nach ihren Legierungsbildnern eingeteilt werden. Die meisten amorphen Legierungen werden in den Systemen Übergangsmetall + Metalloid (W-Si, Ta-Si, Fe-B) oder frühes Übergangsmetall + spätes Übergangsmetall gebildet. [13, 17-18]

Somit sind auch die amorphen Silizide (W, Ta, Mo, V, Cr, Nb) potentielle Kandidaten für Barrierschichten. Gegenüber Kupfer sind sie aber nur stabil, wenn der Metallanteil gegenüber dem von Silizium mindestens 5/3 entspricht. Mit höheren Siliziumgehalten reagiert Silizium mit Kupfer und die Barrierewirkung wird aufgehoben. [13, 15]

### 2.3.2 Der amorphe Zustand

Für den amorphen Zustand ist die perfekte symmetrische Anordnung der Atome im Kristallgitter durch eine regellose Anordnung ersetzt. In chemischer Hinsicht nehmen Atome Gleichgewichtsabstände ein, so dass auch im amorphen Zustand die Häufigkeit der entsprechenden Paarabstände überdurchschnittlich groß ist. Im Mittel hat jedes Atom die gleiche Anzahl von Nachbarn, doch deren Abstand zueinander ist verschieden. Es wird von Nahordnung gesprochen, jedoch kann keine Translation dieser Ordnung über die Ferne erfolgen, es existiert keine Fernordnung. [20-21]

Eine amorphe Legierung ist gegenüber der kristallinen Zustandsform bei gleicher Bruttozusammensetzung stets durch einen höheren Energiegehalt gekennzeichnet. Thermodynamisch gesehen ist es ein metastabiler Zustand, so dass bei ausreichender Energiezufuhr der Übergang in den energetisch günstigeren, den kristallinen Zustand erfolgt.

Amorphe Strukturen in metallischen Legierungen entstehen, wenn die Atomvolumina von Wirts- und Gastatomen sich stark unterscheiden. Dabei besitzt das Wirtsatom den großen Radius und das Gastatom den kleinen. Die Volumenverhältnisse müssen dabei gewisse Werte unterschreiten um zur Amorphisierung zu führen, die jedoch für jedes Wirtselement unterschiedlich sind. So muss z.B. für Zirkon das Volumenverhältnis kleiner 0,58 betragen, während für Titan ein Verhältnis kleiner 0,7 ausreichend ist. [18]

Ist die Bedingung des amorphen Zustandes für ein Materialsystem gegeben, muss es, um als Diffusionsbarriere effektiv sein zu können, eine weitere Bedingung erfüllen, es muss eine hohe Dichte besitzen. In Bezug auf den kristallinen Zustand weist der amorphe stets eine geringere Massedichte auf. Mittels MOCVD können TiN-Schichten mit amorpher Struktur abgeschieden werden, welche durch eingebauten Kohlen- und Sauerstoff ( $C_{O/C} \approx 15\%$ ) verursacht wird. Doch sind die Schichten sehr porös, was zu weiterer Einlagerung von Sauerstoff bei Lagerung an Luft führt. Erst durch ein Verdichtungsplasma kann eine Barrierewirkung erreicht werden, doch tritt dabei Kristallisation ein [22]. Für metallische Legierungen ist die Dichte in der Regel nur um etwa 2% geringer als für die kristalline Phase [21].

Amorphe Metalllegierungen besitzen eine geringere elektrische Leitfähigkeit, weil die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch Streuprozesse an den unregelmäßig angeordneten Atomen reduziert ist. Doch in dünnen Schichten kann dies wiederum einen Vorteil darstellen, weil eine relative Unabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Schichtdicke vorhanden ist. Für kristalline Schichten steigt der Widerstand mit geringer werdender Dicke an. Der Anteil an Korngrenzen und Oberflächen erhöht sich signifikant gegenüber dem Volumen, so dass auch der Beitrag der Streuprozesse an Korngrenzen und Oberflächen zum Widerstand dominierender wird (3.3.1). Die reduzierte mittlere freie Weglänge der Elektronen in amorphen Schichten wird durch geringere Schichtdicken nicht weiter begrenzt.

## 2.4 Ternäre Barriere-Zusammensetzung

Der amorphe Zustand als Nichtgleichgewichtszustand führt durch Temperaturerhöhung zu Kristallisation. Die Kristallisation erfolgt durch Diffusion der bei niedrigen Temperaturen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkten Atome. Während dieser Umstrukturierung kann eine Eindiffusion von Fremdatomen besonders leicht erfolgen. Nach der Kristallisation existieren Korngrenzen, entlang denen die Diffusion begünstigt ist. Wie kann also der amorphe Zustand stabilisiert werden, so dass ein noch höherer Energieeintrag notwendig ist, um Kristallisation auszulösen?

Nach Nicolet [19] führt die Kombination zweier Nitride, eins metallisch gebunden, das andere kovalent, zur Stabilisierung des amorphen Zustands. Metallisch und kovalent gebundene Nitride entstehen im System TM-Si-N. Sie unterscheiden sich ebenso in ihrer Kristallstruktur und besitzen keine Löslichkeit ineinander. Es existieren keine stabilen ternären Verbindungen zwischen den Metallnitriden und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sie bilden ein quasibinäres System. Dies bedeutet, dass die amorphe TM-Si-N-Phase nicht polymorph kristallisieren kann. Kristallisation erfolgt nur über die ursprüngliche Nukleation einer oder beider binärer Phasen, gefolgt von eutektischer Kristallisation oder direkt über letztere. Doch dazu ist Diffusionstransport über atomistisch größere Distanzen notwendig.

Für die Systeme W-Si-N, Ta-Si-N und Mo-Si-N wurden Kristallisationstemperaturen von  $800^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$  bestätigt, wobei die Schichten mit hohem Si-N-Bindungsanteil bei den höheren Temperaturen kristallisieren [21]. Doch die Si-N Bindung ist stark kovalent und ist somit nicht leitfähig. Die Stabilität wird auf Kosten der Leitfähigkeit erhöht, was nur in einem gewissen Rahmen akzeptabel ist. Der Widerstand der ternären Verbindung ist um das drei- bis fünffache höher im Vergleich zu amorphen TM-Si-Zusammensetzungen mit einem Stabilitätsgewinn von 100 K bis 200 K. Hier ist die Frage zu stellen, ob solche hohen Kristallisationstemperaturen für die Kupferbarrieren im Interconnect-System notwendig sind in Verbindung mit solch hohen Widerständen, wenn schon amorphe binäre Zusammensetzungen bestehen. Amorphe  $\text{WN}_x$  und  $\text{WSi}_y$ -Schichten weisen Widerstände um die  $200 \mu\Omega\text{cm}$  auf bei Kristallisationstemperaturen von  $600^\circ\text{C}$  für  $\text{WN}_x$  und  $750^\circ\text{C}$  für  $\text{WSi}_y$  [23-24]. Diese liegen deutlich oberhalb der verwendeten Temperaturgrenze im BEoL-Prozess. Zusätzlich erhöhen Mehrkomponentensysteme die Reaktionsmöglichkeiten an Grenzflächen.

Eine weitere Variante ternäre amorphe Zusammensetzungen zu erhalten, ergibt sich aus der Kombination von zwei kristallinen Materialien mit zwei unterschiedlichen komplexen Kristallstrukturen, welche keine oder nur geringe Löslichkeit ineinander besitzen. Komplexe Kristallstrukturen treten bei Boriden auf, die ebenfalls mit den frühen Übergangsmetallen gebildet werden. Für die Übergangsmetalle, wie Titan, die mit Kupfer Verbindungen bilden, sind jeweils die Diboride gegen Kupfer stabil [12]. Die TM-Boride weisen gegenüber den

TM-Nitriden durchgängig niedrigere Widerstände (20-50  $\mu\Omega\text{cm}$ ) auf [13]. Möglicherweise können aus der Kombination zweier TM-Boride niederohmige amorphe Zusammensetzungen erhalten werden. Diese Kombinationsmöglichkeit wurde aber bisher noch nicht untersucht.

## 2.5 Stabilitätskriterien für Barrierschichten

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit den Eigenschaften verschiedener Diffusionsbarrieren und ihrer Stabilität gegen Kupferdiffusion. Hierbei ist auffällig, dass die zu untersuchenden Barrieren meist deutlich dicker (30 – 200 nm) waren, als der zu diesem Zeitraum geforderte Barrierendickenbereich. Ein Vergleich der Barrieren miteinander und ihrer Stabilitäten wird erschwert durch die Vielzahl an Analysemethoden und der unterschiedlichen Interpretation der Barrierestabilität. Oft werden nur Tiefenprofiltechniken (AES, RBS, SIMS) zur Bewertung der Barrierestabilität eingesetzt. Doch im Vergleich zu elektrischen Analysetechniken werden mit traditionellen Tiefenprofiltechniken weitaus höhere Stabilitätstemperaturen für dieselbe Barrierschicht erhalten. In [25] wurde das Schichtsystem *Cu/20 nm Ta(N,O)/Si* hinsichtlich seiner Stabilität gegen Kupferdiffusion mit AES und SIMS und elektrisch mit der Transient Ion Drift (TID)-Methode untersucht. Mit den Tiefenprofiltechniken wurde Barrierestabilität bis 600°C/1h belegt, während mit TID schon nach einstündiger Wärmebehandlung bei 500°C eine Kupferionenkonzentration von  $1,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  im Silizium detektiert wurde, welche zur Degradation der Bauelemente im Silizium führen würde.

Diese stark unterschiedlichen Barrierestabilitäten für dasselbe System resultieren aus verschiedenen Interpretationen des Ausfallmechanismus für Barrieren:

- den metallurgischen Ausfall, wenn der Metallgehalt in der Barriere um mehrere Atomprozent erhöht ist und es deshalb zu chemischen Zusammensetzungsänderungen in der Barriere kommt und
- den elektrischen Ausfall, wenn der Metallanteil der die Barriere durchdringen kann, ausreichend ist, die elektrischen Kenndaten des Bauelementes zu verschlechtern.

Für Kupfer ist aufgrund seiner Eigenschaften (schneller Diffuser) der elektrische Ausfall relevant, während der metallurgische Ausfall für die Aluminiummetallisierung zutreffend ist [6].

Doch auch bei der elektrischen Charakterisierung sind viele verschiedene Methoden im Einsatz. Barrieren werden meist in Direktkontakt mit Silizium als Schottky- oder pn-Dioden bewertet. Die Erhöhung der Leckströme weist auf Kupferdiffusion hin und ein Totalausfall

der Barriere korreliert mit dem metallurgischen Ausfall ( $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Bildung). Eine quantitative Bewertung der Kupferdiffusion ist nicht möglich.

Die Bewertung der Barriere auf  $\text{SiO}_2$  erfolgt weitaus seltener. Die Interpretation der Ergebnisse ist weitaus schwieriger, weil die Anzahl der Faktoren, die eine Änderung der elektrischen Kenndaten hervorrufen können, größer ist. Hier ist eine Kombination aus verschiedenen Messverfahren zu empfehlen.

Die Existenz und Aussagen der verschiedenen Bewertungsmöglichkeiten kann jedoch nicht den Umstand verschleiern, dass die bewerteten Barrieren um Größenordnungen dicker sind als gefordert. Gerade weil der Barriereausfall auf elektrischen Ausfall durch Kupferdiffusion beruht, ist die elektrische Bewertung von Barriredicken  $\leq 10$  nm von immenser Bedeutung. Diffusion ist ein Transportprozess, der dem Weg-Zeit-Gesetz unterliegt. Je kürzer der Weg, umso weniger Zeit wird beansprucht, um von A nach B zu gelangen. Die Ergebnisse aus der Bewertung dicker Barrieren können nicht auf die extrem dünnen Barriersysteme übertragen werden.

## 3 Binäre Barriere $WN_x$

### 3.1 Abscheideverfahren für $WN_x$

Neben der Wahl eines geeigneten Materials als Diffusionsbarriere spielt die Entscheidung für einen Abscheideprozess eine ebenso große Rolle. Da Wolfram als reines Metall und in Verbindungen, welche gasförmig oder leicht verdampfbare Flüssigkeiten sind, vorliegt, können wolframbasierte Materialien über verschiedene Gasphasenprozesse abgeschieden werden. In erster Linie müssen die Vor- und Nachteile, die sich aus den Prozessen heraus ergeben, gegeneinander abgewogen werden. Es muss bedacht werden, ob sie in die Technologie integriert werden können, oder sich Probleme hinsichtlich Material- und Prozesskompatibilität ergeben.

So lassen sich  $WN_x$ -Schichten über PVD relativ leicht abscheiden, da über die Einstellung des Stickstoffflusses die Zusammensetzung der Schichten vorgegeben werden kann. Da die Barriereabscheidung vorwiegend in Leitbahnstrukturen erfolgt, ist ein wesentliches Kriterium für die Schichtqualität die Bedeckung der Seitenwände. Doch die Seitenwandbedeckung ist bei PVD-Prozessen auf Grund der gerichteten Bewegung der Ionen reduziert. Je kleiner die Leitbahnstrukturen sind, umso schwieriger ist die Seitenwandbedeckung zu realisieren.

In CVD-Prozessen kann es dagegen zu einer Unvereinbarkeit der Reaktionsgase mit dem Untergrund kommen. Zum Beispiel sind Halogenide ( $WF_6$ ,  $TiCl_4$ ) Ausgangsstoffe für die CVD, können aber auf Grund ihrer hohen Reaktivität den Untergrund ätzen, anstatt eine Schicht abzuscheiden.

Im Folgenden werden die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von  $WN_x$  und Literaturergebnisse dargestellt.

#### 3.1.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Die einfachste und am Besten verstandene Methode  $WN_x$ -Schichten abzuscheiden, ist das reaktive Sputtern von einem Wolframtarget in  $Ar/N_2$ -Umgebung. Eine Fülle von Publikationen [14, 16, 19, 26-33] befasst sich mit den Prozessbedingungen zur Abscheidung von  $WN_x$  und den Eigenschaften der entstehenden Schichten. Wird der  $N_2$ -Partialdruck stetig erhöht, so nimmt auch der Stickstoffgehalt proportional in der Schicht zu. Die kristallographische Struktur der gesputterten Schichten hängt vom Stickstoffgehalt der Schicht ab. Bei geringen N-Konzentrationen  $< 15$  at% besteht die Schicht aus kubisch-raumzentriertem (krz)  $\alpha$ -W und kubischem  $\beta$ -W. Mit steigenden Stickstoffanteilen nimmt der amorphe Anteil zu, bis die Schicht bei etwa 16 at% keine kristallinen Anteile mehr aufweist.

Je näher das W/N-Verhältnis der stöchiometrischen Zusammensetzung  $W_2N$  (33 at% N) kommt, umso mehr lokale kristalline Gebiete in der amorphen Matrix sind zu verzeichnen. Oberhalb 30 at% Stickstoff sind die Schichten polykristallin. Mit sehr hohen Stickstoffpartialdrücken (65 %) ist es auch möglich hexagonales WN abzuscheiden.

Der elektrische Widerstand der  $WN_x$ -Schichten erhöht sich gleichförmig mit dem Anteil an Stickstoff in der Schicht. Im amorphen Zusammensetzungsbereich ist ein konstanter Wert von  $200 \mu\Omega\text{cm}$  zu verzeichnen. Oberhalb 30 at% N steigt der Widerstand auf Grund der Änderung der kristallografischen Struktur wieder drastisch an. Ebenso ist die Schichtspannung eine Funktion des Stickstoffgehalts. Alle Schichtzusammensetzungen stehen unter Druckspannung und über den gesamten Zusammensetzungsbereich bilden die Spannungswerte eine wannenförmige Kurve mit minimalen Spannungen ( $\sigma = 1,5 - 2,5 \text{ GPa}$ ) im amorphen Bereich.

Änderungen der Sputterbedingungen bei konstantem Stickstoffpartialdruck  $p(N_2)$  wirken sich auf den Stickstoffgehalt in der Schicht und somit auf den Widerstand und die Schichtspannungen aus. Mit zunehmendem Gesamtdruck  $p(\text{ges})$  steigt der N-Gehalt, die Abscheiderate wird aber nicht beeinflusst. Dagegen sinkt der N-Gehalt mit zunehmender Sputterleistung und die Abscheiderate steigt linear an. Allein durch die Reduzierung der Sputterleistung von 600 W auf 100 W kann ein N-Gehalt bei konstanten Drücken von  $p(N_2)$  und  $p(\text{ges})$  von 5% bis 50% erreicht werden [19].

Auf Grund der fehlenden Korngrenzen werden die amorphen  $WN_x$ -Zusammensetzungen als Diffusionsbarriere favorisiert. Elektrische Tests mit  $WN_x$  in direktem Si-Kontakt belegen, dass die amorphen Barrieren die Kupferdiffusion bei Wärmebehandlungen bis  $750^\circ\text{C}$  (Leckstrom an Dioden) [28] oder  $800^\circ\text{C}$  (Erhöhung des Schichtwiderstandes) [16] verhindern, während die polykristallinen Zusammensetzungen schon bei  $750^\circ\text{C}$  ausfallen. Ab  $850^\circ\text{C}$  fallen alle Barrierезusammensetzungen aus infolge des Stickstoffverlustes. Die Kristallisation der amorphen Schichten scheint keinen Einfluss auf die Stabilität der Barriere zu besitzen. Die Kristallisation beginnt bei  $450^\circ\text{C}$  für N-Gehalte knapp unter der stöchiometrischen  $W_2N$ -Zusammensetzung und steigt mit sinkenden N-Anteilen bis  $600^\circ\text{C}$ . Allerdings wird die hier verwendete Schichtdicke mit 100 nm bis 120 nm angegeben. Suh [16] zeigt die Abhängigkeit der Barrierewirkung von der Schichtdicke. Diese sinkt mit der Dicke und beträgt für 5 nm  $WN_x$   $600^\circ\text{C}/1\text{h}$  bei Wärmebehandlung in 10%  $H_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre. Diese Angabe bezieht sich allerdings nur auf Untersuchungen mit XRD, REM, AES und Schichtwiderstandsmessungen.

Demgegenüber hat Baumann 40 nm  $WN_x$  als Barriere in Schottkydioden getestet. Die verwendeten Barrieren sind bei  $H_2$ -Temperung bis  $550^\circ\text{C}/1\text{h}$  gegen Kupferdiffusion stabil. Der Diodenausfall erfolgte in erster Linie aufgrund der Bildung von  $WSi_x$  an der Grenzfläche Si/Barriere durch Wärmebehandlungen. Ausschließlich die Zusammensetzung  $WN_{0,24}$  zeigte keine Silizierung. Diese Schicht  $WN_{0,24}$  eingesetzt als Barriere in Schottkydioden-Teststrukturen, erwies sich während  $H_2$ -Temperung bis  $650^\circ\text{C}$  als stabil gegenüber Silizierung als auch Kupferdiffusion. Deren Barrierestabilität wurde der von TaN gleichgestellt [14].

### 3.1.2 Chemische Gasphasenabscheidung

Das Spektrum möglicher CVD-Prozesse ist wesentlich breiter als für PVD. Schon die Vielfalt der in Frage kommenden Ausgangsstoffe (z.B.  $WF_6$ ;  $WCl_6$ ;  $W(CO)_6$  als W Lieferant) ermöglicht verschiedene Kombinationen von Reaktionen. Des Weiteren werden die Verfahren entsprechend ihrer Anregung zur Abscheidung eingeteilt; thermisch, plasmainduziert oder laserinduziert.

#### 3.1.2.1 Thermische CVD (TCVD)

Rein thermisch induziert kann  $WN_x$  mit  $WF_6$  und  $NH_3$  im Temperaturbereich von  $450^\circ C$  –  $700^\circ C$  abgeschieden werden. Es entstehen Filme mit sehr hohen Widerständen ( $1000$  –  $5000 \mu\Omega cm$ ), welche in den extrem hohen N-Gehalten bis zu 65% begründet sind. Es scheint nicht möglich zu sein, auf diesem Wege amorphe Schichten mit einem Verhältnis  $W/N > 2$  abzuscheiden [34-36].

Die Zugabe von  $SiH_4$  kann das  $W/N$ -Verhältnis deutlich vergrößern, in dessen Folge auch der Widerstand bis auf  $300 \mu\Omega cm$  sinkt. In Abhängigkeit des Flussanteils an  $SiH_4$ , kann das  $W/N$ -Verhältnis von  $< 2$  bis 7,5 verschoben werden. Für  $W/N = 5$  ist der Film röntgenamorph. Ein Si-Einbau in die Schicht konnte nicht nachgewiesen werden. Die Kantenbedeckung wird jedoch negativ beeinflusst. Die Deposition von verschiedenen Zusammensetzungen von  $WN_x$  auf Silizium als Barriere zu Kupfer mit anschließender Temperung in Vakuum bei  $450^\circ C/4 h$  bescheinigt dem amorphen Film mit  $W/N = 5$  die beste Barrierewirkung. Doch die Filme besitzen keine ausreichende Haftung zu dielektrischen Schichten, welche nicht zusätzlich behandelt wurden. Eine Ar-Plasmabehandlung des Dielektrikum verbessert die Haftung. Mit einem chemischen Gasplasma (NH-Chemie) konnte das Haftungsproblem gelöst werden, so dass auch CMP-Untersuchungen erfolgreich verliefen. Die Haftungsverbesserung wird auf einen verminderten Fluoranteil an der Grenzfläche zum Dielektrikum zurückgeführt. [36]

Untersuchungen der Gruppe um Nakajima [34] belegen, dass eine binäre Gasmischung  $WF_6/NH_3$  nicht ausreichend ist um  $WN_x$ -Schichten abzuscheiden. Beide Gase reagieren zwar zwischen  $500^\circ C$  und  $600^\circ C$  miteinander, bilden aber nur ein gelb-braunes Pulver, welches sich in Reaktorbereichen mit niedrigeren Temperaturen ablagert. Die Zugabe von  $H_2$  senkt die Aktivierungsenergie, indem es mit  $WF_6$  unter Bildung von HF reagiert. Die F-reduzierten Gasmoleküle  $WF_{6-n}$  wiederum können leichter mit  $NH_3$  in Wechselwirkung treten. Dabei verweist der Autor darauf, dass es unbedingt notwendig ist, die Gasflüsse in molaren Verhältnissen zu wählen, z.B.  $\Phi(WF_6):\Phi(NH_3):\Phi(H_2) = 1:4:2$ . Ist der Molanteil von  $H_2$  (3 statt 2) größer, so wird metallisches Wolfram abgeschieden. Dies wird mit der gestiegenen Reaktionsrate der  $WF_6$ -Reduktion durch  $H_2$  begründet. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur entstehen bevorzugte Kristallorientierungen wie röntgenografische Untersuchungen zeigen. Bei  $450^\circ C$  Substrattemperatur ist der  $W_2N$ -Film stark (200)



orientiert, der (111)-Reflex nur schwach erkennbar. Dagegen verschwindet der (200)-Reflex bei 550°C fast ganz und die Schicht ist (111) orientiert. Ab 650°C wird neben den  $W_2N$ -Reflexen, (111) als Vorzugsorientierung, (200) und (220) auch der  $\alpha$ -W-Reflex (110) im XRD-Diagramm detektiert. Bei einer Abscheidetemperatur von 700°C verlagert sich die Vorzugsorientierung wieder zu (200), der (220)-Reflex und die W-Phase wurden nicht mehr detektiert.

Wird der Anteil von  $NH_3$  zu  $WF_6$  ( $\Phi(NH_3)/\Phi(WF_6) = 10$ ) entsprechend groß gewählt, entstehen auch  $WN_x$  Schichten ohne Einsatz zusätzlicher Reduktionsmittel. Doch hier ist der Stickstoffgehalt in den Schichten extrem hoch, zwischen 50 at% und 65 at%. Mit steigender Temperatur sinkt der N-Anteil, doch es treten wie schon in [34] berichtet ebenfalls wechselnde Vorzugsorientierungen in Funktion der Temperatur auf. Zudem sind die Filme sehr rau. Die Haftung der Schichten ist ausreichend und die Schichtspannungswerte sind für 50 nm dicke Schichten mit – 425 MPa gering. [35]

Der entscheidende Nachteil des thermischen Prozesses mit den Precursoren  $WF_6$  und  $NH_3$  ist jedoch die hohe Wahrscheinlichkeit an Partikelbildung, da HF und  $NH_3$  einen pulverförmigen Komplex ( $NH_4F$ ) bilden können.

- Metallorganische CVD (MOCVD)

Bei der Klassifikation der CVD-Verfahren nach Precursoren stellen die metallorganischen Precursoren eine sich ständig erweiternde Gruppe an Verbindungen dar. Es werden immer neue metallorganische Verbindungen für die Abscheidung verschiedenster Schichten getestet. Meist erfolgt die Abscheidung über thermisch induzierte CVD, doch kommen vereinzelt auch Plasmaverfahren zum Einsatz. Die derzeitige intensive Forschung an der Synthese neuer Verbindungen beruht auf dem sogenannten „molecular engineering“. Dabei werden die Moleküle der Substanzen gezielt konstruiert, so dass die im Anwendungsprozess gewünschte Endstruktur oder Endverbindung bereits im Precursor vorgegeben ist. So können zum Beispiel auch Materialien (Cu) oder Verbindungen (TaN) über CVD abgeschieden werden, für die sonst keine geeigneten verdampfbaren Ausgangsstoffe in der IC-Herstellung existieren. [35]

Der wohl gängigste metallorganische Precursor für W ist  $W(CO)_6$ , welcher mit  $NH_3$  in einer thermisch induzierten Reaktion  $WN_x$  bildet. Bei einer Wafertemperatur von 275°C bis 450°C entsteht kristallines  $W_2N$ , unterhalb 275°C werden die Schichten amorph. Die Schichten enthalten C und O als Verunreinigungen aus dem Precursor, die je nach Abscheidetemperatur bis zu 15 % betragen. Dementsprechend hoch ist auch der elektrische Widerstand der Schichten, welcher Werte bis zu 1000  $\mu\Omega\text{cm}$  erreichen kann [36-37]. Mit Zugabe von  $H_2$  werden die Verunreinigungen drastisch reduziert (< 5%). Der elektrische Widerstand wird für eine polykristalline  $W_2N$  Schicht von 100 nm Dicke mit 123  $\mu\Omega\text{cm}$  [38] angegeben.

Andere metallorganische Precursoren (z.B.  $(\text{Bu}^t\text{NH})_2\text{W}=(\text{NBu}^t)_2$ , oder  $\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})\text{W}(\text{N}^i\text{Pr})$ ) liefern sowohl W als auch N zur Schichtbildung. Da hier die  $\text{WN}_x$  Bildung auf thermischer Zersetzung beruht, werden zur Abscheidung sehr hohe Temperaturen ( $450^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ ) benötigt. Für Prozesse der Metallisierungsebenen werden jedoch Prozesstemperaturen von  $450^\circ\text{C}$  als oberste Grenze angesehen. Bei dieser Substrattemperatur entstehen sehr hoch resistive Filme ( $> 4000 \mu\Omega\text{cm}$ ), mit hohen Anteilen an O- und C-Verunreinigungen. Mit steigenden Temperaturen sinkt der Widerstand wie auch der Gehalt an Verunreinigungen, die Mikrostruktur wird kristalliner. Die Zugabe von  $\text{NH}_3$  als Koreaktant verringert die organischen Verunreinigungen im Film und führt ab  $550^\circ\text{C}$  zu ausgeprägter Kristallinität. [39-41]

### 3.1.2.2 Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)

Anfang der 90er Jahre wurde ein  $\text{WN}_x$ -PECVD-Prozess zur Abscheidung einer  $\text{WN}_x$ -Haftschicht zwischen Wolfram und Silizium entwickelt. Die bisher verwendete gesputterte TiN-Haftschicht sollte wegen nicht konformer Bedeckung und sprunghafter stöchiometrischer Strukturwandlung bei Änderung des N-Gehaltes durch  $\text{WN}_x$  ersetzt werden. [42-47]. In Anlehnung an die TCVD wurden  $\text{WF}_6$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$  als Ausgangsstoffe eingesetzt. Zur Plasmaerzeugung wurde Frequenz von 13,56 MHz verwendet, die Leistungsdichten sind mit  $0,7$ - $1 \text{ W/cm}^2$  angegeben. Für 100 mm Wafer entspricht dies einer Leistung von etwa 50-80 W. Da aber selbstgebaute Reaktoren zum Einsatz kamen, könnten auch nur Waferstücke beschichtet worden sein, so dass die Leistung noch darunter liegen könnte. Die Substrattemperaturen betragen  $350$ - $400^\circ\text{C}$ , also deutlich niedriger als für die TCVD. Die Gase  $\text{WF}_6$  und  $\text{NH}_3$  wurden im Verhältnis von 0 bis 2 eingesetzt, der  $\text{H}_2$ -Fluss wurde jeweils konstant gehalten. Bei Kim [42-45] und Lee [46-47] steigt der Widerstand monoton mit höheren  $\Phi(\text{NH}_3)/\Phi(\text{WF}_6)$ -Verhältnissen an, von etwa  $70 \mu\Omega\text{cm}$  bei  $\Phi(\text{NH}_3)/\Phi(\text{WF}_6) = 0,25$  bis  $440 \mu\Omega\text{cm}$  bei 2 für jeweils 100 nm dicke Schichten. Die stöchiometrische Verbindung  $\text{W}_2\text{N}$  wird mit  $\Phi(\text{NH}_3)/\Phi(\text{WF}_6) = 0,5$  erhalten und besitzt einen Widerstand von  $90$ - $110 \mu\Omega\text{cm}$ . Dies steht in starkem Widerspruch zu den gesputterten stöchiometrischen Filmen mit  $\rho = 220 \mu\Omega\text{cm}$ . Es ist anzunehmen, dass die PECVD-Schichten ausschließlich aus kristallinem  $\text{W}_2\text{N}$  (XRD) bestehen während bei den PVD-Schichten, deren Zusammensetzung meist nur über RBS bestimmt wurde, der Stickstoff auch in den Korngrenzen angelagert sein kann ohne eine kristalline  $\text{W}_2\text{N}$ -Ausbildung.

Unabhängig vom Flussverhältnis  $\Phi(\text{NH}_3)/\Phi(\text{WF}_6)$  sind alle Filme kristallin, unterscheiden sich jedoch in der Phasenzusammensetzung. Mit steigenden Verhältnissen nimmt die Konzentration an  $\alpha$ -W-Anteilen ab und es ist eine bevorzugte Orientierung von (111)  $\text{W}_2\text{N}$  festzustellen gegenüber anfänglicher (200)  $\text{W}_2\text{N}$ -Orientierung. Bei Abscheidung bei  $400^\circ\text{C}$  erscheinen dieselben Phasen aber mit stärkerer Intensität und schmalere Halbwertsbreiten, so dass auf deutlich größere Körner geschlossen werden kann.

Kim [45] untersuchte die Haftung einer W/W<sub>2</sub>N-Doppelschicht auf Si mit einem automatischen Scratch-Tester gekoppelt mit akustischem Emissions-Detektor. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Haftkraft von einer direkt auf Si abgeschiedenen Wolframschicht (LPCVD oder PECVD) von 1-2 N mit Hilfe der W<sub>2</sub>N-Haftschrift auf 9-11 N erhöht wurde.

In [50-51] wurde zur Abscheidung von WN<sub>x</sub> eine kommerzielle Anlage (Genus 7000 cluster tool) und der in [47] beschriebene Prozess verwendet. Im Gegensatz zu [49] sind die Filme (100 nm), abgeschieden mit  $\Phi(\text{NH}_3)/\Phi(\text{WF}_6) = 1-3$ , amorph und besitzen Widerstände von 220  $\mu\Omega\text{cm}$ . Bei Temperaturbehandlung in Vakuum beginnt sich ab 450°C die  $\alpha$ -W-Phase zu bilden, oberhalb 500°C dann die W<sub>2</sub>N-Phase, was auf Zusammensetzungen nahe der stöchiometrischen schließen lässt. Außerdem konnte Galewski [51] nachweisen, dass mit einer dünnen W<sub>2</sub>N-Schicht zwischen Si und PECVD-W nicht nur die Haftung verbessert wird, sondern auch die Mikrostruktur der darauf wachsenden Wolframschicht. PECVD von Wolfram direkt auf Silizium zeigt eine dendritische Morphologie mit Löchern zwischen den kolumnaren Körnern. Dem gegenüber zeigt PECVD-Wolfram auf WN<sub>x</sub> keine Löcher und große Körner mit deutlich niedrigerem Widerstand von 19  $\mu\Omega\text{cm}$ . Die Verwendung einer W<sub>2</sub>N-Zwischenschicht unterdrückte auch die Silizierung des Wolframs bei Vakuumtemperatur bis 850°C.

Die Gruppe um Lin [53] stellte mit  $\Phi(\text{NH}_3)/\Phi(\text{WF}_6) = 0,1-5$  Filme mit Zusammensetzungen von W-reich über stöchiometrisch bis N-reich her (keine genauen Angaben zur Zusammensetzung). Temperatur, Plasmaleistung und Druck entsprechen den in [44-49] angegebenen Parametern. Es wurde festgestellt, dass sich der Widerstand von WN<sub>x</sub>-Schichten geringfügig unterscheidet, wenn sie auf Silizium oder SiO<sub>2</sub> abgeschieden werden. So beträgt er für W<sub>2</sub>N auf Silizium 230  $\mu\Omega\text{cm}$  und auf SiO<sub>2</sub> 250  $\mu\Omega\text{cm}$ , für W-reiche Schichten auf Silizium 140  $\mu\Omega\text{cm}$  und auf SiO<sub>2</sub> 150  $\mu\Omega\text{cm}$ . Die N-reichen WN<sub>x</sub>-Filme besitzen Widerstände zwischen 3000 und 5000  $\mu\Omega\text{cm}$ . Im Ausgangszustand waren wiederum alle Filme amorph, zeigten jedoch deutlich unterschiedliches Kristallisationsverhalten bei Temperung in Vakuum von 600-900°C. So kristallisieren Zusammensetzungen mit annähernd stöchiometrischen Anteilen an W und N bei 600°C in die W<sub>2</sub>N-Phase mit Vorzugsorientierung (111). Mit steigenden Temperaturen erhöht sich die Intensität der Bragg-Reflexe, was auf Kornwachstum hinweist. Bei 900°C erscheint der W(110)-Reflex. Dagegen bleiben die N-reichen Filme auch bei 600°C amorph. Doch nach 850°C tritt nur Wolfram als Phase auf ohne Anzeichen einer WN<sub>x</sub>-Phase. Zudem werden drastische Filmrisse festgestellt, was auf ein Ausgasen von Stickstoff hindeutet. Die W-reichen Filme kristallisieren in Wolfram und W<sub>2</sub>N während der 600°C-Wärmebehandlung und beide Phasenanteile kristallisieren weiter mit steigender Temperatur. Nach der 900°C-Temperung können keine W<sub>2</sub>N-Anteile mehr nachgewiesen werden. Neben Wolfram tritt WSi<sub>2</sub> auf. [54]

Die Stickstoffdesorption wurde mit Thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) untersucht. Für W<sub>2</sub>N und W-reiche Schichten ist eine geringe gleichbleibende Desorption von

N zu verzeichnen, welche sich erst ab 700°C erhöht und ab 800°C drastisch ansteigt. Im Gegensatz dazu zeigen die N-reichen Schichten auch schon bei niedrigen Temperaturen höhere Desorptionsintensitäten mit 2 Maxima bei Temperaturen von 600°C und 840°C. Dies führt zu vollständigem Stickstoffverlust in der Schicht.

Meunier [52] erhält wiederum andere Ergebnisse als oben beschrieben. Zum einen wird keine Hochfrequenz zur Plasmaanregung verwendet sondern eine geringere Frequenz von 35 kHz mit zwei verschiedenen Leistungen von 30 W und 50 W und Temperaturen von 250°C bis 620°C. Zum anderen kommen verschiedene Gaszusammensetzungen zum Einsatz, neben WF<sub>6</sub> und NH<sub>3</sub> wird Ar als Trägergas verwendet und teilweise wird H<sub>2</sub> noch zugegeben. Ohne die Verwendung von H<sub>2</sub> ist die Wahrscheinlichkeit der Partikel- und/oder Pulverbildung groß, wie in diesem Artikel belegt wird. Für ein Verhältnis  $\Phi(\text{NH}_3)/\Phi(\text{WF}_6) = 5$  konnte eine maximale Abscheiderate erzielt werden. Die Erhöhung der Plasmaleistung hatte bei diesem Verhältnis auch den größten Einfluss auf die Abscheiderate. Trotz der Plasmaanregung des Prozesses konnte eine starke Abhängigkeit der Rate von der Temperatur beobachtet werden. Bei konstanten Abscheidebedingungen verdoppelte sich die Rate mit Erhöhung der Wafertemperatur von 350°C auf 405°C. Oberhalb 405°C sinkt die Rate wieder drastisch ab. Das sind Anzeichen für eine starke Kontrolle der Reaktion durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse. Bei einer Temperatur unter 405°C erscheinen alle Filme amorph, ansonsten polykristallin. Trotz der sehr unterschiedlichen Gaszusammensetzungen wird x mit 0,8 bis 1 mittels XPS bestimmt. Zum elektrischen Widerstand werden keine Angaben gemacht.

Allein die Möglichkeit der Partikelbildung führte zur Entwicklung NH<sub>3</sub>-freier Prozesse, es wurde Stickstoff verwendet. Wiederum bestimmt das Gasflussverhältnis  $\Phi(\text{N}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$  die Filmzusammensetzung, doch sind weitaus höhere Verhältnisse notwendig als mit NH<sub>3</sub>. [55-58] geben Verhältnisse von  $\Phi(\text{N}_2)/\Phi(\text{WF}_6) = 80-100$  an, um Zusammensetzungen im Bereich W<sub>2</sub>N zu erhalten. Nur Vijayendran [59] scheidet WN<sub>x</sub> mit niedrigen  $\Phi(\text{N}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$  zwischen 2 und 12 ab und bestimmt N-Gehalte mittels RBS von x = 0,2 – 0,9. Der Anteil von H<sub>2</sub> soll dabei nur den elektrischen Widerstand kontrollieren, welcher mit höherem H<sub>2</sub>-Fluss sinkt. Ganguli et al. [58] dagegen meinen, dass das Flussverhältnis von  $\Phi(\text{H}_2)$  und  $\Phi(\text{N}_2)$  zueinander bestimmend ist für die Filmzusammensetzung. Indirekt wird dies von [57] bestätigt, da der drastische Widerstandsabfall durch steigenden H<sub>2</sub>-Fluss mit verstärktem W-Einbau in die Schicht begründet wird. Zusätzlich wird mit hohem H<sub>2</sub>-Fluss der Fluoranteil in der Schicht um Größenordnungen (von 10<sup>21</sup> auf 10<sup>18</sup> Atome/cm<sup>3</sup> für  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6) = 16 - 80$ ) verringert, ebenfalls ein Beitrag zur Widerstandsreduzierung. Beide berichten aber auch von steigenden Schichtspannungen bis > 1 GPa mit zunehmendem H<sub>2</sub>-Fluss. Überwiegend wurde in allen Artikeln eine gute Haftung festgestellt, insbesondere bei höheren N-Gehalten. Bei zu geringen N-Gehalten kann die sehr hohe Schichtspannung zu Haftverlust führen.

Im Gegensatz zu Prozessen mit  $\text{NH}_3$  berichten alle, welche Strukturuntersuchungen durchführten, nur amorphe Schichten unabhängig vom W/N abgeschieden zu haben. Die Bestimmung von W/N erfolgte in der Regel mittels RBS. Darüber wurden Verhältnisse von sehr W-reich mit 19 bis zu sehr N-reich nahe 1 erhalten. So kann geschlussfolgert werden, dass der PECVD-Prozess mit  $\text{WF}_6/\text{N}_2/\text{H}_2$  die Möglichkeit bietet, amorphes  $\text{WN}_x$  in einem weitaus breiteren Zusammensetzungsbereich abzuschneiden, als es mit den bisher beschriebenen Verfahren möglich ist. Dies drückt sich auch in den Widerständen aus, welche sich trotz der Zusammensetzungsvielfalt zwischen 200 und 400  $\mu\Omega\text{cm}$  konzentrieren.

In [55] wurde vor dem eigentlichen Abscheideschritt ein zusätzliches  $\text{N}_2/\text{H}_2$ -Plasma eingeführt, welches Voraussetzung ist für die uniforme und ebene Abscheidung sehr dünner Schichten (4 nm). In [57] wird darüber hinaus nachgewiesen, dass sich dieses Vorplasma auch eignet, den Si Verbrauch durch  $\text{SiF}_3$ -Bildung zu unterdrücken.

Die Arbeiten erfolgten überwiegend an kommerziellen Produktionsanlagen, meist W-CVD-Systemen. Die angegebenen Prozessparameter hinsichtlich Temperatur (300 – 450°C), Druck (65 – 670 Pa) und RF-Plasmaleistung (100 – 400 W) sind miteinander vergleichbar. In der Regel werden keine Zusammenhänge zu unmittelbaren Filmeigenschaften hergestellt. Nur in [57] wird auf den Einfluss von Temperatur und das Flussverhältnis von  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$  auf elektrischen Widerstand, die Schichtzusammensetzung und die Schichtspannung eingegangen. So sinkt der elektrische Widerstand mit steigender Temperatur von 300°C bis 475°C und zunehmenden  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6) = 16-80$ , während die Schichtspannung mit der Temperatur sinkt, aber mit höheren  $\text{H}_2$ -Flüssen zunimmt. Bei der Abscheidetemperatur von 400°C wurde jeweils ein Maximum des W/N-Verhältnisses in der Schicht gefunden. In [60] wird nur der Einfluss von Druck und Plasmaleistung auf die Abscheiderate beschrieben. Ohne weitere Angaben wird in [62] ein Optimum von Plasmaleistung und Druck geschildert, bei dem dichte und glatte  $\text{WN}_x$ -Schichten erhalten werden. Ober- und unterhalb dieses Optimums entstehen poröse und raue Schichten. Die Auswirkung von geringen Temperaturen (300°C) auf die Kantenbedeckung ist in [56] und [59] dargestellt, welche auf diese Weise bis auf 70% optimiert werden kann. Doch dies führt wiederum zu einem Anstieg der F-Kontamination.

Die Barrierewirkung von  $\text{WN}_x$  untersuchte Ganguli [60] über den „pitting test“. Bei diesem „pitting test“ werden blanke Si-Wafer nach Entfernen des Luftoxids mit 15 nm  $\text{WN}_x$  und darauf 500 nm Cu beschichtet. Eine Temperbehandlung bei 600°C für 30 min in inerte Atmosphäre soll zur Diffusion von Kupfer durch die Barriere führen. Kann Kupfer zum Silizium diffundieren, reagieren beide miteinander und bilden gut sichtbare Defekte. Barrieren mit  $2 \leq \text{W/N} \leq 4$  bestehen diesen Test. Kleinere Verhältnisse, also hohe N-Gehalte über der stöchiometrischen Verbindung  $\text{W}_2\text{N}$  fallen aus. Filme mit höheren W-Gehalten wurden nicht getestet.

Die Gruppe um Li [58, 61] stellte mittels BTS (250°C, 2 MV/cm) an MIS-Strukturen mit 10 nm  $\text{W}_3\text{N}$  als Barriere nur eine geringfügige Verschiebung der Flachbandspannung

( $\Delta U_{FB} < -0,5 \text{ V}$ ) nach 105 h fest, welche aber dem Ausheilen von Ladungen im  $\text{SiO}_2$  zuzuordnen sind. Bis zu einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}/0,5 \text{ h}$  zeigt sich die Barriere stabil. Die Verschiebung um  $\Delta U_{FB} \sim -1 \text{ V}$  nach  $600^\circ\text{C}$  weist auf Barriere Degradation hin.

In [59] wurden ebenfalls Barrieren mit vergleichbarer Zusammensetzung wie in [58, 61] über BTS untersucht. Doch wurde festgestellt, dass die Strukturen mit  $\text{WN}_x$  gegenüber denen ohne Barriere keine längere Lebensdauer besaßen. Dieses Phänomen wurde mit einem zu hohen Fluoranteil ( $2 \cdot 10^{20} - 2 \cdot 10^{21} \text{ Atome/cm}^3$ ) auf  $\text{SiO}_2$  erklärt, der ab etwa  $350^\circ\text{C}$  zu einem Ausgasen von  $\text{SiF}_3$  führt.

### 3.1.2.3 Atomic Layer Deposition (ALD)

In den letzten Jahren wurde die ALD insbesondere für die Abscheidung von ultradünnen Barrierschichten favorisiert. Alternierende Schritte von Gaseinlass, Pumpen, Spülen, Einlass des zweiten Reaktionsgases und wiederum Pumpen und Spülen ergeben einen Zyklus, welcher so oft wiederholt wird, bis die gewünschte Schichtdicke abgeschieden ist. Das erste Reaktionsgas chemisorbiert ohne Zersetzung an der Oberfläche und erst mit dem zweiten Gas erfolgt eine Reaktion. Es entstehen Inseln, welche erst nach mehreren Zyklen zu geschlossenen Monolagen zusammenwachsen. Somit führen ALD-Prozesse zu sehr konformen Abscheidungen, was für dünne Schichten ( $< 10 \text{ nm}$ ) in Strukturen von enormer Bedeutung ist.

Wie schon oben angedeutet, hat die Oberfläche, auf der abgeschieden werden soll, eine besondere Bedeutung. In den ersten Zyklen muss das erste Reaktionsgas darauf chemisorbieren. In welcher Weise das erfolgt, hängt entscheidend von den Eigenschaften der Oberfläche ab. Über die Nukleationsphase werden die Film- und somit Barriereeigenschaften bestimmt. Da Barrieren im Allgemeinen auf dielektrischen Schichten abgeschieden werden, ergibt sich für einen ALD-Prozess mit  $\text{WF}_6$  eine Nukleationsbarriere. [63-66] Dieser Effekt wird bei der selektiven Wolframabscheidung ausgenutzt. Es existieren verschiedene Ansätze, die Chemisorption von  $\text{WF}_6$  zu verbessern.

In [63] wird eine Si-Nukleationsschicht aus  $\text{Si}_2\text{H}_6$  abgeschieden, welche ausreichend Nukleationsplätze bietet. Dabei wird  $\text{WF}_6$  teilweise schon zu  $\text{WF}_{6-n}$  reduziert. Des Weiteren werden die Gase  $\text{NH}_3$  als N-Lieferant und  $\text{SiH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  als Reduktanten verwendet. Entsprechend der Reihenfolge der eingelassenen Gase und der Behandlungszeit entstehen Filme unterschiedlicher Zusammensetzung. Die als Barriere favorisierte Zusammensetzung  $\text{W}_{1,5}\text{N}$  hat einen Widerstand von  $480 \mu\Omega\text{cm}$  und ist kristallin. Es wurde kein Fluor und Kohlenstoff in der Schicht mit XPS nachgewiesen. Für den hohen Stickstoffgehalt erscheint der Widerstand gering. Doch vergleichende Untersuchungen von RBS und XPS zeigen eine deutliche Diskrepanz der Ergebnisse für die Schichtzusammensetzungen. So wird mit RBS eine Zusammensetzung von  $\text{W}_{1,5}\text{N}$  erhalten, wogegen mit XPS  $\text{W}_4\text{N}$  bestimmt wurde.

Vermutlich liegt die eigentliche Zusammensetzung dazwischen, da eine genaue Quantifizierung der XPS-Ergebnisse nur mit geeigneten Standards möglich ist.

Dagegen wird in [64] und [66] Triethylborane (TEB  $(C_2H_5)_3B$ ) benutzt, um die Nukleationsfähigkeit von  $WF_6$  zu verbessern. Aus TEB baut sich aber Kohlenstoff mit in die Schicht ein und ist in etwa zu gleichen oder höheren Anteilen wie Stickstoff zu finden. Dementsprechend wird die Schicht auch als  $WN_xC_y$  bezeichnet. Die Widerstände bewegen sich ebenfalls zwischen 400 und 500  $\mu\Omega cm$ .

In [66] wird die entstandene  $WN_xC_y$ -Schicht näher untersucht. Die mit RBS bestimmte Zusammensetzung  $W_{48}N_{20}C_{32}$  besteht aus den nanokristallinen (TEM) Phasen  $\beta$ - $WC_{1-x}$  und  $\beta$ - $W_2N$ . Der Film behält seine nanokristalline Struktur bei Wärmebehandlung bis 700°C bei, doch entsteht die hexagonale Phase  $\alpha$ -WC und die  $\beta$ - $W_2N$ -Phase wird nicht mehr detektiert. Die Schicht besitzt einen Widerstand von 320  $\mu\Omega cm$ . Eine 12 nm dünne  $W_{48}N_{20}C_{32}$ -Barrierschicht zwischen Silizium und Kupfer wurde im Vergleich zu einer 20 nm ALD-TiN-Schicht und einer 12 nm gesputterten Ta-Schicht hinsichtlich Barrierewirkung mit XRD nach Wärmebehandlung in Vakuum untersucht. Die Ta-Schicht zeigt nach 650°C/0,5 h Kupfersilizidbildung und die TiN-Schicht schon nach 600°C/0,5 h, während die  $WN_xC_y$ -Schicht erst nach 700°C/0,5 h ausfällt.

Der Einsatz eines nukleationsfördernden Precursors kann entfallen, wenn wie in [67] die  $SiO_2$ -Oberfläche mit einem pulsierten  $NH_3$ -Plasma vorbehandelt wird. Die aktiven Nukleationsplätze werden durch die Si-O-N-Bildung erhöht. Wird auch während des ALD-Zyklus ein pulsiertes  $NH_3$ -Plasma verwendet, kann der Fluorgehalt in der Schicht signifikant verringert werden. Ohne Anwendung des pulsierten Plasmas beträgt der Fluorgehalt in der Schicht 12 at% (AES) während mit Plasma kein Fluor detektiert wurde. Trotz des verringerten Fluorgehaltes konnte der Widerstand von 4500  $\mu\Omega cm$  nur auf 3200  $\mu\Omega cm$  reduziert werden. Möglicherweise enthält die Schicht mehr Stickstoff als die mit RBS bestimmte Zusammensetzung von  $W_2N$ .

Als potentielle Ausgangsstoffe für Barriere-ALD werden auch viele metallorganische Substanzen untersucht. Trotz geeigneter Prozessbedingungen und hervorragender Kantenbedeckungen leiden die meisten Schichten an hohen Widerständen und organischen Verunreinigungen. Mit dem Precursor  $(tBuN)_2(Me_2N)_2W$  und  $NH_3$  konnte dagegen eine kohlenstofffreie (XPS) WN-Schicht über ALD abgeschieden werden [68]. Doch besitzen die Schichten einen hohen Widerstand von 1500 bis 4000  $\mu\Omega cm$ , was aber auf den sehr hohen Stickstoffgehalt zurückzuführen ist. Die Zusammensetzung des amorphen Films ist WN (RBS), was durch Wärmebehandlung bei 700°C bestätigt wird. Mittels XRD ist dann die kristalline kubische Phase WN nachweisbar. Vielleicht könnte der Stickstoffgehalt und damit der Widerstand gesenkt werden, wenn kein  $NH_3$  als Reaktionsgas, sondern z.B.  $H_2$  verwendet wird. Dann wäre dies ein sehr aussichtreicher Precursor für die ALD von  $WN_x$ -Schichten mit konformer Kantenbedeckung von 100%.

Mit Einsatz von porösen low-k Dielektrika ergeben sich für die ALD Probleme hinsichtlich der Penetration von Gasen in die Poren. Dort kann es zu unerwünschten Schichtabscheidungen kommen, welche die dielektrischen Eigenschaften des low-k Materials verschlechtern. So muss mit Oberflächenbehandlung (Plasma) oder zusätzlicher Schichtabscheidung gearbeitet werden, um die Poren zu verschließen (pore sealing). Dadurch werden wieder die Oberflächen verändert, auf denen die Nukleation stattfindet. Die Sensitivität der Filmeigenschaften zur startenden Oberflächenchemie, veränderte Schrittzeiten und Reihenfolge der zu reagierenden Gase machen einen Vergleich der abgeschiedenen Filme und deren Eigenschaften untereinander sehr schwierig. Trotz der sehr guten Einstellung der Schichtdicke mit ALD, wurden im Allgemeinen nur Schichten > 10 nm abgeschieden und untersucht.

## **3.2 Prozesscharakterisierung**

### **3.2.1 Allgemeine Betrachtung zur PECVD**

Die chemische Gasphasenabscheidung besteht aus einer Reihe thermisch aktivierter Gasphasen- und Oberflächenreaktionen. Bei der plasmaaktivierten CVD werden die Gasphasen- und oft auch die Oberflächenreaktionen von den Plasmaparametern kontrolliert oder stark beeinflusst. Die plasmaunterstützte chemische Abscheidung ist ein sehr komplizierter Prozess, welcher sich aus verschiedenen Gasphasen- und Oberflächenreaktionen zusammensetzt. Die physikalischen und chemischen Vorgänge im Plasma und an der Substratoberfläche stehen in starker Wechselwirkung zueinander, so dass eine theoretische Beschreibung und Modellierung der Plasmaprozesse im Einzelnen und als Gesamtheit sehr schwierig ist. Dabei ist für die Dünnschichttechnologie Interdisziplinarität gefragt, da Gebiete von Plasmaphysik, Oberflächenphysik und -chemie, Gasphasenchemie und Atom- und Molekularphysik vereint werden müssen. Intensiv sind vor allem Plasmaätzprozesse untersucht worden, da diese meistens bei niedrigen Drücken (< 133 Pa) stattfinden. In diesem Druckbereich existieren ausreichend große mittlere freie Weglängen der Spezies, Gasphasenprozesse können vernachlässigt werden, was die Modellierung des Prozesses vereinfacht. Bei der plasmagestützten Abscheidung sind hinsichtlich der Vorgänge im Plasma am ehesten noch die Deposition von  $\text{SiO}_x$  und  $\text{Si}_x\text{N}_y$  untersucht worden. In den meisten Fällen wird auf das Plasma das „Black Box Modell“ angewandt. Es wird zwar der Einfluss der externen Plasmaparameter (Gaszusammensetzung, Druck, Plasmaleistung) auf die Abscheiderate und die Filmeigenschaften dargestellt, aber die eigentlichen Hintergründe nicht untersucht. Zum einen ist die Ursache in der oftmals komplexen Plasmaphysik und -chemie



(Mehrkomponentenplasmen) zu suchen, sowie bei der mangelnden Möglichkeit der Plasmadiagnostik an Industrieanlagen.

In dieser Arbeit wird auf das Plasma ebenfalls vorwiegend das „Black Box Modell“ angewandt. Zur Erklärung einiger Phänomene (Haftung) wird tiefer auf einzelne mögliche Elementarprozesse im Plasma eingegangen. Doch diese Erkenntnisse basieren auf der Untersuchung reduzierter Systeme ( $H_2-N_2$ ,  $H_2-Ar$  oder  $H_2-N_2-Ar$  Plasmen oder reines  $WF_6$ -Plasma), und nicht auf Untersuchungsergebnissen dieses Prozesses.

### 3.2.2 Beschreibung des Equipment und Auswahl der Prozesschemie

Für die Abscheidung von  $WN_x$  stand eine kommerzielle Anlage PRECISION 5000 von Applied Materials zur Verfügung. Die Anlage ist mit 3 CVD-Kammern ( $TiN$ , MOCVD-Cu,  $W/WN_x$ ) und einer Ätzkammer bestückt (siehe Anlage A. I.).

Es wurden zwei verschiedene lampengeheizte CVD-Kammertypen zur Abscheidung verwendet, eine Selective Tungsten (SW) Kammer (zur selektiven Abscheidung von  $W$  konzipiert) und eine Blanket Tungsten (BW) Kammer (zur ganzflächigen Abscheidung von  $W$  mit hohen Abscheideraten). Der Grundaufbau beider Kammern ist vergleichbar, sie unterscheiden sich aber im Design der Gasdusche, der Möglichkeit des Bottom Purge, den Kammereinbauten und dem Vorhandensein einer Turbopumpe an der SW-Kammer (Anlage A. II.). Die Gasdurchtrittslöcher an der Gasdusche der SW-Kammer erweitern sich zum Reaktionsraum hin, in der BW-Kammer verjüngen sie sich. Diese Anordnung beeinflusst entscheidend die Gasverteilung im Reaktorraum. (Anlage A. III.)

Die Entwicklung des PECVD- $WN_x$ -Prozess erfolgte an der SW-Kammer. Starke Abscheidungen auf dem Heizfenster während des Prozesses hatten eine instabile Temperaturregelung zur Folge, was teilweise zu Lampenausfall führte. Dies wird an der BW-Kammer durch den so genannten Bottom Purge verhindert. Es erfolgt eine Inertgasspülung direkt oberhalb des Heizfensters, um Abscheidungen darauf zu verhindern. Der Bottom Purge hat in der Regel keinen Einfluss auf Schichtabscheidung.

Zum anderen war der zur Abscheidung notwendige Prozessdruck ( $p = 130 \text{ Pa}$ ) aber zu hoch, um optimal mit einem Drosselventil und nachgeschalteter Turbopumpe reguliert werden zu können. So wurde mit einer festen Einstellung des Drosselventils gearbeitet, welche aber während des Prozesses nicht nachgeregelt werden konnte. Für verschiedene Gasmischungen musste die Drosselventilstellung neu definiert werden, um bei vergleichbaren Drücken zu arbeiten. Das Zünden des Plasmas und der Ablauf der Reaktionen führten zu nicht genau kontrollierbaren Druckanstiegen. Somit war die Vergleichbarkeit nicht gegeben.

Dagegen konnte der Druck an der BW-Kammer mit Hilfe des Drosselventils genau eingestellt und gegebenenfalls nachreguliert werden. Die Übertragung des Prozesses auf den BW-Kammertyp hatte die Änderung einiger Prozessparameter zur Folge. Für industrielle Anwendungen sind die Reaktortypen für Einzelwaferprozesse für genau einen Prozess konzipiert und optimiert, so dass die Übertragung eines Prozesses auf einen anderen Reaktortyp teilweise nur mit erheblichen Parameteränderungen möglich ist. Der Einfluss auf die abzuschneidende Schicht kann erheblich sein, wie auch schon in der Literaturübersicht dargestellt. Das spiegelt sich auch in den hier dargestellten Ergebnissen der beiden oben beschriebenen Kammertypen wieder.

Die Auswahl der Prozesschemie orientierte sich an der Verfügbarkeit der Gase in Halbleiterqualität und deren Handhabbarkeit. Zudem gab es am Zentrum für Mikrotechnologien schon weit reichende Erfahrungen bei der Wolfram-CVD. Als Wolfram-Lieferant stand  $WF_6$  zur Verfügung, für Stickstoff sowohl  $NH_3$  als auch  $N_2$ . Des Weiteren waren folgende Gase an der CVD-Kammer angeschlossen:  $H_2$ , Ar und  $SiH_4$ . Es wurde sich für die Verwendung der Gaschemie  $WF_6/N_2/H_2$  entschieden mit der Begründung der möglichen Partikelbildung bei Reaktion mit  $NH_3$  und im Hinblick auf eine ternäre Zusammensetzung. Eine ternäre Abscheidung sollte durch Zugabe von  $SiH_4$  zum binären Prozess erfolgen. Doch auf Grund der Anlagenkonfiguration existieren nur zwei Leitungen zum Reaktor, mit denen leicht miteinander reagierende Gase getrennt werden können. Aus Sicherheitsgründen müssen die Gase  $SiH_4$  und  $NH_3$  getrennt zugeführt werden. Ebenso müsste  $WF_6$  von  $NH_3$  und  $SiH_4$  getrennt werden, um vorzeitige Reaktionen ausschließen zu können. Demnach wären drei getrennte Kammerzuführungen notwendig, um mit dieser Prozesschemie Abscheidungen durchführen zu können.

Mögliche Parameterbereiche zur Abscheidung von  $WN_x$ , wie Temperatur, Druck, Plasmaleistung und Gasflüsse wurden der Literatur entlehnt.

### 3.2.3 Charakterisierung hinsichtlich Rate und Homogenität

Da der Prozess plasmaaktiviert ist, sollte die Plasmaleistung einen maßgeblichen Einfluss auf die Abscheiderate haben. Das Ziel sind sehr dünne Schichten ( $\leq 10$  nm), welche mit einem ausreichend langen, reproduzierbaren Prozess entstehen. Dafür sind niedrige Abscheideraten notwendig, die mit geringen Plasmaleistungen erreicht werden können. Die Abscheiderate in Funktion der Plasmaleistung ist in Abb. 3 in der SW-Kammer ohne Trägergas und in Abb. 4 mit Ar-Trägergas für beide Kammertypen dargestellt. Ohne Trägergas wird eine deutlich höhere Abscheiderate mit steigender Plasmaleistung erreicht. Das Filmwachstum bei 50 W beträgt 100 nm/min, 2/3 der Rate bei 200 W Plasmaleistung.

Die Inkubationszeit, die Zeit bevor Schichtwachstum einsetzt, wird von 5 s bei 50 W auf 3 s für 100 und 200 W verkürzt. Eine höhere Plasmaleistung bewirkt die Bildung eines höheren Anteils an aktiver Spezies (Elektronen, Ionen, Radikale und Moleküle), die zum Schichtwachstum beitragen.

Die sekundäre Kurve in Abb. 3 zeigt die Filmwachstumsrate als Funktion des  $WF_6$ -Partialdruckes ohne Verwendung von Trägergas. Die Abscheiderate ist in ebenso starkem Maße vom  $WF_6$ -Fluss und Partialdruck abhängig, wie von der Plasmaleistung. Zur Verringerung der Abscheiderate muss also der  $WF_6$ -Partialdruck verringert werden. Zusätzlich kann der Abscheidedruck verringert oder der Gesamtgasfluss erhöht werden, um eine weitere Partialdruckverringern zu erreichen.

Dagegen ist beim Prozess mit Ar-Trägergas nur ein indirekter Anstieg der effektiven Abscheiderate (nach der Inkubationszeit) zu verzeichnen, welcher aus einer parallelen Verschiebung der Wachstumskurve zu kürzeren Inkubationszeiten resultiert (Abb. 4). Die längere Inkubationszeit gegenüber dem Prozess ohne Argonanteil liegt im veränderten Prozessablauf begründet. So wird erst das Plasma mit  $Ar/N_2/H_2$  gezündet und danach  $WF_6$  in die Kammer eingelassen. Mit steigendem Ar-Fluss verlängert sich die Inkubationszeit. Die Wachstumsgeschwindigkeit nach der Inkubationszeit ist nahezu gleich und unabhängig von der Höhe des Argonflusses (in SW-Kammer etwas geringer, da nur 2 sccm  $WF_6$  anstatt 3 sccm in BW-Kammer). Die Abscheiderate erreicht bei 200 W eine Sättigung, es erfolgt keine weitere Erhöhung durch Verkürzung der Inkubationszeit (Abb. 5). Dieser Fakt führt zu dem Schluss, dass die Abscheidung bei Verwendung von Ar-Trägergas eher durch Diffusion kontrolliert wird, und nicht vom Anteil der durch die Plasmaleistung angeregten Spezies.

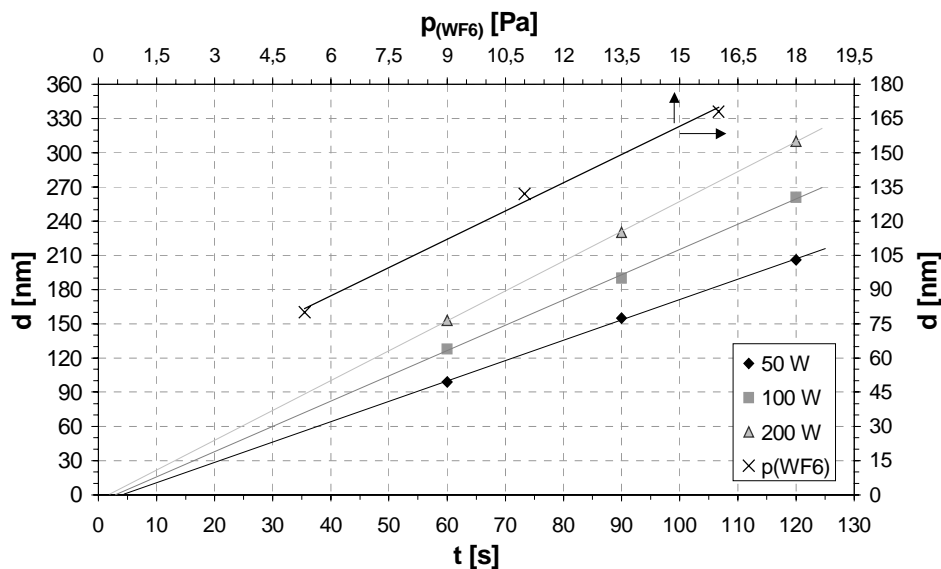


Abb. 3: Abscheiderate in der SW-Kammer ohne Trägergas für verschiedene Plasmaleistungen mit den Parametern:  $\Phi(WF_6) = 7$  sccm,  $\Phi(N_2) = 70$  sccm,  $\Phi(H_2) = 300$  sccm,  $T = 400^\circ C$ ,  $p = 600$  Pa, Sekundärkurve: Abscheiderate in Funktion von  $p(WF_6)$  bei 100 W

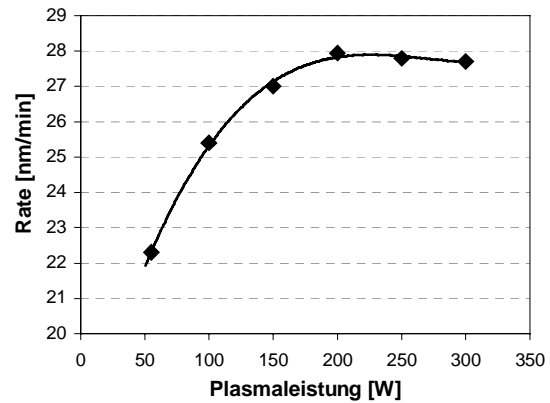
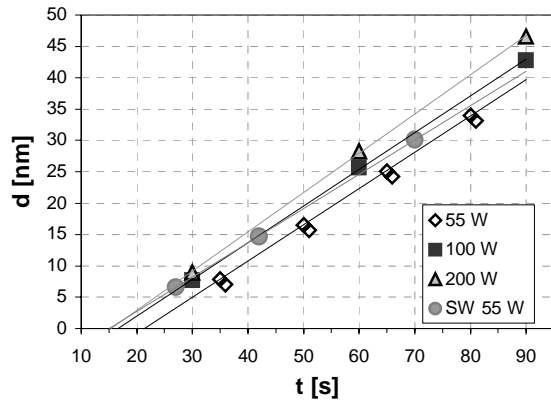


Abb. 4: Abscheiderate in der SW- und BW-Kammer mit Trägergas für verschiedene Plasmaleistungen mit den Parametern:

SW-Kammer:  $\Phi(\text{WF}_6) = 2 \text{ sccm}$ ,  $\Phi(\text{N}_2) = 160 \text{ sccm}$ ,  
 $\Phi(\text{H}_2) = 160 \text{ sccm}$ ,  $\Phi(\text{ges}) = 522 \text{ sccm}$ ,  
 $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $p = 333 \text{ Pa}$  und

BW-Kammer:  $\Phi(\text{WF}_6) = 3 \text{ sccm}$ ,  $\Phi(\text{N}_2) = 240 \text{ sccm}$ ,  
 $\Phi(\text{H}_2) = 240 \text{ sccm}$ ,  
 $\Phi(\text{ges}) = 2500 \text{ sccm}$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  
 $p = 432 \text{ Pa}$

Abb. 5: Abscheiderate in Funktion der Plasmaleistung in der BW-Kammer mit  $\Phi(\text{WF}_6) = 3 \text{ sccm}$ ,  $\Phi(\text{N}_2) = 240 \text{ sccm}$ ,  
 $\Phi(\text{H}_2) = 240 \text{ sccm}$ ,  $\Phi(\text{ges}) = 2500 \text{ sccm}$ ,  
 $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $p = 432 \text{ Pa}$

Genauere Ausführungen zur  $\text{WF}_6$ -Diffusion im Ar-Trägergas erfolgen in Kapitel 4.2.4. Da der  $\text{WF}_6$ -Anteil am Gesamtgasgemisch für die SW-Kammer nur 0,38 % und für die BW-Kammer sogar nur 0,12 % beträgt, ist der Verbrauch an wolframhaltiger Spezies zur Schichtbildung höher als antransportiert werden kann.

Der Einfluss der  $\text{N}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Partialdrücke auf die Rate ist nicht signifikant. Diese Untersuchung wurde in der SW-Kammer im Prozess mit Argon durchgeführt, indem der jeweils veränderte Fluss von  $\text{H}_2$  oder  $\text{N}_2$  mit Argon ausgeglichen wurde, um extremen Druckschwankungen vorzubeugen. Trotzdem wurden Druckunterschiede bis zu 60 Pa bei den unterschiedlichen Gaszusammensetzungen bei fixierter Drosselventilstellung festgestellt. Die Auswirkungen auf das Filmwachstum waren sehr gering, so dass sie ihre Ursache ebenso in der Druckdifferenz oder dem Fehlereinfluss bei der Filmdickenbestimmung haben können.

Die Temperatur hat ebenfalls wenig Einfluss auf die Abscheiderate. Für den Prozess ohne Trägergas in der SW-Kammer ist die Rate im Bereich von  $400\text{-}450^\circ\text{C}$  stabil, darunter sinkt sie geringfügig ab und ab  $350^\circ\text{C}$  ist eine vermehrte Partikelbildung vom Waferrand her zu beobachten. Bei noch tieferen Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  kommt es zu keiner Schichtabscheidung mehr, es erfolgt nur Partikelbildung. Im Gegensatz dazu findet eine Schichtbildung auch noch bei Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  statt, wenn Argon zum Prozess hinzugefügt wird. Der Einfluss der Temperatur auf die Rate wird deutlicher, ist aber nicht signifikant. Wegen erhöhter Fluorkontaminationen bei sinkender Temperatur wird dieser Parameter zur Ratereduzierung ausgeschlossen.

Die nichtlineare Abhängigkeit der Plasmaprozesse zeigt sich bei der Darstellung der Abscheiderate über den Druck (Abb. 6). Bei allen Abscheidevarianten mit oder ohne Trägergas und in beiden Kammern, wurde im Druckbereich von 250 Pa bis 300 Pa die höchste Abscheiderate festgestellt. In diesem Bereich wird der beste Wirkungsquerschnitt zur Anregung der Spezies erzielt. Unterhalb dieses Druckes existieren zu große mittlere freie Weglängen, so dass weniger Anregungskollisionen stattfinden. Oberhalb finden zu viele Kollisionen zwischen Elektronen, Gasatomen und –molekülen statt, die Plasmaenergie sinkt und somit die Effektivität des Plasmas.

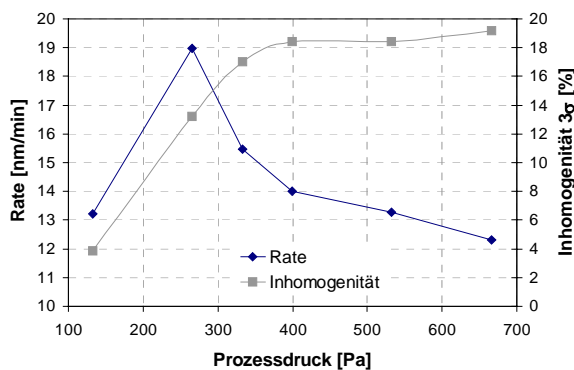


Abb. 6: Rate in Abhängigkeit vom Druck; BW-Kammer mit SW-Prozess,  $\Phi(\text{ges}) = 522 \text{ sccm}$

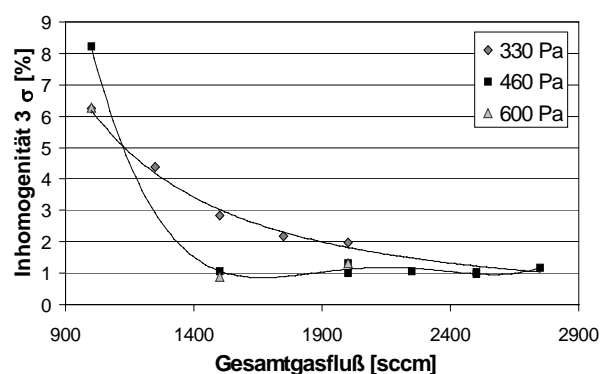


Abb. 7: Inhomogenität der Schichtdicke über den Wafer in Funktion des Gesamtgasflusses und Druck für die BW-Kammer

#### o Einfluss von Argon als Trägergas

In der SW-Kammer wurden zuerst Prozesse nur mit den Gasen  $\text{WF}_6$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  in verschiedenen Verhältnissen zueinander durchgeführt. Je nach Prozessbedingungen führte der Prozess zur Bildung von Schichten, nur ringförmigen Abscheidungen oder auch Partikelbildung. Dabei hatten der Druck und das Spacing (Abstand des Suszeptors zur Gasdusche) den größten Einfluss. Ein zu geringer Druck führte zu gar keiner Abscheidung, ab 266 Pa erschienen ringförmige Schichten auf dem Wafer, welche sich mit steigendem Druck weiter schlossen, bis ab 400 Pa geschlossene Schichten entstanden. In diesem Zusammenhang wird deutlich, dass die Stabilität des Plasmas eine Funktion von Gasfluss, Druck und Elektrodenabstand ist (Abb. 7).

Da schon geringe Parameteränderungen für die Bildung oder Nichtbildung von Schichten entscheidend sein konnten, wurde Argon als Trägergas zur Erweiterung und Stabilisierung des Prozessfensters eingeführt. Damit wurde ermöglicht, gerade die Gasflussverhältnisse der Reaktanten in weiteren Bereichen zu variieren, um Filme mit verschiedenen Zusammensetzungen zu erhalten.

Das Trägergas verdünnt die Reaktanten im Gesamtgasgemisch und führt somit zu einer Reduzierung der Abscheiderate. Bei vergleichenden Abscheidungen mit und ohne Argon

(200 sccm) bei 300 Pa ist die Abscheiderate um etwa 10 nm geringer für den Prozess mit Trägergas. Argon verringert den  $\text{WF}_6$ -Partialdruck von 1,86 Pa auf 1,14 Pa, was wie oben beschrieben zu reduzierten Raten führen kann. Die Partialdruckreduzierung hier ist aber zu gering, um diesen deutlichen Effekt allein zu bewirken.

Bei vielen plasmaunterstützten Prozessen werden Inertgase (Ar, Kr, He) zugefügt, um eine Sensibilisierung (Penning – Effekt, Umladung) der plasmachemischen Reaktionen zu erreichen. In diesem Fall führt die Zugabe von Ar zu einem anderen Anregungsmechanismus (Dissoziation und Ionisation) insbesondere von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$ . In reinen  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (10-80%) Plasmen besteht eine enge Kopplung von Ionisation und Dissoziation. Neben der elektronischen Anregung kann bei Molekülen auch eine Schwingungsanregung im Plasma auftreten, welche zu Moleküldissoziation führt. Die Kollisionen schwingungsangeregter Zustände von  $\text{N}_2$  mit  $\text{H}_2$  sind die dominanten Dissoziationswege von  $\text{H}_2$  in einer  $\text{H}_2\text{-N}_2$  Gasmischung [69]. Die Anregungsniveaus (0-10 eV) von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  sind mannigfaltig und besitzen hohe Reaktivität. Dagegen erhöht Ar die Anzahl der hochenergetischen Elektronen, welche durch superelastische Kollisionen mit metastabilen Argonzuständen entstehen. Sie bewirken zwar höhere Dissoziationsraten hauptsächlich von  $\text{N}_2$ -Molekülen zu N-Atomen, doch deaktivieren diese die schwingungsangeregten  $\text{N}_2$ -Moleküle [70]. Dadurch können wichtige Oberflächenprozesse, wie die Bildung und Desorption von  $\text{NH}_3$ , welche das Entstehen von aktiven Adsorptionsplätzen für  $\text{WF}_n$ -Moleküle fördern, negativ beeinflusst werden (siehe auch 3.3.3).

Des Weiteren werden im Plasma auch schwere  $\text{Ar}^+$ -Ionen gebildet, welche durch Sputtereffekte die Nukleation behindern. Vorrangig können die leichten adsorbierten H- und N-Atome entfernt werden oder die Bildung von  $\text{NH}_n$  ( $n = 1-3$ ) durch den Ionenbeschuss erschwert werden. Für beide Einflüsse des Argons spricht der deutlich höhere elektrische Widerstand der Schichten ohne Argon ( $357 \mu\Omega\text{cm}$  zu  $240 \mu\Omega\text{cm}$ ) trotz gleicher  $\text{H}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Verhältnisse zu  $\text{WF}_6$ . Einerseits können die veränderten Ionisations- und Dissoziationsmechanismen von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  durch Elektronenbeschuss die Bildungsmöglichkeiten von  $\text{WN}_x$  einschränken, so dass insgesamt weniger Stickstoff in den Film eingebaut wird. Andererseits kann die Sputterwirkung der Argonionen ein ständiges Abtragen adsorbierter Stickstoffatome bewirken, so dass an der Substratoberfläche weniger Stickstoff zur Reaktion mit Wolfram zur Verfügung steht.

Insbesondere für die Abscheidung in der BW-Kammer war ein sehr hoher Argonfluss notwendig, um eine optimale Homogenität über den Wafer zu erreichen. Diese Kammer ist für eine hohe Abscheiderate von Wolfram konzipiert, was hohe Gasflüsse verlangt. Deshalb musste gegenüber dem SW-Prozess der Gesamtgasfluss verfünffacht werden. In Abb. 7 wird ersichtlich, in welcher Weise der Gesamtgasfluss auf die Schichthomogenität Einfluss nimmt. Die Parameter wie auch Gasflüsse des SW-Kammerrezeptes wurden ohne Modifikation auf die BW-Kammer übertragen. Trotz Druckänderung konnte keine ausreichende Homogenität erzielt werden, im Gegenteil wurde die Inhomogenität noch verstärkt. Im Druckbereich um

133 Pa, wo noch die beste Homogenität erzielt wurde, konnte keine weitere Optimierung mehr vorgenommen werden. Geringe Änderungen in Druck und/oder Gasflüssen führten wieder nur zu Entstehung von Ringen aber keinen geschlossenen Schichten. Dagegen führten höhere Gesamtgasflüsse mit steigendem Druck in einem weiten Bereich zu sehr guten Homogenitäten mit Standardabweichungen von  $3\sigma = 1-2\%$  der  $R_s$ -Werte. Die letztendlich verwendeten Parameter für Trägergasfluss und Druck wurden hinsichtlich geringer Schichtspannungen gewählt (siehe 3.2.7).

Natürlich bewirkten der hohe Trägergasfluss und der höhere Druck wieder eine Ratesenkung der Abscheidung. Dies wurde zum Teil durch die Erhöhung des  $WF_6$ -Flusses von 2 sccm auf 3 sccm, und der entsprechenden Erhöhung der  $H_2$ - und  $N_2$ -Flüsse kompensiert (Abb. 4).

Das optimierte Abscheiderezept für die BW-Kammer ist in Anlage B dargestellt.

### 3.2.4 Einfluss der Prozessparameter auf den elektrischen Widerstand

Die spezifischen elektrischen Widerstände der Barrierschichten liegen zwischen 180 und 300  $\mu\Omega\text{cm}$  je nach verwendeter Abscheidungskammer und Rezept. Insbesondere die Schichten, welche mit der SW-Kammer und ohne Trägergas abgeschieden wurden, weisen eine breite Variation der Widerstände auf. Jede Änderung der Parameter, ob Temperatur, Plasmaleistung oder Gasflüsse, wirkt sich unmittelbar auf den Widerstand der Schichten aus.

Filmeigenschaften wie Zusammensetzung, Spannung, Morphologie und somit auch der elektrische Widerstand sind generell ausgeprägte Funktionen der Temperatur. Über die Temperatur werden Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, sowie Oberflächendiffusion und Oberflächenreaktion gesteuert.

In Abb. 8 ist der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 350°C bis 450°C dargestellt. Der Widerstand sinkt linear mit steigender Temperatur. Dies ist einem geringeren Fluorgehalt in der Schicht zuzuschreiben, da das Fluor bei höheren Temperaturen besser vom W separiert wird. Zusätzlich zu einem höheren Fluorgehalt bei niedrigen Temperaturen berichtet [57] von deutlich höheren W/N-Verhältnissen. Das W/N-Verhältnis wurde hier aber nicht untersucht, so dass dazu keine Aussagen getroffen werden können.

Eine Reduzierung des Widerstandes ist auch bei steigender Plasmaleistung zu verzeichnen, wenn auch in einem geringeren Maße als bei der Temperatur (Abb. 9). Höhere Plasmaleistung bewirkt einen höheren Anteil an aktiven Spezies und deren effektivere Anregung. Vermutlich ist die Widerstandsreduzierung wiederum auf einen geringeren Fluorlevel zurückzuführen.

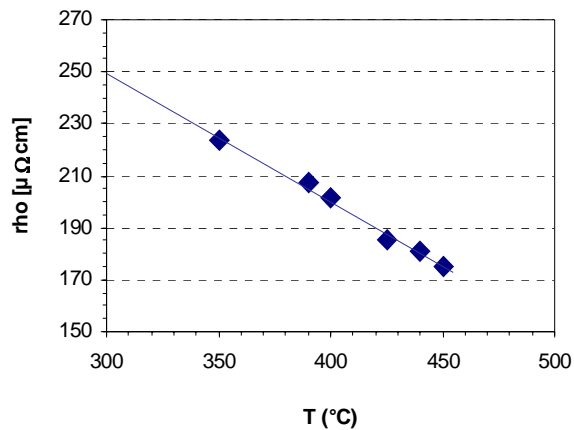


Abb. 8: elektrischer Widerstand in Funktion der Abscheidetemperatur (Suszeptor): Parameter:  $\Phi(H_2) = 300 \text{ sccm}$ ;  $\Phi(WF_6) = 7 \text{ sccm}$ ;  $\Phi(N_2) = 70 \text{ sccm}$ ;  $P = 100 \text{ W}$ ;  $p(\text{ges}) = 600 \text{ Pa}$

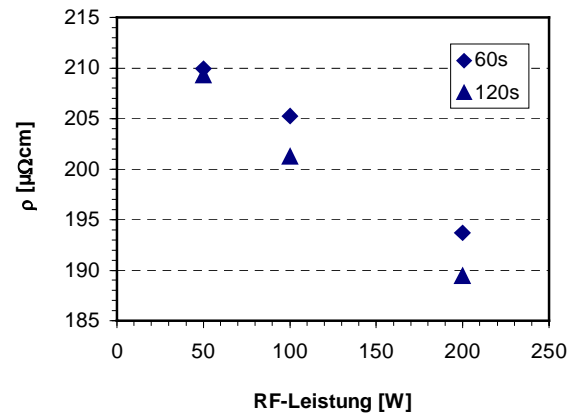


Abb. 9: elektrischer Widerstand in Funktion der Plasmaleistung: Parameter:  $T = 400 \text{ C}$ ;  $p(\text{ges}) = 600 \text{ Pa}$ ;  $\Phi(WF_6) = 7 \text{ sccm}$ ;  $\Phi(N_2) = 70 \text{ sccm}$ ;  $\Phi(H_2) = 300 \text{ sccm}$

Untersuchungen zur Druckabhängigkeit des Widerstandes erfolgten in der BW-Kammer, es wurden mit steigenden Drücken höhere Widerstände festgestellt. Für einen Gesamtfluss von 1500 sccm wurden bei 333 Pa 183  $\mu\Omega\text{cm}$  bestimmt, bei 466 Pa schon 212  $\mu\Omega\text{cm}$  und bei einem Druck von 600 Pa 245  $\mu\Omega\text{cm}$ .

Die Wirkung des Trägergases wurde schon im vorhergehenden Abschnitt erläutert. Die Gasflussverhältnisse  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6)$  und  $\Phi(N_2)/\Phi(WF_6)$  sowie  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2)$  bewirken ebenfalls Änderungen des elektrischen Widerstandes. Diese Zusammenhänge werden im folgenden Abschnitt dargestellt, weil die Widerstandsänderungen auf veränderte Schichtzusammensetzungen zurückzuführen sind.

### 3.2.5 Einfluss der Prozessparameter auf Schichtzusammensetzung

Der Einfluss verschiedener Abscheideparameter auf die endgültige Schichtzusammensetzung ist groß, so dass hier nur auf die Stöchiometrieänderungen hinsichtlich des  $\Phi(N_2)/\Phi(WF_6)$ -Verhältnisses, bei 2 verschiedenen  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6)$ -Verhältnissen eingegangen wird. Die Frage nach der optimalen Methode zur Bestimmung des W/N-Verhältnisses gestaltete sich schwierig. Häufig werden RBS-Untersuchungen zur Bestimmung der Zusammensetzung herangezogen, wobei bei Kenntnis der Schichtdicke auch eine Dichtebestimmung möglich ist. Der Nachweis leichter Elemente in einer schweren Wirtsmatrix kann wegen der  $Z^2$  (Atomzahl) Abhängigkeit des Rutherford'schen Wirkungsquerschnittes vom Targetmaterial nur mit mäßiger Empfindlichkeit erfolgen. In diesem Fall bestand eine weitere Schwierigkeit der RBS-Methode in der Trennung des N-Signals aus der dünnen  $WN_x$ -Schicht vom O-Signal aus der darunter liegenden  $SiO_2$ -Schicht. Eine alternative Abscheidung auf Si hätte keine äquivalenten Ergebnisse zur Abscheidung auf



SiO<sub>2</sub> ergeben, da es auf Grund der Chemie des WF<sub>6</sub> zu einer Anätzung des Si unter Bildung von Siliziumfluoriden (SiF<sub>3</sub>) kommt. Das Initialstadium der Abscheidung besitzt dann eine grundlegend verschiedene Kinetik, so dass von einer anderen Barrierezusammensetzung ausgegangen werden muss.

Es wurden zwei RBS-Messungen (Tabelle 1 und Abb. 10) durchgeführt, wobei die erste Messung mit senkrechter Probenanordnung zum Strahl und die Zweite mit gekippter Anordnung (zur besseren Auflösung von Masse- und Tiefeninformationen) und der Verwendung eines Wolframstandards erfolgte. Zur Auswertung wurde nur die W-Peakhöhe herangezogen, da eine Trennung des N- und O-Signals bei den geringen Intensitäten nicht möglich war. Diese Annahme setzt aber voraus, dass die Schicht nur aus W und N besteht und keine weiteren Verunreinigungen enthalten sind. Die absoluten Werte beider Messungen unterscheiden sich drastisch, wobei die zweite Messung realistischere Werte erbrachte. Die Richtigkeit beider Ergebnisse wurde jedoch angezweifelt. Die N-Gehalte erschienen angesichts des elektrischen Widerstandes viel zu hoch. Nach Literaturangaben steigen für WN<sub>x</sub> mit W/N ≤ 2 die Werte für den elektrischen Widerstand entsprechend der N-Gehalte deutlich über 300 μΩcm. Auch spätere Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens bestätigten die Annahme des viel zu hoch bestimmten Stickstoffgehaltes (siehe auch 3.4). Andere Methoden wie AES scheiterten an entsprechenden Standards zur Quantifizierung des Stickstoffanteils.

Tendenziell ist aber eine Zunahme des Stickstoffs im WN<sub>x</sub> mit steigenden Stickstoffflüssen zu erkennen. Abb. 11 verdeutlicht den Einfluss des Wasserstoffflusses auf die Zusammensetzung. Demzufolge führt ein höherer Wasserstofffluss zu höheren Wolframanteilen in der Schicht. Die letztendliche Zusammensetzung der hier aufgeführten Proben konnte nicht ermittelt werden, außer für Probe 5 (siehe 3.3.2). Der hier ermittelte Wert beträgt W/N = 4,3.

*Tabelle 1: Proben zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Gasflussverhältnisse auf die Schichtzusammensetzung mit Ergebnissen der RBS-Messungen, den elektrischen Widerständen und Haftungsuntersuchung*

Probe	H <sub>2</sub> /WF <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> /WF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	W/N			Widerstand [μΩcm]	Tape Test
				1.	Messung	2.		
1	30	20	1,50	2,63		3,12	212	5
2	30	80	0,37			2,17	232	5
3	30	110	0,27	1,07		1,43	285	5
4	80	20	4,00	2,66		5,00	190	0
5	80	80	1,00	1,85		2,70	205	5
6	80	50	1,60			2,77	230	5

Argon trägt zwar nicht als reaktive Spezies zur Schichtbildung bei, doch kann es erheblich die Zusammensetzung beeinflussen. Die im Plasma entstandenen Argonionen bombardieren die Oberfläche, können damit adsorbierte aber noch nicht reagierte N\*-Radikale abspalten oder schon bestehende Verbindungen aufbrechen und N als leichtes Element wieder abtragen.

Gleichfalls beeinflussen sie die Dichte. Diese Wirkung ist im Zusammenhang mit der Leistung (Ionendichte), dem Druck und dem Gasfluss (freie Weglänge) zu sehen. (siehe 3.4.3.1).

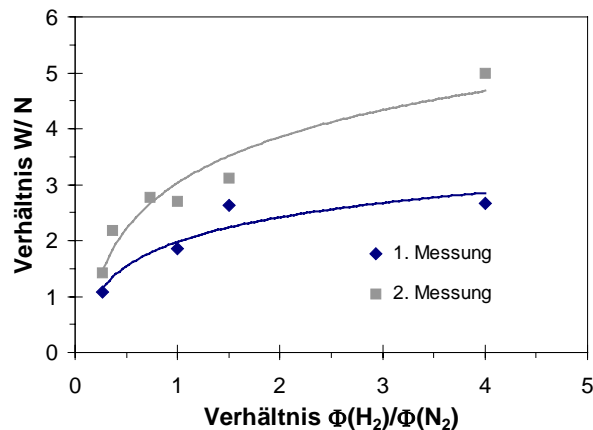


Abb. 10: W/N-Verhältnisse der 2 RBS-Messungen in Abhängigkeit der Flussverhältnisse  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2)$

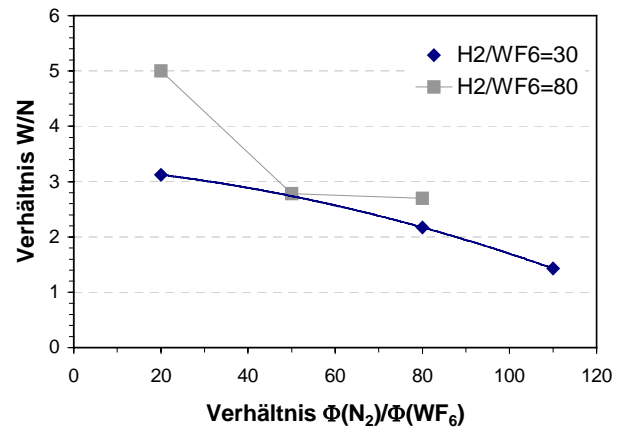


Abb. 11: W/N-Verhältnisse der zweiten RBS-Messung getrennt nach den beiden  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6)$ -Verhältnissen in Abhängigkeit zu  $\Phi(N_2)/\Phi(WF_6)$

### 3.2.6 Einfluss der Prozessparameter auf Haftung

Bei der Untersuchung der Haftung mittels X-cut Tapetest (Anhang C. I.) zeigten insbesondere die Schichten keine oder nicht zufrieden stellende Haftung, welche mit einem Verhältnis  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) \geq 4$  abgeschlossen wurden, unabhängig von den verwendeten  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6)$ - oder  $\Phi(N_2)/\Phi(WF_6)$ -Verhältnissen. Die Haftungsproblematik ist für W-basierte Schichten, welche mittels  $WF_6$  abgeschlossen wurden, bekannt. So berichteten Eriksson et al. [72] schon über eine geringe Haftung von LCVD-Wolframschichten auf  $SiO_2$  und führten dies teilweise auf erhöhte Fluorgehalte zurück. Das Fluorverteilungsprofil wies 3 Bereiche auf:

- α) im Grenzbereich Substrate / W ist der höchste Anteil zu finden;
- β) im Filmvolumen eine gleichmäßige niedrige Verteilung und
- γ) an der W-Oberfläche wieder ein erhöhter Fluorgehalt.

Durch hohe Verhältnisse von  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6) \geq 2$  und Temperaturen ab  $350^\circ C$  kann der Fluorgehalt für die LCVD und PECVD von Wolfram deutlich reduziert und damit auch die Haftung verbessert werden.

Unabhängig vom  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2)$ -Verhältnis zeigten erst alle  $WN_x$ -Schichten eine unzureichende Haftung. Erst die Einführung eines  $H_2$ -Plasmas nach Ende des Depositionsschrittes führte zu guter und sehr guter Haftung (tape test) der  $WN_x$ -Schichten, die mit  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) = 0,3 - 2$  abgeschlossen wurden. Höhere Verhältnisse führten zum Abriss der

Schichten beim Test (siehe auch Tabelle 1). Probe 4 mit dem hohen  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2)$ -Verhältnis von 4 weist auch deutlich höhere W/N-Verhältnisse als die anderen Proben mit guter Haftung auf.

In [60] und [57] wurde eine bessere Haftung von Wolframnitridschichten mit höheren Stickstoffgehalten auf  $\text{SiO}_2$  festgestellt. In W-reichen Schichten wird die schlechte Filmhaftung den höheren Schichtspannungen zugeschrieben. Doch die hier untersuchten Schichten zeigten mit  $\sim 700$  MPa eine viel geringere Spannung als die N-reicheren Schichten mit größer als 1 GPa, so dass die Haftungsprobleme wiederum auf Fluor zurückgeführt wurden. Um Fluor gerade an der Grenzfläche zu reduzieren, wurde noch ein zusätzliches  $\text{H}_2$ -Zwischenplasma von 10 s in den Abscheidungsschritt eingefügt, einmal nach 6 s und nach 24 s.

Tabelle 2 verdeutlicht den Einfluss des Zwischenplasmas auf die Haftung der N-armen Schichten (Schichtablösung durch X-Cut Tape Test). Das  $\text{H}_2$ -Plasma nach 6 s befindet sich innerhalb der Inkubationszeit von etwa 17 s. Von den in dieser Zeit an der Oberfläche des thermischen Oxids adsorbierten  $\text{WF}_n^*$  ( $n = 2-5$ ) Molekülen kann das Fluor durch HF-Bildung entfernt werden. Dementsprechend müsste das Zwischenplasma kurz vor Beendigung der Inkubationszeit am effektivsten sein, da eine höchstmögliche Belegung der Nukleationsplätze vor der Schichtbildung vorhanden ist. Die Einfügung des Plasmas nach 12 s führt zur nochmaligen Verbesserung der Haftung auf die Note 5 (Beurteilung der Haftfestigkeit: siehe Tabelle 13 im Anhang C.I.). Die  $\text{H}_2$ -Plasmaeinführung nach 24 s weist zwar bessere Haftung auf als ohne Zwischenplasma, wirkt sich aber nachteilig auf die Schichthomogenität aus. Der Vergleich der Bilder Abb. 12 und Abb. 13 zeigt im unteren Barrierereich eine deutlich dichtere Schicht, die vor dem Zwischenplasma entstanden ist, während die Schicht mit dem Wasserstoffplasma in der Inkubationszeit durchgehend homogen erscheint. Die Schichten besaßen eine geringe Durchstrahlbarkeit wegen der hohen Massedichte von Wolfram, so dass keine Elementnachweise und -verteilungen gemessen werden konnten.

Tabelle 2: Einfluss des  $\text{H}_2$ -Zwischenplasmas auf die Haftung für verschiedene  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2)$ -Verhältnisse mit Bildern der Ergebnisse des X-Cut Tape Testes

Alternierende Abscheideschritte mit $\text{H}_2$ -Zwischenplasma $t = 10\text{s}$ ; $\text{H}_2$ -post $t = 30\text{s}$ $t_1 + t_2 = t = \text{const.}$				$\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6) = 80$	
				$\Phi(\text{N}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$ 80	20
$t_1$	$\text{H}_2^*$	$t_2$	$\text{H}_2^*$ post		
$t_1$	$\text{H}_2^*$	$t_2$	$\text{H}_2^*$ post		
$t$		$\text{H}_2^*$ post			

Die Ursache der Inhomogenität ist nicht nur bei dem H<sub>2</sub>-Plasma zu suchen, sondern auch bei der nicht vorhandenen Drucknachregelung (siehe auch 3.2.1). Das An- und Abschalten von Prozessgasen während des Plasmas führt zu unkontrollierten Druckschwankungen. Es sind keine ausreichend stabilen Plasmabedingungen (z.B. konstante Teilchendichte) mehr vorhanden, was sich dann auf die Schichtbildung auswirkt. Ein weiterer Nachteil des Zwischenplasmas ist die vermehrte Partikelbildung, welche durch Homogenreaktionen in der Gasphase generiert werden.

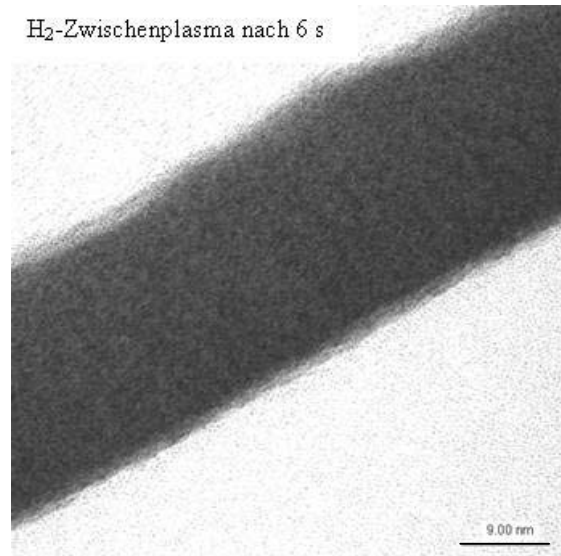
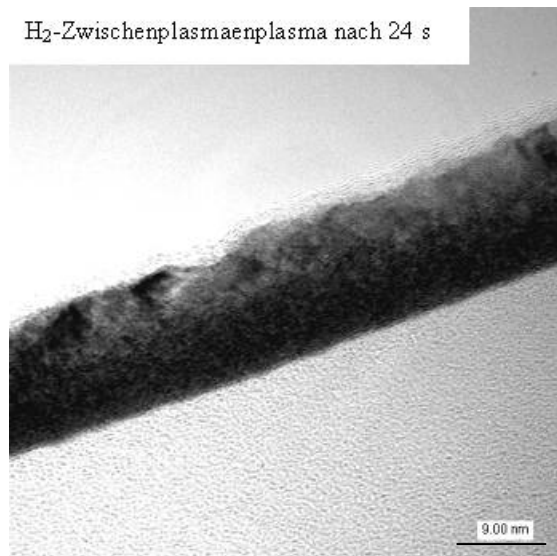


Abb. 12: inhomogener Schichtaufbau durch H<sub>2</sub>-Zwischenplasma während der Abscheidung

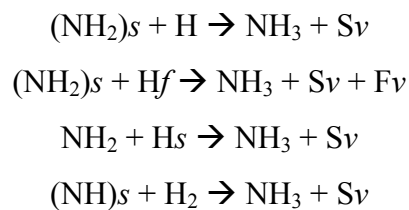
Abb. 13: homogener Schichtaufbau: H<sub>2</sub>-Zwischenplasma erfolgte während Inkubationszeit

Auch zusätzliche TOF-SIMS-Messungen konnten den Hintergrund des unterschiedlichen Haftungsverhaltens nicht klären. Es konnte Fluor detektiert werden, doch eine Quantifizierung ist auch mit dieser Methode nur mit einem geeigneten Standard und Referenzmessungen möglich. Für Relativmessungen, also Vergleichsmessungen zwischen Proben, ist TOF-SIMS jedoch sehr gut geeignet (Abb. 14). Die mit  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2) = 4$  und unterschiedlich eingetakteten H<sub>2</sub>-Plasmen abgeschiedenen Proben zeigen nur geringe Unterschiede in den Tiefenprofilen der Komponenten sowie im Grenzbereich zum SiO<sub>2</sub>. Die Probe mit dem Zwischenplasma nach 24 s zeigt einige Unregelmäßigkeiten im Profilverlauf von WN und O. Die Intensität der WN-Moleküle steigt zwischen 10 nm und 6 nm Tiefe sprunghaft an, ebenso ist in diesem Bereich eine Zunahme im O-Profil zu verzeichnen, was die in Abb. 12 gefundene Dichtevarianz hervorruft. Ansonsten liegen die Intensitäten für die Moleküle WN, F und auch WO etwa bei 75% der beiden anderen Proben. So verändert das späte H<sub>2</sub>-Plasma während der Abscheidung die Schichtzusammensetzung. Deutlich ist zu erkennen, dass die Probe mit dem Wasserstoffplasma in der Inkubationszeit eine geringere Probendicke aufweist als alle anderen Proben.

Dagegen ist der Unterschied der mit  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2) = 1$  abgeschiedenen  $\text{WN}_x$ -Schicht um so signifikanter. So wurde für die  $\text{WN}$ -Moleküle eine 4fach höhere Intensität detektiert, was auf ein deutlich kleineres  $\text{W/N}$ -Verhältnis hinweist. Ebenso weist das  $\text{H}$ -Profil eine 5fach höhere, das  $\text{O}$ -Profil 4fach höhere Intensität auf. Das Fluorprofil zeigt genau den Verlauf, der in [72] beschrieben ist, bis auf die Absenkung an der Schichtoberfläche durch das nachfolgende  $\text{H}_2$ -Plasma. In der Grenzfläche zum Oxid hin steigt der Fluoranteil noch mal um das Doppelte. Demzufolge kann der Fluoranteil nicht die Ursache für die unzureichende Haftung der  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2) = 4$  Schichten sein, bei denen die Fluorintensität im Schichtvolumen nur  $1/3$  des Wertes der gut haftenden Probe besitzt und sogar nur  $1/6$  im Grenzbereich zu  $\text{SiO}_2$ .

Der höhere Fluorgehalt insbesondere an der Grenzfläche zu  $\text{SiO}_2$  ist eindeutig auf das  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2) = 1$  Verhältnis zurückzuführen. Es ist bekannt [71], dass sich bei Plasmaprozessen in Anwesenheit von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  leicht Ammoniak bildet, wobei das Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{N}_2$  entscheidend ist.  $\text{NH}_3$  wird nicht im Plasma sondern durch Oberflächenprozesse gebildet. Es ist eine Vielzahl von Oberflächenprozessen möglich, wobei die Reaktanten vorwiegend im Plasma gebildet werden. Diese adsorbieren (s - chemisorbiert, f - physisorbiert) an der Oberfläche und reagieren miteinander zu  $\text{NH}_3$ , welches daraufhin desorbiert und aktive Adsorptionsplätze hinterlässt.

Mögliche Oberflächenprozesse sind:



(*Sv* – vakante Chemisorptionsplätze und *Fv* – vakante Physisorptionsplätze)

An diesen aktiven Adsorptionsplätzen des  $\text{SiO}_2$  ist es für  $\text{WF}_{6-x}$  ( $x = 0-5$ ) leichter zu adsorbieren. Möglicherweise kommt es auch unter Bildung von  $\text{SiF}_x$  und  $\text{WOF}_x$  zum Anätzen des  $\text{SiO}_2$ . Diese Annahme wird von dem höheren  $\text{WO}$ - und  $\text{O}$ -Niveau in der  $\text{WN}_x$ -Schicht mit  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2) = 1$  gestützt. Da  $\text{WOF}_4$  und die Subfluoride unter Normalbedingungen fest sind, desorbieren sie nicht und werden beim weiteren Schichtwachstum mit eingebaut. Diese These wird auch von den XPS-Untersuchungen gestützt, welche nach der Delamination bei Haftungsuntersuchungen durchgeführt wurden. Auf der Oxidseite wurden die Elemente  $\text{Si}$  und  $\text{O}$  als Hauptkomponenten und Spuren von  $\text{W}$  und  $\text{F}$  detektiert. Dagegen sind  $\text{W}$ ,  $\text{N}$  und  $\text{O}$  die Hauptbestandteile auf der Barriere-seite. Diese direkte chemische Wechselwirkung bewirkt wahrscheinlich die bessere Haftung der Schichten, welche mit  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2) < 4$  abgeschieden wurden.

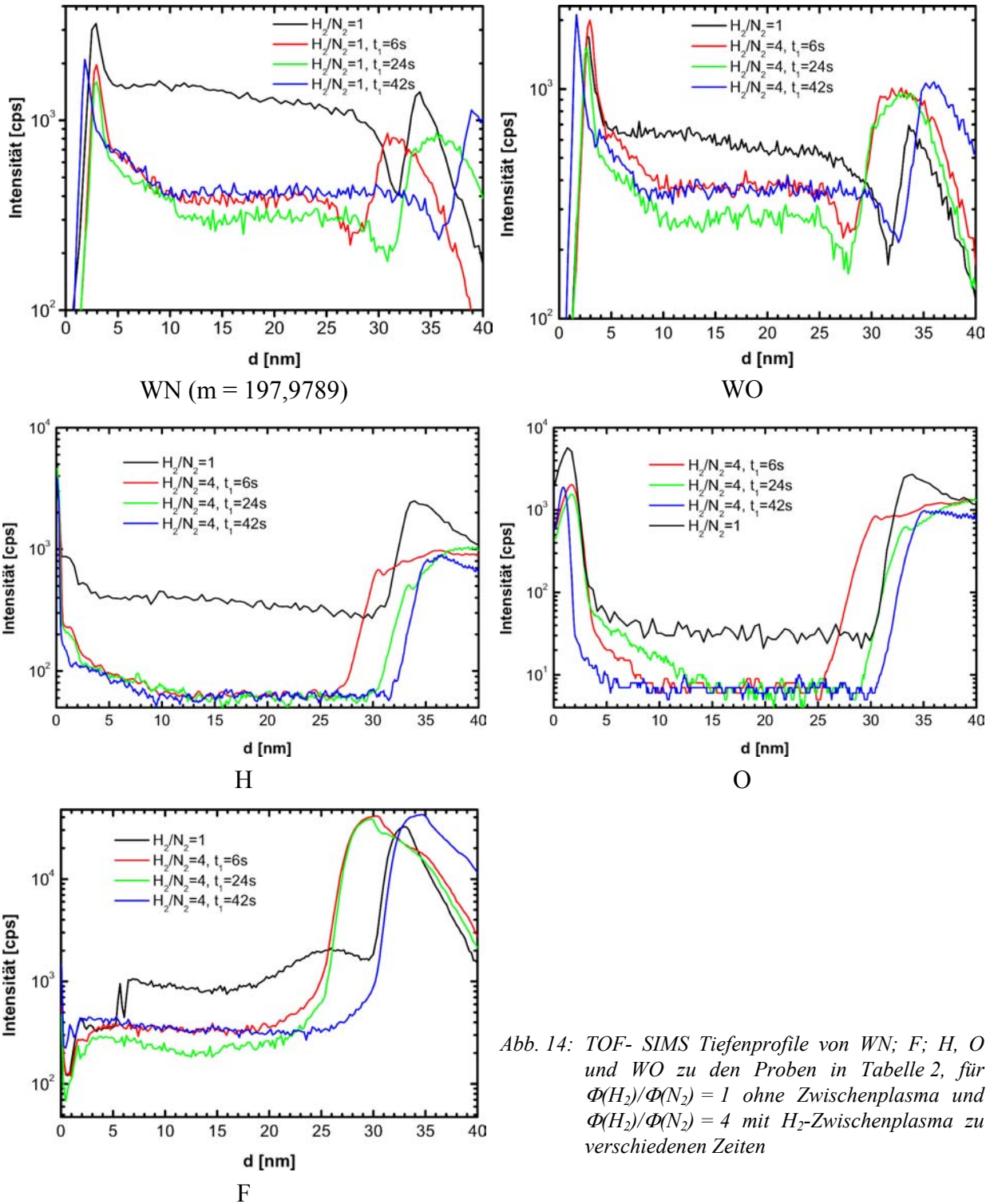


Abb. 14: TOF- SIMS Tiefenprofile von WN; F; H, O und WO zu den Proben in Tabelle 2, für  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) = 1$  ohne Zwischenplasma und  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) = 4$  mit  $H_2$ -Zwischenplasma zu verschiedenen Zeiten

Ebenso kann eine Dissoziation des  $WF_{6-x}$  auf der  $SiO_2$ -Oberfläche an chemisorbierten NH oder  $NH_2$  erfolgen, was den deutlich höheren Wasserstoffanteil in der Schicht erklären würde. Bei Verhältnissen  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) \geq 4$  sinkt die Wahrscheinlichkeit der Bildung von NH,  $NH_2$  und  $NH_3$  deutlich, was eine Reduzierung der Reaktionsmöglichkeiten gerade auf der  $SiO_2$ -Oberfläche bedeutet.

### 3.2.7 Schichtspannung

Die abgeschiedenen Schichten weisen alle Druckspannungen auf, die im Bereich von  $-1$  bis  $-1,5$  GPa liegen. Stickstoffreichere Schichten neigen tendenziell zu höheren Spannungen ( $-1,5$  GPa). Die in der Literatur [57, 60] angegebenen Werte liegen ebenfalls zwischen  $-0,5$  bis  $-1,2$  GPa, wobei die niedrigen Schichtspannungswerte für geringe  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$ -Verhältnisse und sehr hohe Temperatur von  $475^\circ\text{C}$  stehen.

Für die Abscheidung in der BW-Kammer wurde der Prozess mit einer statistischen Versuchsplanung hinsichtlich geringer Spannungen optimiert (Abb. 15). Druck und Gesamtgasfluss wurden im Bereich guter Homogenitäten und die Temperatur im Bereich von  $300^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$  variiert. Die Gasflussverhältnisse  $\Phi(\text{WF}_6)$ ,  $\Phi(\text{H}_2)$  und  $\Phi(\text{N}_2)$  wurden nicht verändert. Die hinsichtlich Schichtspannung optimierten Parameter ( $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $p = 432$  Pa und  $\Phi_{\text{ges}} = 2500$  sccm) wurden für alle folgenden Abscheidungen verwendet. Für eine  $10$  nm dünne  $\text{WN}_x$ -Schicht ergab sich mit diesen Parametern eine Schichtspannung von  $\sim -500$  MPa. Mit zunehmender Schichtdicke erhöhte sich auch die Schichtspannung, die mit  $25$  nm Schichtdicke schon etwa  $-1000$  MPa beträgt. Schichten mit Dicken über  $100$  nm besaßen extreme Schichtspannungen, bei ihnen traten Ablösungen vom Waferrand her auf.

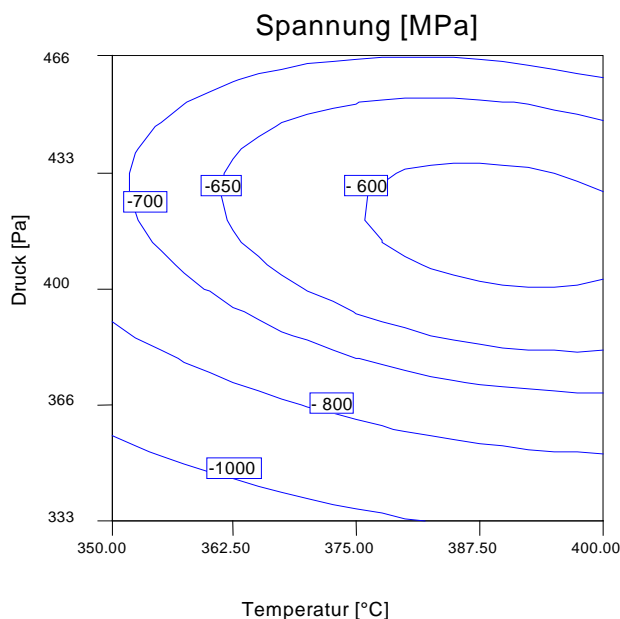


Abb. 15: Einfluss von Druck und Temperatur auf die Schichtspannung von  $10$  nm  $\text{WN}_x$  bei einem Gesamtgasfluss von  $2000$  sccm

### 3.2.8 Einfluss der Parameter auf die Oberflächenmorphologie

Die Oberflächenmorphologie kann durch die Plasmaleistung und Abscheidendruck [62] beeinflusst werden, weil bei höheren Leistungen Homogenreaktionen in der Gasphase auftreten können. Diese Homogenreaktionen sind im Allgemeinen unerwünscht, da Partikel gebildet werden, welche auf den Wafer fallen und Defekte ausbilden. Ganguli et al. [60]

berichten von dieser Partikelbildung ab einer Plasmaleistung von 350 W. Die Anzahl der Partikel nimmt mit weiterer Leistungssteigerung zu. Im untersuchten Parameterbereich von 50 bis 300 W an der BW-Kammer konnte keine Partikelbildung festgestellt werden. Die Werte für RMS schwanken von 0,5 nm bis 0,7 nm unabhängig von der Plasmaleistung, ebenso bewegen sich die Rautiefen von 0,4 nm bis 0,5 nm. Lediglich die maximale Rauigkeit steigt von 6,5 nm auf 8,5 nm für 30 nm dicke Schichten an.

Im Allgemeinen zeigen  $WN_x$ -Schichten, welche mit CVD-Verfahren hergestellt werden, eine kornähnliche Struktur [34, 61]. Dies ist bedingt durch das Inselwachstum während der Initialphase der Abscheidung (siehe auch 3.2.9). Mit fortschreitender Abscheidezeit wachsen die Inseln bevorzugt parallel zur Oxidoberfläche bis zur Koaleszenz der Inseln miteinander. Dabei ist der Durchmesser der Körner wesentlich größer als die erwartete Filmdicke. Dieses anfängliche Inselwachstum bestimmt die weitere Schichtstruktur und damit die Oberflächenrauheit. Das Inselwachstum ist besonders kritisch für sehr dünne Filme ( $d \leq 10$  nm), da in den Gebieten zwischen den Inseln die Schicht dünner oder vielleicht noch gar nicht geschlossen ist. Damit wäre eine Barrierewirkung gegen Diffusion drastisch reduziert. Das Entstehen vieler Nukleationsplätze fördert die Bildung vieler kleiner Keime, welche eher miteinander koaleszieren und die Schicht schließen. Die Keimdichte wird stark von Temperatur und Druck beeinflusst, mit Tendenz zu niedrigeren Werten beider Parameter nimmt die Anzahl der Keime stetig zu. Im vorliegenden Prozess sind dies aber Parameter, welche auf andere wichtige Schichteigenschaften, wie Dickenhomogenität über den Wafer und Schichtspannung, optimiert wurden und nicht verändert werden sollten.

Besonders deutlich wurde das Inselwachstum bei der Untersuchung zur Kantenbedeckung in Vias (Abb. 16). Im unteren Bereich der Seitenwand zum Viaboden ist die Kantenbedeckung am geringsten. Wenn die präparierte Lamelle das Via nicht zentrisch schneidet, werden Bereiche der Seitenwand mit abgebildet, die parallel zur Bildebene liegen. In diesen Bereichen ist das Inselwachstum deutlich zu erkennen.

Lu et al. [55-56] verwendeten eine Plasmavorbehandlung der Oxidoberfläche mit  $H_2/N_2$ , zur Abscheidung von 4 nm dünnen  $WN_x$ -Filmen. Die Schichten sind glatt im Gegensatz zu Schichten gleicher Dicke, bei denen die Oberfläche nicht vorbehandelt wurde. Dagegen wird die Vorbehandlung bei [57] zur Unterdrückung der Siliziumreduzierung am Viaboden der Kontaktierungsebene verwendet. Dabei wird die Siliziumoberfläche durch das  $H_2/N_2$ -Plasma nitriert, was die Reaktion des Si mit F im Initialstadium der Abscheidung behindert.

Das  $H_2/N_2$ -Vorplasma wurde grundsätzlich in das Rezept aufgenommen, da es in situ erfolgt und dieselbe Chemie wie im Abscheideschritt verwendet wird. Die Behandlung wird mit folgenden Parametern durchgeführt:  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) = 1$ ;  $p = 133$  Pa;  $P = 100$  W.

Um den Einfluss des  $H_2/N_2$ -Plasmas auf die Initialphase des Schichtwachstums zu untersuchen, standen keine entsprechenden Analysemethoden (wie In-situ-AES, XPS) zur Verfügung. Mit den gewählten Abscheideparametern konnte kein unmittelbarer Einfluss des



Vorplasmas auf die Oberflächenrauigkeit festgestellt werden. Die Rauigkeit wird eher durch die Schichtdicke bestimmt, steigt mit derselben an. Dies kann ebenfalls sehr gut mit dem Inselwachstum begründet werden, da dies auch bei weiterer Schichtbildung und nicht nur im Initialstadium stattfindet. Oberflächen, welche mit  $H_2/N_2$ -Plasma vorbehandelt wurden, wiesen zu unbehandelten Oberflächen leichte farbliche Unterschiede auf, wenn der Prozess kurz nach der Inkubationszeit ( $t_{in} + 2$  s) abgebrochen wurde. Mittels Messung des Schichtwiderstandes wurden diese Unterschiede belegt. Schichten mit Vorplasmabehandlung hatten geringere  $R_s$ -Werte, müssten also eine höhere Schichtdicke und/oder einen geschlosseneren Film aufweisen. Mit weiterem Schichtwachstum verliert sich der Einfluss des Vorplasmas auf den Widerstand. (Tabelle 3)

Tabelle 3: Schichtwiderstände von  $WN_x$  auf mit  $H_2/N_2$ -Plasma vorbehandelten und unbehandelten thermischen Oxidoberflächen kurz nach der Inkubationszeit

Abscheidezeit:	23s	26s	30s
$H_2/N_2$ -Vorplasma	1100 $\Omega/sq$	420 $\Omega/sq$	270 $\Omega/sq$
Ohne Vorplasma	1470 $\Omega/sq$ .	690 $\Omega/sq$ .	300 $\Omega/sq$

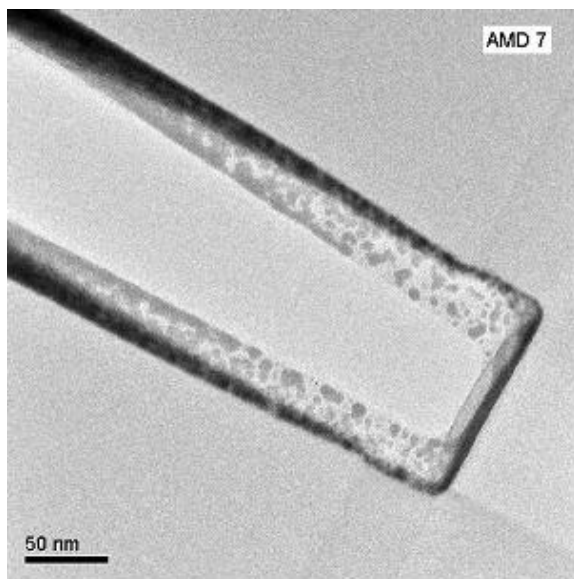


Abb. 16: unterer Bereich eines Vias mit Inselwachstum an den Seitenwänden

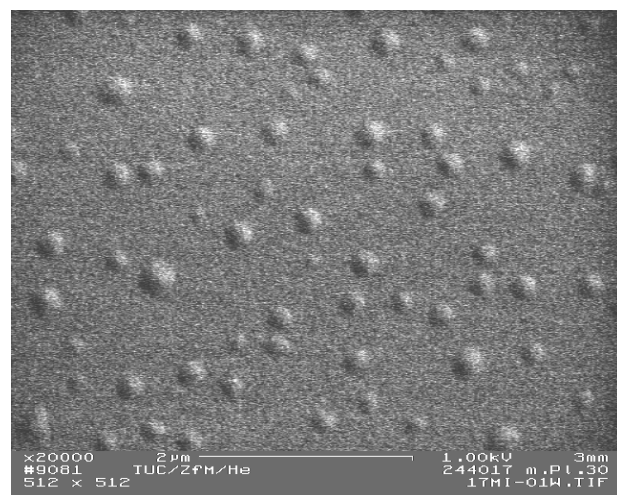


Abb. 17: REM-Aufnahme mit Seitendetektor einer  $WN_x$ -Oberfläche nach 30 s Abscheidung ( $\cong 5$  nm), mit  $H_2/N_2$ -Vorplasma; Bildnachbearbeitung mittels Kontrastverschärfung

Bei dem Versuch die Auswirkungen des  $H_2/N_2$ -Vorplasmas mit REM-Untersuchungen der Oberfläche von  $SiO_2$  und  $WN_x$  nach verschiedenen Abscheidezeiten zu untersuchen, konnte ebenfalls ein Inselwachstum auf einer schon vorhandenen  $WN_x$ -Schicht beobachtet werden (Abb 17). Diese Inseln konnten im REM nur mit dem Seitendetektor und sehr geringer Energie (1 keV) der Primärelektronen nachgewiesen werden. Im Durchmesser betragen die Inseln 200 bis 300 nm, wobei die Distanz zwischen den Inseln durchaus das 2 bis 3fache ihres Durchmessers betragen kann. Die geringe Anzahl der Inseln und ihre relativ große Größe weisen wieder auf eine diffusionslimitierte Abscheidung hin (siehe auch 3.2.3 und 4.2.4). Ein Unterschied zwischen der Anwendung und Nichtanwendung des  $H_2/N_2$ -Vorplasmas konnte auf diese Weise nicht festgestellt werden. Die kontinuierliche Verfolgung des Inselwachstums

bis zur Koaleszens mittels REM war nicht möglich, da schon nach 1 s längerer Abscheidezeit (31 s anstatt 30 s) keine Inseln mehr zu erkennen waren. Hier könnten nur in-situ-Untersuchungen Aufschluss geben.

### 3.2.9 Kantenbedeckung

Das CVD-Verfahren ist im Allgemeinen für seine sehr gute Kantenbedeckung bei Abscheidung in Strukturen bekannt. Für die PECVD ist, aufgrund der gerichteten Komponente im Plasma, die Kantenbedeckung verringert. Zusätzlich besteht ein Unterschied zwischen den Leitbahnstrukturen, einerseits Gräben und andererseits Vias. In Gräben wird im Vergleich zu Vias eine höhere Kantenbedeckung erreicht, da in Vias ein zweidimensionaler Schatteneffekt auftritt. Die mittlere freie Weglänge der Radikale wird eingeschränkt. Je schmaler die Strukturen sind, umso größer ist der Abschirmungseffekt und die Kantenbedeckung nimmt ab.

Die Untersuchungen zur Kantenbedeckung in Gräben wurden in der SW- und der BW-Kammer durchgeführt. In der SW-Kammer erfolgte die Abscheidung auf thermischem Oxid mit Grabenöffnungen von 0,5  $\mu\text{m}$  und einem Aspektverhältnis (AR) von 2,5 in Abhängigkeit vom Spacing. Nach den in Tabelle 4 dargestellten Ergebnissen führt ein geringer Elektrodenabstand zu den besten Kantenbedeckungen. In jedem Fall wird am Boden die beste Bedeckung erreicht. Oberflächen, welche sich parallel zur gerichteten Bewegung der Ionen befinden, wie die Seitenwände, weisen mit zunehmendem Elektrodenabstand reduzierte Bedeckung auf.

*Tabelle 4: Kantenbedeckung in 0,5  $\mu\text{m}$  weiten Graben-Strukturen in Funktion vom Spacing (Abstand Gasdusche von Suszeptor)*

spacing	250 mils		400 mils		600 mils	
	Dicke [nm]	Bedeckung [%]	Dicke [nm]	Bedeckung [%]	Dicke [nm]	Bedeckung [%]
oben	138	100	128	100	181	100
Seitenwand halbe Tiefe	59	43	45	36	54	30
Seitenwand nahe Boden	50	36	36	28	45	25
Boden	67	49	53	42	67	37

In der BW-Kammer erfolgte die Abscheidung auf PE-TEOS-Oxid mit Grabenstrukturen mit einem AR = 2 und einer Grabenbreite von 1,2  $\mu\text{m}$ . Der Elektrodenabstand variierte zwischen 250, 325, 400, 500 und 600 mils, wobei 325 mils mit 52% die beste Kantenbedeckung am Boden zeigte. Die Kantenbedeckung an den Seitenwänden konnte nur unzureichend festgestellt werden, da auf Grund der hohen Seitenwandrauigkeit die Kontrastierung sehr schwierig war. Sie wurde mit 45 – 60% angenommen (Abb. 18).

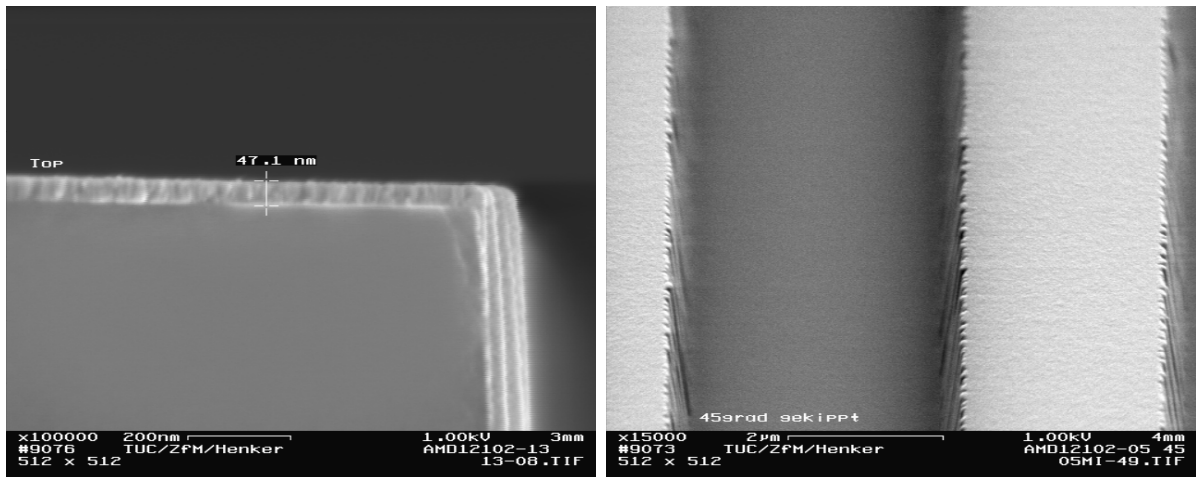


Abb. 18: hohe Seitenwandrauigkeit der Strukturen, mit 50 nm  $WN_x$  beschichtet; a) in der Bruchansicht; b) in der Draufsicht auf die Oberfläche des Wafers

Die Bewertung der Kantenbedeckung in Vias wurde an Wafern der Firma AMD mit Strukturen der Kontaktlochebene vorgenommen. Das Dielektrikum bestand aus fluorhaltigem  $SiO_2$ . Diese Kontaktlöcher besitzen ebenfalls ein Aspektverhältnis von 2,5 – 2,8 aber mit aggressiven Strukturmaßen von nur  $\sim 160$  nm Breite und  $\sim 450$  nm Tiefe. Wegen der Größe dieser Wafer (200 mm) mussten diese geviertelt und auf Adaptern prozessiert werden. Die derzeitige Anlagenkonfiguration lässt nur die Prozessierung von 150 mm Wafern zu.

Mit der Verwendung des Elektrodenabstandes von 325 mils war die Bedeckung in den Vias völlig unzureichend (Abb. 19). Nur das obere Drittel der Kontaktlöcher war völlig bedeckt. Im unteren Drittel fehlte die Schicht, im Übergangsbereich erschien sie diskontinuierlich. Am Kontaktlochboden wurden dagegen 23 % der nominalen Schichtdicke auf der planaren Oberfläche erreicht. Im nächsten Iterationsschritt wurden 3 Proben präpariert, bei denen unterschiedliche Parameter variiert wurden, bei allen aber die Abscheidezeit verdoppelt wurde, um eine möglichst kontinuierliche Schicht an den Seitenwänden zu erreichen.

Die Verlängerung der Oberflächenbehandlung mit  $H_2/N_2$ -Plasma (Probe AMD 2) vor dem Abscheideschritt führt zur konformsten Bedeckung (Abb. 20a-e), auch wenn die Kantenbedeckung im oberen Drittel und in der Mitte der Seitenwände im Vergleich zur oberen Schicht geringer ist als bei den anderen Varianten. Die Schicht im unteren Drittel ist noch nicht ganz geschlossen, da mit zunehmender Strukturtiefe die Plasmawirkung durch Abschirmung verringert wird. Durch die längere Vorplasmabehandlung wird die Oberfläche auch an den Seitenwänden höher aktiviert. Es wird außerdem deutlich, dass dem Stickstoff eine entscheidende Komponente bei der Aktivierung zufällt, welche aus der  $NH_x$ -Bildung resultiert. Bei einem reinen  $H_2$ -Plasma ist die Nukleation im unteren Bereich weitaus geringer, auch im Vergleich zum  $H_2/N_2$ -Plasma bei der halben Behandlungszeit (Abb. 20f).

Die Erhöhung der Temperatur von  $380^\circ C$  auf  $430^\circ C$  führte zu keiner verbesserten Kantenbedeckung. Die Temperaturerhöhung wurde auf Grund der Prozessierung mit Adapter vorgenommen, da in diesem Fall die Temperaturkopplung schlechter ist. Bei  $380^\circ C$  Suszep-

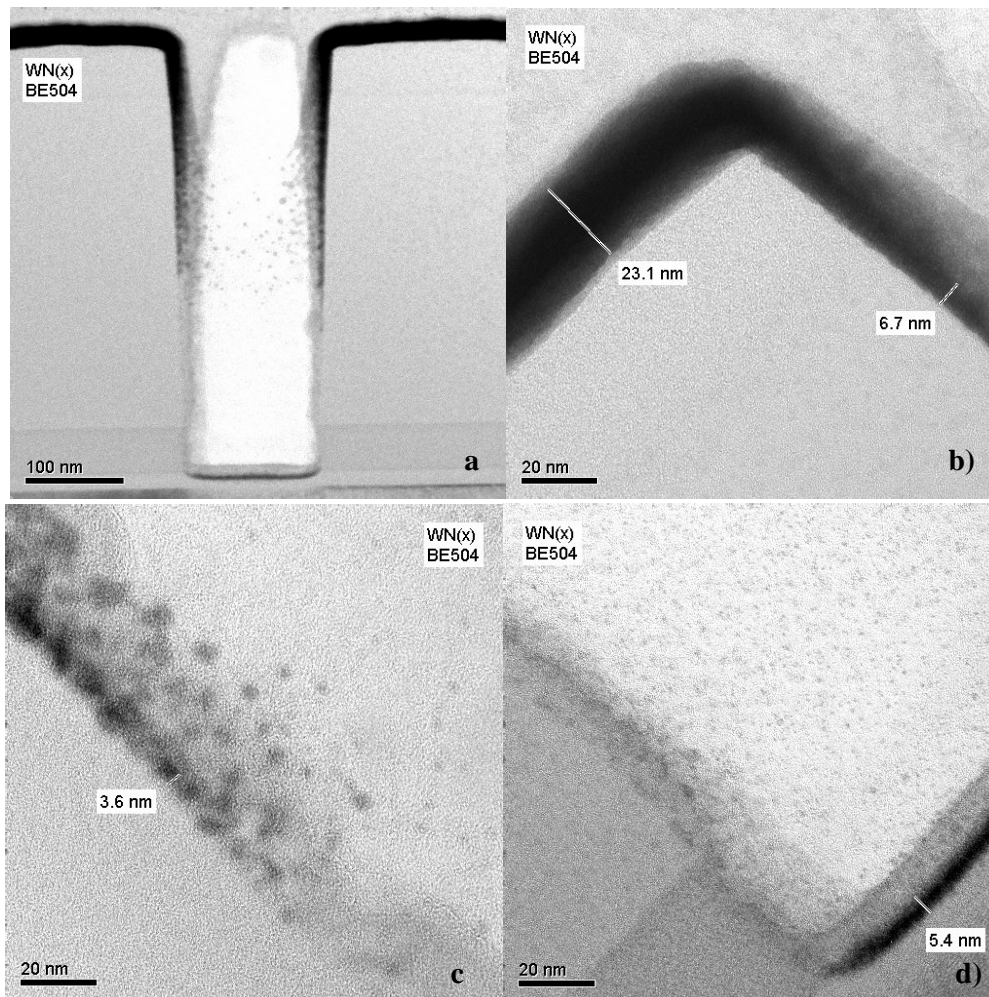


Abb. 19: TEM-Hellfeldbilder zur Kantenbedeckung

- a) Gesamtübersicht
- b) Barrierendicke auf planarer Oberfläche und oberes Drittel des Kontaktloches
- c) Mittlere Tiefe des Kontaktloches; nur Inseln – keine geschlossene Schicht
- d) Boden mit Barriere und untere Seitenwand ohne Schichtbildung

tortemperatur besitzt der Wafer eine Temperatur von 320°C, ein darauf liegender Wafer würde eine Temperatur weit unter 300°C besitzen. In [55-56] wird von besserer Kantenbedeckung bei niedriger Temperatur berichtet, doch wurde diese nur bis 300°C untersucht.

Weil Oberflächenbehandlungen von SiO<sub>2</sub> die Bedeckungsgrade verbessern können, wurde die Idee der Aktivierung der Oberfläche wieder aufgegriffen. Dabei wurde der Wafer bei 480°C Suszeptortemperatur einer thermischen SiH<sub>4</sub>-Behandlung ausgesetzt, bei dem sich Si sehr dünn an der SiO<sub>2</sub> Oberfläche abscheiden soll. In der Nukleationsphase verbraucht das WF<sub>n</sub> (n = 1-6) das Si unter Bildung von SiF<sub>m</sub> (m = 1-3) und führt zu einer höheren Keimbildung. Die Silanbehandlung (ohne H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Vorplasma) resultiert in einer fast eben so guten Bedeckung, wie die verlängerte Vorplasmabehandlung. Diese ist der Silanbehandlung aber vorzuziehen, da es ein im Abscheiderezept integrierter Schritt ist. Bei der Silanvorbehandlung dagegen werden viel höhere Temperaturen als zur WN<sub>x</sub>-Abscheidung

verwendet und lässt sich demnach nicht so leicht im Rezept integrieren. Diese Behandlung müsste als einzelner Prozess in einer anderen Kammer erfolgen.

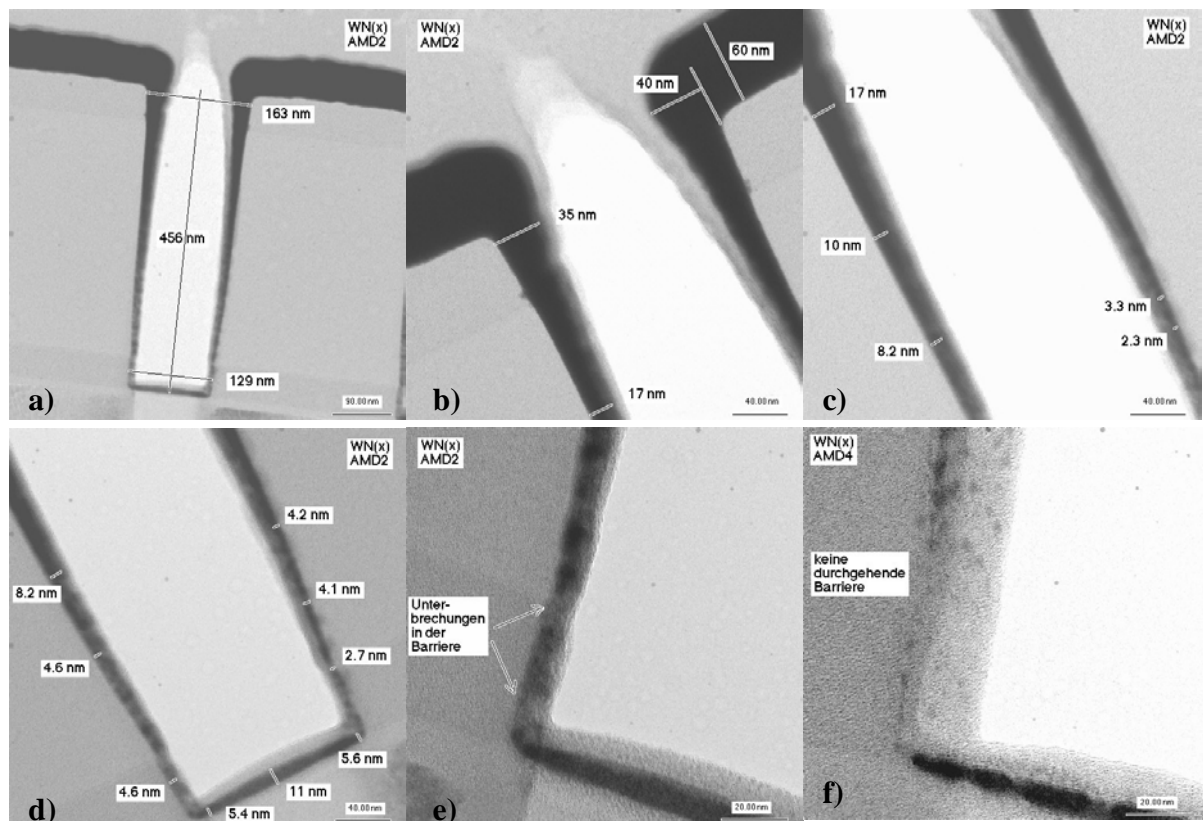


Abb. 20: TEM-Hellfeldbilder zur Kantenbedeckung im 2. Iterationsschritt

- a) Übersicht von Probe AMD 2 mit verlängerterem  $H_2/N_2$ -Preplasma zur Aktivierung der Oberfläche
- b) Barrierendicke Top und oberes Drittel des Kontaktloches mit Überhang an der Kontaktlochoffnung
- c) Abnahme der Barrierendicke mit zunehmender Kontaktlochtiefe
- d) Barrierendicke im unteren Drittel des Kontaktloches und am Boden
- e) Vergrößerung von d) zur Verdeutlichung der Barriereunterbrechung
- f) Probe AMD 4 mit 60 s nur  $H_2$ -Preplasma; nur Inselbildung aufgrund unzureichender Oberflächenaktivierung

Weitere Parameter, die zu einer besseren Bedeckung führen, sind Druck und Gasfluss. Eine Reduzierung beider, hauptsächlich des Argonflusses, erhöht die mittlere freie Weglänge der Spezies und somit deren Wahrscheinlichkeit bis an die Oberfläche zu diffundieren. Da sich Druck und Gasfluss aber auch auf die Homogenität über den Wafer auswirken, können diese Untersuchungen nur an Proben durchgeführt werden, welche ohne Adapter prozessiert werden. Dann kann auch die Kantenbedeckung hinsichtlich der Lage des Vias auf dem Wafer (Mitte zu Rand) beurteilt werden.

Endgültige Aussagen zur Kantenbedeckung in extrem kleinen Kontaktlochstrukturen lassen sich nur bei direkter Prozessierung ohne Adapter treffen. Die Herstellung solcher kleiner Strukturen ist mit der vorhandenen Ausstattung am ZfM nicht möglich, so dass keine weiteren Untersuchungen zur Kantenbedeckung durchgeführt wurden. Für größere Grabenstrukturen

wurden Kantenbedeckungen von etwa 30 - 50% ermittelt, wobei am Boden der Strukturen die höhere Bedeckung zu finden war. Dies entspricht denen in der Literatur [58-59] beschriebenen Werten. Mit weiterer Prozessoptimierung können Bedeckungsgrade über 70% erreicht werden, was aber eine enorme Anzahl an Iterationsschritten (Abscheidung/Analyse) bedeutet.

### 3.2.10 Zusammenfassung Prozesscharakterisierung

Die Abscheidung von  $WN_x$  erfolgte in zwei verschiedenen Abscheidekammern (Selective Tungsten (SW) und Blanket Tungsten (BW) Kammer mit der Prozesschemie  $WF_6/N_2/H_2$ . Die Untersuchungen zur Abscheiderate an der SW-Kammer zeigten, dass die Plasmaleistung entscheidenden Einfluss auf die Rate hat. Die niedrigste mögliche Plasmaleistung von 50 W wurde gewählt, um eine geringe Abscheiderate für sehr dünne Schichten zu erhalten. Der Einfluss der Temperatur ist vernachlässigbar. Dagegen zeigt der Druck einen für Plasmaprozesse typischen nichtlinearen Verlauf der Ratekurve. Bei 330 Pa wird das Maximum der Abscheiderate erreicht. Des Weiteren hängt die Rate stark vom  $WF_6$ -Fluss ab,  $N_2$ - und  $H_2$ -Fluss wirken sich in den gewählten Flussbereichen nicht aus. Auf Grund des sehr eingeschränkten Prozessfensters wurde Argon als Trägergas zur Stabilisierung zugefügt. Dies führte zu einer nochmaligen Reduzierung der Abscheiderate um 10 nm/min. In der BW-Kammer waren zudem extrem hohe Ar-Flüsse notwendig (das 10fache des Flusses in der SW-Kammer), um zu entsprechenden Schichthomogenitäten über den Wafer zu gelangen. Dieser hohe Ar-Anteil und ein Druck oberhalb des Ratemaximums hob die aktivierende Wirkung höherer Plasmaleistungen auf die Rate nahezu auf.

Für die abgeschiedenen Schichten wurden elektrische Widerstände von 180-300  $\mu\Omega\text{cm}$  gemessen. In erster Linie wird der Widerstand von der Gaszusammensetzung beeinflusst. Hohe Stickstoffflüsse führen zu höheren N-Gehalten im Film und somit zu höheren Widerständen. In Gasgemischen ohne Trägergas wird bei gleicher Zusammensetzung des reaktiven Gasgemisches mehr N in die Schicht eingebaut als mit Trägergas. Ebenso führen geringe  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6)$ -Verhältnisse zu einem höheren Stickstoffeinbau. Ein minimales Flussverhältnis von 30 sollte aber eingehalten werden, um Fluor effektiv entfernen zu können. Bei Verhältnissen  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6) < 30$  steigt der Widerstand aufgrund hoher Fluorgehalte stark an. Höhere Abscheidetemperaturen bewirken ebenfalls sinkende Widerstandswerte, was auch auf geringere Fluoranteile in der Schicht zurückgeführt werden kann. In beiden Kammern wurden mit folgenden Parametern  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6) = \Phi(N_2)/\Phi(WF_6) = 80$ ,  $T = (380) 400^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{ges}) = 330 (430) \text{ Pa}$  und  $\Phi(\text{Ar}) = 200 (2000) \text{ sccm}$  (Werte in Klammern entsprechen BW-Kammer) ein elektrischer Widerstand von 210  $\mu\Omega\text{cm}$  erhalten.

Die Haftung der  $WN_x$ -Schichten zeigte sich als unzureichend bei bestimmten Gaszusammensetzungen,  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) \geq 4$ . Mit Einführung eines  $H_2$ -Zwischenplasmas, welches zur Fluorreduzierung beitragen sollte, konnte deren Haftung verbessert werden. Vergleichende TOF-SIMS-Untersuchungen mit  $WN_x$ -Schichten, die mit  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) = 1$  abgeschieden wurden, zeigten jedoch, dass die unzureichende Haftung nicht auf Fluor zurückzuführen ist. Trotz höheren Fluorgehaltes in der Grenzfläche zeigen Schichten mit  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) = 1$  weitaus bessere Haftung als Schichten mit  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2) = 4$  und Einsatz eines  $H_2$ -Zwischenplasmas. Entscheidend sind Oberflächenprozesse zur Bildung von  $NH_x$ , welche durch  $\Phi(H_2)/\Phi(N_2)$  beeinflusst werden.

Alle prozessierten Schichten weisen Druckspannungen auf, welche häufig um -1 GPa liegen. Mit steigenden Schichtdicken nehmen die Schichtspannungen zu und führen zu Ablösungen vom Waferrand her. Eine Prozessoptimierung hinsichtlich Spannung führte zu 500 MPa Druckspannung für 10 nm  $WN_x$  auf PE-TEOS-Oxid.

Ein vorgeschaltetes  $H_2/N_2$ -Plasma vor den Abscheideschritt ermöglicht eine bessere Nukleation an der Oxidoberfläche. Mittels Schichtwiderstandsmessung konnte nachgewiesen werden, dass extrem dünne Schichten ( $< 5$  nm) mit vorbehandelter Oberfläche geringere Schichtwiderstände  $R_s$  aufweisen, als Schichten ohne Vorplasma. Das heißt, dass Schichten mit Vorplasma dicker und somit eher geschlossen sind. Mit fortschreitendem Schichtwachstum verliert sich der Unterschied. Zudem wurde ein Inselwachstum von  $WN_x$  festgestellt.

Der vorgestellte Prozess erreicht in relativ großen ( $1 \mu m$ ) Grabenstrukturen eine Kantenbedeckung von 30-50%, wobei an der Seitenwand der geringere Bedeckungsgrad zu finden ist.

### 3.3 Schichtcharakterisierung im Ausgangszustand

Für die weiteren mikrostrukturellen Untersuchungen wurden 3 Barrierschichten ausgewählt, welche im Folgenden mit  $WN_x1$ ;  $WN_x2$  und  $WN_x3$  bezeichnet werden. Sie wurden mit den nachstehenden Prozessparametern in Tabelle 5 hergestellt.

Tabelle 5: Übersicht über verwendete Prozessparameter zur Schichtabscheidung

	$WN_x1$	$WN_x2$	$WN_x3$
Kammer	Selective	Selective	Blanket
T [°C]	400	400	380
$\Phi(WF_6)$ [sccm]	2	2	3
$\Phi(N_2)/\Phi(WF_6)$	80	140	80
$\Phi(H_2)/\Phi(N_2)$	1	0,35	1
$\Phi(Ar)$ [sccm]	200	100	2000
p(ges) [Pa]	333	333	432

#### 3.3.1 Elektrischer Widerstand

Auf den spezifischen elektrischen Widerstand wurde schon in Abschnitt 3.2.4 eingegangen. Für die ausgewählten Schichten liegen die Widerstandswerte zwischen  $200 \mu\Omega\text{cm}$  und  $240 \mu\Omega\text{cm}$ . Dabei zeigt  $WN_x2$  den höchsten Wert mit  $235 \mu\Omega\text{cm}$ , resultierend aus dem höheren  $\Phi(N_2)/\Phi(WF_6)$ -Verhältnis. Die Werte von  $WN_x1$  und  $WN_x3$  sind mit  $210 \mu\Omega\text{cm}$  vergleichbar, ebenso wie der Stickstoffgehalt in beiden Schichten (siehe 3.3.2). Diese Angaben entsprechen denen aus der Literatur [54, 57-58, 60-62, 58-60].

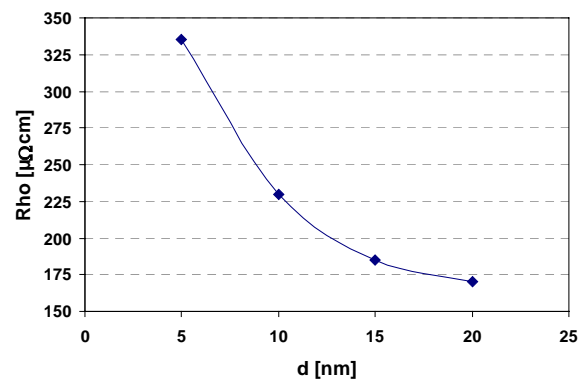
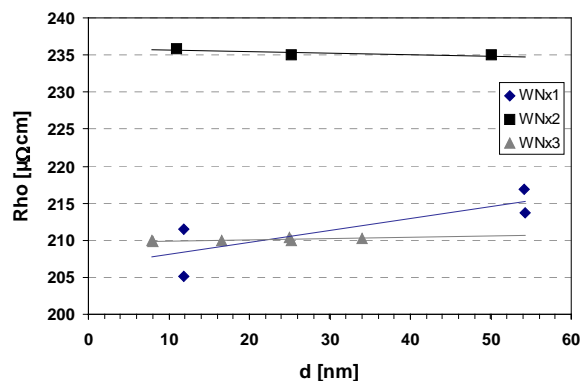


Abb. 21: elektrischer Widerstand von  $WN_x1$ ,  $WN_x2$  und  $WN_x3$  als Funktion der Schichtdicke

Abb. 22: elektrischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke einer kristallinen Barriere am Beispiel TiN



Die elektrischen Widerstände sind für alle 3 Schichtzusammensetzungen unabhängig von der Schichtdicke (Abb. 21), so dass auf eine amorphe Mikrostruktur geschlossen werden kann. Für kristalline Schichten steigt der spezifische Widerstand mit Reduzierung der Schichtdicken an (Abb. 22). Der Einfluss der Schichtgrenzen an der Streuung der Elektronen wird gegenüber dem Einfluss der Korngrenzen drastisch verstärkt. In amorphen Schichten tritt der Anteil der Grenzflächen zurück, da die Streuung im ungeordneten Gitter um ein Vielfaches höher ist als in einem kristallinen Gitter.

### 3.3.2 Schichtzusammensetzung

In Gegensatz zu den in Abschnitt 3.2.5 erörterten Schichten konnte die exaktere Zusammensetzung der drei ausgewählten Schichten ermittelt werden. Mittlerweile stand ein SiC-Abscheidungsprozess zur Verfügung, auf den die  $WN_x3$ -Schicht abgeschieden werden konnte, so dass die Schwierigkeit der Signaltrennung der Elemente N und O bei RBS umgangen wurde.

Das W/N-Verhältnis einer auf SiC abgeschiedenen  $WN_x3$ -Schicht wurde mit 4 bestimmt, demnach sind 20% Stickstoff enthalten. Mittels XPS-Untersuchungen wurde die Zusammensetzung von auf  $SiO_2$  und SiC abgeschiedenen  $WN_x3$  überprüft und keine Differenzen festgestellt. Die  $WN_x3$ -Schicht besitzt eine Dichte von  $14,7 \text{ g/cm}^3$ , was 82 % des Volumenwertes von stöchiometrischen  $W_2N$  entspricht.

Aufgrund des Austausches der Abscheidungskammern (SW-Kammer gegen BW-Kammer) konnte keine Abscheidung der Schichten  $WN_x1$  und  $WN_x2$  auf SiC mehr erfolgen. Deshalb wurde noch vorhandenes Probenmaterial von  $WN_x1$  und  $WN_x2$  auf thermischen  $SiO_2$  mit XPS untersucht. Zur Quantifizierung wurde  $WN_x3$  als Standard herangezogen. Für die Schichtzusammensetzung  $WN_x1$  wurde somit ein Verhältnis  $W/N = 4,2$  (19 % N) ermittelt und für  $WN_x2$   $W/N = 3,6$  (22 % N).

Die Zusammensetzungen der 3 Schichten liegen sehr eng beieinander. Zwischen  $WN_x1$  und  $WN_x3$  wurden nur geringfügige Unterschiede erwartet, da die gleichen Gasflussverhältnisse von  $WF_6$ ,  $H_2$  und  $N_2$  verwendet wurden. Der deutlich höhere Stickstofffluss von  $\Phi(N_2)/\Phi(WF_6) = 140$  anstatt 80 führt zu höherem Stickstoffeinbau. im Vergleich zu [58, 61] erfolgte der weitere N-Einbau jedoch in weitaus geringerem Maße ( $W/N = 2-3$  erwartet) als vermutet. Es ist anzunehmen, dass die in der Literatur angegebenen und ebenfalls mit RBS gemessenen W/N-Verhältnisse möglicherweise zu klein bestimmt wurden. In [65] werden RBS- und XPS-Werte von verschiedenen  $WN_x$ - und  $WN_xSi_y$ -Filmen gegenüber gestellt. Dabei zeigen die RBS-Werte einen etwa doppelt so hohen Anteil an Stickstoff als die XPS-Werte. Im Gegensatz dazu stimmen für die ternären Zusammensetzungen die bestimmten Si-Gehalte für beide Messungen überein. Wie schon in 3.2.5 erläutert, ist diese Unschärfe der

RBS-Methode in dem großen Massenunterschied zwischen N und W, sowie der Überlagerung des N-Signals mit O aus der SiO<sub>2</sub>-Schicht begründet. Unter diesem Gesichtspunkt sollten alle Literaturwerte, welche nur mit RBS und zudem mit der Schichtkombination Si/SiO<sub>2</sub>/WN<sub>x</sub> bestimmt wurden, kritisch betrachtet werden.

### 3.3.3 Haftung

Da die Ermittlung der Haftung über den X-Cut Scotch Tape Test sehr subjektiv ist, wurde der Vierpunkt-Biegeversuch bei AMD (4 Punkt Biegeversuch: siehe Anhang C. II.) an WN<sub>x1</sub> und WN<sub>x2</sub> mit und ohne Kupferabdeckung (PVD und CVD) durchgeführt.

Die Proben *thermisches SiO<sub>2</sub>/10 nm WN<sub>x1</sub>* delaminieren an der Grenzfläche SiO<sub>2</sub>/WN<sub>x</sub> bei einem G<sub>c</sub>-Wert (kritische Energiefreisetzungsrate) von 10 J/m<sup>2</sup> (±15,5%). Doch die Ablösung erfolgt vorwiegend einseitig vom eingebrachten Ritz, so dass höherer G<sub>c</sub>-Werte gemessen wurden. Beidseitige Ablösung vom Riss aus führt zu geringeren G<sub>c</sub>-Werten, wie bei den Proben mit der WN<sub>x2</sub>-Schicht, deren Wert beträgt G<sub>c</sub> = 5 J/m<sup>2</sup> (± 35,8%). Die einseitige Delamination ist oft Folge einer nicht exakten Platzierung der Probe zwischen den Auflagepunkten (eingebrachter Riss muss sich genau im Zentrum der beiden inneren Auflagepunkte befinden) (siehe Anhang C. II.).

Bei den Proben mit CVD-Kupfer als Deckschicht erwies sich die Grenzfläche Cu/WN<sub>x</sub> als schwächstes Bindeglied. Die Haftkraft beträgt nur etwa 2 J/m<sup>2</sup>. Die sehr unzureichende Haftung des CVD-Kupfers auf anderen Oberflächen als Kupfer ist allgemein bekannt [73].

Eine Ablösung der WN<sub>x</sub>-Schicht an der Grenzfläche zu SiO<sub>2</sub> erfolgte auch bei Abdeckung mit PVD-Kupfer. Die Grenzflächenenergien zeigen mit etwa 9 J/m<sup>2</sup> keine Unterschiede zu den nicht abgedeckten Proben, aber die Delamination erfolgte nicht homogen. Bei Begutachtung der Delaminationsflächen fiel auf, dass die Oberfläche des WN<sub>x</sub> in der Nähe des Risses, wo die Schichten beim 4 Punkt-Biegetest zu delaminieren beginnen, matt sind. Diese Oberflächen wurden lichtmikroskopisch und mittels AFM untersucht. Unter dem Lichtmikroskop sind parallel verlaufende Linien zu erkennen, die senkrecht zum Rissfortschritt liegen (Abb. 23a). Teilweise ist das WN<sub>x</sub> heraus gebrochen (Abb. 23b), welches sich spiegelbildlich auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche der Grenzfläche befindet (Abb. 23c). In der AFM-Topographie sind eindeutig Stufen von mehreren 100 nm Höhe zu erkennen. Diese Stufen sind die Folge des Widerstandes des Materials 10 nm WN<sub>x</sub>/ 50 nm PVD-Cu gegen die Ablösung im Grenzflächenbereich. In größerer Entfernung vom eingebrachten Ritz werden die Stufen niedriger und gehen in ein fischschuppenartiges Muster über, welches dann ausläuft (Abb. 23d). Bis zum Übergang der Stufen in das Fischschuppenmuster kontrolliert das Material die Rißfortpflanzung durch die duktile Verformung der Stufenbildung, danach läuft die Delamination aufgrund des größeren Rißwinkels unkontrolliert fort.

Die erhaltenen  $G_c$ -Werte für die  $WN_x$ -Schicht wiesen eine große Streubreite auf. Die mit PVD-Cu abgedeckte Schicht delaminierte schon bei einem Wert  $G_c = 2,15 \text{ J/m}^2$  ( $\pm 15\%$ ) an der Grenzfläche  $WN_x/SiO_2$ . Dort war auch für die Proben eines Wafers ohne Kupferabdeckung die schwächste Grenzfläche mit  $G_c = 3,69 \text{ J/m}^2$  ( $\pm 29\%$ ) zu finden. Ein zweiter Wafer nur mit Barriere bestand den Vierpunkt-Biegeversuch, so dass sich bei  $G_c = 13 \text{ J/m}^2$  ( $\pm 6,3$ ) das zur Verbindung von Testwafer und Dummy verwendete Epoxidharz löste. Die Ursache für das unterschiedliche Delaminationsverhalten der Barriere mit und ohne Kupferschichtabdeckung resultiert aus den unterschiedlichen Schichtspannungszuständen der Barriere- und der Kupferschicht. Die PVD-Kupferschicht weist im Gegensatz zu der  $WN_x$ -Schicht Zugspannung auf, deren Zahlenwert stark von den jeweiligen gewählten Abscheidebedingungen beeinflusst wird. Diese entgegengesetzt wirkenden Schichtspannungen der Barriere- und Kupferschicht als auch die wesentlich stärkere Grenzfläche zwischen  $WN_x$  und Kupfer (auf Grund des höheren Energieeintrages beim PVD-Prozess) führen zum Ablösen der Barrierschicht mit Kupferabdeckung bei wesentlich niedrigeren  $G_c$ -Werten als nicht abgedeckte  $WN_x$ -Schichten.

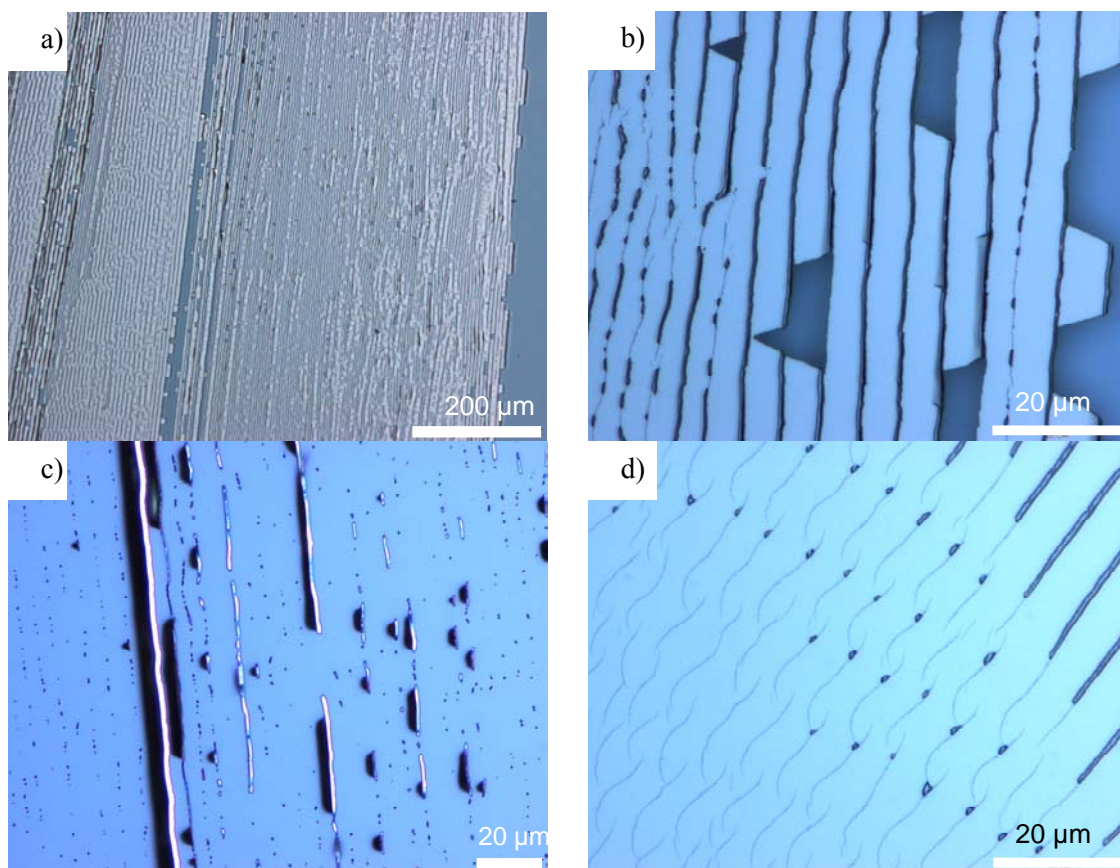


Abb. 23: Lichtmikroskopische Untersuchungen der  $WN_x$ - und  $SiO_2$ -Oberflächen nach Delamination im Grenzbereich  $WN_x/SiO_2$ : a) Übersichtsbild der  $WN_x$ -Grenzfläche  
 b) Vergrößerung von a  
 c)  $WN_x$ -Stufen auf  $SiO_2$ -Grenzfläche  
 d) Fischschuppenmuster in größerer Entfernung zum Precrack

$G_c$ -Werte ab  $10 \text{ J/m}^2$  werden als unteres Limit für eine ausreichende Haftung im Schichtverbund für Interconnect-Systeme angesehen. Keine der drei getesteten Schichten würde demnach den Haftungstest bestehen.

Die Ausbeute und Zuverlässigkeit von Integrierten Schaltkreisen wird stark beeinflusst durch die Haftung der vielen Materialgrenzflächen des Multischichtsystems. Der X-Cut Tape Test kann nur die Haftung einer Schicht zur darunterliegenden Schicht prüfen. Dabei dürfen beide Schichten nicht strukturiert sein. Die Schwachstelle eines Schichtverbundes des gesamten Interconnect-Systems kann damit aber nicht ermittelt werden. Durch weitere Prozessierung (Strukturierung, CMP, Temperaturzyklen) und die Eigenschaften (z.B. Schichtspannungen, Ausdehnungskoeffizient) der einzelnen Schichtmaterialien kann die Schichthaftung positiv oder negativ beeinflusst werden. Zur Bewertung des Interconnectsystems mit seinen Multischichten wurde der Vierpunkt-Biegeversuch der Bruchmechanik entlehnt. Allerdings existieren für die Prüfung von Interconnect-Systemen keine relevanten Standards, wie z.B. für Laminatverbunde (ASTM D790-01 für Dreipunktbiegeversuch). Die Chiphersteller haben jeder für sich eigene Varianten von Messsystemen als auch Probenpräparation entwickelt. So können nur Proben miteinander verglichen werden, welche mit derselben Methode präpariert und im gleichen System gemessen wurden.

### 3.3.4 Defektdekoration dünner Barrierschichten

Unvollkommenheiten von dünnen Barrieren, wie nicht geschlossene Schichten durch Inselwachstum oder unzureichender Bedeckung an Seitenwänden und Kanten in Strukturen, können durch Defektdekoration offenbart werden. Dabei werden die auf Oxid abgeschiedenen Barrieren in 1 bis 5%ige HF-Lösung getaucht (HF-etch-dip-test). Die HF-Lösung penetriert durch die Defekte hindurch ohne das Barrierematerial in größerem Maße anzugreifen. Das darunter liegende Oxid wird dagegen geätzt. Die resultierenden Defekte können mit Lichtmikroskopie und REM untersucht werden. [74]

Für den HF-etch-dip-test wurde im Gegensatz zu Literaturangaben [74] gepufferte HF-Lösung bei Raumtemperatur verwendet. Der Test wurde nur an den Schichten  $\text{WN}_{x3}$  durchgeführt. Zuerst wurde an einer entsprechend dickeren Schicht (40 nm) die Ätzrate der Lösung durch Messung des Schichtwiderstandes  $R_s$  vor und nach der Behandlung ermittelt (Tabelle 6). Die  $3\sigma$ -Werte der  $R_s$ -Messungen zeigen, dass die Barriere gleichmäßig angegriffen wird. Ein und derselbe Wafer wurde 20 s, dann 60 s und dann 180 s behandelt. Dabei wurde für kurze Ätzzeiten eine viel höhere Ätzrate festgestellt, als für längere Zeiten, bei denen die Ätzrate sich immer mehr verringerte. Betrachtet man nur die in der Ätzzeit abgetragenen Schichtdicken, so ist zu erkennen, dass diese sich nur geringfügig erhöht, trotz der signifikant längeren Ätzzeit. Dementsprechend wird ein oberflächennaher Bereich der

Schicht schnell geätzt, während der darunter liegende Bereich so gut wie nicht angegriffen wird. Die TOF-SIMS- und GDOES-Untersuchungen belegen, dass die Oberfläche von  $WN_x$  bis zu einer Tiefe von 1 bis 2 nm oxidiert ist. Dieser oxidierte Schichtbereich wird vermutlich gut von der HF-Lösung geätzt, während das reine Barrierematerial dem Angriff widersteht. Da die einzelnen Ätzungen nicht zeitnah erfolgten, konnte die Oberfläche immer wieder oxidieren. Der Schichtwiderstand selbst wird von der dünnen oxidierten Oberfläche nicht beeinflusst, wie Messungen unmittelbar nach der Abscheidung und nach Auslagerung (24 h) belegen. Dabei stellt sich die Frage, in welchem Zeitraum die Oxidation der Oberfläche erfolgt. Setzt sie unmittelbar durch Luftkontakt nach der Vakuumausschleusung ein, so kann ihr Einfluss auf den Widerstand nicht nachgewiesen werden. Für sehr dünne Barrierfilme muss nun beachtet werden, dass der Anteil der oxidierten Schicht an der Gesamtschichtdicke sehr viel höher ist, als für dickere Schichten. Für Schichten von 5 nm kann dieser Anteil bis zu 50 % betragen. Dies spiegelt sich in den Ergebnissen des HF-etch-dip-test an unstrukturierten Schichten mit 5, 10 und 15 nm Dicke wieder. Im Lichtmikroskop sind für 5 nm Schichten schon nach 30 s Ätzzeit vereinzelte Unterätzungen zu erkennen, welche mit zunehmender Zeit sich vergrößern und nach 5 min sich verbinden. Eine  $WN_x$ -Barriere von 10 nm zeigt erst nach 2 min Unterätzung, von 15 nm sogar erst nach 5 min. Hier kann nicht von einem gleichmäßigen Abtrag Schichtebene für Schichtebene ausgegangen werden. Bevorzugt tritt der Angriff an Defekten auf, was in diesem Fall Gebieten von zusammenwachsenden Inseln entspricht (siehe 3.2.9 und Abb. 16 und Abb. 18), wo die Materialdichte geringer ist.

Tabelle 6: Ergebnisse des HF-etch-dip-test an 40 nm  $WN_x$ -Schichten auf thermischen  $SiO_2$

Behandlungszeit t [s]	$R_s$ [ $\Omega$ /sq]	$3\sigma$ [%]	d [nm] $d = \rho/R_s$	Abgetragene Schicht [nm]	Ätzrate R [nm/min]
0	50,7	0,5	41,42		
20	52,7	0,5	39,85	1,52	4,65
80 [20+60]	55,3	0,5	37,97	1,83	2,57
260 [20+60+180]	58,3	0,6	36,02	1,95	1,27

o HF etch dip test an Grabenstrukturen

Die für die Kantenbedeckung (3.2.9) gewählten Grabenstrukturen wurden auch für die Defektdekoratation verwendet. Die Barrieredicken wurden so gewählt, dass an den Seitenwänden die Schichtdicken von 5, 10 und 15 nm erreicht wurden, vergleichend zu den unstrukturierten Ätzversuchen.

Leider können keine verwertbaren Aussagen zur Barrieredichtigkeit an der Seitenwand getroffen werden, da die Strukturierung des  $SiO_2$  unzureichend war. Wie schon in Abschnitt 3.2.9 beschrieben, waren die Strukturseitenwände rau und riefenartig ausgeprägt. Diese Topografie führte zu Abschattung von Oberflächen während des Abscheideprozesses, und ist

Ursache für keine oder nur unzureichende Filmbedeckung. An diesen Stellen konnte ein massiver Angriff der HF-Lösung auf das Oxid erfolgen, wie in Abb. 24 ersichtlich.

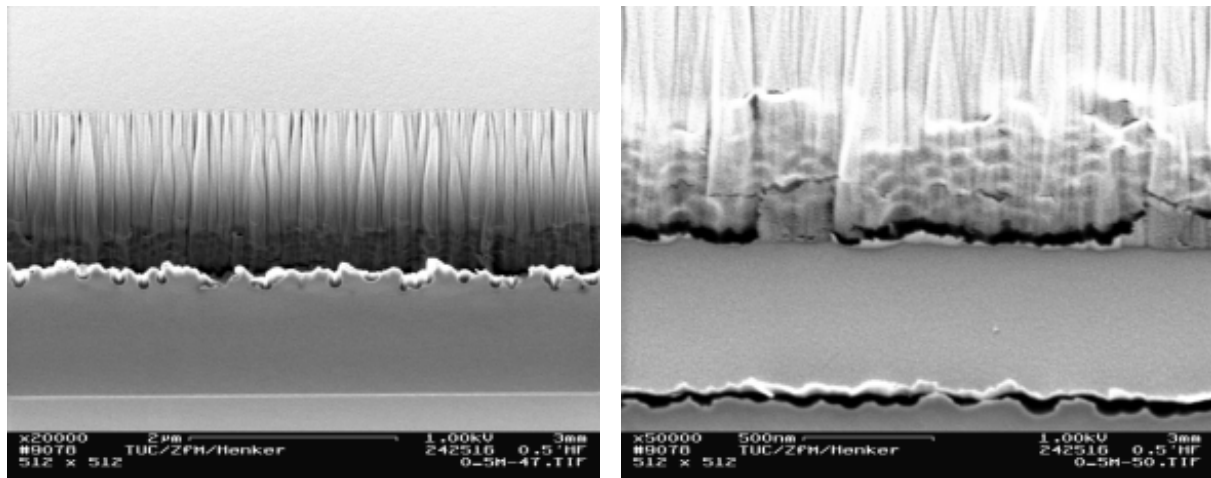


Abb. 24: Topographie der Seitenwände bedingt durch Lithographie und Strukturätzen: riefenartig

a) obere Grabenkante

b) Barrieredurchbruch an Übergang Seitenwand/ Boden

## 3.4 Mikrostrukturelle Charakterisierung

### 3.4.1 Verfahrensauswahl

Die Anforderungen, welche an Diffusionsbarrieren gestellt werden, wurden ausführlich in Kapitel 2 beschrieben. Ein Großteil dieser Anforderungen kann schon durch geeignete Auswahl des Materials erfüllt werden. Doch die Mikrostruktur der Barrieren, welche deren Wirksamkeit gegen Cu-Diffusion beeinflusst, wird stark durch den Abscheideprozess mitbestimmt. Es wurde deshalb große Aufmerksamkeit auf die Charakterisierung der Mikrostruktur der Barrierschichten vor und nach Wärmebehandlung gelegt.

Zur mikrostrukturellen Charakterisierung der  $WN_x$ -Schichten wurden folgende Verfahren eingesetzt.

#### ➤ Röntgenreflektometrie (XRR)

Dieses Verfahren wurde zur Bestimmung von Schichtdicken und Grenzflächenrauigkeit verwendet. Die Schichtdicken können materialunabhängig im Bereich von  $d \approx 2 - 200$  nm mit einer Genauigkeit von 1 – 3 nm bestimmt werden. Der verwendete Röntgenstrahl hat eine Höhe von 10 mm und eine Breite von  $\sim 0,3$  mm. Da bei XRR extrem flach eingestrahlt wird, wird trotz der geringen Strahlbreite praktisch die gesamte Probe ausgeleuchtet ( $\sim 1$  cm<sup>2</sup>). Somit können zur Bestimmung der Rauigkeit weitaus größere Flächen einbezogen werden als bei Verwendung des Atomkraftmikroskopes (AFM) mit 1 μm<sup>2</sup>. Bei Kenntnis der

Stöchiometrie ist außerdem eine genaue Bestimmung der Dichte des Schichtmaterials möglich. Angaben zu den Messbedingungen sind in [75-76] aufgeführt.

➤ Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Weitwinkelbeugung erfolgte bei streifendem Einfallswinkel (GI-XRD;  $\omega = 2^\circ$ ) und bei symmetrischer Strahlführung ( $\theta$ - $2\theta$ -Messungen), da schwerpunktmäßig 10 nm dünne Barrieren im Schichtstapel *Si/SiO<sub>2</sub>/WN<sub>x</sub>/Cu* untersucht wurden. Dies machte umfangreiche Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung (Rossendorfer Beamline, ESRF Grenoble) zur Evaluierung der Messparameter notwendig. Basierend auf diesen Synchrotronexperimenten wurden die Labormessungen dahingehend optimiert, dass auswertbare Resultate mit entsprechend längeren Messzeiten erreicht werden können. Der speziell dafür verwendete Messaufbau und die Messparameter sind ebenfalls in [75-76] beschrieben. Dieses Verfahren liefert Informationen zum Grad der Kristallinität des Materials und Aussagen zur Phasenzusammensetzung für den kristallinen Anteil.

➤ Optische Glimmentladungsspektroskopie (GDOES)

Die GDOES eignet sich für qualitative und quantitative chemische Elementanalyse von Dünnschichtsystemen. Auf Grund fehlender Standards (Referenzproben mit exakt bestimmter Zusammensetzung) war keine quantitative Bestimmung vom Schichtsystem *Cu/WN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si* möglich. Die aufgenommenen Tiefenprofile der Elemente können aber zur vergleichenden qualitativen Analyse zwischen den drei WN<sub>x</sub>-Zusammensetzungen herangezogen werden. Ebenso dient der Vergleich der Tiefenprofile der Elemente im Ausgangszustand und nach Temperaturbehandlungen der Aufklärung von einsetzenden Diffusionsprozessen im Schichtsystem in einem makroskopischen Probenbereich (Durchmesser des Kraters ca. 2,5 mm). Insbesondere sollte die Diffusion von Kupfer durch die Barriere untersucht werden, da an Schichtsystemen auf SiO<sub>2</sub> keine Bildung von Kupfersilizid stattfindet wie auf Silizium, welches durch XRD detektiert werden kann.

Die Profilformen der Tiefenprofile sind - u.a. durch Einflüsse des Kraterprofils - signifikant instrumentell beeinflusst und bedürfen einer sorgfältigen Entfaltung, um die physikalischen Effekte abzutrennen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zu XRD/XRR und GDOES wurden am Leibnitz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, vom Institut für Festkörperanalytik und Strukturforschung durchgeführt.

➤ Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie bietet den Vorteil bei hoher lokaler Auflösung an Schichtstapeln mikrostrukturelle Untersuchungen mit verschiedenen Methoden durchzuführen. TEM-Hellfeldabbildungen dienen zur Darstellung der Schichtstapel und zur Schichtdickenbestimmung. Es können Aussagen zum Kristallinitätszustand (Netzebenenabbildung) der Schichten getroffen werden. Mit Hilfe der Elektronenbeugung können die kristallinen

Phasen auch identifiziert werden. Die analytischen Methoden der TEM, die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ermöglichen Angaben über die chemische Komposition sehr kleiner Volumina. Dabei liegt die ordnungszahlabhängige Nachweisempfindlichkeit in der Größenordnung von 1 at%. Die TEM-Untersuchungen wurden im Materialanalyselabor MALAB der Firma AMD Saxony LLC & Co KG. durchgeführt. Das verwendete Transmissionselektronenmikroskop Tecnai F30 (Fa. FEI) ist mit einem EDX-Detektor (Fa. EDAX) und einem Elektronenenergieverlustspektrometer (Fa. Gatan) ausgestattet. Die Probenherstellung erfolgte mit klassischer Querschnittspräparation (Schleifen, Dimpeln und weiteres Abdünnen mit  $\text{Ar}^+$  Ionen), womit Probendicken von 20 - 40 nm erreicht wurden. Auf Grund der hohen Massezahl von W waren nicht alle präparierten Proben gleichermaßen durchstrahlbar. Mit dünner präparierten Proben wurden bessere Ergebnisse erzielt.

### 3.4.2 Mikrostrukturelle Charakterisierung im Ausgangszustand

Die angestrebte amorphe Mikrostruktur für Diffusionsbarrieren wurde für die hergestellten  $\text{WN}_x$ -Schichten nachgewiesen. Die Röntgendiffraktogramme zeigen diffuse Reflexe geringer Intensität für 10 nm als auch 50 nm dicke  $\text{WN}_x$ -Filme. Im Ausgangszustand besteht kein signifikanter Unterschied zwischen den Schichten  $\text{WN}_{x1}$ ,  $\text{WN}_{x2}$  und  $\text{WN}_{x3}$ .

Die mit XRR ermittelte Rauigkeit der  $\text{WN}_x$ -Schichten zur abdeckenden Kupferschicht beträgt  $\sigma_{\text{rms}} \approx 0,8$  nm. Es konnte kein Unterschied in der Rauigkeit zwischen PVD- und CVD-Kupferschichten festgestellt werden. Die mit AFM gemessenen Rauigkeiten betragen  $\sigma_{\text{rms}} \approx 0,4-0,5$  nm für die drei Schichtvarianten. Die Differenz der Ergebnisse liegt in den verschiedenen Messprinzipien begründet.

Die mittels GDOES aufgenommenen Tiefenprofile der Elemente Wolfram und Stickstoff für die drei untersuchten  $\text{WN}_x$ -Zusammensetzungen sind in der Abb. 25 dargestellt. Die Verschiebung der Profile von  $\text{WN}_{x1}$  resultiert aus der nur einige nm dickeren Kupferschicht gegenüber den beiden anderen Schichtsystemen. Die Wolframprofile zeigen eine gleichmäßige Verteilung in der Schicht.

In den Stickstoffprofilen ist auffällig, dass für  $\text{WN}_{x1}$  und  $\text{WN}_{x2}$  nach einem Plateau, nur im oberen Barrierebereich der Stickstoffanteil nochmals deutlich ansteigt. Der gleiche Verlauf ist auch für 50 nm Schichten zu verzeichnen. Dieses Maximum ist an verschiedenen Proben (aber je nach Schichtstapel immer vom selben Wafer) unterschiedlich stark ausgeprägt, unabhängig von Schichtdicke, erfolgter Vakuumunterbrechung zur Kupferabscheidung, und des Kupferabscheidungsprozesses selbst (CVD oder PVD). Die Abweichungen resultieren daher eher aus den Proben selbst, welche unterschiedlichen Waferbereichen entsprechen. Im Nachhinein konnte nicht mehr nachvollzogen werden, ob eine stärkere Maximumausprägung



eher dem Waferrand oder der Wafermitte zugeordnet werden kann. Somit liegt die Ursache im  $WN_x$ -Abscheidungsprozess und der verwendeten Kammer begründet. Da nur die oberste Barriereregion betroffen ist, können Druckunterschiede beim Übergang vom Abscheidungsplasma zum nachfolgenden Wasserstoffplasma die unterschiedliche Ausprägung des Stickstoffprofils erklären.

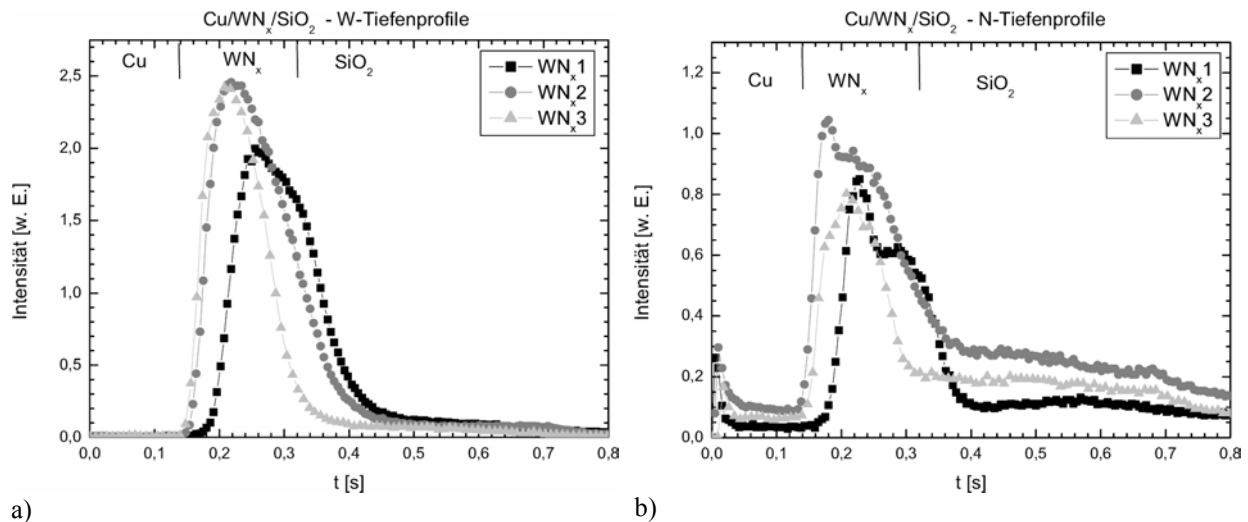


Abb. 25: GDOES-Tiefenprofilverläufe der Elemente Wolfram (a) und Stickstoff (b) im Schichtsystem  $Cu/10\text{ nm }WN_x/SiO_2/Si$  für die drei Zusammensetzungen  $WN_{x1}$ ,  $WN_{x2}$  und  $WN_{x3}$  im Ausgangszustand

### 3.4.3 Charakterisierung der thermo-mechanischen Barrierestabilität

Zur Untersuchung der Barrierewirksamkeit gegen Kupferdiffusion wurden systematische Wärmebehandlungen der Schichtsysteme durchgeführt. Die durch die Wärmebehandlung induzierten möglichen Änderungen in Struktur, Schichtaufbau und Grenzflächeneigenschaften sollen mit den Ergebnissen der Untersuchungen im Ausgangszustand verglichen werden. Einerseits sollen damit Änderungen in der Schichtstruktur und/oder der Barrierenfunktion erkannt werden, welche beispielsweise schon durch mit dem Herstellungsprozess verbundene thermische Beanspruchung entstehen können. Des Weiteren beschleunigt die Wärmebehandlung die Barrieregradation und die Kupferdiffusion, welche somit systematisch untersucht werden können.

Für die Temperungen in Vakuum wurden die Proben in ein spezielles Quarzglasrohr positioniert, welches evakuiert und verschlossen, und dann in den Ofen eingebracht wurde. Damit konnte eine schnelle Aufheizrate von  $\sim 160\text{ K/min}$  und auf analoge Weise eine schnelle Abkühlung von  $\sim 130\text{ K/min}$  realisiert werden, welche auch bei kurzen Temperzeiten für stabile und reproduzierbare Bedingungen sorgte. Im Wesentlichen wurden zwei Temperreihen durchgeführt;

- a) Temperung bei konstanter Zeit von  $t = 1$  h bei unterschiedlichen Temperaturen, um kritische Temperaturen für einzelne Ausfallerscheinungen zu erfassen.
- b) Temperung bei konstanter Temperatur ( $T = 600^\circ\text{C}$ ) für unterschiedliche Zeitdauern (1 h; 4 h und 16 h), zur genaueren Analyse von Diffusionsprozessen.

Des Weiteren wurden Wärmebehandlungen in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphäre durchgeführt, da für die elektrische Charakterisierung der Barrierschichten ebenfalls Wasserstofftemperaturen verwendet werden (siehe auch 3.6). Verschiedene Atmosphären während der Wärmebehandlungen können Kristallisation und/oder Reduktion der Barriere entscheidend beeinflussen.

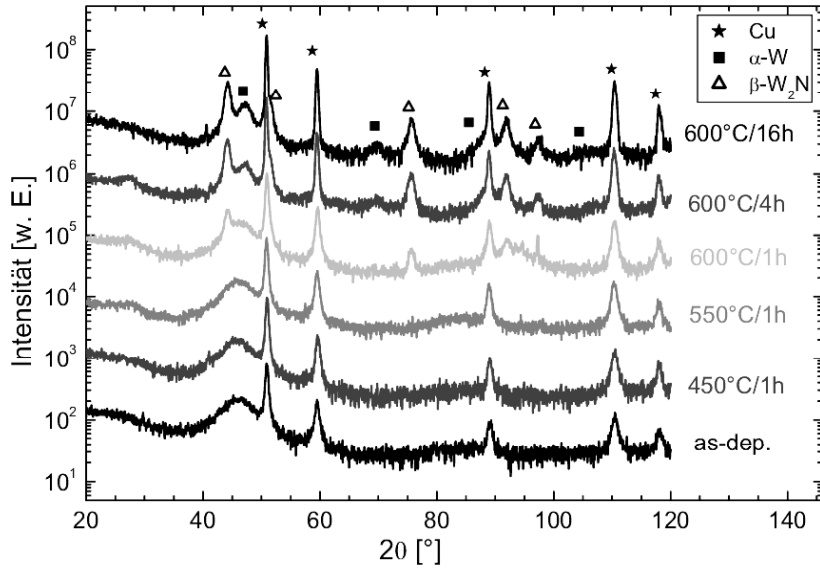
### 3.4.3.1 Wärmebehandlung im Vakuum

#### ○ GI-XRD-Untersuchungen

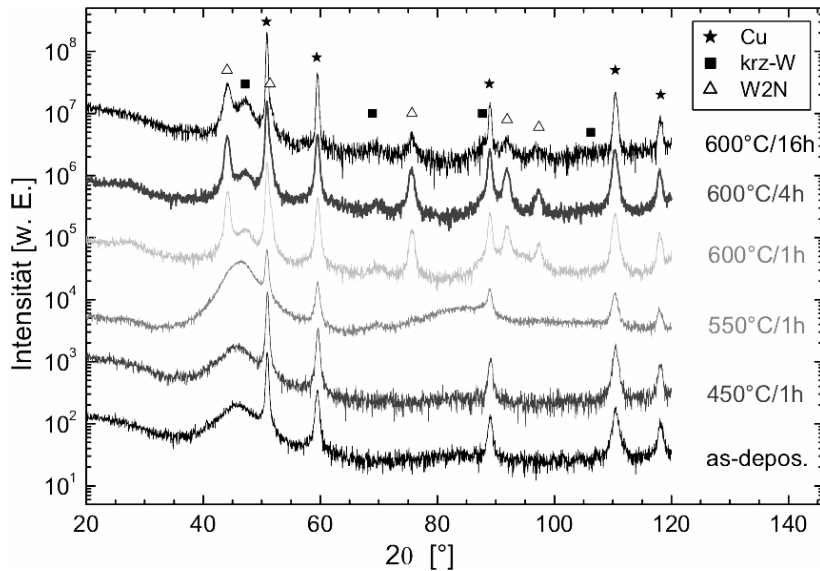
Die Untersuchungen mit GI-XRD zeigen, dass bei allen 3 Barriersystemen bei Wärmebehandlungen bis  $550^\circ\text{C}/1$  h die amorphe Struktur des Ausgangszustandes erhalten bleibt. Ebenso wird für alle 3 Schichten die kritische Temperatur bei  $600^\circ\text{C}$  definiert, da hier die Bildung kristalliner Anteile, zwar in unterschiedlichem Ausmaß und nach verschiedenen Zeiten, festzustellen ist. Für  $\text{WN}_x1$  und  $\text{WN}_x2$  erscheinen kristalline Reflexe, welche den Phasen  $\alpha$ -Wolfram und  $\beta$ - $\text{W}_2\text{N}$  zuzuordnen sind. Auf dem amorphen Sockel des diffusen Beugungsmaximum entstehen die kristallinen Reflexe für  $\text{W}_2\text{N}$  (111) und  $\text{W}_2\text{N}$  (200); wobei letzterer vom Cu-Reflex (111) überlagert wird, und  $\alpha$ -W (110) (Abb. 26).

Für  $\text{WN}_x1$  ist mit längeren Temperzeiten bei  $600^\circ\text{C}$  ein Fortschreiten der Kristallisation zu beobachten.. Der verbliebene amorphe Anteil nimmt zugunsten der Bildung von kristallinem  $\beta$ - $\text{W}_2\text{N}$  und Kornwachstum ab, die Intensität der Reflexe  $\text{W}_2\text{N}$  (111) wie auch  $\text{W}_2\text{N}$  (220) nimmt zu (Abb. 26a). Im Gegensatz zeigt  $\text{WN}_x2$  nach 1 h Wärmebehandlung bei  $T = 600^\circ\text{C}$  einen deutlich schärferen und höheren  $\text{W}_2\text{N}$  (111)-Reflex, was auch für die Reflexe (220), (311) und (222) gilt (Abb. 26b). Es findet keine weitere Kristallisation oder Kornwachstum statt. Im Vergleich von 50 nm  $\text{WN}_x1$ - und  $\text{WN}_x2$ -Schichten ohne Kupferabdeckung ist dieser höhere Kristallisationsgrad von  $\text{W}_2\text{N}$  deutlich zu sehen, während der Anteil an kristallinem Wolfram gleich ist (Abb. 27). In beiden Schichten sind die Reflexe für  $\alpha$ -W signifikant breiter als für  $\text{W}_2\text{N}$ , was eine kleinere Größe der Wolframkristallite anzeigt. Dies gilt sowohl für 10 nm als auch 50 nm dünne Schichten.

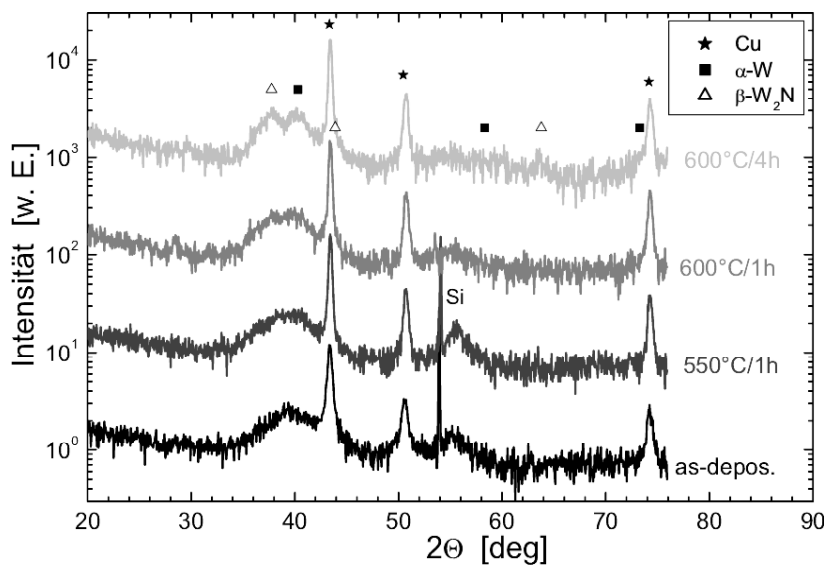
Die in Abb. 26a und b dargestellten Schichtsysteme wurden mit CVD-Kupfer hergestellt. Für  $\text{WN}_x1$  mit PVD- oder CVD-Kupfer wurden keine Unterschiede im Kristallisationsverhalten festgestellt.  $\text{WN}_x2$  zeigt dagegen Unterschiede mit längerer Temperzeit bei  $T = 600^\circ\text{C}$  zwischen den beiden Kupferarten und auch ohne Kupferabdeckung. Es erfolgt eine Degradation der Barriere, da die Reflexe an Intensität verlieren und nach 16 h sogar teilweise



a)  
Schichtstapel mit  $WN_{x1}$   
und CVD-Kupfer  
Kobalt Anode



b)  
Schichtstapel mit  $WN_{x2}$   
und CVD-Kupfer  
Kobalt Anode



c)  
Schichtstapel mit  $WN_{x3}$   
und PVD-Kupfer  
Kupfer-Anode

Abb. 26: GI-XRD-Diagramme der Schichtstapel  $Cu/10\text{ nm }WN_x(1,2,3)/SiO_2/Si$  im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung im Vakuum bei unterschiedlichen Temperaturen

ganz verschwinden. Dieser Effekt ist besonders stark bei Schichtabdeckung mit CVD-Kupfer, während die Degradation mit PVD-Kupfer geringer ausfällt (Intensitätsabschwächung). In [22] wurde die Barriere Degradation mit einem Stickstoffverlust begründet, wie er für überstöchiometrische  $W_2N$ -Verbindungen ab  $700^\circ C$  üblich ist. Doch dem widersprechen die Ergebnisse der Wärmebehandlung von  $WN_x2$  ohne Kupferabdeckung, denn die Diffraktogramme nach Wärmebehandlung von 1 h und 16 h bei  $T = 600^\circ C$  sind vergleichbar. Es erfolgen kein Kristallisationsfortschritt und auch keine Degradation der Barriere.

Die  $WN_x3$ -Schicht (Abb. 26c) zeugt mit den beiden anderen Schichten vergleichbare strukturelle Eigenschaften; keine strukturellen Änderungen bis  $550^\circ C/1 h$  und bei  $600^\circ C$  erste Anzeichen von Kristallisation. Während die Kristallisation von  $WN_x1$  und  $WN_x2$  auch bei sehr kurzer Temperung von 5 min erfolgt, sind bei  $WN_x3$  erst nach  $600^\circ C/4 h$  deutliche Anzeichen einer Kristallisation zu erkennen. Es entstehen keine scharfen  $W_2N$ -Beugungsreflexe wie in den zuvor erläuterten Diffraktogrammen, sondern die Reflexe  $W_2N(111)$  und  $\alpha-W(110)$  weisen eine vergleichbare diffuse Form auf dem amorphen Sockel auf. Im Gegensatz zu den Schichten  $WN_x1$  und  $WN_x2$  ist der kristalline Anteil an  $\alpha$ -Wolfram höher während der von  $\beta-W_2N$  deutlich geringer ist. Die Korngrößen beider Phasen unterscheiden sich nicht. Der Unterschied von  $WN_x3$  zu den anderen beiden Varianten könnte im Amorphisierungsgrad der Schicht zu suchen sein, da die Differenzen im Stickstoffgehalt besonders zu  $WN_x1$  vernachlässigbar sind. Der sehr hohe Argonfluss während des Abscheidungsprozesses führt zu einer zusätzlichen Bombardierung der Oberfläche mit Argonionen, welche einen gewissen Nahordnungsgrad von Wolfram- und Stickstoffatomen unterbinden. Für die Entstehung und Wachstum von Keimen zu Kristallen, muss eine kritische Keimgröße vorhanden sein, welche durch Diffusionsprozesse gesteuert wird. Ebenso kann es zu einem vermehrten Einbau von Wasserstoff auf Zwischengitterplätze gekommen sein, welche eine Diffusion von Wolfram und Stickstoff erschweren.

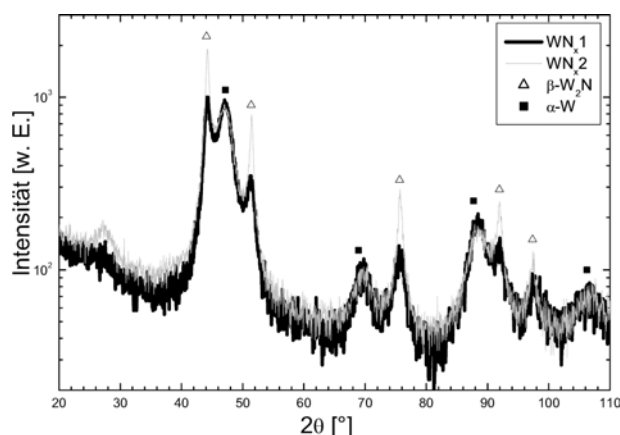


Abb. 27: GI-XRD-Diagramm von  $WN_x1$  und  $WN_x2$  ohne Kupferabdeckung nach Wärmebehandlung  $600^\circ C/1h$  im Vakuum

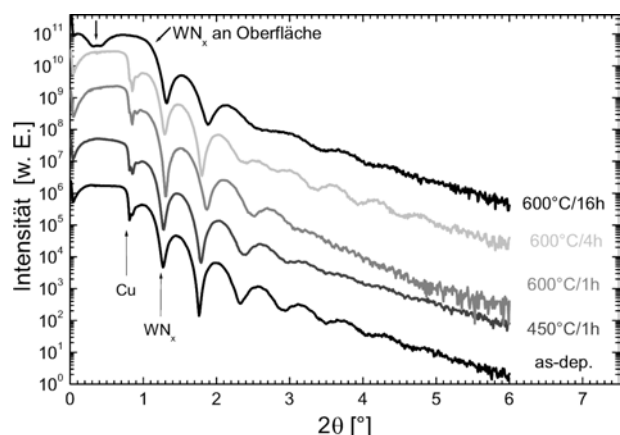


Abb. 28: Röntgenreflektogramme vom Schichtstapel CVD-Cu/10 nm  $WN_x2/SiO_2/Si$  im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung  $600^\circ C/1h$  im Vakuum

Zusätzlich wurde das Schichtsystem *PVD-Cu/10 nm WN<sub>x</sub>3/100 nm PE-SiO<sub>2</sub>/Si* einer Wärmebehandlung bei  $T = 400^\circ\text{C}$  im Vakuum für 100 h unterzogen. Bei den nachfolgenden GI-XRD-Untersuchungen erwies sich die WN<sub>x</sub>3-Barrierschicht als stabil in ihrer amorphen Mikrostruktur.

○ XRR-Untersuchungen

Stellvertretend für alle untersuchten Schichtsysteme sind in Abb. 28 die Röntgenreflektogramme vom Schichtstapel *CVD-Cu/10 nm WN<sub>x</sub>2/SiO<sub>2</sub>/Si* im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Oberflächenrauigkeiten der Schichten verhalten sich unter Wärmebehandlung gleichartig.

In das Diagramm von Abb. 28 sind zusätzlich als Orientierung die Lagen der Totalreflexionskanten für eine Kupferschicht und eine WN<sub>x</sub>-Schicht eingezeichnet. Das Plateau vor der Kupfertotalreflexionskante entspricht der Totalreflexion. Die niederfrequenten Barrierschichtoszillationen nehmen mit steigender Temperaturbehandlung ab, was auf eine geringe Aufrauung der Kupfer/Barriere-Grenzfläche hindeutet. Nach der Wärmebehandlung  $600^\circ\text{C}/16\text{ h}$  verschiebt sich das Plateau der Totalreflexion bis zur WN<sub>x</sub>-Totalreflexionskante. Somit liegt WN<sub>x</sub> nun an der Oberfläche. Untersuchungen der Oberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigten erwartungsgemäß Kupferagglomeration, da die Kupferschichten ebenfalls sehr dünn waren (für PVD-Cu  $d = 50\text{ nm}$  und CVD-Cu  $d = 80\text{-}90\text{ nm}$ ). Dabei neigten die CVD-Kupferschichten stärker zu Agglomeration als die PVD-Kupferschichten. Folglich liegen Bereiche der Barriere frei und erscheinen deshalb an der Oberfläche.

○ GDOES-Untersuchungen

Die GDOES Tiefenprofile der Schichtsysteme geben nicht den erwarteten Aufschluss über mögliche Diffusionsprozesse in und zwischen den Schichten. Anhand der Tiefenprofile der Elemente Stickstoff und Wolfram im Schichtsystem *CVD-Cu/WN<sub>x</sub>1/SiO<sub>2</sub>/Si* (Abb. 29) ist nur eine Ausgleichsdiffusion des Stickstoffs nach Wärmebehandlung festzustellen. Das Maximum im oberen Barrierebereich tritt nicht mehr auf.

In Abb. 30 ist die Entwicklung der Tiefenprofile mit den Elementen Cu, N, W, O und Si des Schichtsystems im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung im Vakuum bis  $600^\circ\text{C}$  für 16 h dargestellt. Die entarteten Profile nach Wärmebehandlung  $600^\circ\text{C}/1\text{ h}$  (Abb. 30b) entstehen durch die schon erwähnte Kupferagglomeration. Da auf der Barriereoberfläche sich nunmehr einzelne Kupferinseln befinden, ist keine ebene Oberfläche mehr vorhanden. Bei der Messung werden nun gleichzeitig Kupfer, Barriere und später auch SiO<sub>2</sub> und Silizium gesputtert, so dass in allen Tiefenbereichen alle Elemente detektiert werden können. Diese Profile sind nicht verwertbar. Die Elementtiefenprofile der Schichten WN<sub>x</sub>2 und WN<sub>x</sub>3

ergeben denselben Verlauf wie für die Schicht  $WN_x1$ . Es ist keine Veränderung der Profile festzustellen.

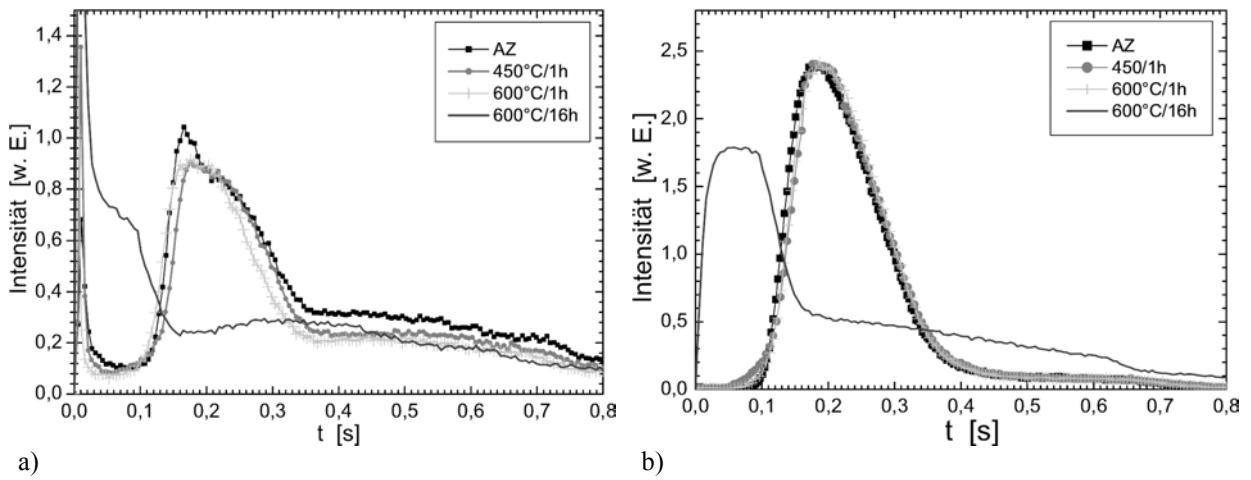


Abb. 29: GDOES-Tiefenprofile der Elemente Stickstoff (a) und Wolfram (b) im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung in Vakuum bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten im Schichtsystem: CVD-Cu/10 nm  $WN_x1/SiO_2/Si$

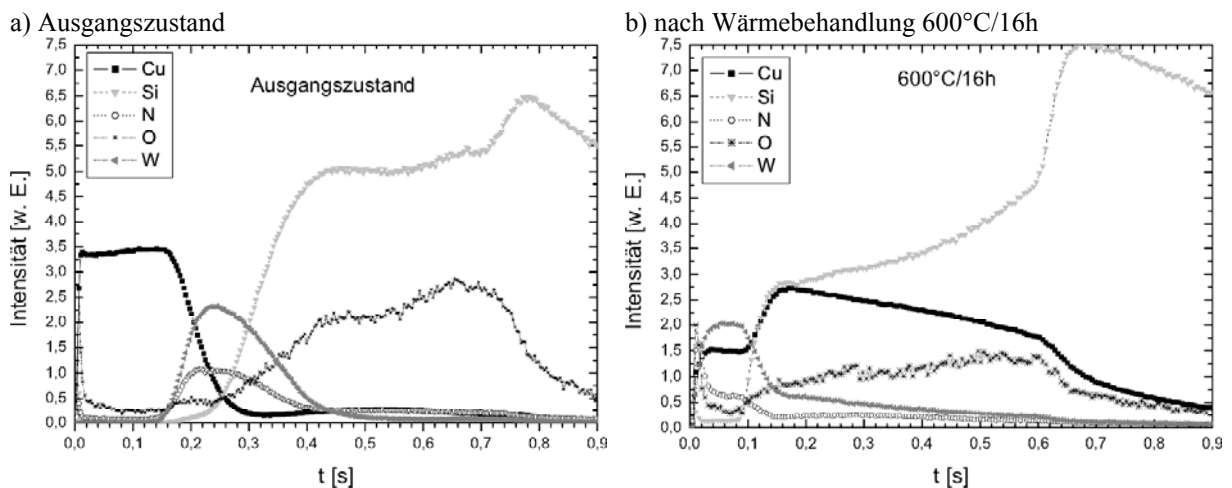


Abb. 30: GDOES-Tiefenprofile der Elemente des Schichtsystems CVD-Cu/10 nm  $WN_x2/SiO_2/Si$  im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung 600°C/16 h; Einfluss der Kupferagglomeration auf den Profilverlauf

### ○ TEM-Untersuchungen

Die Präparation der Schichtsysteme für die TEM-Untersuchungen gestaltete sich sehr aufwendig und schwierig. Wegen der hohen Massezahl von Wolfram müssen die TEM-Lamellen sehr dünn präpariert werden, um eine Durchstrahlung zu gewährleisten. Haftungsprobleme der einzelnen Schichten zueinander erschwerten die gezielte Präparation. Für die unbehandelten Zustände der Schichten von  $WN_x1$  und  $WN_x2$  erscheint die  $WN_x$ -Schicht selbst als homogene schwarze Schicht (Abb. 31a). Erst nach Wärmebehandlung bis

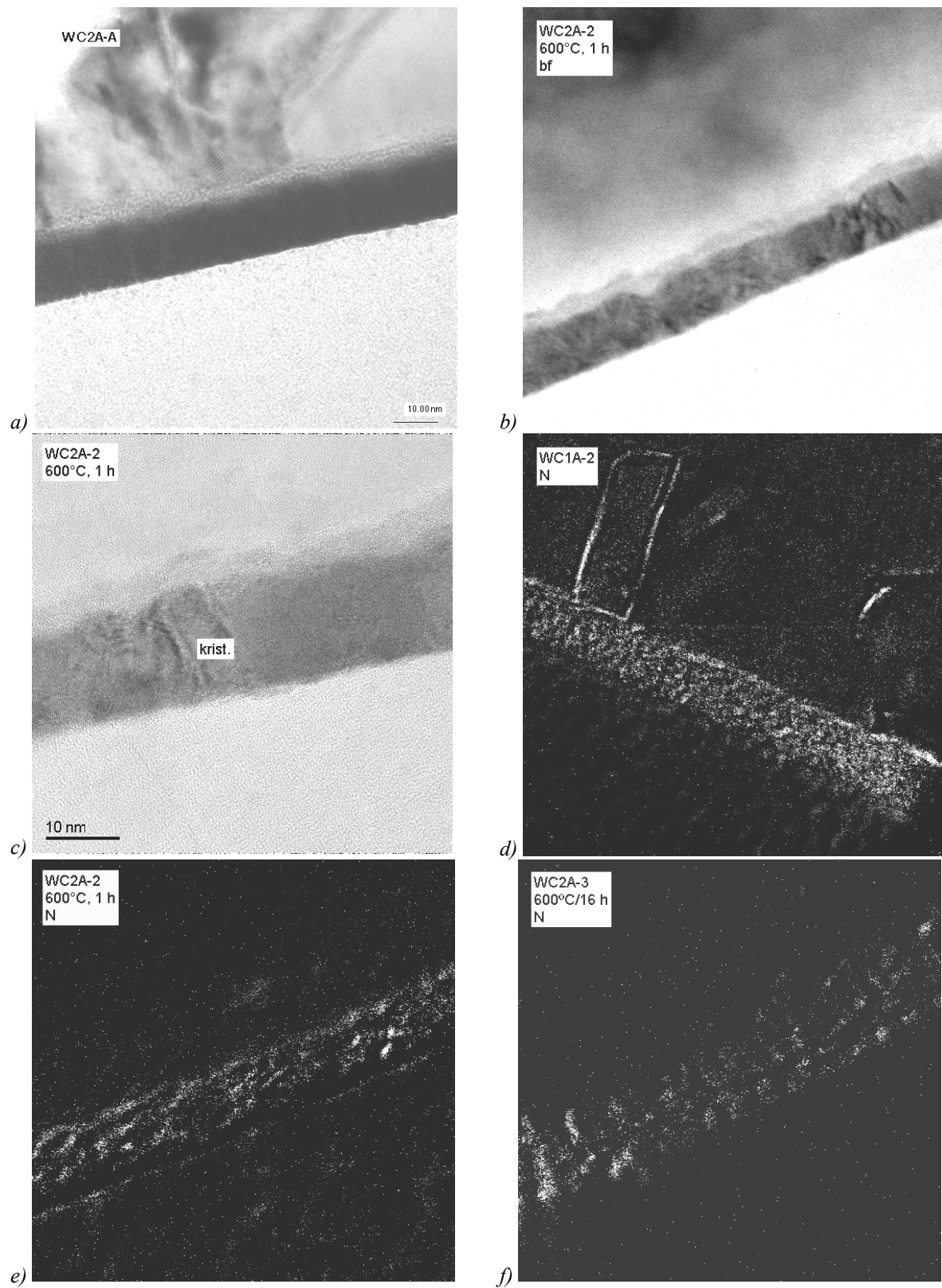


Abb. 31: TEM-Hellfeldaufnahmen (a-c) des Schichtsystems CVD-Cu/WN<sub>x</sub>2/SiO<sub>2</sub>/Si im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung 600°C/1h und EF-TEM-Verteilungsbilder von Stickstoff (d-f) für das Schichtsystem CVD-Cu/WN<sub>x</sub>1/SiO<sub>2</sub>/Si nach 600°C/1h (d), und das Schichtsystem CVD-Cu/WN<sub>x</sub>2/SiO<sub>2</sub>/Si nach Wärmebehandlung 600°C/1h (e) und 600°C/16h (f)

zur Kristallisation (600°C/1 h) sind kristalline Bereiche zu erkennen (Abb. 31b und c). Wegen der schlechten Auflösung können die Korngrößen nicht bestimmt werden.

Die im unbehandelten Zustand amorphe Zwischenschicht zwischen Barriere und CVD-Kupferschicht (Abb. 31a-b) resultiert aus der Nukleationsphase des Kupfers (verwendeter Precursor: CupraSelect™) auf der Barriereoberfläche. Sie ist cirka 3 nm dünn und die Ursache für die schlechte Haftung des CVD-Kupfers, wenn es nicht selbst auf Kupfer abgeschieden wird. Die Bestandteile der Zwischenschicht ergeben sich aus der Zusammensetzung des Precursors: Fluor, Kohlenstoff und Sauerstoff. Selbst durch die hohe Temperaturbehandlung von 600°C bleibt sie bestehen (Abb. 31c), ist aber nicht mehr amorph. [73]

Für die wärmebehandelten Proben gelang es, die Stickstoffverteilung in den Barrieren mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und Energiefilterung (EF) zu erhalten. Stickstoff ist dabei weiß dargestellt. Für das System mit der  $WN_x1$ -Schicht nach Wärmebehandlung 600°C/1 h (Abb. 31d) ist der Stickstoff in den  $\beta$ - $W_2N$ -Kristalliten gebunden, welche feinkörnig und gleichmäßig in der Schicht verteilt sind. Dem gegenüber ist aus der Verteilung des Stickstoffs in der  $WN_x2$ -Barriere nach gleicher Wärmebehandlung zu schließen, dass die  $\beta$ - $W_2N$ -Kristallite größer sind, und sich dazwischen größere Bereiche mit Wolframkristalliten befinden. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den GI-XRD-Diagrammen (Abb. 26a-b). Abb. 31d bestätigt auch den erwähnten Stickstoffverlust während der langen Temperung von 16 h. Der Mechanismus dieser Barriere Degradation konnte nicht geklärt werden.

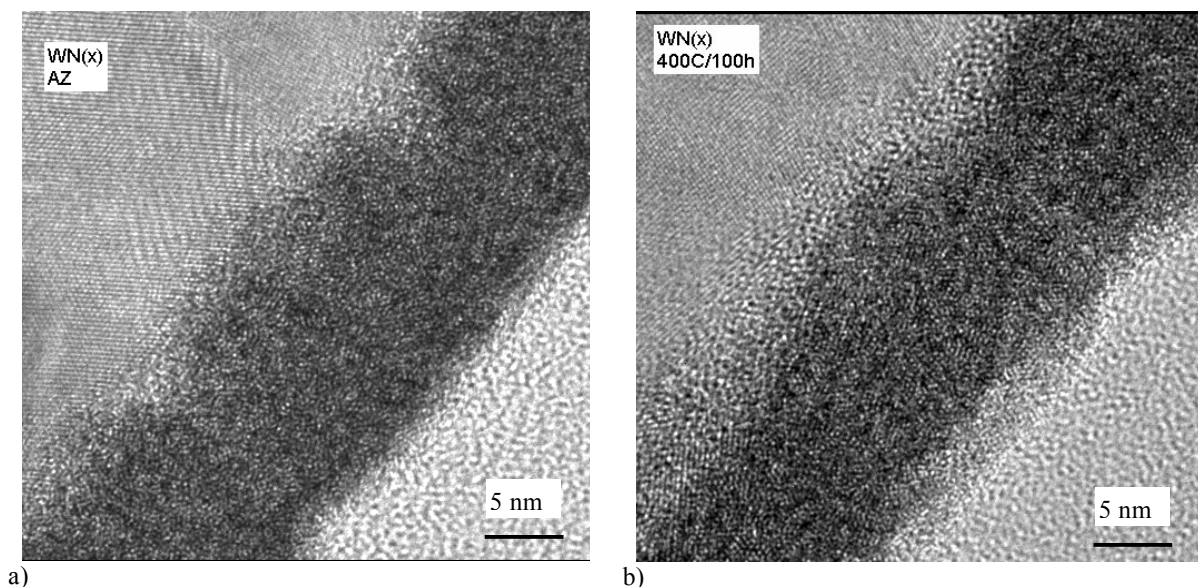


Abb. 32: TEM-Hellfeldaufnahmen des Schichtsystems PVD-Cu/10 nm  $WN_x3/SiO_2/Si$  im Ausgangszustand (a) und nach Wärmebehandlung bei 600°C für 100h (b); amorphe Mikrostruktur

Die Präparationen der Schichtsysteme mit  $WN_x3$  für die Hochauflösende TEM waren erfolgreich. In den Aufnahmen der unbehandelten Probe und der Probe nach Wärmebe-



handlung 400°C/100 h sind keine Korngrenzen und Netzebenenabbildungen in der Barrierschicht sichtbar (Abb. 32). Ein Elektronenbeugungsbild (Abb. 33) der Probe aus Abb. 32 belegt ebenfalls die amorphe Struktur. Die beiden diffusen Ringe werden dem  $WN_x3$  zugeordnet. Es besteht ein Nahordnungsgrad der Atome zueinander, so dass die Reflexionsringe entstehen können. Auf den Ringen selbst sind aber keine  $W_2N$ -Reflexe von nanokristallinen Bereichen in der Barriere erkennbar. Die Punktreflexe stammen von einem auf der Barriere liegendem Kupferkorn.

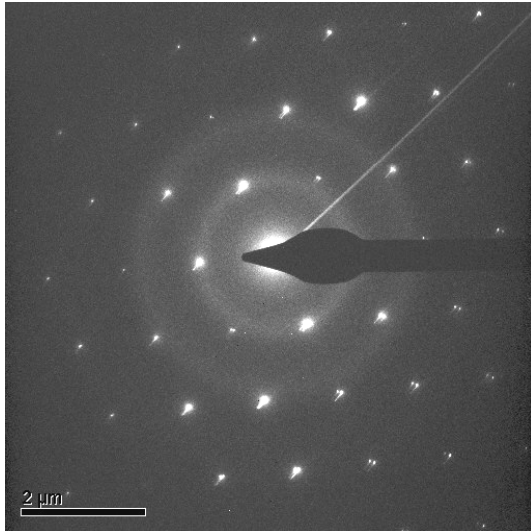


Abb. 33: Elektronenbeugungsbild des Schichtsystems PVD-Cu/10 nm  $WN_x3/SiO_2/Si$ ; einzelne Reflexe stammen von einem Kupferkorn, diffuse Ringe werden dem  $WN_x3$  zugeordnet

### 3.4.3.2 Wärmebehandlung in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphäre

Die Wärmebehandlungen in  $H_2$ - und  $N_2$ -Atmosphäre erfolgten im Temperrohr der Anlage DA 62, was eine lange Temperaturbelastung durch geringe Aufheiz- und Abkühlraten zur Folge hatte. Die Zieltemperaturen waren 450°C und 550°C für jeweils 1 h. Gegenüber der Vakuumtemperung mit Waferstücken konnten Viertelwafer untersucht werden. Demnach war auch der Einfluss der Atmosphären auf den elektrischen Widerstand der Barrieren für nicht mit Kupfer bedeckte Proben zu evaluieren. Er wurde mittels Scan von 49 Messpunkten am Omnimap Prometrix RS51 ermittelt. Es wurden nur  $WN_x1$  und  $WN_x2$ -Schichten untersucht.

Der Widerstand der bei 450°C in Wasserstoff wärmebehandelten Viertel reduzierte sich drastisch auf etwa 1/3 des Ausgangswertes für beide Schichtvarianten. Eine höhere Temperatur von 550°C führte zu weiterer Reduzierung. In Stickstoff behandelte Proben zeigten keine Auswirkungen auf den elektrischen Widerstand. Ebenso in Vakuum getemperte Waferstücken, an denen nur eine Messung des  $R_s$  an 5 Punkten vorgenommen wurde, weist dasselbe Verhalten bis 550°C auf. Nach der Kristallisation durch Temperung bei 600°C/1 h sinkt der Widerstand auf 175  $\mu\Omega\text{cm}$  (Abb. 34).

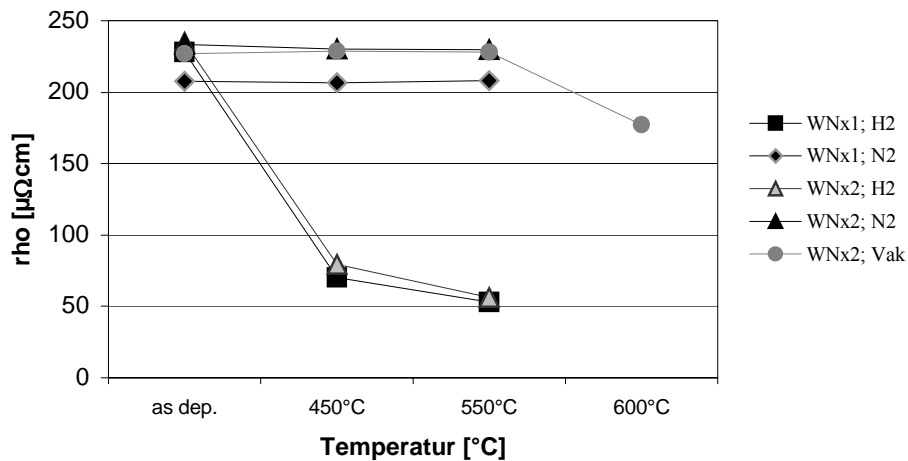


Abb. 34: elektrischer Widerstand der  $WN_x1$ - und  $WN_x2$ -Schichten (10 nm) im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung in  $H_2$ - und  $N_2$ -Atmosphäre bei  $450^\circ C/1h$  und  $550^\circ C/1h$ , und nach Vakuumtemperung bei  $450^\circ C$ ,  $550^\circ C$  und  $600^\circ C$  für jeweils 1h

GI-XRD-Untersuchungen belegen, dass durch die Wasserstoffatmosphäre die Barrieren schon bei  $450^\circ C$  vollständig zu  $\alpha$ -Wolfram reduziert werden. Damit geht die dramatische Widerstandsreduzierung einher. Das weitere Absinken des Widerstandes bei der Temperatur von  $550^\circ C$  erfolgt lediglich durch Kornwachstum. In Stickstoffumgebung wie auch in Vakuum ist die amorphe Struktur im untersuchten Temperaturbereich stabil (siehe Abb. 35a).

Erfolgt eine Abdeckung der Barriere mit 50 nm Kupfer, kann die Barrieregradation bei Wärmebehandlung in Wasserstoff verzögert, aber nicht verhindert werden. Bei der Temperatur von  $450^\circ C$  ist der Stickstoffverlust durch die Kupferschicht zwar behindert, aber nicht vollständig unterdrückt. Nach der Temperung von  $550^\circ C$  sind die Schichten ebenfalls vollständig in  $\alpha$ -Wolfram umgewandelt. Dies wird durch den in Wasserstoffumgebung noch stärkeren Agglomerationseffekt von dünnen Kupferschichten begünstigt (siehe Abb. 36b).

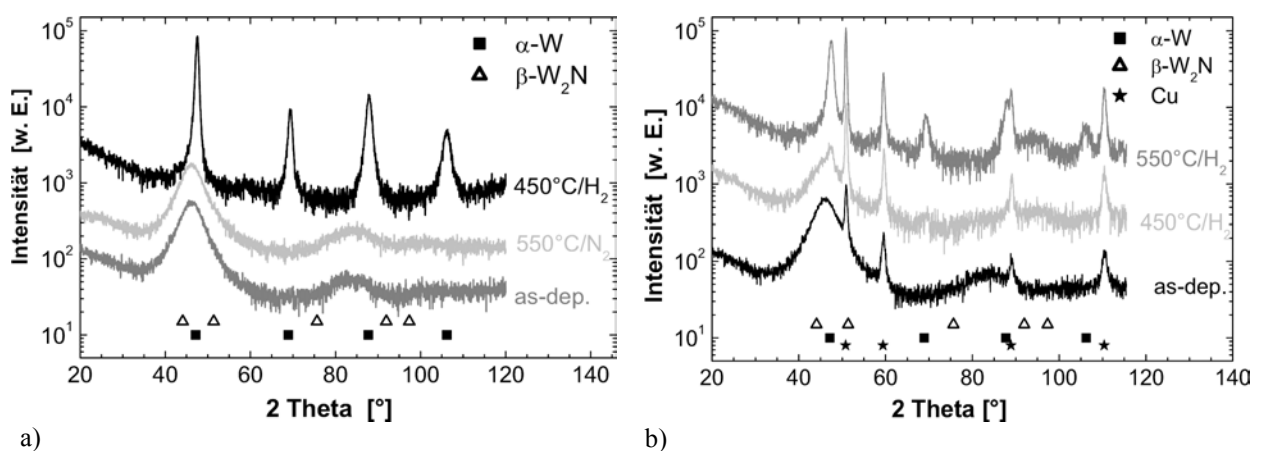


Abb. 35: GI-XRD-Diagramme a) des Schichtsystems  $WN_x1/SiO_2/Si$  im Ausgangszustand, nach Wärmebehandlung in  $N_2$ -Atmosphäre bei  $550^\circ C/1h$  und in  $H_2$ -Atmosphäre bei  $450^\circ C/1h$ ; b) des Schichtsystems  $PVD-Cu/WN_x1/SiO_2/Si$  im unbehandelten Zustand und nach Wärmebehandlung in  $H_2$ -Atmosphäre bei  $450^\circ C$  und  $550^\circ C$  für 1h

Die gewonnenen Erkenntnisse des Verhaltens der Barriere in wasserstoffhaltiger Atmosphäre tragen zum besseren Verständnis der auftretenden Effekte bei der elektrischen Barrierecharakterisierung bei.

### 3.4.4 Zusammenfassung

Alle drei Zusammensetzungen von  $WN_x$  besitzen eine amorphe Mikrostruktur nach der Abscheidung. Im Temperaturbereich bis  $550^\circ\text{C}$  in Vakuum behalten sie die amorphe Struktur bei. Die Kristallisation setzt bei  $600^\circ\text{C}$  ein und bringt die beiden Phasen  $\alpha$ -Wolfram und  $\beta$ - $W_2N$  hervor. Für die Schichten  $WN_{x1}$  und  $WN_{x2}$  besteht der Unterschied im Anteil der kristallinen Phasen. Während der kristalline  $\alpha$ -Wolframanteil für beide Schichten vergleichbar ist, ist der von  $\beta$ - $W_2N$  für die  $WN_{x2}$ -Schicht höher. Für beide Schichten sind die  $\alpha$ -Wolframkörner kleiner als die  $\beta$ - $W_2N$ -Körner. Erfolgt eine Kupferabdeckung der Barrierschichten, so ist für  $WN_{x1}$ -Schichten eine fortschreitende Kristallisation mit längeren Temperzeiten bei  $600^\circ\text{C}$  zu verzeichnen. Dagegen ist für die  $WN_{x2}$ -Schicht eine Barrieregradation nach Temperung für 16 h erfolgt, welche mit Stickstoffverlust einhergeht. Die Ursache der Stickstoffabsonderung ist nicht geklärt, insbesondere da dieser Effekt nicht für unbedeckte Barriereoberflächen auftritt.

Die Kristallisation der  $WN_{x3}$ -Schicht erfolgt ebenfalls bei  $600^\circ\text{C}$  ist aber erst nach einer Behandlungsdauer von 4 h zu verzeichnen. Es entstehen wiederum die Phasen  $\alpha$ -Wolfram und  $\beta$ - $W_2N$ . Beide Phasen liegen sehr feinkörnig und in etwa gleichen kristallinen Anteilen vor. Die verzögerte Kristallisation wird einem höheren Amorphisierungsgrad zugeschrieben. Prozessbedingt wurde für die Abscheidung ein zehnfach höherer Argonfluss verwendet, als für die Abscheidung der Schichten  $WN_{x1}$  und  $WN_{x2}$ . Dieser hohe Argonfluss bewirkt eine erhöhte Bombardierung der entstehenden Schicht mit Argonionen und -atomen, was die Ausbildung eines höheren Nahordnungsgrades behindert. Selbst für sehr lange Wärmebehandlungen für 100 h bei  $400^\circ\text{C}$  erweist sich die  $WN_{x3}$ -Schicht in ihrer amorphen Struktur als stabil.

Temperungen in Wasserstoffatmosphäre führen zur vollständigen Umwandlung der Barrierschichten in kristallines  $\alpha$ -Wolfram bei relativ niedriger Temperatur von  $450^\circ\text{C}$ . Mit einer überdeckenden Kupferschicht von 50 nm kann die Reduzierung verzögert werden. Die einsetzende Agglomeration des Kupfers legt Oberflächenbereiche der Barrierschichten frei, über die Stickstoffabgabe erfolgen kann. Dieser Umstand ist bei der Auswertung der elektrischen Tests zu beachten, da hier die Wärmebehandlungen in Formiergas erfolgen.

## 3.5 Elektrische Charakterisierung der Barriere

Für die elektrische Barrierecharakterisierung werden meist Teststrukturen von Dioden eingesetzt. Dabei wird aus der kupferinduzierten Veränderung der Diodenkennlinien auf Barriereversagen geschlossen. Bei Reaktion der beiden Materialien Silizium und Kupfer zu Kupfersilizid ( $\text{Cu}_3\text{Si}$ ) an der Grenzfläche können elektrische Schaltstrukturen im Silizium kurzgeschlossen werden.  $\text{Cu}_3\text{Si}$  wächst unter Volumenzunahme und bereits eine kleine Fehlstelle in der Barriere genügt um einen  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Keim zu generieren. Dieser ist in der Lage die Barrierschicht aufzubrechen, so dass Kupfer ungehindert zum Silizium diffundieren kann, der Keim mit großer Geschwindigkeit in den Siliziumkristall weiter wächst. Dieser Effekt ist mikroskopisch sehr gut nachweisbar.

Da aber die Anwendungsrelevanz von Kupferdiffusionsbarrieren im Kontaktbereich noch nicht besteht, da immer noch Refraktärmetalle in der ersten Metallisierungsebene eingesetzt werden, ist die elektrische Charakterisierung von Barrieren durch MIS-Strukturen von größerer Bedeutung. Die Messung und Bewertung elektrischer Effekte solcher Teststrukturen gestaltet sich schwieriger im Vergleich mit Diodenstrukturen. Es müssen mehrere elektrische Messverfahren kombiniert werden, um Einflüsse zu eliminieren, welche nicht unmittelbar dem Eindiffundieren von Kupfer zuzuordnen sind.

Zur Charakterisierung von Dielektrika existiert eine Reihe von elektrischen Messverfahren, welche auf dem Nachweis unterschiedlicher Ladungsarten sowie Ladungsverschiebungen basieren. In der vorliegenden Arbeit soll die Stabilität der Barriere gegen Kupferdiffusion untersucht werden, so dass Messmethoden zum Detektieren von mobilen Ionen im Isolator zur Anwendung kommen. Eine ausführliche Beschreibung der Art der verschiedenen Ladungen und der zu deren Bestimmung verwendeten Messmethoden sind in [8] nachzulesen.

Im Folgenden werden die verwendeten Messmethoden hinsichtlich ihres Wirkungsprinzips, des Bewertungskriteriums und der aus den Ergebnissen zu schließenden Informationen nur kurz beschrieben. Im Anhang C. III. werden die genutzten Geräte und Messparameter geschildert. Da die vorliegende Arbeit innerhalb des BMBF-Projektes „Ultradünne Diffusionsbarrieren“ erfolgte, wurden elektrische Messungen an denselben Proben am ZfM (TUC) und am IHM (TUD) zur besseren Vergleichbarkeit durchgeführt. Treten Unterschiede der Messergebnisse auf, wird explizit darauf eingegangen.

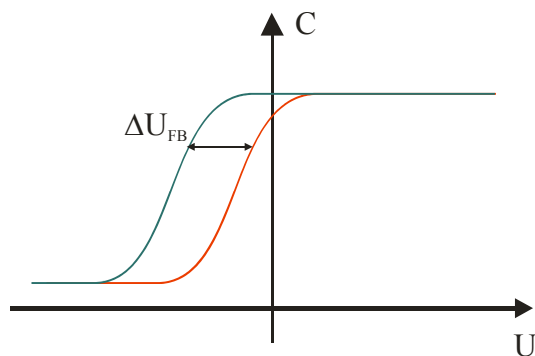
### 3.5.1 Verfahren und Parameter

#### 3.5.1.1 Kapazitäts-Spannungsmessung (CV)

Elektrische Ladungen im Isolator von MIS-Strukturen besitzen eine Influenzwirkung auf die Oberfläche des Halbleiters. Dort können sie eine Verarmung oder Anreicherung von

Ladungsträgern erzeugen. Dieser Einfluss kann über die Flachbandspannung  $U_{FB}$  (Abb. 36) dargestellt werden, welche durch Kapazitäts-Spannungs-Messung bestimmt wird. Es ist das am meisten verwendete Verfahren zur Ladungsträgerbestimmung im Dielektrikum. Es werden vier Ladungsarten unterschieden:

- $Q_{it}$  (interface trapped charges): positive oder negative Ladungen, die fest an die Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche gebunden sind; werden auf Strukturdefekte, unabgesättigte Bindungen, oxidationsinduzierte oder strahlungsinduzierte Defekte zurückgeführt; werden in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bei Wärmebehandlung bis 450°C ausgeheilt
- $Q_f$  (fixed oxide charges): positive Ladungen im Oxid nahe ( $\leq 2$  nm) der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche; entstehen durch Strukturdefekte und ihre Dichte ist abhängig vom Oxidationsprozess und der Substratorientierung
- $Q_{ot}$  (oxide trapped charges): feste in Potentialmulden eingefangene negative oder positive Ladungen; Entstehung durch Strahlungsschäden oder ins Oxid getunnelte Ladungsträger, können bei Temperaturen bis 500°C ausgeheilt werden, neutrale Haftstellen bleiben zurück, ortsabhängiger Einfluss auf  $U_{FB}$
- $Q_m$  (mobile oxide charges): ionische prozessbedingte Verunreinigungen des Oxids ( $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ); ortsabhängiger Einfluss auf  $U_{FB}$  [8]



$$\text{Gl.1} \quad U_{FB} = \phi_{MS} - \frac{Q_{ges}}{C_{ox}}$$

$$\text{Gl.2} \quad N_{Cu} = \Delta U_{FB} \cdot \frac{C_{ox}}{e} \quad [e/cm^2]$$

Abb. 36: Prinzip des Kapazitäts-Spannungs-Verfahrens: Verschiebung von  $U_{FB}$  nach Wärmebehandlung

Erfolgt durch die Wärmebehandlung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre ein Barriereversagen, können Kupferionen als mobile Ladungen in das SiO<sub>2</sub> diffundieren. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Beweglichkeit der Ionen. Befinden sich die Ionen bei  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}d$  der Oxiddicke  $d$  ausgehend vom Silizium tragen sie zu einer Verschiebung von  $U_{FB}$  bei. Positive Verschiebungen sind auf eine Ausheilung von Defekten im Oxid und an den Grenzflächen zurückzuführen. Negative Verschiebungen werden durch die Erhöhung der mobilen Ladungen erzeugt. Im Idealfall (kein  $Na^+$ ) kann daraus unter Berücksichtigung der Oxidkapazität ( $C_{ox}$ ) der Gehalt an ionisiertem Kupfer im Isolator berechnet werden. Dabei muss die erhaltene Gesamtladungszahl  $N_{Cu}$  durch die Wertigkeit des Kupferions geteilt

werden, um den Kupfergehalt zu bestimmen. Nach bisherigem Erkenntnisstand ist nicht genau geklärt, in welchem Ladungszustand Kupfer ( $\text{Cu}^{1+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$ ) im Oxid vorliegt. Deshalb wird hier weiterhin von kupferinduzierten Ladungsdichten gesprochen. In mit Kupfer implantierten  $\text{SiO}_2$ -Gläsern ( $3 \cdot 10^{15}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ ) wurden neben  $\text{Cu}^0$ - nur  $\text{Cu}^{+1}$ -Zustände über optische Absorption und Elektron-Paramagnet-Resonanz detektiert [20]. Demnach könnte die berechnete Ladungsdichte der Kupferionendichte gleichgesetzt werden.

Von den CV-Verfahren werden vorwiegend das Temperatur-Belastung (Stress)-Verfahren (TS) und das Bias-Temperatur-Stress-Verfahren (BTS) genutzt. In der vorliegenden Arbeit wurde das TS-Verfahren verwendet, bei der die Probe erst einer Wärmebehandlung und dann der elektrischen Messung unterzogen wird. Bei dem BTS-Verfahren unterliegt das Bauelement nach der Temperbehandlung simultan einer Temperatur- ( $150\text{-}250^\circ\text{C}$ ) als auch einer elektrischen Spannungsbelastung während einer Zeitspanne. Die simultane thermische und elektrische Belastung soll eine Drift der mobilen Ionen in den halbleiternahen Oxidbereich gewährleisten. Wie schon beschrieben, besitzen sie nur dort Einfluss auf die CV-Kennlinie der MIS-Struktur. Durch Abkühlung wird der Zustand „eingefroren“ und die Messung durchgeführt.

Es wird eine Matrix von  $6 \times 6$  Chips um die Wafermitte gemessen, so dass die dargestellten Kurven dem Mittelwert aus Messungen von 36 Einzelstrukturen entsprechen. Es stehen Messflächen in 3 Größen ( $0,01 \text{ mm}^2$ ;  $0,1 \text{ mm}^2$  und  $1 \text{ mm}^2$ ) je Chip für die Messung zur Verfügung, von denen die Größe von  $1 \text{ mm}^2$  verwendet wurde.

Wärmebehandlungszyklen wurden in einer  $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ -Atmosphäre bei folgenden Temperaturen und Zeiten durchgeführt:  $350^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ , auch Formierungstemperatur genannt, zur Ausheilung von Defekten;  $450^\circ\text{C}/1\text{h}$ ,  $500^\circ\text{C}/1\text{h}$  und  $550^\circ\text{C}/1\text{h}$ .

### **3.5.1.2 Kapazitäts-Zeit-Messung (C-t)**

Dieses Verfahren begründet sein Wirkprinzip auf die Dauer der Umladung der Kondensatorstruktur bei Polaritätswechsel der angelegten Spannung. Es wird die Kapazitäts-Zeit-Kurve eines in tiefe Verarmung gepulsten MIS-Kondensators gemessen und daraus die Generationsladungsträgerdauer bestimmt. Diese Methode reagiert sensitiv auf Grenzflächenzustände in der  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Grenzfläche und auf Verunreinigungen in der Raumladungszone (RLZ) unterhalb der Gateelektrode.

Der Mechanismus ist in Abb. 37 dargestellt. Der Kondensator wird durch einen Spannungsimpuls vom Gleichgewichtszustand (Akkumulation; A) in die tiefe Verarmung (B) getrieben. Es werden Majoritätsladungsträger aus der RLZ verdrängt, so dass es zu einer schnellen ( $\tau < 10^{-10}$  s) Kapazitätsminderung kommt. Infolge der thermischen Generation von Elektron-Loch-Paaren nähert sich der Kondensator dem Gleichgewichtszustand der Inversion (C).

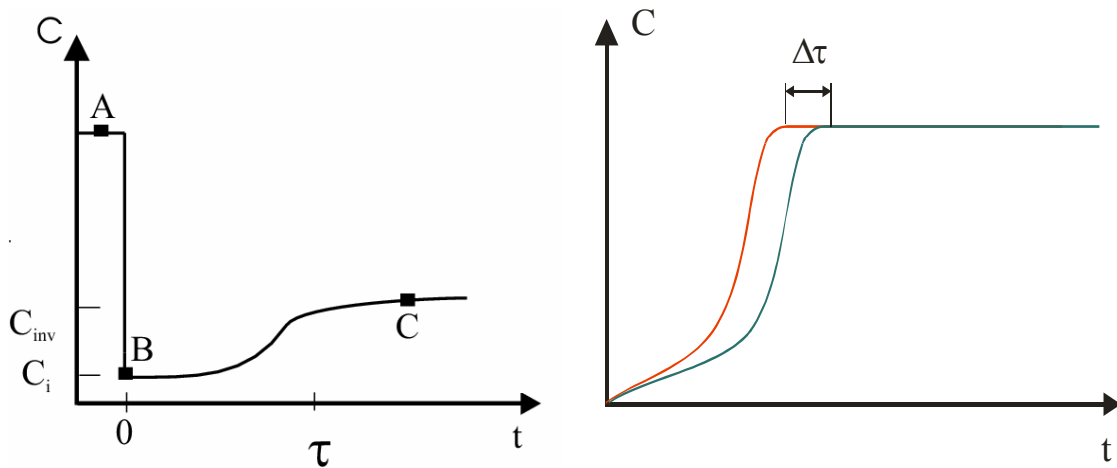


Abb. 37: Kapazitäts-Zeit Verhalten eines in tiefe Verarmung gepulsten MIS-Kondensators, Verkürzung der Relaxationszeit  $\tau$  durch Kupferionendiffusion in die  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  Grenzfläche und/oder ins Silizium

Dieser Vorgang verläuft deutlich langsamer mit Werten von  $10^{-4} \text{ s} < \tau < 10^{-2} \text{ s}$ . Der Übergang vom Zustand tiefer Verarmung in den Bereich der Inversion wird als Erholungszeit  $\Delta\tau$  bezeichnet, welche im Sekunden- bis Minutenbereich liegen kann. Erfolgt die Erholung sehr schnell, so ist auf Verunreinigungen, Kristallbaufehler oder Grenzflächenprobleme zu schließen.

### 3.5.1.3 Triangular-Voltage-Sweep (TVS)

Die TVS-Messung ist die geläufigste elektrische Methode zum Nachweis von Alkaliionen ( $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ) im  $\text{SiO}_2$ . Die Bezeichnung des Verfahrens leitet sich aus dem dreieckförmigen Zeitverlauf der angelegten Spannung bei der quasistatischen Ionenstrommessung am Kondensator ab. Die zu messende Probe wird dabei auf einer konstanten Temperatur zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  gehalten. Aufgrund der erhöhten Temperatur und der angelegten Spannungsrampe kommt es zur Entstehung eines Ladungsflusses durch das Oxid. Eine ausreichend niedrige Spannungsrampe ermöglicht es den beweglichen Ionen der Spannung zu folgen. Der dabei auftretende Umladestrom wird gemessen und über der Spannung dargestellt.

Wird die Probe bei einer negativen Gatespannung erwärmt, werden die positiven Ionen im Isolator durch das elektrische Feld in den Bereich der Barriere /  $\text{SiO}_2$ -Grenzfläche bewegt. Dort wird eine negative, aber gleich große Gegenladung eingetragen. Ändert sich die Spannung, dass es zur Umkehr der Feldstärke im Oxid kommt, wandern die mobilen Ladungen zur gegenüberliegenden Grenzfläche  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ . Es sammelt sich hier die gleiche Influenzladung, während die auf der Ausgangselektrode frei wird. Diese Elektronen fließen über die äußere elektrische Verbindung ab und erzeugen im TVS-Diagramm eine Stromspitze. Das Zeit-

integral über dieser Stromspitze entspricht dabei der Anzahl der Influenzladungen an der Barriere/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche.

Die Form und Lage der Verteilungskurven sind abhängig vom Elektrodenmaterial, da die beweglichen Ionen in unterschiedlicher energetischer Tiefe an den Grenzflächen festgehalten werden. Mit thermischer Anregung werden die Ionen emittiert und vom äußeren elektrischen Feld erfasst. Treten bei unterschiedlichen Gatespannungen und Temperaturen verschiedene Stromspitzen in den Strom-Spannungskurven auf, so ist dies ein Hinweis auf unterschiedliche Ionenarten. Ionen mit hoher Mobilität (Na<sup>+</sup>) driften bei einem geringeren elektrischen Feld als Ionen mit geringerer Mobilität (K<sup>+</sup>). Die Wahl geeigneter Temperaturen und Rampengeschwindigkeiten ermöglicht unterschiedliche Ionenarten als getrennt voneinander liegende Verteilungskurven aufzunehmen. Mit den für diese Arbeit verwendeten Messparametern werden ausschließlich Natriumionen detektiert. Die Nachweisgrenze für Natriumionen (10<sup>9</sup> Ionen/cm<sup>2</sup>) dieses Verfahrens ist um eine Größenordnung besser als mittels CV-Messungen.

Es ist nicht bekannt bei welchen Temperaturen und Rampengeschwindigkeiten gearbeitet werden muss, um Kupferionen nachweisen zu können. Schroder [8] gibt für Kupferionen Driftzeiten von ~ 3h bei 250°C an in einem 100 nm dicken Oxid mit 10 V angelegter Gatespannung. Deshalb kam das Verfahren nur zur Bestimmung der Natriumkontamination des Dielektrikums zum Einsatz. Das Ergebnis wurde verwendet, um die Natriumladungszahl von den berechneten Ladungen aus den CV-Analysen zu subtrahieren. Somit konnte der parasitäre Alkalieffekt eliminiert werden.

Bisher wurden am Zentrum für Mikrotechnologien Diffusionsbarrieren ausschließlich durch Diodenteststrukturen direkt auf Silizium elektrisch charakterisiert. Zu den oben geschilderten Verfahren selbst existieren langjährige Erfahrungen zur Charakterisierung von Dielektrika. Mit der Beurteilung einer Barriere über die MIS-Struktur wurden bei diesen Untersuchungen erste Kenntnisse gesammelt.

## 3.5.2 Präparation der Teststrukturen

### 3.5.2.1 Verwendete Materialien

Als Substrate dienten hauptsächlich n- aber auch p-dotierte Wafer. Thermisches SiO<sub>2</sub> als auch PECVD-SiO<sub>2</sub> mit TEOS als Precursor wurden als Dielektrikum mit gleicher Dicke von 100 nm verwendet. Die Eigenschaften, z.B. Dichte, Schichtspannungen, H-Gehalt und Fehlstellen des im Weiteren genannten PE-SiO<sub>2</sub>, kommen denen der industriell eingesetzten Dielektrika näher als die des thermischen SiO<sub>2</sub>. Das thermische SiO<sub>2</sub> diente somit als Referenz, da es als Gatedielektrikum im Kondensator die besten Eigenschaften besitzt, wie homogene Si/SiO<sub>2</sub> Grenzfläche, hohe Dichte, geringe Fehlstellen und geringe Kontamination. Die Charakterisierung erfolgte mit einer 10 nm dünnen Barriere der WN<sub>x</sub>3-Zusammen-



setzung. Die Kupfermetallisierung wurde mit dem PVD-Verfahren abgeschieden. Als Referenz zum Kupfer kam Aluminium zum Einsatz mit ansonsten gleichem Schichtaufbau. Um mögliche Oberflächendiffusionen von Kupfer während den Wärmebehandlungen zu vermeiden, wurde die MIS-Struktur mit einer Tantalschicht abgedeckt. Eine zusätzliche Al-Schicht sollte eine gute Kontaktierung der Messspitzen garantieren. Zur Rückseitenmetallisierung der Wafer kam ebenfalls Aluminium zum Einsatz.

### 3.5.2.2 Präparationsabfolge

In der folgenden Abb. 38 ist die Präparationsabfolge schematisch dargestellt. Ausgangspunkt sind unstrukturierte Wafer mit 100 nm SiO<sub>2</sub>.

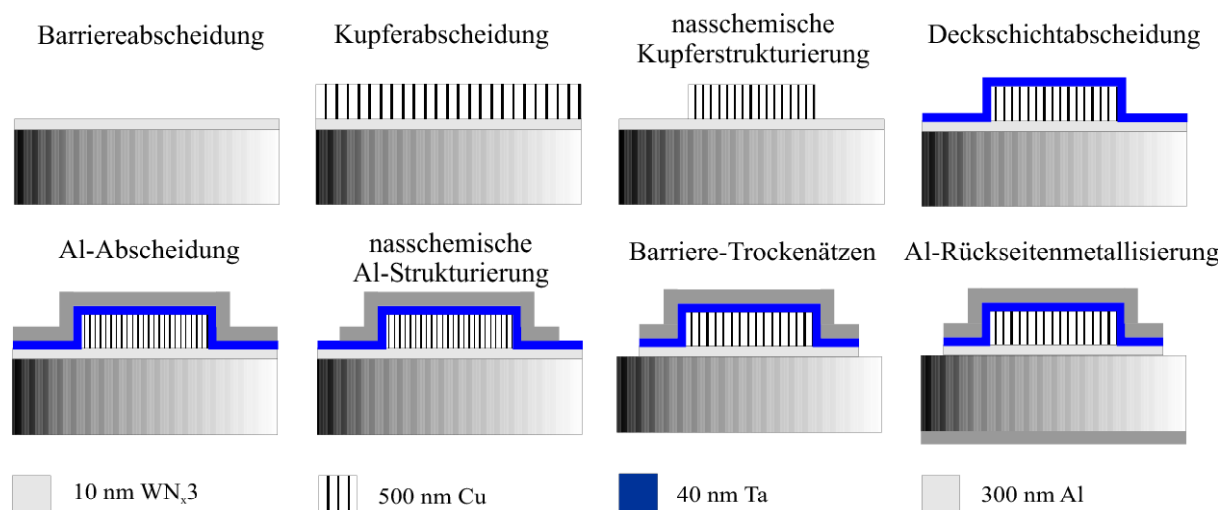


Abb. 38: Präparationsabfolge zur Herstellung von MIS-Strukturen für die elektrische Charakterisierung, Ausgangspunkt sind mit 100 nm SiO<sub>2</sub> beschichtete Si-Wafer

Erste Probleme traten beim Strukturieren des Kupfers auf. Da die Kupferschichten und WN<sub>x</sub>-Schichten entgegen gesetzte Schichtspannungen aufweisen, kam es bei der Strukturierung zu partieller Delamination. Daraufhin wurde die Zugspannung von Kupfer durch Parameteroptimierung von 300 MPa auf 90 MPa optimiert. Als weitere Schwierigkeit erwies sich die fehlende Selektivität der verwendeten Kupferätzlösung zu WN<sub>x</sub>, (H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ig) + HCl (32%ig), Mischungsverhältnis [1000:5:1,5]), so dass die WN<sub>x</sub>-Schicht komplett mit entfernt wurde. Ebenso führten auch andere Ätzlösungen zur Entfernung der WN<sub>x</sub>-Schicht. Erst eine sehr hoch verdünnte Ammoniumperoxodisulfatlösung [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0,5%ig] griff die WN<sub>x</sub>-Schicht nur minimal an. Die Ätzzeit wurde durch begleitende Widerstandsmessungen optimiert. Der Kupferabtrag erfolgte aber nicht gleichmäßig, so dass es Gebiete gab, wo noch Kupferreste vorhanden waren und andere, wo schon die WN<sub>x</sub>-Schicht angeätzt wurde.

Des Weiteren ergaben sich Schwierigkeiten beim Trockenätzen der  $WN_x$ -Barrierschicht mit der Tantaldeckschicht. Der vorhergehende inhomogene Kupferätzschritt verhinderte einen sauberen Ätzstopp auf dem  $SiO_2$ . Durch die ungleichmäßig dünne  $WN_x$ -Schicht und mögliche Kupferreste wird das Profil in das  $SiO_2$  übertragen, was bei den Messungen zu hohem Substratleckstrom führt.

Die erläuterten Probleme bei der Herstellung der MIS-Strukturen führten zu einer Abwandlung der Prozessabfolge (Abb. 39). Die fehlende Selektivität des Kupferäzters zur  $WN_x$ -Schicht wurde genutzt um Kupfer und die  $WN_x$ -Barriere gleichzeitig mit derselben Maske und demselben Ätzer zu strukturieren. Die bisher verwendete Tantaldeckschicht musste durch  $WN_x$  ersetzt werden, da sonst zwei verschiedene Metalle das  $SiO_2$  berühren würden. Die  $WN_x$ -Deckschicht wurde gleichzeitig mit der Aluminiumkontaktfläche über die gleiche Maske und mit der Aluminiumätzlösung ( $H_2O_2$ ) nasschemisch strukturiert, so dass eine Beschädigung des Oxids durch den Trockenätzprozess ebenfalls ausgeschlossen war. Doch muss zu bedenken gegeben werden, dass durch die gleichzeitige Strukturierung von Barriere und Kupfer das  $SiO_2$  mit Kupferionen aus der Ätzlösung verunreinigt werden kann, welche durch spätere Wärmebehandlungen in das  $SiO_2$  getrieben werden können.

Zusätzlich entstanden Referenzproben der MIS-Strukturen, bei denen Kupfer ohne Barriere auf das  $SiO_2$  abgeschieden wurde, mit ansonsten gleichem Aufbau wie oben beschrieben ( $WN_x$ -Deckschicht und Aluminiumkontaktierungsschicht). Eine zweite Referenzstruktur besteht aus einer 300 nm  $WN_x$ -Schicht mit Aluminiumabdeckung. Hier sollten rein materialinduzierte Effekte bei der Wärmebehandlung erkannt werden.

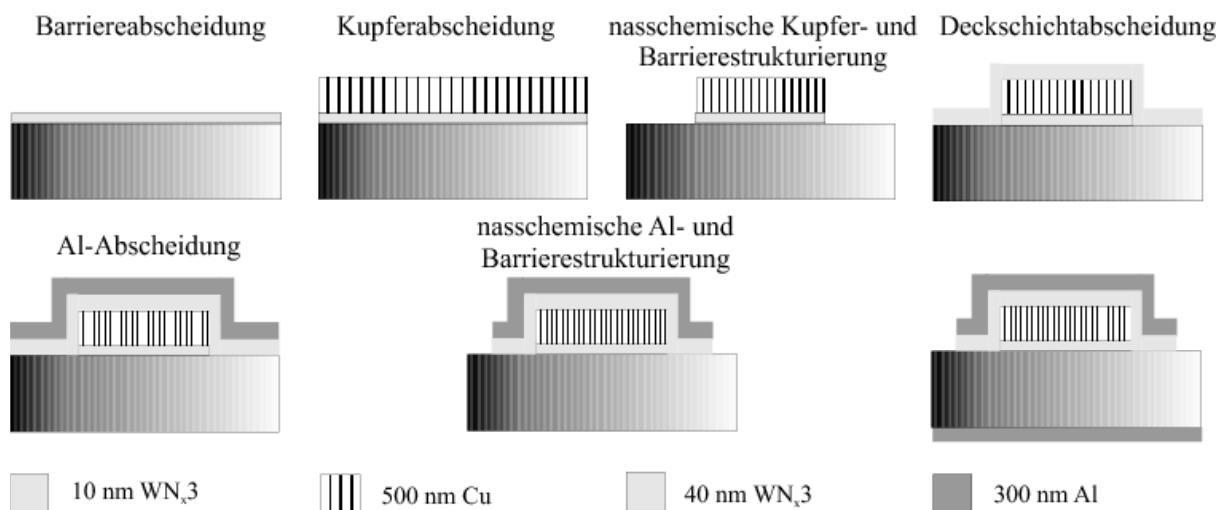


Abb. 39: veränderte Präparationsabfolge der MIS-Strukturen auf thermischen Oxid

### 3.5.3 Ergebnisse der elektrischen Messungen

#### 3.5.3.1 Auswertung der Referenzproben

##### ○ Untersuchung der Alkali-Kontamination der Oxide

Der Alkalinachweis in den Oxiden erfolgte mit der TVS-Messung. Proben beider Oxide wurden im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung von 400°C für 1 h im Formiergas gemessen. Im Ausgangszustand sind beide Oxidvarianten alkalifrei unter Beachtung der Nachweisgrenze von  $1 \cdot 10^9 \text{ e/cm}^2$ . Nach der Wärmebehandlung sind beide Oxide leicht alkalibelastet. Die Werte liegen jedoch unter der Nachweisgrenze für CV-Messungen von  $1 \cdot 10^{10} \text{ e/cm}^2$ , so dass diese Messungen nicht negativ beeinflusst werden sollten. (Abb. 40)

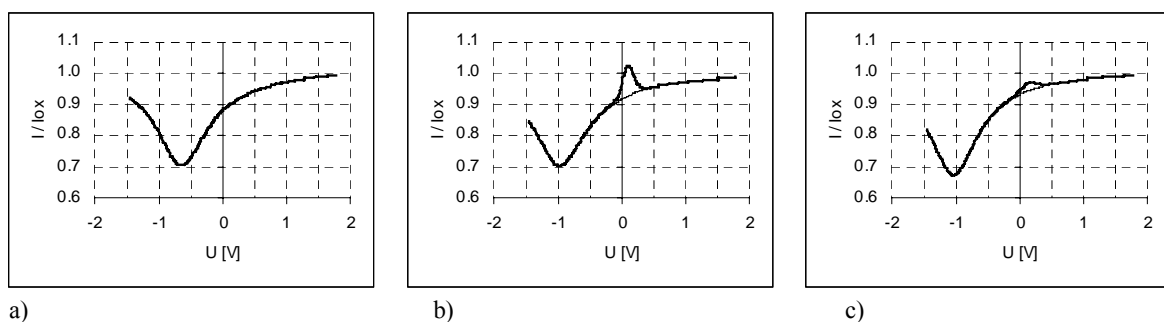


Abb. 40: TVS-Messungen am thermischen  $SiO_2$  und am PE- $SiO_2$  a) im Ausgangszustand, b) am thermischen  $SiO_2$  und c) am PE- $SiO_2$  nach Wärmebehandlung 400°C/1 h in Formiergas zur Bestimmung der Alkali-Kontamination

##### ○ CV-Messungen der Referenzproben

Die Kurven der CV-Messungen der MIS-Referenzstrukturen sind in Abb. 41 dargestellt. Für die Struktur nur mit Kupfer wurden im Gegensatz zu allen anderen Proben p-dotierte Siliziumwafer verwendet, die somit für die CV-Kennlinien einen spiegelverkehrten Verlauf zu den n-dotierten Siliziumwafern zeigen.

Für die MIS-Struktur nur mit Barriere (Abb. 41a) ist eine positive Flachbandspannungsverschiebung von  $\Delta U_{FB} = +0,33 \text{ V}$  bis zur maximalen Wärmebelastung von 550°C zu verzeichnen. Eine positive Verschiebung von  $U_{FB}$  ist Ausheileffekten, insbesondere der prozessbedingten Strahlenschäden im Oxid und von Grenzflächenladungen zuzuschreiben.

Dagegen ist für die Referenzstruktur mit Kupferelektrode eine signifikante Verschiebung der CV-Kurven in Richtung negativer Spannungen zu beobachten, welche mit steigender Temperatur sich verzerren oder aufweiten (Spread-out-Effekt). Der Spread-Out-Effekt äußert sich in einem größeren Spannungsbereich, der zum Übergang vom Zustand der Anreicherung zur Verarmung notwendig ist. Dabei werden Gateladungen nicht mehr durch Substratladungen ausgeglichen, sondern durch umgeladene Grenzflächenladungen  $Q_{it}$  an der Grenzfläche  $SiO_2/Si$ . In diesem Fall entstehen die Grenzflächenladungen durch Kupferionen,

welche sich an der Grenzfläche anlagern. Nach der 550°C-Behandlung ist auch ein Abfall der Inversionskapazität  $C_{inv}$  zu beobachten, was auf Diffusion von Kupfer ins p-Si-Substrat hindeutet [77]. Dabei kompensiert Kupfer Bor unter Bildung von Kupfer-Bor-Komplexen. Da die Kapazität der Oberflächenverarmungszone proportional der Wurzel der aktiven Dotierstoffkonzentration ist, muss  $C_{inv}$  sinken. Im Falle von n-dotierten Si-Substrat steigt die Inversionskapazität.

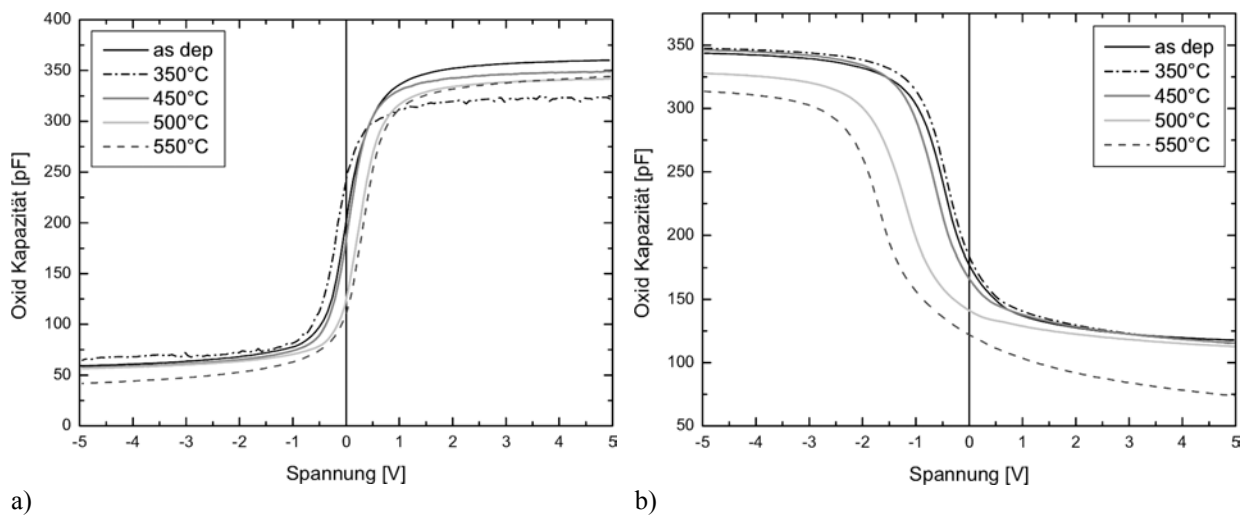


Abb. 41: Ausschnitt der CV-Kurven der MIS-Referenzstrukturen im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlungen in Ar/5% $H_2$ ; a) Struktur nur mit Barrierematerial  $WN_x3$ ; b) Verwendung von p-dotierten Wafern für die Referenzstruktur Kupfer ohne Barriere

Mit dieser Messung kann deutlich belegt werden, dass mittels CV-Verfahren geringe Mengen eindiffundierenden Kupfers in das Dielektrikum ab einer Temperatur von 450°C nachgewiesen werden können. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass nur Ionen im Bereich der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche bis zur halben Isolatorstärke bestimmt werden können.

Sowohl für die Barriere- als auch Kupferelektrode treten durch Temperung Ausheileneffekte auf. Plasmaprozesse, wie CVD ( $WN_x$ ) als auch PVD (Cu, Ta, Al), führen zu „Strahlenschäden“ im Oxid, wobei die Dichte von  $Q_{ot}$  erhöht wird. Wie bereits erwähnt werden diese Schäden durch Temperaturbehandlung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 450°C ausgeheilt und die Grenzflächenladungen  $Q_{it}$  reduziert. Deshalb wird im Folgenden die Verschiebung der Flachbandspannungen nicht zum Ausgangszustand ermittelt sondern zur CV-Kurve nach der Formierungstemperatur bei 350°C, welche gegenüber allen anderen Wärmebehandlungen nur 30 min erfolgte anstatt 1 h. Die aus der Verschiebung der Flachbandspannung ermittelten kupferinduzierten Ladungsdichten  $N_{Cu}$  im SiO<sub>2</sub> sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7:  $U_{FB}$  der CV-Kurven der Struktur Si/therm. SiO<sub>2</sub>/Cu nach Formierungsbehandlung bei 350°C/0,5 h und nach Wärmebehandlungen in Ar/5% H<sub>2</sub> Atmosphäre,  $\Delta U_{FB}$  bezogen auf die CV-Kurve der Formierungstemperatur und die daraus berechnete Zunahme an mobilen Ladungen im Oxid, Bestimmung der durch Kupferionen erzeugten Ladungen durch Abzug eingetragener Na<sup>+</sup>-Ionen

	350°C/0,5h	450°C/1h	500°C/1h	550°C/1h
$U_{FB}$ [V]	-0,67	-0,91	-1,48	-1,89
$\Delta U_{FB}$ [V]		-0,24	-0,81	-1,22
$N_x$ aus $\Delta U_{FB}$ [e/cm <sup>2</sup> ]		$5,05 \cdot 10^{10}$	$1,69 \cdot 10^{11}$	$2,57 \cdot 10^{11}$
$N_{Cu}$ (Abzug $N_{Na^+}$ ) [e/cm <sup>2</sup> ]		$4,8 \cdot 10^{10}$	$1,62 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{11}$

### 3.5.3.2 Ergebnisse der CV-Messungen von Strukturen auf thermischen Oxid

Es wurden zwei Messreihen durchgeführt, mit sequentieller und mit separater Temperatur. Für die sequentielle Temperatur wurde der Wafer nach der elektrischen Messung erneut dem Wärmebehandlungszyklus zugeführt. Diese Messreihe konnte nur bis 500°C durchgeführt werden, da starke Delaminationen weitere Messungen verhinderten. Für die separate Temperatur wurden die Wafer nur bei jeweils einer Temperatur behandelt und dann elektrisch vermessen. Die CV-Kennlinien der sequentiellen Temperatur sind in Abb. 42a dargestellt.

Es erfolgt eine positive Verschiebung der Kurven bis 450°C gegenüber dem Ausgangszustand. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine Ausheilung des Oxids bis zu dieser Temperatur stattfindet, wie schon in [8] beschrieben. Die verwendete Formierungstemperatur bei 350°C für 0,5 h führt somit zu keiner vollständigen Defektausheilung. Demnach sollte die Verschiebung der Flachbandspannung auf die CV-Kurve nach der 450°C-Wärmebehandlung bezogen werden, um die Zunahme der mobilen Ladungsträger zu bestimmen. In Tabelle 8 sind die bestimmten Flachbandspannungen der sequentiellen Temperaturen für die Strukturen auf thermischen und PE-Oxid aufgeführt. Aufgrund der erhöhten Alkalikonzentration der Strukturen auf thermischem Oxid kann keine Kupferdiffusion festgestellt werden. Vermutlich waren die Proben einer Natriumquelle ausgesetzt. Die Erhöhung der mobilen Ladungen, welche aus  $\Delta U_{FB}$  (450°C zu 500°C) berechnet wurden, ist etwas geringer als die Zunahme an Natriumionen.

Trotz der sichtbaren positiven Verschiebung der CV-Kennlinie nach der Formierungstemperatur (Abb. 42a links), sind die berechneten Flachbandspannungen in beiden Kurven gleich (Abb. 42a rechts). Dies resultiert aus der etwas niedrigeren Oxidkapazität (möglicherweise Flächenreduzierung durch Delamination) und der leicht geneigteren Form der Kennlinie nach der Formierungstemperatur.

Eine Berechnung der Flachbandspannungsverschiebungen aus den separaten Wärmebehandlungen erscheint nicht sinnvoll. Zwar wurden alle Einzelwafer auch im Ausgangszustand vermessen, aber keine Formierungstemperatur bei 350°C für alle Wafer durchgeführt.

Somit besteht kein einheitlicher Bezugspunkt von  $\Delta U_{FB}$  für sequentielle und separate Temperung. Zusätzlich bestand schon im Ausgangszustand eine erhöhte Natriumkontamination im Bereich von  $N_{Na} \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ e/cm}^2$ . Aus dem aufgeweiteten Kurvenverlauf nach der Wärmebehandlung von  $550^\circ\text{C}$  ist auf eine Barrieregradation zu schließen. Die CV-Kennlinien der separaten Temperung sind im Anhang D. II. a) zu finden.

Tabelle 8:  $U_{FB}$  der MIS-Strukturen auf thermischen  $\text{SiO}_2$  und PE- $\text{SiO}_2$  nach Formierungstemperung und Wärmebehandlung bis  $500^\circ\text{C}$ ,  $\Delta U_{FB}$  bezogen auf Formierungstemperatur und  $450^\circ\text{C}$  und daraus berechneter Ladungseintrag durch Kupferionen unter Beachtung des Natriumgehaltes (TVS)

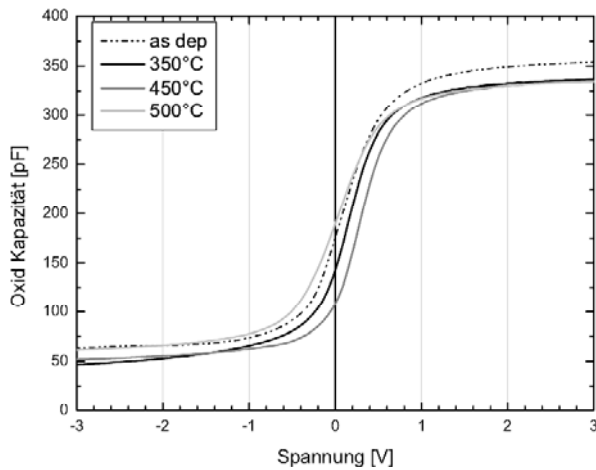
	Thermisches $\text{SiO}_2$			PE- $\text{SiO}_2$			
	350°C	450°C	500°C	350°C	450°C	500	550°C
$U_{FB}$ [mV]	155	274	-44	-57	-5,4	-281	-193
$\Delta U_{FB}$ 350[mV]		119	-199		53,6		
$\Delta U_{FB}$ 450[mV]			-318			-276	-188
$N_x$ [e/cm <sup>2</sup> ]			$4 \cdot 10^{10}$	$6,8 \cdot 10^{10}$		$5,8 \cdot 10^{10}$	$3,9 \cdot 10^{10}$
$N_{Na}^+$ [e/cm <sup>2</sup> ]	$1,2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$	$7,12 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$6,4 \cdot 10^9$	$7,2 \cdot 10^9$
$N_{Cu}$ [e/cm <sup>2</sup> ]			$\Delta N_{Na}^+ \approx N_x$			$5,2 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^{10}$

### 3.5.3.3 Ergebnisse der CV-Messungen von Strukturen auf PE-Oxid

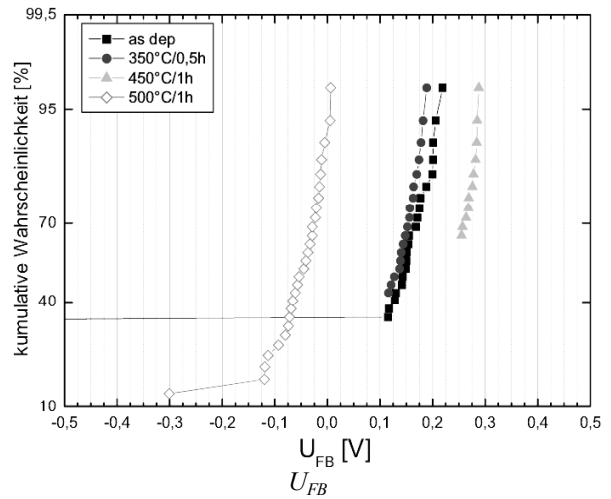
Nach der Formierungstemperung tritt eine deutliche negative Verschiebung der CV-Kurven auf. Aufgrund des konstanten Natriumniveaus ist diese Verschiebung nicht mit der Zunahme von positiven Ladungen zu klären. Nach der Formierungstemperung wird der Anstieg der Kurve steiler. Nach Arzt [78] hängt die Steilheit und Lage der CV-Kennlinien vom Ort der festen Oxidladungen  $Q_f$  ab, wenn man die Modellverteilung von  $Q_f$  in einer Ebene parallel zu den Elektroden verwendet. Befinden sich die Ladungen  $Q_f$  nahe der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche ist die Kurve flacher und zu positiven Spannungen verschoben. Eine Verlegung der  $Q_f$ -Ebene in die Mitte des Oxids führt zu steileren Kennlinien bei kleineren Spannungen. Der Plasmaherstellungprozess des PE-SiO<sub>2</sub> führt zu einer wesentlich höheren Oxidladungsdichte ( $Q_{it}$ ,  $Q_{ot}$ ,  $Q_f$ ) als im thermisch gewachsenen Oxid. Die Formierungstemperung führt zur Verminderung der Oxidladungsdefekte, was nach der Modellvorstellung einer größeren Entfernung der  $Q_f$ -Ebene von der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche entspricht. Somit erfolgt für das PE-SiO<sub>2</sub> eine anfänglich negative Verschiebung trotz Ausheilung der Defekte.

Nach der  $450^\circ\text{C}$ -Behandlung erfolgte eine positive Verschiebung zur Formierungstemperung. Die  $500^\circ\text{C}$ -Temperung bewirkte eine negative Verschiebung von  $\Delta U_{FB}$ , der wiederum eine positive Verschiebung nach der  $550^\circ\text{C}$ -Temperung folgte. Das gleiche Ver-

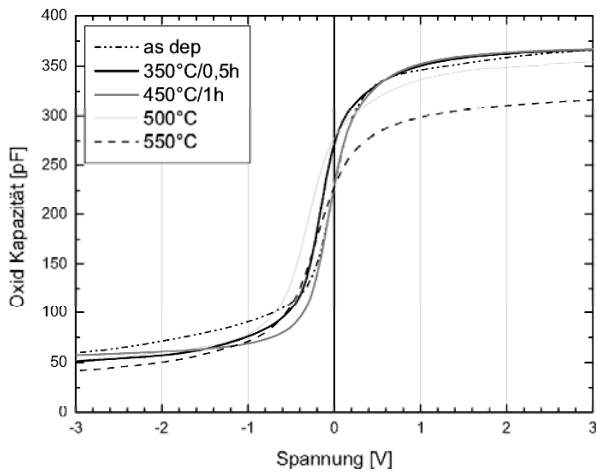
a) auf thermischen SiO<sub>2</sub>; Si / SiO<sub>2</sub> / 10 nm WN<sub>x,3</sub> / 500 nm Cu / 40 nm WN<sub>x,3</sub> / 300 nm Al



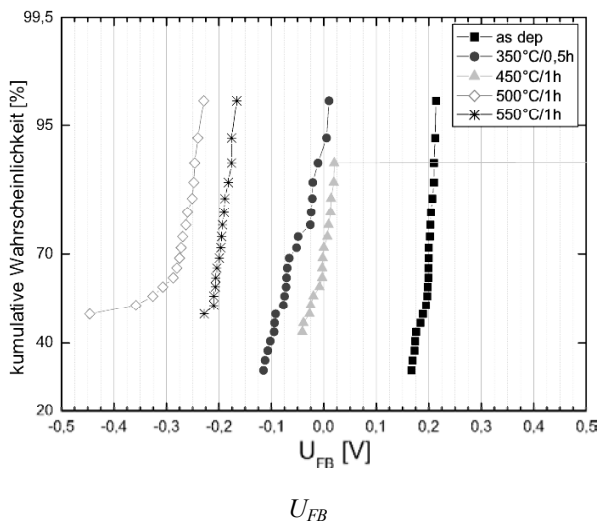
CV-Kennlinien



b) auf PE-SiO<sub>2</sub>; Si / SiO<sub>2</sub> / 10 nm WN<sub>x,3</sub> / 500 nm Cu / 40 nm Ta / 300 nm Al

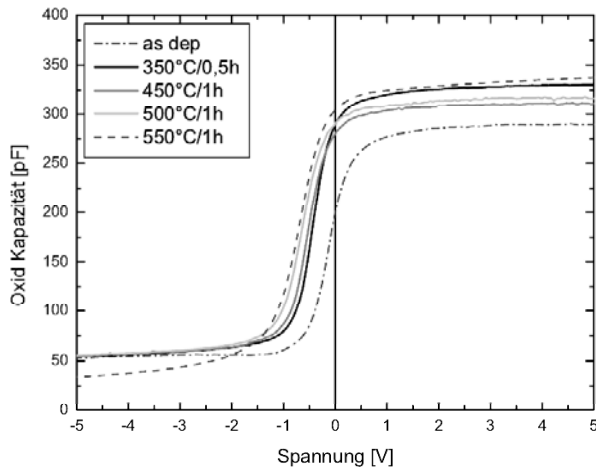


CV-Kennlinie



c) Al-Referenzen,

auf thermischen SiO<sub>2</sub>



auf PE-SiO<sub>2</sub>

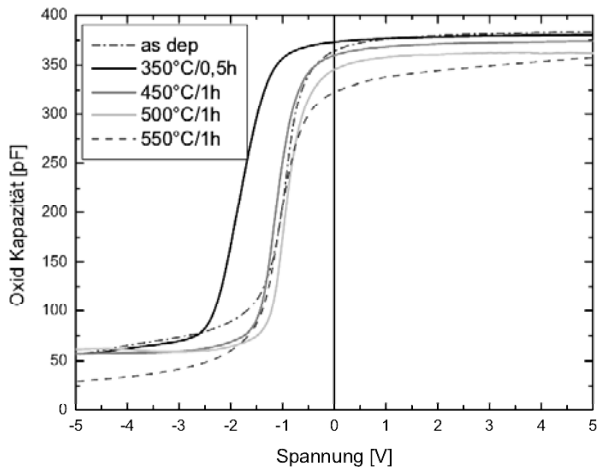


Abb. 42: Ausschnitte aus den CV-Kurven für die MIS-Strukturen und dazugehörige Flachbandspannungswerte für die sequentiellen Temperungen; a) auf thermischen SiO<sub>2</sub>; b) auf PE-SiO<sub>2</sub>; und c) für die Aluminiumreferenzen auf thermischen SiO<sub>2</sub> als auch PE-SiO<sub>2</sub>

halten konnte bei den separaten Temperungen (Anhang D. II. b) beobachtet werden, obwohl hier schon eine größere Streuung der Kurven durch Verwendung einzelner Wafer beachtet werden muss.

Die Flachbandspannungswerte der sequentiellen Temperung sind ebenfalls in Tabelle 8 dargestellt. Die Verschiebung von  $U_{FB}$  wurde zur 450°C-Behandlung bestimmt. Ein Bezug zum Ausgangszustand würde für den Zustand nach 500°C einer kupferinduzierte Ladungsdichte von etwa  $2 \cdot 10^{11} \text{ e/cm}^2$  entsprechen [75, 79]. Betreffend der 450°-Behandlung sind nur  $5,4 \cdot 10^{10} \text{ e/cm}^2$  Ladungen durch Kupferionen enthalten. Eine Ladungsreduzierung der positiven Ionen nach der 550°C-Behandlung könnte nur durch ein Eindiffundieren der Kupferionen in das Silizium erfolgen. Doch dies kann ausgeschlossen werden, da in [77] ein starkes Ansteigen der Inversionskapazität  $C_{inv}$  durch Kupferdiffusion in n-Si-Wafer beobachtet wurde. Die CV-Kennlinien des verwendeten Barrierestapels *20 nm Ti/40 nm TiN/Cu* zeigte diesen Anstieg nach RTA-Behandlung bei 475°C in einer Ar/H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Mit steigender Temperaturbehandlung erfolgt eine stetige Erhöhung von  $C_{inv}$ , so dass die HF-CV-Kennlinien sich immer mehr dem Aussehen einer LF-CV-Kennlinie angleichen.

Interessant ist die in [77] verwendete Präparationsmethode der MIS-Strukturen. Nach der Wärmebehandlung wurde die ganzflächige Ti/TiN/Cu-Elektrode vom SiO<sub>2</sub> entfernt und für die CV-Messungen Al-Elektrodendots aufgedampft. Somit sind zwar keine sequentiellen Temperungen möglich, doch werden auf diese Weise alle Fehlereinflüsse durch Präparation der Strukturen eliminiert. Dies wäre eine günstige Variante für die hier präparierten Strukturen gewesen, um die nicht vorhandene Ätzselektivität von WN<sub>x</sub> und Kupfer sowie die Delaminationen, welche durch die Strukturierung auftreten und durch Wärmebehandlungen noch verstärkt werden, zu umgehen. Der Präparationsaufwand würde erheblich reduziert.

#### **3.5.3.4 Ergebnisse der CV-Messungen an Referenzstrukturen mit Aluminium**

Die Referenzproben mit Aluminium, sowohl auf thermischem als auch PE-SiO<sub>2</sub>, zeigten gegensätzliches Verhalten zu kupfermetallisierten Strukturen. Es konnten keine Delaminationen der Strukturen auch bis zu einer Temperatur von 550°C bei sequentieller Wärmebehandlung festgestellt werden. Trotzdem wurden stark schwankende Oxidkapazitätswerte gemessen. Die CV-Kennlinien sind gegenüber der Kupfermetallisierung zu deutlich kleineren Spannungen verschoben. Das Metallisierungsmetall hat wahrscheinlich trotz der Barriere einen Einfluss auf die Austrittsarbeitsdifferenz  $\phi_{MS}$ , da die Barriere mit 10 nm sehr dünn ist. Die MIS-Strukturen auf thermischem Oxid weisen eine stetige negative Verschiebung von  $U_{FB}$  auf ohne Ausheilungseffekte. Für das PE-SiO<sub>2</sub> konnte nach der Formierungstemperung eine noch stärker ausgeprägte negative Verschiebung der CV-Kennlinie in Bezug auf die des Ausgangszustandes beobachtet werden als mit



Kupfermetallisierung. Bei weiterer Wärmebehandlung erfolgt wiederum eine positive Verschiebung bis 500°C. Die 550°C-Temperung führt zu einer Verzerrung der CV-Kennlinie, was ebenso für die Struktur auf thermischen SiO<sub>2</sub> zu beobachten ist (Abb. 42c).

Es ist zu vermuten, dass WN<sub>x</sub> im Kontakt mit Aluminium durch WAl<sub>12</sub>-Bildung ausfällt. In [80] werden verschiedene WN<sub>x</sub>-Zusammensetzungen und eine reine Wolframschicht als Barrieren gegen Aluminiumdiffusion im direkten Kontakt zu Si untersucht. Dabei wurde ein Verbrauch des Wolframs durch WAl<sub>12</sub>-Bildung festgestellt, was zu metallurgischem Ausfall der Barriere führte. Die Ausfalltemperatur für die amorphe Zusammensetzung (W<sub>80</sub>N<sub>20</sub>) ist dabei der Kristallisationstemperatur (600°C im Vakuum) gleichzusetzen. Wie schon in Abschnitt 3.4.3.2 beschrieben, tritt bei Temperung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre die Kristallisation bei geringeren Temperaturen ein und die Umsetzung zu Wolfram wird begünstigt. Die Diffusionsvorgänge während der Kristallisation und Reduzierung der Barriere können der WAl<sub>12</sub>-Bildung noch förderlich sein. Da eine Aluminiumdiffusionsbarriere aber nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, wurden die MIS-Strukturen mit Aluminiummetallisierung nicht weiter untersucht. Jedenfalls sind diese Referenzstrukturen nicht geeignet, um Einflüsse auf die CV-Kennlinienverschiebung, welche nicht durch Kupferdiffusion induziert sind, separieren zu können, da sie wiederum neue und andere Einflüsse generieren.

### 3.5.3.5 Ergebnisse der Lebensdauerermessungen

Das Ausgangsniveau der Lebensdauern war für alle Stapelvarianten sehr schlecht. Die Ursache für die geringe Lebensdauer ist in der Schädigung des Siliziums durch die Abscheidung der darüber liegenden Schichten, in den so genannten Strahlenschäden zu suchen. Die Formierungstemperatur ermöglicht ein Ausheilen der Strahlenschäden und führt zu einem signifikanten Anstieg der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, so dass akzeptable Lebensdauern von 400 µs gemessen werden konnten (Abb. 43b).

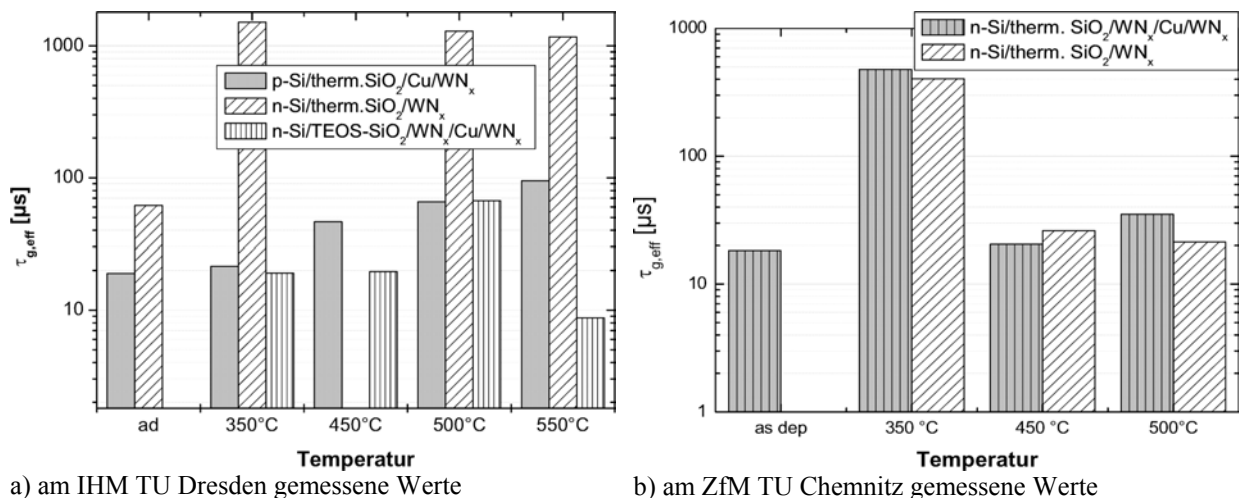


Abb. 43: effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer  $\tau_{g,eff}$  nach Wärmebehandlungen in Ar/5% H<sub>2</sub>

Messungen nach der sequentiellen Temperung von 450°C und 500°C zeigten wiederum eine Reduzierung der Minoritätslebensdauern auf das Ausgangsniveau. Dies erfolgte für den Schichtstapel *n-Si/therm. SiO<sub>2</sub>/WN<sub>x</sub>/Cu/WN<sub>x</sub>* als auch die Referenz *n-Si/therm. SiO<sub>2</sub>/WN<sub>x</sub>* ohne Kupfer. Dementsprechend konnte der starke Abfall der Lebensdauern nicht einer möglichen Kupferdiffusion zugerechnet werden.

Der Schichtstapel der Referenzstruktur *n-Si/therm. SiO<sub>2</sub>/WN<sub>x</sub>* (auf einem anderen Wafer) wurden auch am IHM gemessen. Das Ausgangsniveau der Lebensdauern war ebenfalls sehr niedrig. Nach der Formierungstemperung wurde ein starkes Ansteigen (auf 1200 μs) der Minoritätslebensdauern festgestellt, was dem dreifachen Wert der am ZfM gemessenen Lebensdauern im selben Temperstadium entsprach. Dieses hohe Niveau wurde auch für die folgenden sequentiellen Wärmebehandlungen bis 550°C gehalten (Abb. 43a).

Für die MIS-Struktur nur Kupfer auf thermischem SiO<sub>2</sub> (*p-Si/therm. SiO<sub>2</sub>/Cu/WN<sub>x</sub>*) dagegen erfolgt kein sprunghaftes Ansteigen der Lebensdauer durch die Formierungstemperung. Mit weiterer Wärmebehandlung erhöhten sich die Lebensdauern kontinuierlich zum Ausgangswert, doch bleibt der Maximalwert unter 100 μs nach der 550°C-Behandlung. Der kontinuierliche Anstieg von  $\tau_{g,eff}$  mit fortschreitender Temperaturbehandlung kann mit einer geringen Kupferdiffusion ( $< 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) in das SiO<sub>2</sub> und von dort in das Silizium in Zusammenhang gebracht werden. Die schon beschriebene Komplexbildung des Kupfers von Bor als Dotant im p-Silizium führt zu einem geringen Anstieg von  $\tau_{g,eff}$  [77]. Dies steht in Einklang mit den CV-Ergebnissen (Abb. 43a).

Des Weiteren wurden vom IHM noch eine MIS-Struktur auf PE-SiO<sub>2</sub> vermessen (*n-Si/PE-SiO<sub>2</sub>/WN<sub>x</sub>/Cu/WN<sub>x</sub>*). Hier ist ebenfalls kein sprunghafter Anstieg der Minoritätsladungsträgerlebensdauer durch die Formierungstemperung zu verzeichnen. Erst nach der 500°C-Behandlung steigt  $\tau_{g,eff}$  auf das 3fache des Ausgangsniveaus (aber mit 70 μs immer noch sehr gering) an, um danach durch die 550°C-Temperung unter das Ausgangsniveau zu sinken.

Diese grundsätzlich geringen Lebensdauern sind nicht erklärbar, insbesondere, da gleichartige Wafer mit demselben PE-SiO<sub>2</sub> beschichtet aber TaSi<sub>x</sub> oder TaSiN/Cu Elektroden (Proben IHM) Lebensdauern von 1-1,2 ms nach der Formierungstemperung aufweisen [81]. Es ist anzunehmen, dass womöglich der hier verwendete Kupferabscheidungsprozess (Anlage Balzer CLC 5000) zu einer starken Schädigung des Substrates führt, da die Referenzstruktur ohne Kupfer nach der Formierungstemperung akzeptable Lebensdauerwerte besitzt.

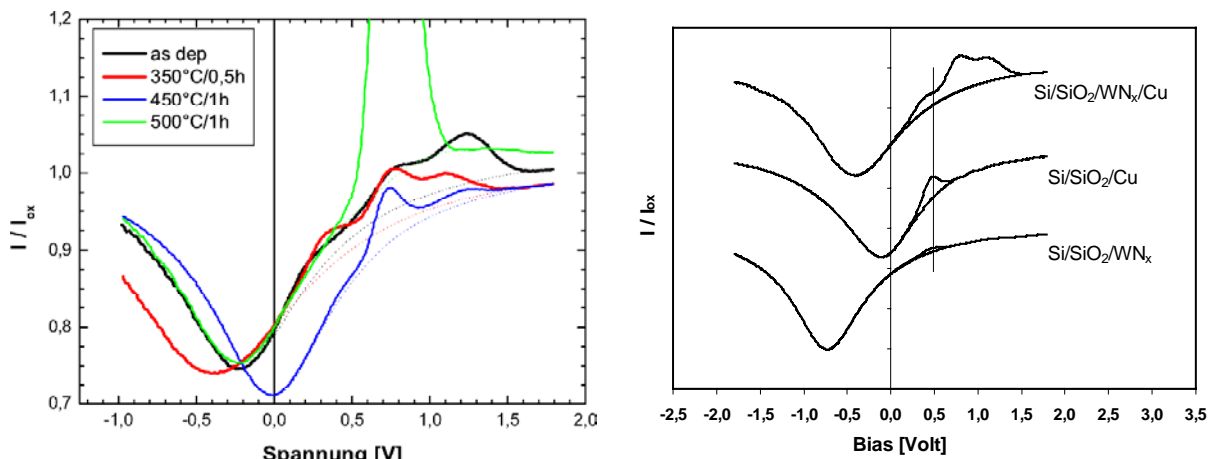
### 3.5.3.6 Ergebnisse der TVS-Messungen

Die TVS-Messungen wurden in erster Linie durchgeführt, um den Einfluss einer möglichen Natriumionenerhöhung im Oxid durch die Temperungen auf die Flachbandspannung der CV-Kennlinie zu bestimmen. Doch trat dabei das Phänomen von Mehrfachpeaks bei den Stromspitzen auf, wie in Abb. 44 dargestellt. Diese Erscheinung wurde bei

Strukturen auf thermischem SiO<sub>2</sub> mit dem Elektrodenaufbau 10 nm WN<sub>x</sub>/500 nm Cu/ 40 nm WN<sub>x</sub>/300 nm Al beobachtet.

Der Wafer in Abb. 44a durchlief den kompletten Temperzyklus, so dass die Veränderung der Peaks in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung sehr gut beobachtet werden kann. Der zuerst vorhandene Dreifachpeak wandelt sich zum Doppelppeak, welcher sich mit noch höherer Temperaturbelastung auf einen Einzelpeak reduziert. Seine Lage entspricht dem des mittleren des anfänglichen Dreifachpeaks. Das starke Anwachsen der Einzelstromspitze nach der 500°C-Behandlung ist einem hohen Natriumeintrag geschuldet. Ausgehend von der Verarmungsmulde erscheinen die Maxima der drei Peaks bei folgenden Gatespannungen:

- 1) U = 0,5 V;
- 2) U = 0,8 V und
- 3) U = 1 - 1,3 V.



a) Form- und Lageänderung der TVS-Kurven von Si/therm. SiO<sub>2</sub>/10 nm WN<sub>x</sub>/500 nm Cu/40 nm WN<sub>x</sub> im Ausgangszustand und nach Temperung in Ar/H<sub>2</sub>

b) Vergleich von TVS-Kurven mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien im Ausgangszustand

Abb. 44: TVS-Messungen von MIS-Strukturen auf thermischen SiO<sub>2</sub>

Diese Formabweichung der TVS-Kurve kann auf laterale Potentialinhomogenitäten im Oxid zurückgeführt werden, welche sich durch Änderung der Austrittsarbeit  $\phi_{MS}$  infolge veränderter Elektrodenzusammensetzung ergeben. Die mit steigender Temperatur sich zu einer Stromspitze formierende Kurve ist durch den Ausgleich der Potentialinhomogenitäten bedingt. Wie schon in Kapitel 3.5.1.3 erwähnt, ist die Lage der Stromspitzen vom Elektrodenmaterial abhängig, da die mobilen Ionen an den Grenzflächen in Haftstellen unterschiedlicher energetischer Tiefe, die vom Elektrodenmaterial bestimmt wird, festgehalten werden. Infolge der thermischen Anregung werden die Natriumionen emittiert und vom äußeren elektrischen Feld erfasst. Der gemessene Strom bei einer langsam variierenden Spannungsrampe ist die Summe aus dem Verschiebungsstrom und dem Leitungsstrom, bedingt durch die mobilen Ladungen:

$$\text{Gl 3: } I = \frac{dQ_G}{dt}$$

Mit  $Q_G = -(Q_s + O_{it} + Q_f + Q_{ot} + Q_m)$  kann der Strom  $I$  auch definiert werden:

$$\text{Gl. 4: } I = C_f \left( \alpha - \frac{dU_{FB}}{dt} \right) \text{ mit } \alpha = dU_G/dt \text{ als Spannungsrampe.}$$

Nach Gl. 1 ist  $U_{FB}$  eine Funktion der Differenz der Austrittsarbeiten  $\phi_{MS}$  zwischen Halbleiter und Metall. Somit liegt der Schluss nahe, dass zwei bis drei verschiedene Materialzusammensetzungen die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche berühren müssten. Arzt [78] hat die Ausbildung von zwei Stromspitzen in einigen Fällen bei Aluminiumelektroden beobachtet, was er auf eine mögliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder Al-Si-Legierungsbildung zurückführte. Die Potentialinhomogenität konnte er durch Aufnahme einer quasistatischen CV-Kurve beweisen, indem die TVS-Messung nach Durchlauf der ersten Stromspitze gestoppt und die Probe abgekühlt wurde. Diese Kurve zeigte im Gegensatz zu Messungen nach positiven oder negativen Bias-Temperaturstress einen „Sattel“, wie er typisch ist für starke laterale Inhomogenitäten. Für den Flächenbereich mit veränderter Austrittsarbeit durch die Verbindungsbildung sind die Natriumionen bereits wieder am Metall, während für den Flächenbereich unveränderter Austrittsarbeit (ursprüngliches Elektrodenmaterial) sie sich noch an der Halbleiteroberfläche befinden und dort die Flachbandspannung negativ verschieben.

Vergleicht man die TVS-Kennlinien der MIS-Strukturen mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (Abb. 44b) auf thermischem Oxid, so ist der bei einer Spannung von 0,5 V auftretende Peak bei allen Elektrodenmaterialien (Intensität entsprechend des  $\text{Na}^+$ -Gehaltes) vorhanden. Die Materialien Kupfer und  $\text{WN}_x$  zeigen gleiche Stromspitzenlage, vermutlich bedingt durch vergleichbare Austrittsarbeiten von Kupfer ( $\phi_{Cu} = 4,5 \text{ eV}$ ) und Wolfram ( $\phi_W = 4,55 \text{ eV}$ ). Für die reine  $\text{WN}_x$ -Elektrode liegen die Natriumniveaus teils unter der Nachweisgrenze, so dass die genaue Stromspitzenlage nicht eindeutig ist.

Die Entstehung der Mehrfachpeaks ist möglicherweise der veränderten Präparationsabfolge der MIS-Strukturen auf thermischem  $\text{SiO}_2$  zuzuweisen. Barriere und Kupfer wurden gleichzeitig strukturiert und dann nochmals mit der  $\text{WN}_x$ -Schicht abgedeckt. Gegenüber der PVD-Ta-Deckschicht bei Strukturen auf PE- $\text{SiO}_2$  ist der  $\text{WN}_x$ -Prozess ein thermischer Prozess ( $T_{\text{wafer}} \approx 320^\circ\text{C}$ ) in einem  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Gasfluss zu gleichen Anteilen. Bis der eigentliche Depositionsprozess beginnt, ist die Struktur etwa 4 min dieser Umgebung einschließlich des 30s  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Plasmas ausgesetzt. Durch den  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Gasfluss könnte die Kristallisation bei deutlich niedrigeren Temperatur eingesetzt haben, so dass jetzt noch amorphes  $\text{WN}_x$ , kristallines Wolfram und  $\text{W}_2\text{N}$  als Elektrodenmaterial vorliegen. Dementsprechend könnte die erste Stromspitze von der Verarmungsmulde aus gesehen, dem amorphen  $\text{WN}_x$  aus der zweiten Abscheidung, die zweite weiter wachsende Spitze dem Wolfram und die dritte Stromspitze kristallinem  $\text{W}_2\text{N}$  zuzuordnen sein, welches sich mit zunehmender Temperaturbelastung in Ar/5%  $\text{H}_2$ -Atmosphäre zu Wolfram reduziert.

Erst die Detektierung von Mehrfachstromspitzen im Ausgangszustand führte zur genaueren Beobachtung der Form- und Lageveränderung der TVS-Kurven mit steigender

Temperaturbelastung auch für die Strukturen auf PE-Oxid. Deren Entwicklung ist in Abb. 45 ersichtlich. Der Einzelpeak wächst bis zur 450°C-Behandlung drastisch an, was einer Na<sup>+</sup>-Zunahme um  $7 \cdot 10^9 \text{ e/cm}^2$  ( $C_{\text{Na}^+ \text{ ges}} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ e/cm}^2$ ) entspricht. Ab der 500°C-Behandlung findet eine Verschiebung der Stromspitze zu niedrigeren Spannungen statt und ein zweiter Peak beginnt sich bei höherer Spannung zu zeigen. Mit noch höherer Temperaturbelastung erhöht sich die Intensität des zweiten Peaks bei einer Spannungslage von 0,75 V. Das würde auch der resultierenden Peaklage nach 500°C-Behandlung auf thermischen Oxid entsprechen. Die andere Stromspitze wird minimiert und separiert sich von der zweiten. Im Vergleich zur Natriumkonzentration nach 450°C sinkt das Natriumniveau auf  $6,4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  in beiden Messungen. Da einmal in SiO<sub>2</sub> eingedrungenes Natrium nicht wieder ausgetrieben werden kann, muss eine zusätzliche Komponente zum Verschiebungsstrom gewirkt haben. Zudem findet eine signifikante Verschiebung der Verarmungsmulde zu niedrigen Spannungen statt.

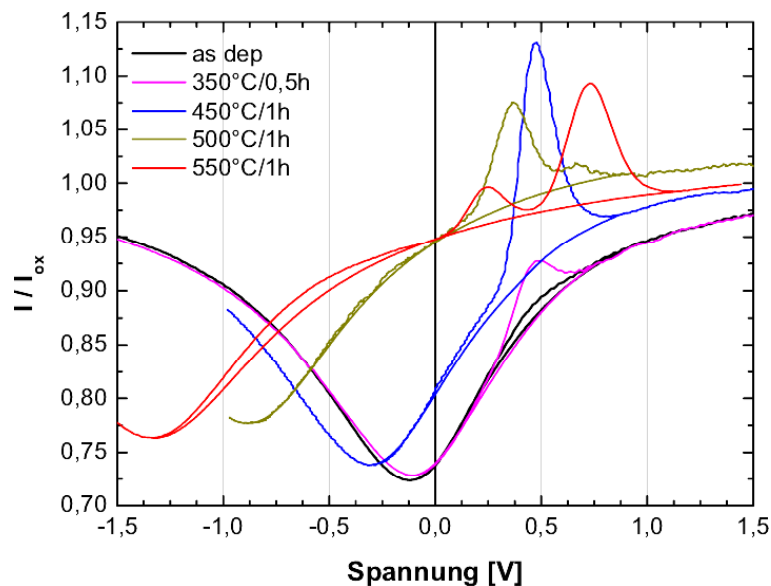


Abb. 45: Form- und Lageänderung der TVS-Kurven auf PE-SiO<sub>2</sub> im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung in Ar/5% H<sub>2</sub>; MIS-Struktur: n-Si/PE-SiO<sub>2</sub>/10 nm WN<sub>x</sub>/500 nm Cu/40 nm Ta/ 300 nm Al

Zur Detektierung von Änderungen in Barrieren mittels TVS müssten umfangreiche Untersuchungen zu Stromspitzenlagen der reinen Metalle, Metallnitride und auch von ternären Kompositionen durchgeführt werden. Dabei sollten die Oxide eine definierte Natriumkontamination im Bereich  $10^9$ - $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  aufweisen, was sicherlich schwierig zu realisieren ist. Weiterhin müsste der Einfluss der TVS-Temperatur und die Spannungsrampe auf die Ausbildung von Mehrfachstromspitzen aufgrund der Potentialinhomogenitäten untersucht werden. In [77] wurde ein Abflachen und verbreitern der Stromspitzen mit zunehmender Temperatur (200°C bis 300°C) beobachtet. Niedrigere Temperaturen und möglichst geringe Spannungsanstiege ( $< 100 \text{ mV}$ ) sollten zu einer besseren Auflösung der einzelnen Stromspitzen führen.

Da Änderungen in der Austrittsarbeit auch zu Verschiebung der Flachbandspannung führen, sind die in Tabelle 8 aus  $\Delta U_{FB}$  berechneten kupferinduzierten Ladungsmengen in Frage gestellt. Doch folgt aus der Änderung der Austrittsarbeit eine Erklärung für die positive Verschiebung der CV-Kennlinie nach der 550°C-Behandlung gegenüber der 500°C-Kennlinie für Strukturen auf PE-SiO<sub>2</sub>. Da sich die TVS-Stromspitze zu höheren Spannungswerten verschiebt ergibt sich eine größere Austrittsarbeitsdifferenz  $\phi_{MS}$  und somit auch eine positive Verschiebung von  $U_{FB}$ .

### 3.5.4 Zusammenfassung elektrische Charakterisierung

Mittels CV-Messung nach Temperaturbelastung konnte an MIS-Strukturen mit Kupferelektrode eine beginnende Kupferdiffusion ab 450°C mit einer durch Kupferionen induzierten Ladungsdichte  $N_{Cu} = 5 \cdot 10^{10} \text{ e/cm}^2$  nachgewiesen werden. Mit höheren Temperaturen (550°C) steigt die Ladungsdichte auf  $2,5 \cdot 10^{11} \text{ e/cm}^2$  an. Da es keine Erkenntnisse darüber gibt, in welchem Ionenzustand (ein- oder zweiwertig) Kupfer im SiO<sub>2</sub> vorliegt, wird hier eine durch die Kupferionen induzierte Ladungsdichte angegeben.

Die CV-Kennlinien der zu untersuchenden Barriere/Kupferelektrode zeigen auf thermischen und PE-SiO<sub>2</sub> unterschiedliches Verhalten. Auf thermischem Oxid ist bis 450°C eine positive Verschiebung der CV-Kennlinien zu verzeichnen. Dies ist einmal auf Ausheilungseffekte im Oxid und an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche zurückzuführen. Zum anderen trägt auch eine anteilige Verminderung der Austrittsarbeitsdifferenz  $\phi_{MS}$  zu niedrigeren Werten dazu bei. Die Reduzierung von W<sub>2</sub>N zu Wolfram ist Ursache des kleineren  $\phi_{MS}$ -Wertes. Dies konnte durch TVS-Messungen belegt werden. Nach der 500°C-Behandlung tritt eine negative Verschiebung von  $U_{FB}$  ein, welche aber nicht durch diffundierende Kupferionen verursacht wird. Der Anstieg des Natriumniveaus entspricht der Verschiebung von  $U_{FB}$ .

Auf PE-SiO<sub>2</sub> erfolgt eine abwechselnde positive und negative Verschiebung von  $U_{FB}$ . Die negative Verschiebung der CV-Kennlinie nach der Formierungstemperatur liegt im Plasmaabscheideprozess des PE-SiO<sub>2</sub> mit einer vielfach höheren Defektdichte begründet. Mit den Erkenntnissen der TVS-Messungen und den Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten in verschiedenen Atmosphären konnte die wiederum positive Verschiebung nach der 550°C-Temperatur durch die Kristallisation des WN<sub>x</sub> und die einhergehende Reduzierung zu Wolfram interpretiert werden.

Das unterschiedliche Verhalten der MIS-Eigenschaften der Strukturen auf thermischen und PE-SiO<sub>2</sub>, liegt in der abgewandelten Präparationsweise der Strukturen begründet. Der Ab-

scheideprozess von  $WN_x$  als Kupferabdeckung anstatt Tantal führt wahrscheinlich zu einer Kristallisation des als Barriere verwendeten amorphen  $WN_x$  zu  $W_2N$  und Wolfram.

Eine Eindiffusion von Kupfer durch die Barriere ins Oxid konnte aufgrund der Änderung der Elektrodeneigenschaften nicht eindeutig nachgewiesen und quantifiziert werden. Die Kristallisation und Reduzierung der Barriere zu Wolfram kann aber für weiterführende Temperaturen einer Kupferdiffusion in das Dielektrikum förderlich sein, da sich durch das Ausgasen von Stickstoff Löcher oder Risse in der Barrierschicht bilden können. Zur Detektierung von Kupferdiffusion für eine  $WN_x$ -Barriere mittels CV-Messungen sollten die Wärmebehandlungen in Vakuum oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden, um die Einflüsse der frühzeitigen Kristallisation und der Umsetzung zu Wolfram auf die CV-Charakteristik zu umgehen.

## 4 Ternäre Barriere W-Si-N

### 4.1 Literaturlauswertung

#### 4.1.1 Herstellung mittels PVD-Verfahren

Auch für die ternären Zusammensetzungen erweist sich das PVD-Verfahren als das am besten zu kontrollierende für die Endkompositionen. Über die Wahl der Targetzusammensetzung ( $W_5Si_3$  oder  $WSi_2$ ) lässt sich das Verhältnis von Wolfram zu Silizium in gewissen Grenzen einstellen. Wolframsilizidverbindungen aus  $W_5Si_3$ -Targets führen zu höheren W/Si-Verhältnissen ( $> 1,67$ ), während die Abscheidung mit dem  $WSi_2$ -Target in  $W/Si < 1$  resultiert. Binäre amorphe Kompositionen aus dem  $W_5Si_3$ -Target sind im Kontakt mit Kupfer thermodynamisch stabiler, da Wolfram keine Verbindung mit Kupfer eingeht. Dagegen besitzen die amorphen Verbindungen aus dem  $WSi_2$ -Target eine deutlich geringere Kristallisationstemperatur ( $550^\circ C$  gegenüber  $750^\circ C$  für  $W_{80}N_{20}$ ). Im Kontakt mit Kupfer findet nach RBS-Analysen eine Interdiffusion zwischen den Schichten  $W_{44}Si_{56}$  und Kupfer statt, wobei Siliziumsignale schon an der Kupferoberfläche detektiert werden. Stromspannungs-Messungen an Diodenstrukturen mit dieser Barriere belegen eine maximale Stabilität von  $350^\circ C/0,5$  h in Vakuum. Die vom  $W_5Si_3$ -Target gesputterte Barriere ist dagegen bis  $500^\circ C/0,5$  h stabil. Aus diesem Grunde wird zur ternären Barriereabscheidung das  $W_5Si_3$ -Target bevorzugt verwendet [23, 82].

Durch Variation des Stickstoffflusses wird beim reaktiven Sputtern Stickstoff in die W-Si-Schicht eingebaut und eine ternäre Zusammensetzung entsteht. Der Stickstoffeinbau erfolgt vorzugsweise zu Lasten des Wolframgehaltes in der Schicht. Mit steigenden N-Gehalten nehmen die elektrischen Widerstände der Schichten bis  $1000 \mu\Omega cm$  für 50% N zu. Bei Verwendung eines  $WSi_2$ -Targets können die Widerstände bis zu  $2000 \mu\Omega cm$  steigen, da aufgrund des höheren Si-Gehaltes auch anteilig mehr  $Si_3N_4$ -Phase entstehen kann, welche den höheren Widerstand bedingt [23]. Gegenüber den amorphen binären Verbindungen ( $WN_x$  als auch  $WSi_x$ ) liegen die Kristallisationstemperaturen weitaus höher. Es werden Temperaturen zwischen  $800^\circ C$  und  $1000^\circ C$  angegeben. Als kristalline Phase wird Wolfram detektiert mit einer umgebenden amorphen Matrix, ohne die Bildung von anderen möglichen Phasen, wie  $W_2N$ ,  $WSi_2$  oder  $W_5Si_2$ . Da  $W_2N$  oberhalb  $700^\circ C$  nicht thermodynamisch stabil ist, kann es bei diesen Temperaturen auch nicht mehr detektiert werden. In Abhängigkeit vom Stickstoff- und Siliziumgehalt ist die Kristallisation mit einem entsprechenden Ausgasen von Stickstoff verbunden [17, 23, 83]. Der aus W-N-Bindungen frei werdende Stickstoff reagiert mit Silizium zu  $Si_3N_4$  und verhindert somit die Kristallisation zu Wolframsiliziden. Dies kann aus der sehr viel höheren Bildungsenthalpie von  $Si_3N_4$  gegenüber allen anderen möglichen Zusammensetzungen abgeleitet werden. Sind alle möglichen Si-Bindungen mit Stickstoff abgesättigt, gasst der noch frei werdende Stickstoff aus. Für extrem hohe Stickstoffgehalte



( $W_{30}Si_{14}N_{56}$ ) tritt schon ein Stickstoffverlust bei Temperaturen ab  $600^{\circ}C$  ein, welcher sich in starker Blasenbildung auf der Oberfläche der Barriere äußert [84-85].

Shimooka [83] untersuchte das Kristallisationsverhalten einer  $WSi_{0,6}N$ -Schicht (100 nm) für Wärmebehandlungen in einer 20%  $H_2/N_2$ -Atmosphäre für 0,5 h mit verschiedenen analytischen Methoden. Mit XRD-Untersuchungen konnte eine beginnende Kristallisation ab  $870^{\circ}C$  festgestellt werden, welche bei  $880^{\circ}C$  in eine signifikante Phasenbildung von Wolfram mündet. Die Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen (XPS) zeigen eine abnehmende Intensität für W-Si-Bindungen während die Si-N-Bindungen zunehmen. Bei  $880^{\circ}C$ -Behandlung steigen die W-W-Bindungen sprunghaft an und der Wolframanteil an der Oberfläche erhöht sich durch Migration von Wolframatomen aus tieferen Barriereregionen. Mit TEM und SAED wurden ab  $850^{\circ}C$  Wolfram-Mikrokristallite detektiert, deren Größe und Dichte nach  $880^{\circ}C$  sprunghaft zunahm. Ab  $900^{\circ}C$  werden die Wolframkristalle dominant und es tritt Koaleszenz ein. Kupferdiffusion durch die Barriere wurde mit SIMS-Tiefenprofilen an der Struktur  $Si/100\text{ nm } WSi_{0,6}N/50\text{ nm } Cu$  nachgewiesen. Dabei erweist sich die Barrierschicht bis  $600^{\circ}C/0,5\text{ h}$  gegen Kupferdiffusion stabil. Mit höheren Temperaturen diffundiert Kupfer ins Silizium und sammelt sich an der Grenzfläche an. Es wurde eine Aktivierungsenergie für Kupferdiffusion von 2,8 eV bestimmt, welche in der amorphen als auch kristallinen Barriere konstant sein soll. Dabei wurde aber nicht beachtet, dass  $WSi_{0,6}N$  in diesem Fall zwischen zwei kristallinen Materialien (Cu und Si) eingebettet ist, was die Kristallisationstemperatur deutlich herabsetzen kann. Das Kristallisationsverhalten wurde aber nur auf  $SiO_2$  untersucht. In [23] konnte bei einigen Zusammensetzungen eine um etwa  $50^{\circ}C$  niedrigere Kristallisationstemperatur nachgewiesen werden, wenn die Schichten zwar auf  $SiO_2$  abgeschieden aber mit einer Kupferschicht bedeckt waren.

In [23] wurden die Barriereigenschaften von 140 nm dicken W-Si-N-Schichten in Diodenstrukturen in direktem Kontakt zu Silizium elektrisch charakterisiert. Strom-Spannungs-Kennlinien verschiedener Zusammensetzungen weisen mit steigenden Stickstoffanteilen höhere maximale Stabilitätstemperaturen von  $600^{\circ}C - 900^{\circ}C$  bei Wärmebehandlung in Vakuum auf. Ab 50% Stickstoffgehalt setzt Diodenversagen wieder bei etwas niedrigeren Temperaturen ein, die der Stabilität von Schichten mit niedrigeren N-Anteilen entsprechen. Dementsprechend sind niedrige Stickstoffgehalte in der Barriere vorzuziehen, da sie einen weitaus geringeren Widerstand ( $\sim 600-800\ \mu\Omega\text{cm}$  gegenüber  $1000-1100\ \mu\Omega\text{cm}$ ) bei gleicher Stabilitätstemperatur aufweisen.

In [86] erfolgte die elektrische Charakterisierung einer  $W_{47}Si_{41}N_{21}$ -Schicht mit einem niedrigen elektrischen Widerstand von  $330\ \mu\Omega\text{cm}$  mittels MIS-Struktur. Die gewählte Barrierendicke liegt im anwendungsrelevanten Bereich von 10 nm. An einigen Schichten wurde vor der Kupferabscheidung eine Wärmebehandlung bei  $400^{\circ}C/4\text{ min}$  in Stickstoffatmosphäre durchgeführt, was zu einem zusätzlichen Stickstoff- und Sauerstoffeintrag insbesondere an der Oberfläche der Barriere führte. XRD-Untersuchungen nach Wärmebe-

handlungen in Stickstoff an Strukturen *Si/10 nm W-Si-N/Cu* in direktem Kontakt zu Silizium zeigen für die vorbehandelte Barriere erst ab 800°C geringe Kupfersilizierung, während für die unbehandelte Schicht starke  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Reflexe schon ab 700°C sichtbar werden. Ebenso weisen die BTS-Ergebnisse für die unbehandelte Probe *Si/SiO<sub>2</sub>/10 nm W-Si-N/Cu* eine starke Flachbandspannungsverschiebung von 0,64 V auf nach einer 700°C-Wärmebehandlung, während in etwa dieselbe Verschiebung von  $U_{\text{FB}}$  für die vorbehandelte Probe erst nach 800°C eintritt. Damit wird wieder gezeigt, dass Zusammensetzungen mit höheren Stickstoffanteilen stabiler gegen Kupferdiffusion sind. Doch ist der Weg einer nachträglichen Wärmebehandlung (400°C) der Barriere mit eher unkontrolliertem Stickstoffeintrag für die IC-Herstellung nicht tragbar. Insbesondere im BEoL-Bereich wird versucht den Temperatureintrag für alle Prozesse zu reduzieren. Die Vielzahl an verwendeten Materialien und ihr großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis begünstigen mögliche Reaktionen (Diffusion, Kristallisation) unter Temperatur- und Atmosphäreinfluss. Einen höheren Stickstoffgehalt durch Variation des Stickstoffflusses bei der Abscheidung zu erhalten ist einfacher und erfolgt kontrollierter.

#### 4.1.2 Plasmanitrierung von $\text{WSi}_x$

Eine andere Methode ternäre Zusammensetzungen von Schichten zu erreichen, ist die nachträgliche Nitrierung einer binären, möglichst amorphen Schicht. Diese kann sowohl über PVD- als auch CVD-Verfahren abgeschieden worden sein. Hauptsächlich beschäftigten sich zwei Arbeitsgruppen mit der Plasmanitrierung.

Die Gruppe um Hirata [87-89] untersuchte die Bildung von W-Si-N-Schichten an der Oberfläche einer mittels PVD abgeschiedenen  $\text{WSi}_x$ -Schicht ( $\text{Si/W} = 2,6$ ). In der Regel werden Doppelschichten aus  $\text{WSi}_x/\text{WSiN}$  erhalten, da die Eindringtiefe des Plasmas nur einige Nanometer beträgt. In [87-88] wird die Barrierewirkung von  $\text{WSiN}$ -Schichten gegen Ausdiffusion von Dotanten (B und As) in die Kontaktelektrode  $\text{WSi}_x$  untersucht. Da  $\text{WSi}_x$  einen um eine Größenordnung niedrigeren Widerstand als Polysilizium besitzt, wäre das Material ein aussichtsreicher Kandidat als Elektrodenmaterial. Doch erhöht sich der Kontaktwiderstand zwischen Si und  $\text{WSi}_x$  aufgrund der Ausdiffusion von Dotanten bei höheren Temperaturen und führt zur Verarmung im dotierten Gebiet. Wird eine dünne (20 nm)  $\text{WSi}_x$ -Schicht auf dem dotierten Gebiet abgeschieden und durch ein Stickstoffplasma mit Elektron-Cyclotron-Resonanz-Plasma (ECR) nitriert, und darauf die eigentliche Elektrode  $\text{WSi}_x$  abgeschieden, so kann die Diffusion für beide Dotantenarten unterdrückt werden. Zum Beispiel beträgt die Borkonzentration (SIMS-Tiefenprofile) in der  $\text{WSi}_x$ -Elektrode ohne  $\text{WSiN}$ -Zwischenschicht  $1 \cdot 10^{19}$  Atome/cm<sup>3</sup>, während sie mit  $\text{WSiN}$ -Schicht nur  $2 \cdot 10^{16}$  Atome/cm<sup>3</sup> beträgt. Dabei ist der Schichtaufbau *Si/WSi<sub>x</sub>/WSiN/WSi<sub>x</sub>* aber notwendig, da

ein direkter Kontakt der WSiN-Schicht zum Si den Kontaktwiderstand erhöht. In XPS-Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich durch die Plasmanitrierung nur Si-N-Bindungen herausbilden, aber keine W-N-Bindungen. Das kann nicht nur mit der viel höheren Bildungsenthalpie von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  begründet werden. Durch das sehr hohe Si/W-Verhältnis (2,6) in der  $\text{WSi}_x$ -Schicht sind alle Wolframbindungen bereits durch Si abgesättigt, welche durch den eingetragenen Stickstoff nicht aufgebrochen werden können. Zudem wurde in [88] gezeigt, dass das Anlegen eines RF-Bias an das Substrat während des Nitrierprozesses die Barriereigenschaften gegen Phosphordotantendiffusion verbessert. Zum einen wird noch mehr Stickstoff in die Schicht eingetragen. Zum anderen entsteht durch die Beschleunigung der N-Ionen bei Verwendung des RF-Bias eine stärkere Ionenbombardierung der Oberfläche, was zu einem höheren lokalen Unordnungsgrad führt. Da Phosphor über interstitielle Plätze in WSiN diffundiert, ist dieser Weg durch den höheren lokalen Unordnungsgrad und die Belegung der interstitiellen Plätze durch den zusätzlich eingetragenen Stickstoff erschwert.

Diese Dotantendiffusionsbarriere wurde letztendlich auch als Kupferdiffusionsbarriere getestet. Dabei wurden auf thermischen  $\text{SiO}_2$  20 nm dünne  $\text{WSi}_x$ -Schichten abgeschieden, welche mit Anlegen verschieden hoher RF-Bias und ohne RF-Bias nitriert wurden. Nach Abscheidung der Kupferschicht wurden die Proben in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei  $500^\circ\text{C}$  für 1 h getempert. Kupfer- und Barrierschicht wurden entfernt und die Kupferdiffusion ins  $\text{SiO}_2$  mit SIMS-Tiefenprofilen von Kupfer untersucht. Ohne Anlegen von RF-Bias an das Substrat während der Nitrierung konnte eine Kupferdiffusion bis in 30 nm Tiefe des 100 nm dicken Oxids festgestellt werden. Mit steigendem RF-Bias wird die Diffusionstiefe deutlich reduziert. Doch kann auch an Seitenwänden eine ausreichende Nitrierung erreicht werden, wenn durch Anlegen des RF-Bias die vertikale Komponente des Plasmas noch verstärkt wird? Seitenwände und Boden von Gräben wurden mit  $\mu$ -AES untersucht, und verschiedene Ergebnisse erhalten. Am Boden sinkt die Si-Konzentration und die von Wolfram nimmt zu mit steigender RF-Leistung. Es findet ein Resputtering statt, bei dem auch schon eingetragener Stickstoff am Boden wieder abgesputtert wird und sich an den Seitenwänden anlagert. Deshalb ist die Stickstoffkonzentration an den Seitenwänden höher als am Grabenboden. Um eine ausreichende Barrierewirkung an den Seitenwänden zu untersuchen wurde das Leckstromverhalten von Kupfer-Damascene-Interconnects mit WSiN-Barriere gemessen und mit Interconnects von 50 nm dicken TiN-Barrieren verglichen. Nach Wärmebehandlung bei  $400^\circ\text{C}/1\text{ h}$  in Stickstoff wurde in beiden Fällen ein Leckstrom von 1 nA gemessen. Die Barrierewirkung gegen Kupferdiffusion von 20 nm dünnen  $\text{WSi}_x/\text{WSiN}$  Doppelschichten an Grabenseitenwänden ist demnach genauso gut wie die einer 50 nm dicken und kristallinen PVD-TiN-Barriere [89].

Die andere Arbeitsgruppe um Wang [90-92] beschäftigte sich mit der Plasmanitrierung von CVD- $\text{WSi}_x$ -Schichten. Die Barrierewirkung wurde an  $\text{p}^+\text{n}$ -Dioden mit dem Schichtaufbau *Si/450 nm CVD-W/75 nm CVD- $\text{WSi}_x/\text{WSiN}/\text{Cu}$*  nach Wärmebehandlung in Stickstoff untersucht. Dioden mit dem Schichtaufbau *Si/450 nm CVD-W/ $\text{Cu}$*  behalten bis  $650^\circ\text{C}$  ihre

volle Funktionstüchtigkeit, ab 700°C ist aber die Hälfte der Dioden ausgefallen. Mit zusätzlicher  $WSi_x/WSiN$ -Schicht zwischen Wolfram und Kupfer bleiben die Dioden bis 700°C stabil und selbst nach 750°C/0,5 h weisen über 80% der Dioden eine Leckstromdichte  $< 100 \text{ nAcm}^{-2}$  auf. Erst nach 800°C-Behandlung sind die Dioden degradiert. Referenzdioden mit Wolfram ohne Kupferabdeckung weisen genau das gleiche Verhalten auf, so dass der Diodenausfall nicht durch  $Cu_3Si$ -Bildung hervorgerufen wird, sondern durch  $WSi_2$ -Bildung an der Si/W-Grenzfläche. Diese Interaktion an der Grenzfläche Si/W kann durch eine weitere Barriere  $WSi_y$  ( $y > 1$ )/ $WSiN$  unterbunden werden.

### 4.1.3 Herstellung mittels CVD-Verfahren

Für die Abscheidung der ternären Zusammensetzung wird ein weiterer Precursor als Si-Lieferant benötigt, was die Bandbreite an Möglichkeiten der Gaskomposition für die CVD weiter erhöht. Für gewöhnlich wird Silan ( $SiH_4$ ) zur Reduktion von  $WF_6$  verwendet, und kommt bei der  $WSi_x$ -Abscheidung zum Einsatz. Zusätzlich kommen noch  $Si_2H_6$  oder  $SiH_2Cl_2$  in die engere Wahl [93].

Eine Arbeitsgruppe der *Sandia National Laboratories* in Albuquerque [94-97] beschäftigte sich ausführlich mit der Abscheidung von  $WSiN$ -Schichten aus der Gaschemie  $WF_6/Si_2H_6/NH_3/(Ar)$ . Bei einer Abscheidetemperatur von 350°C und Kammerdrücken von 65 Pa bis 100 Pa konnte allein durch Variation der Gasflüsse zueinander eine große Breite an ternären Zusammensetzungen abgeschieden werden. Ohne Zugabe von  $NH_3$  in den Reaktor erfolgt  $WSi_x$ -Bildung, bei ausreichend hohem  $NH_3$ -Partialdruck und wenig oder gar keinem  $Si_2H_6$  kommt es zur  $WN_2$ -Abscheidung. Je höher der  $NH_3$ -Partialdruck ist, umso weniger Si wird in den Film eingebaut. Wird Silan anstatt  $Si_2H_6$  eingesetzt, so findet gar kein Si-Einbau in die Schicht statt. Dabei besteht aber zusätzlich die Gefahr von massiver Partikelbildung aus  $WF_6$  und  $NH_3$ , wie auch schon in 3.1.2 beschrieben. Die elektrischen Widerstände wurden von 350  $\mu\Omega\text{cm}$  bis 20  $m\Omega\text{cm}$  bestimmt und hängen von der Zusammensetzung der Schichten ab. Die niedrigsten Werte wurden für Zusammensetzungen nahe  $WSi_2$  bestimmt. Die Entwicklung des elektrischen Widerstandes mit der Zusammensetzung ist in Abb. 46 dargestellt und gilt auch für die PVD-Schichten. Die abgeschiedenen Schichten sind amorph und zeigen eine hervorragende Kantenbedeckung. Die Kristallisationstemperatur tendiert zu etwas geringeren Werten von  $\sim 700\text{-}800^\circ\text{C}$  gegenüber denen von PVD-Schichten, steht aber in Zusammenhang mit der Zusammensetzung. Zudem werden nach der Kristallisation nicht nur  $\alpha$ -W-Reflexe detektiert, sondern auch Reflexe von  $W_2N$  und  $\beta$ -W. Elektrische Tests an Diodenstrukturen mit einer 100 nm  $W_{47}Si_9N_{44}$ -Schicht zwischen Si und Kupfer zeigen die gleiche Ausfalltemperatur wie für Dioden mit PVD- $W_{45}Si_{17}N_{38}$ -Barriere, obwohl diese eine 150 K höhere Kristallisationstemperatur (850°C) besitzt. Leider werden keine Angaben zum

elektrischen Widerstand von CVD- $W_{47}Si_9N_{44}$  gemacht, der aber sicherlich unter dem der PVD-Zusammensetzung mit  $630 \mu\Omega\text{cm}$  liegt, da die PVD-Verbindung im Triangel  $W_2N$ - $WN$ - $Si_3N_4$  näher zu  $Si_3N_4$  liegt.

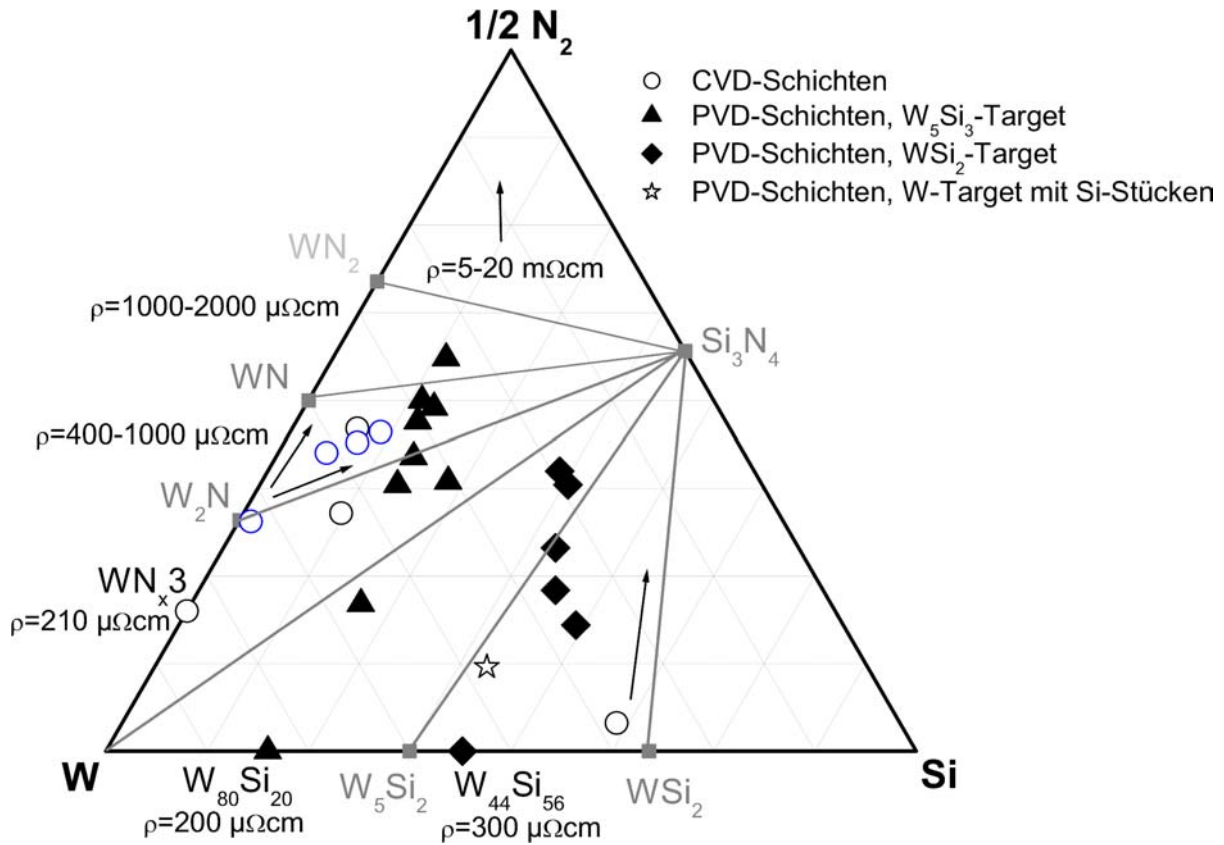


Abb. 46: Isothermischer Schnitt durch das  $W$ - $Si$ - $1/2N_2$  Phasendiagramm, eingetragen sind aus der Literatur entnommene Zusammensetzungen, welche mittels PVD und CVD abgeschieden wurden, Pfeile symbolisieren steigende Widerstände mit Änderungen der Zusammensetzungen im jeweiligen Verbindungstriangel; Verbindungslinien zwischen den kristallographischen Zusammensetzungen und  $Si_3N_4$  entsprechen der Nichtmischbarkeit der kristallinen Phasen (keine polymorphe Phasenausbildung)

Eine ganz andere Prozesschemie  $WF_6/SiH_4/NF_3$  wird in [98] verwendet. Der zusätzliche Fluoranteil aus  $NF_3$ , führt zu hohen HF-Partialdrücken. Resultierend beträgt der Sauerstoffanteil in der Schicht 20-40%, der z.B durch Ätzen der darunter liegenden  $SiO_2$ -Schicht durch das HF in die Schicht mit eingebaut wird. Die Schichten sind sehr weich und besitzen geringe Dichte. Nur sehr hohe  $SiH_4$ -Partialdrücke führen zu dichten Schichten mit einer kristallinen Struktur ( $W_2N$ ). Der Sauerstoffgehalt beträgt trotz allem noch 5%. Mit dieser Gaschemie sind keine Schichten mit hoher Barrierewirkung gegen Kupferdiffusion zu erwarten. Dies wird auch in [99] belegt, wo  $WSiN$ -Strukturen mit Kupfer geringere Versagenstemperaturen aufweisen als die Referenzstrukturen mit  $WSi_x$ .

Eine dritte Variante der Precursorchemie besteht aus  $WCl_6/SiH_4/NH_3/H_2/(Ar)$ . Auf die Abscheidparameter wie Temperatur, Druck und Gasflussverhältnisse wird nicht eingegangen. Die dargestellte Schicht entspricht der Zusammensetzung  $W_{54}Si_{12}N_{34}$  und

besitzt Nanokristallite aus  $W_2N$  oder Wolfram von 1 nm Größe in einer amorphen  $Si_3N_4$  Matrix. Nach Temperaturbehandlung bei  $900^\circ C$  in Vakuum wachsen diese Nanokristallite auf 3,5 nm an und konnten als Wolfram identifiziert werden. Es konnte ein Ausgasen von Stickstoff nachgewiesen werden [100-101].

Zur PECVD oder MOCVD von WSiN-Zusammensetzungen wurde keine Literatur gefunden. Über ALD werden oftmals ternäre Zusammensetzungen erhalten, die aber nicht unbedingt das Ziel der jeweiligen Arbeiten waren.

#### 4.1.4 Schlussfolgerungen aus der Literaturlauswertung

In der Abb. 46 des ternären Phasendiagramms W-Si-N sind alle in der Literatur direkt angegebenen Zusammensetzungen dargestellt. Es wurde aber eine größere Bandbreite an CVD-Zusammensetzungen abgeschieden, deren genaue Kompositionen aber nicht angegeben wurden.

Für die PVD-Schichten ist eine deutliche Abhängigkeit der Zusammensetzung vom verwendeten Target zu erkennen. Das W/Si-Verhältnis in der abgeschiedenen Schicht wird in einem gewissen Rahmen damit festgelegt. Mit Verwendung des  $W_3Si_5$ -Targets beträgt  $W/Si = 2,4-2,7$  mit Stickstoffanteilen von 20-45%, wobei das Verhältnis mit ansteigendem Stickstoffgehalt sinkt. Stickstoffgehalte von 50 % und mehr lassen das Verhältnis auf 2 sinken. Somit erfolgt der Stickstoffeinbau zu Lasten des Wolframanteils in der abgeschiedenen Schicht. In erster Linie ist dieses Verhalten auch beim Sputtern vom  $WSi_2$ -Target zu beobachten. Bei geringen Stickstoffanteilen (~18%) verringert sich das W/Si-Verhältnis etwa um die Hälfte gegenüber der binären Zusammensetzung  $W_{56}Si_{44}$  ohne Stickstofffluss bei der Abscheidung. Mit weiter ansteigenden Stickstoffgehalten erhöht sich auch das Verhältnis wieder und erreicht bei 40 % N-Anteil etwa  $W/Si = 0,9$ . Einzige Ausnahme stellt die Zusammensetzung aus [86] dar, welche von einem W-Target gesputtert wurde, das mit Siliziumstücken belegt war.

Die Zusammensetzungen vom  $WSi_2$ -Target sollten keinen Stickstoffverlust mit Wärmebehandlungen über  $700^\circ C$  aufweisen, da der aus W-N-Bindungen freiwerdende Stickstoff durch Si-N-Bindungsbildung aufgenommen wird. Die Bildung von  $Si_3N_4$  ist favorisiert, weil dabei die höchste Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  ( $\Delta G^\circ = -374$  kJ/mol) im System W-Si-N erfolgt, gegenüber  $W_5Si_2$  ( $\Delta G = -168$  kJ/mol) und  $WSi_2$  ( $\Delta G = -84$  kJ/mol). Mit steigendem Stickstoffanteil steigt auch die Kristallisationstemperatur. Leider erfolgt nur für die Zusammensetzung  $W_{24}Si_{38}N_{38}$  neben der Angabe der Kristallisationstemperatur auch die Angabe der kristallinen Phase, es entsteht nur  $\alpha$ -Wolfram. Doch ist gerade für die stickstoffärmeren Verbindungen ein hoher Überschuss von Si-Atomen zu verzeichnen, welche nicht

durch Stickstoff gebunden werden können. So sollten neben den Reflexen für  $\alpha$ -Wolfram auch die Reflexe von  $W_5Si_3$ ,  $WSi_2$  oder zumindest amorphe  $WSi_x$ -Anteile detektiert werden.

Die aus dem  $W_5Si_3$  entstehenden Zusammensetzungen mit Stickstoffgehalten über 25% werden mehr oder weniger an Ausgasen von Stickstoff leiden, da zu wenig Si in den Schichten enthalten ist zur verstärkten Si-N-Bindungsbildung bei höheren Temperaturen. Das wird in [23] und [83-84] belegt. Für sehr hohe N-Gehalte über 50% kann der Stickstoffverlust ab 600°C einsetzen, für geringere Anteile in der Regel ab 700°C, was die maximale Stabilitätstemperatur für  $W_2N$  ist. Die Kristallisationstemperatur liegt bei 850°C mit  $\alpha$ -Wolfram als kristalline Phase und amorphen Restanteilen.

Die Mehrzahl der über CVD abgeschiedenen Schichten weisen eine Zusammensetzung im Triangel  $W_2N$ - $WN$ - $Si_3N_4$  auf. Im Phasendiagramm liegen sie nahe den PVD-Schichten vom  $W_5Si_3$ -Target, enthalten aber weniger Si-Anteile ( $\leq 10\%$ ). Die Häufung in diesem Bereich ist beabsichtigt, da die Schichten möglichst die in [23] beschriebenen guten Barriere-eigenschaften (geringer Widerstand und hohe Kristallisationstemperatur) aufweisen sollen. Mit geringeren Si-Anteilen sollte auch ihr Widerstand niedriger sein, wozu aber keine genauen Angaben erfolgten. Belegt ist eine niedrigere Kristallisationstemperatur um 700°C gegenüber ternären PVD-Schichten mit den entstehenden Phasen  $W_2N$  und  $\beta$ -W, welches einem durch Verunreinigungen gittergestörtem Wolfram entspricht [95]. Durch den geringeren Anteil an Si-N-Bindungen erfolgt eine geringere Stabilisierung des amorphen  $WN_x$ , als in PVD-Schichten. Doch gegenüber den CVD- $WN_x$ -Schichten bedeutet dies eine 100 K (für  $W_{76-85}N_{24-15}$ ) bis 200 K (für  $W_{67-75}N_{33-25}$ ) höhere Kristallisationstemperatur.

Um eine ternäre Verbindung von W-Si-N mit möglichst geringem Widerstand zu erhalten, sollte deren Zusammensetzung im Triangel W- $W_5Si_3$ - $Si_3N_4$ , mit geringen Stickstoffanteilen bis maximal 25% liegen. Die Zusammensetzung  $W_{58}Si_{21}N_{21}$  ist nach Temperung bei 900°C/1,5 h kristallin ( $\alpha$ -W), doch werden keine Angaben gemacht, bei welcher Temperatur die Kristallisation einsetzt [83]. Höhere Stickstoffanteile in diesem Triangel resultieren in hohen Kristallisationstemperaturen (nach 900°C noch amorph) doch gehen sie auch mit sehr hohen Widerständen (1800  $\mu\Omega$ cm) einher.

Zusammensetzungen, die zu Stickstoffverlust bei hohen Temperaturen führen, sollten vermieden werden. Das Ausgasen von Stickstoff kann schon unter der eigentlichen Kristallisationstemperatur beginnen und auf diese Weise zu Barrieregradation führen. Die Schicht hat dann eine geringere Dichte und eine höhere Anzahl an Fehlstellen, über die Kupferatome direkten Kontakt zum Dielektrikum erhalten.

Umfangreiche Untersuchungen der Zusammensetzungen hinsichtlich elektrischen Widerstand, Mikrostruktur und Kristallisationsverhalten sind notwendig, um einen ternären Zusammensetzungsbereich zu finden, der optimale Barriereigenschaften gegen Kupferdiffusion verspricht.

## 4.2 Ternärer Abscheideprozess

### 4.2.2 Silanzugabe zum bestehenden binären Abscheideprozess

#### 4.2.2.1 Einfluss von Silan auf den Prozess und die Schichten

Die Abscheidung der ternären Schichten erfolgte nur in der BW-Kammer. Dem bestehenden binären  $WN_x$ -Prozess wurde Silan als Si-Lieferant hinzugefügt. Mit einem fixiertem Gasfluss von  $\Phi(WF_6) = 3$  sccm und einem Massenflussregler für  $SiH_4$  von 30 sccm sind Gasflussverhältnisse  $\Phi(SiH_4)/\Phi(WF_6)$  von 1-10 möglich. Um einen Überblick über den Einfluss von Silan auf den Prozess selbst und auf die entstehende Schicht zu bekommen, wurden drei  $\Phi(SiH_4)/\Phi(WF_6)$ -Verhältnisse von 1, 5 und 9 gewählt. Da auch Silan als Reduktionsmittel auf  $WF_6$  wirkt, wurde über einen statistischen Versuchsplan der Einfluss von  $H_2$  als Reduktionsmittel in Anwesenheit von  $SiH_4$  untersucht. Das Verhältnis  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6)$  wurde dafür zwischen 0, 40 und 80 variiert. Reduzierter  $H_2$ -Fluss wurde mit entsprechendem Argonfluss ausgeglichen um annähernd gleichbleibende Partialdrücke aller anderen reagierenden Gase für alle Abscheidungen zu gewährleisten. Alle anderen Parameter, wie Druck, Temperatur, Plasmaleistung und  $\Phi(N_2)$  und  $\Phi(ges)$  entsprachen dem binären Standardprozess für  $WN_x$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Variation von  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6)$  und  $\Phi(SiH_4)/\Phi(WF_6)$  im ternären Abscheideprozess mit ansonsten gleichen Prozessbedingungen, Ergebnisse zu Schichtwiderstand, Inhomogenität, Schichtdicke und elektrischer Widerstand weisen auf nicht reproduzierbare Prozesse hin

Testfeld	$\Phi(H_2)/\Phi(WF_6)$	$\Phi(WF_6)/\Phi(SiH_4)$	Rs [ $\Omega/sq.$ ]	Std. Abw. [%]	d [nm] Profilometer oder [TEM]	$\rho$ [ $\mu\Omega cm$ ]
1	80	1	240,2	2,49	12,8	308
			253,5	1,1	[5+10]	380
2	80	5	298	2,82	Nicht komplett ätzbar	
			237	3,36	[9+15]	569
3	80	9	156,7	1,9	Nicht komplett ätzbar	
			160,5	1,25	[14+18]	514
4	40	1	1546,4	8,88	Nicht komplett ätzbar	
			293,7	1,17		
5	40	5	485,6	4,96	Nicht komplett ätzbar	
			358,2	3,29		
			336,6	3,76		
			1204,5	10,8		
			306,6	4,25		
6	40	9	182,6	2,93		
7	0	1	347,3	6,71	12,3	427
8	0	5	1340,8	10,8	Nicht komplett ätzbar	
9	0	9	1657,6	8,11	Nicht komplett ätzbar	



Hohe Verhältnisse von  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$  sind notwendig um homogene und nach dem Schichtwiderstand reproduzierbare Schichten zu erhalten. Die Reduzierung des  $\text{H}_2$ -Flusses um die Hälfte führt zu starken Schwankungen des Schichtwiderstandes von Wafer zu Wafer bei gleichen Prozessbedingungen. Visuell matte und glänzende Bereiche auf der Schichtoberfläche deuten auf unterschiedliche Rauheiten der Oberflächen hin. Ebenso können inhomogene Schichtzusammensetzungen Ursache für heterogene Widerstandswerte sein. Ohne  $\text{H}_2$ -Fluss entstehen Schichten mit extrem hohen Schichtwiderständen von weit über  $1000 \text{ } \Omega/\text{sq.}$  mit starken Inhomogenitäten. Dies resultiert aus einer starken Interaktion des  $\text{WF}_6$  mit  $\text{SiH}_4$  als einzigem Reduktionsmittel, die vermutlich zu einem hohen Anteil an W-Si Bindungen führt. Zudem produziert das Ar-Trägergas einen Überfluss an Fluorradikalen, welche als Verunreinigungen in die Schicht mit eingebaut werden können [102].

Mit steigenden Verhältnissen  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$  änderte sich auch die Farbe der Schichten von graumetallisch über silberblau zu gelbmetallisch unabhängig vom  $\text{H}_2$ -Gasfluss. Zudem konnten die Schichten nicht vollständig geätzt werden, von der Ätzlösung wurde nur eine Oberflächenschicht angegriffen. Beides deutet auf eine Doppelschichtbildung hin, welche auch mittels XRR-, GDOES- und TEM-Untersuchungen nachgewiesen wurde. Für die näheren Untersuchungen wurden die Proben der Testfelder 1 bis 3 aus Tabelle 9 wegen ihrer akzeptablen Schichtwiderstände ausgesucht.

#### 4.2.2.2 Mikrostrukturelle Untersuchungen der ternären Erstabscheidungen

Der inhomogene Schichtaufbau spiegelt sich sehr deutlich in den GDOES-Tiefenprofilen der Elemente wieder und kann grob durch ein Zweischichtsystem beschrieben werden. Das Maximum im Si-Tiefenprofilverlauf zwischen  $\text{WN}_x$ -Schicht und  $\text{SiO}_2$  ist bedingt durch die Bildung einer Si-reichen Unterschicht, mit Anteilen an den Elementen Stickstoff und Wolfram. Erst danach bildet sich eine  $\text{WN}_x$ -Schicht, deren Dicke mit steigenden  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$  zunimmt. Es wurde kein signifikanter Si-Anteil in dieser  $\text{WN}_x$ -Schicht detektiert. Auffällig ist auch die inhomogene Verteilung des Wolframs mit einem Minimum im Profil, das für  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 1$  nicht zu erkennen ist (Abb. 47).

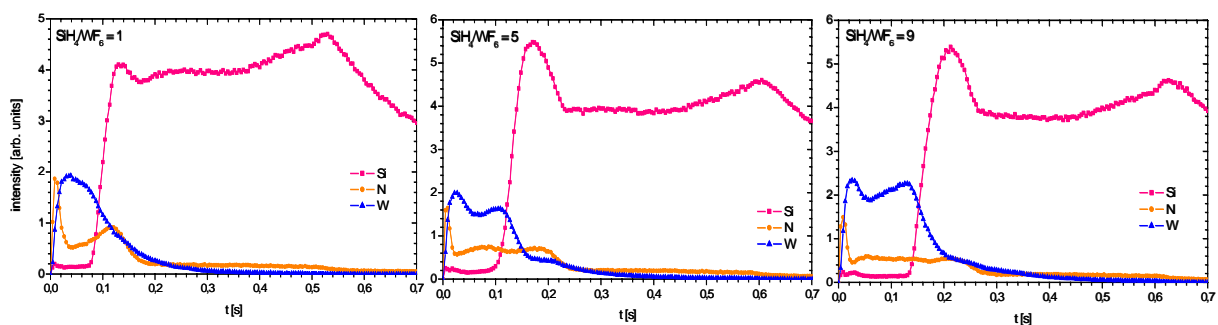


Abb. 47: GDOES-Tiefenprofile der Elemente Si, W, N im Zweischichtsystem Si-O-N/ $\text{WN}_x$  in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$

Die TEM-Untersuchungen geben genauere Informationen zum Schichtaufbau und zu den Inhomogenitäten der GDOES-Profile. In Abb. 48 sind TEM-Hellfeldbilder des Schichtsystems, welches mit  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 9$  abgeschieden wurde beispielgebend dargestellt. Für die  $\text{WN}_x$ -Schicht sind kristalline Körner eingebettet in einer amorphen Matrix zu erkennen, die Wolfram zuzuordnen sind. Die Größe der Wolframkristallite nimmt mit steigendem Silanfluss zu und entspricht für  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 1$  einer mittleren Korngröße von 3 nm, für  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 5$  von 4 nm und  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 9$  von 5,5 nm. Aufgrund der größeren Korngröße wird mit  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 9$  ein geringerer elektrischer Widerstand erhalten als für eine Flussverhältnis mit 5.

Da die GDOES ein Sputterverfahren ist, werden amorphe und kristalline Bereiche unterschiedlich abgetragen, so dass es im Tiefenbereich zu Schwankungen im Konzentrationsprofil eines oder mehrerer Elemente kommen kann. Amorphe Bereiche weisen eine höhere Sputterrate auf, somit entsteht beim Erreichen der Wolframkristallite ein Minimum im Konzentrationsprofil, weil weniger Wolfram abgetragen wird. Im XRD-Diagramm erscheinen die Schichten trotz der nachgewiesenen Wolframkristallite als amorph, und werden somit als röntgenamorph bezeichnet. Wärmebehandlungen im Vakuum führen zu Kristallisation bei niedrigeren Temperaturen. Nach der 550°C-Temperung sind sowohl  $\text{W}_2\text{N}$  als auch  $\alpha$ -Wolfram mittels XRD zu detektieren. Die Abscheiderate wird im Vergleich zum binären Prozess erhöht und nimmt mit steigenden Silanflüssen zu. Die Oberfläche der Schicht ist rau und resultiert aus der Entstehung neuer Wolframkristallite.

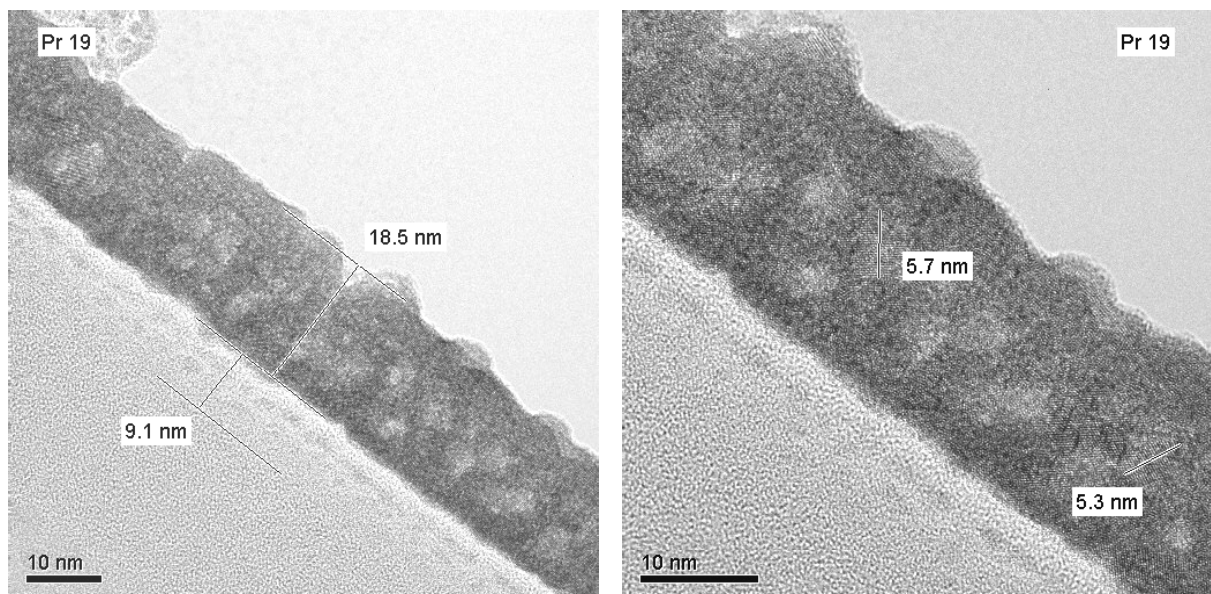


Abb. 48: TEM-Hellfeldbilder des Zweischichtsystems Si-O-N/ $\text{WN}_x$  abgeschieden mit  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 9$ , deutliche Kristallitbildung von Wolfram in einer amorphen Matrix

Die Schichtdicke der Unterschicht wird ebenfalls vom Verhältnis  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$  beeinflusst und nimmt mit steigenden Verhältnissen zu. Eine exakte Bestimmung ist wegen dem geringen Kontrast zu  $\text{SiO}_2$  schwierig. Ein EDX-Line-Scan über das Zweischichtsystem

verdeutlicht noch mal die Verteilung der Elemente (Abb. 49). So besteht die Unterschicht nicht nur aus Silizium und Stickstoff, sondern auch Sauerstoff wurde mit in die Schicht eingebaut. Ebenso konnte Wolfram in der Si-O-N-Unterschicht nachgewiesen werden. Die Stellen im TEM-Hellfeldbild (Abb. 48), welche einen erhöhten Grauwert in der Unterschicht aufweisen, sind dem detektierten Wolfram zuzuordnen. Siliziumanteile in der  $WN_x$ -Schicht konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei der Bildung der  $WN_x$ -Schicht begünstigt  $SiH_4$  die Entstehung der Wolframkristallite, wie es auch für die PECVD von Wolframschichten bekannt ist [102-104]. Doch beschränkt sich in der Literatur die  $\alpha$ -W-Kristallitbildung nur auf  $\Phi(SiH_4)/\Phi(WF_6) < 2$  im Gasgemisch  $WF_6/H_2/SiH_4$  mit  $\Phi(H_2)/\Phi(WF_6) = 24$ . Mit steigenden Silanflüssen nimmt der Anteil an gebildetem  $W_5Si_3$  neben  $\alpha$ -W zu. In einem Gasgemisch von  $WF_6/Ar/SiH_4$  mit vergleichbaren Flussverhältnissen entsteht schon bei  $\Phi(SiH_4)/\Phi(WF_6) = 2$  neben  $\alpha$ -W auch  $\beta$ -W und  $WSi_2$ . Im hier vorgestellten PECVD-Prozess erfolgt keine Silizidbildung auch bei weitaus höheren Flussverhältnissen von  $SiH_4$  und  $WF_6$  als in der Literatur angegeben. Die Abscheidung zweier getrennter Schichten (Si-O-N und  $WN_x$ ) belegt die favorisierte Bildung zu  $WN_x$ , bei der adsorbierte  $SiH_x$ -Fragmente zwar zur Reduzierung von  $WF_x$  beitragen, aber selbst nicht in die Schichtbildung eingreifen.

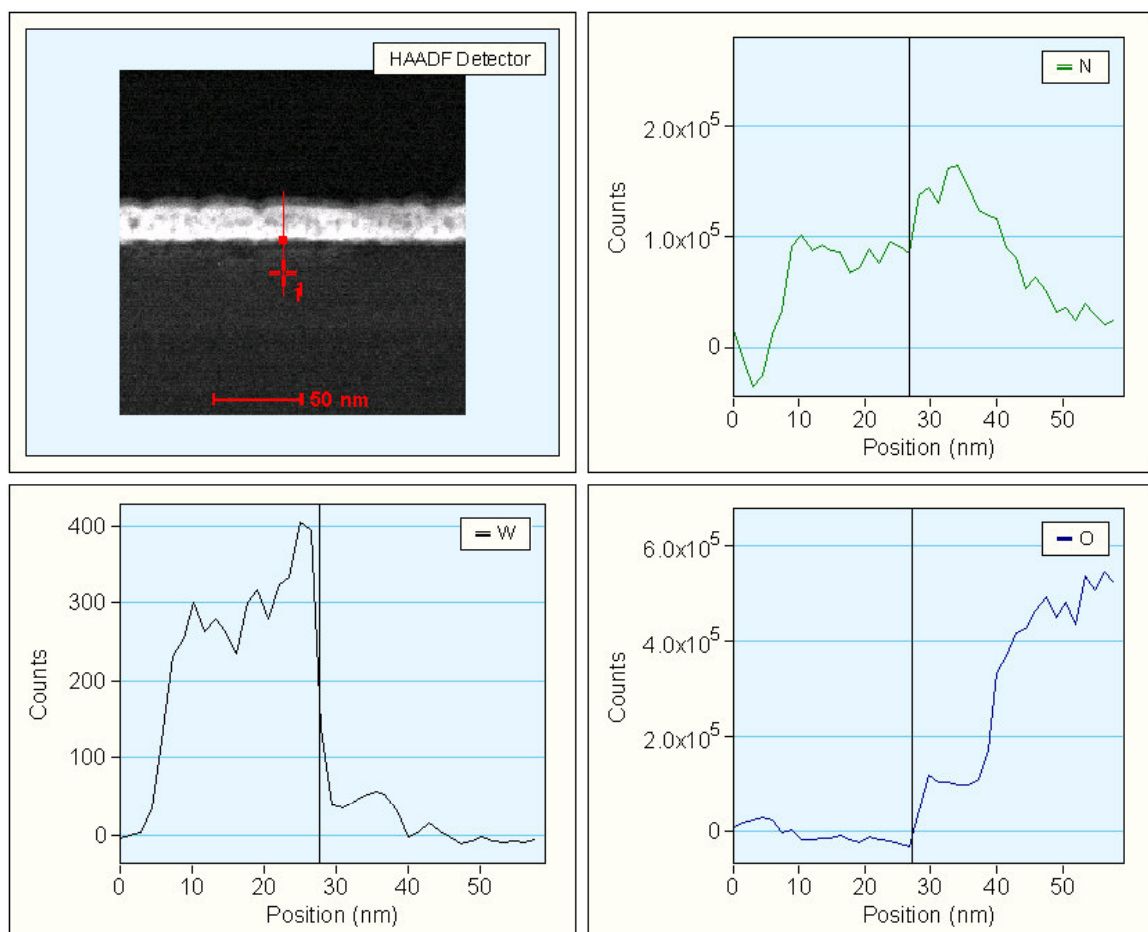


Abb. 49: TEM-EELS am Dunkelfeldbild von  $\Phi(SiH_4)/\Phi(WF_6) = 9$ ;  $WN_x$ -Schicht erscheint hell, Viereck entspricht senkrechter Linie in den Konzentrationsprofilen

Erste Überlegungen führten dazu, die Bildung des Zweischichtsystems der langen Inkubationszeit von  $WN_x$  im binären Prozess zuzuschreiben, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. In der Inkubationszeit erfolgt die Bildung der Si-O-N-Schicht, da die Prozessparameter (Temperatur, Druck und Gesamtgasfluss) denen zur Abscheidung von PE-SiN<sub>x</sub> vergleichbar sind. Um die Si-O-N-Schichtbildung zu umgehen, erfolgte eine zeitversetzte Dosierung von SiH<sub>4</sub> zum Prozess, nach der bestimmten Inkubationszeit von 21 s.

### 4.2.3 Silandosierung nach Inkubationszeit

Der Silaneinlass erfolgte 21 s nach der WF<sub>6</sub>-Dosierung in den ganzzahligen Verhältnissen  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 1-5$ , (Probenbezeichnung WSiN-1 bis WSiN-5). Mit steigenden  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$ -Verhältnissen erhöhen sich wiederum die Abscheiderate und die Widerstände. Es besteht eine starke Diskrepanz zwischen Methoden zur Dickenbestimmung, XRR und Profilometermessung an geätzten Strukturen (Abb. 50a). Die am Profilometer ermittelten Schichtdicken sind in etwa 5 nm höher als die über XRR bestimmten. Für WSiN-2 wird mit XRR sogar die geringste Schichtdicke von 7 nm angegeben, aber mit Profilometer wurden 31 nm gemessen. Die XRR-Ergebnisse (Abb. 51) deuten aber wieder auf einen inhomogenen Schichtaufbau hin ohne exakte Grenzenflächen. Nur die Totalreflexionskante der Schicht WSiN-1 entspricht noch der von  $WN_x$ . Für die WSiN-2-Schicht ist sie stark nach links verschoben, was auf einer Zunahme der Filmdichte beruht. Ab einem Verhältnis  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 3$  ist der Wert der Totalreflexionskante der WSiN-Zusammensetzungen kleiner als für  $WN_x$  und verschiebt sich mit zunehmenden Verhältnis zu noch etwas geringeren Werten. Demnach verringert sich die Dichte durch Einbau von Stickstoff und/oder Silizium.

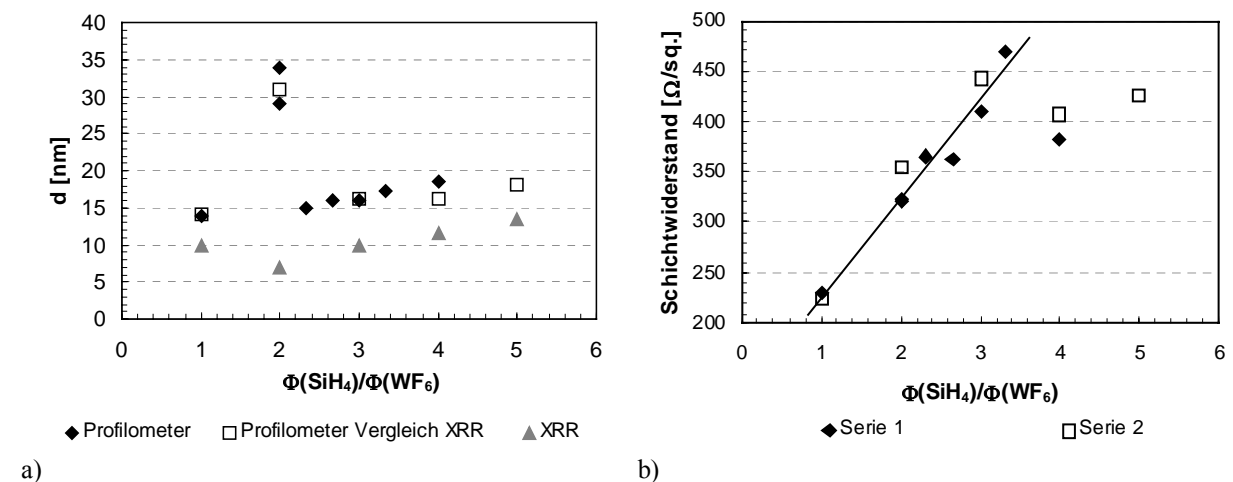


Abb. 50: Schichtdicke und Schichtwiderstand der WSiN-Schichten in Abhängigkeit von  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$ ; a) Vergleich der Dickenwerte bestimmt mit XRR oder an geätzten Strukturen mit Profilometer am selben Wafer; b) Widerstandswerte von zwei Abscheideserien belegen Reproduzierbarkeit des Prozesses

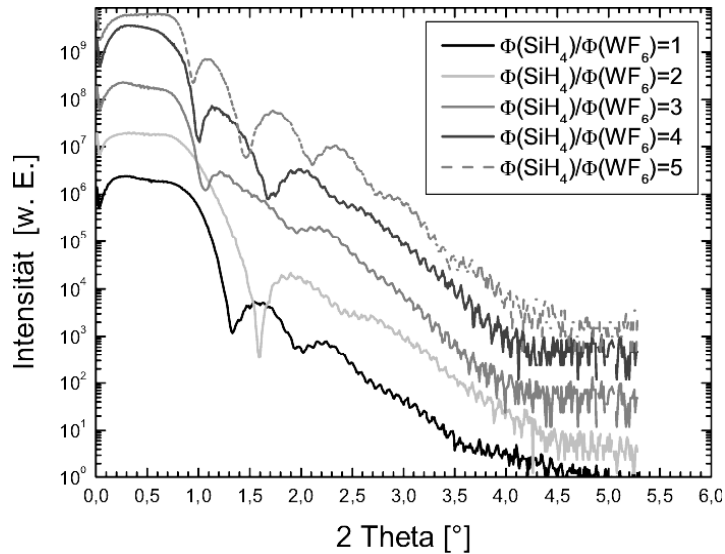


Abb. 51: XRR-Diagramm von WSiN-Schichten nach der Abscheidung in Abhängigkeit des Silanflusses

Die Zugabe von SiH<sub>4</sub> erfolgt erst nachdem die WN<sub>x</sub>-Schichtbildung eingesetzt hat. Bis der Silanfluss stabil und eine Aktivierung des SiH<sub>4</sub> durch das Plasma erfolgt ist, sind schon einige Nanometer WN<sub>x</sub> vorhanden, bis die Radikale von SiH<sub>4</sub> den Prozess beeinflussen. Damit kann von einer WN<sub>x</sub>/WSiN-Doppelschicht ausgegangen werden, deren Übergang eher gradiert sein sollte. Die wenig ausgeprägten Oszillationen der XRR-Kurven weisen auf eine sehr hohe Rauigkeit oder Unterschiede in der Zusammensetzung der Schicht hin (Abb. 51).

Da keine exakte Bestimmung der Schichtdicke erfolgen konnte, sind die Schichtwiderstände in Abhängigkeit von  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$  in Abb. 50b dargestellt. Für die Flussverhältnisse von 1 bis 3,3 erfolgt ein linearer Anstieg der Schichtwiderstände. Mit den über Profilometer ermittelten Schichtdicken ergibt sich daraus ein elektrischer Widerstand von 320  $\mu\Omega\text{cm}$  für  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 1$  bis 810  $\mu\Omega\text{cm}$  für 3,3; ausgenommen das Verhältnis 2. Für das Flussverhältnis von 4 sinkt der Schichtwiderstand und somit auch der elektrische Widerstand (710  $\mu\Omega\text{cm}$ ). Dagegen ergeben sich mit den XRR-Schichtdicken elektrische Widerstandswerte von 225  $\mu\Omega\text{cm}$  bis 475  $\mu\Omega\text{cm}$ .

Die mit etwa 30 nm über Profilometer bestimmte Schichtdicke für WSiN-2 wurde auch in der zweiten Abscheiderei wieder ermittelt. Gegenüber allen anderen Proben wies diese Schicht um den geätzten Bereich sehr hohe Rauigkeiten und Trocknungsrückstände auf. Vermutlich existieren hier andere Oberflächenzustände, die den Lithographie-, Ätz- und Lackentfernungsprozess beeinflussen. Die Problematik der Bestimmung von zu hohen Schichtdicken durch Schichtrauigkeit am Profilometer wurde schon in [22] beschrieben. Die Rauigkeit der Schicht kann durch die in Bezug auf die Oberflächenrauigkeit sehr grobe Abtastspitze des Profilometers nicht vollständig erfasst werden. Der Einfluss der Schichtrauigkeit und der Rauigkeit des geätzten Grabens auf die Messgenauigkeit nimmt mit dünner werdenden Schichten zu. Etwaige Lack- oder Trocknungsrückstände können das Ergebnis erheblich verfälschen.

Rauhigkeitsuntersuchungen mittels AFM belegen eine Zunahme des Mittenrauwertes RMS und der Rautiefen von WSiN-Schichten um das Doppelte gegenüber  $WN_x$ -Schichten. Jedoch nehmen Werte der maximalen Rautiefe drastisch zu, insbesondere für WSiN-2-Schichten. Die maximalen Rautiefen besitzen Werte im Bereich der ermittelten Schichtdicken über Profilometermessungen. In Abb. 52a sind auf der WSiN-2-Schicht bis zu 50 nm große Körner oder Partikel zu erkennen, welche bei der Profilometermessung zu höherer Schichtdicke führen.

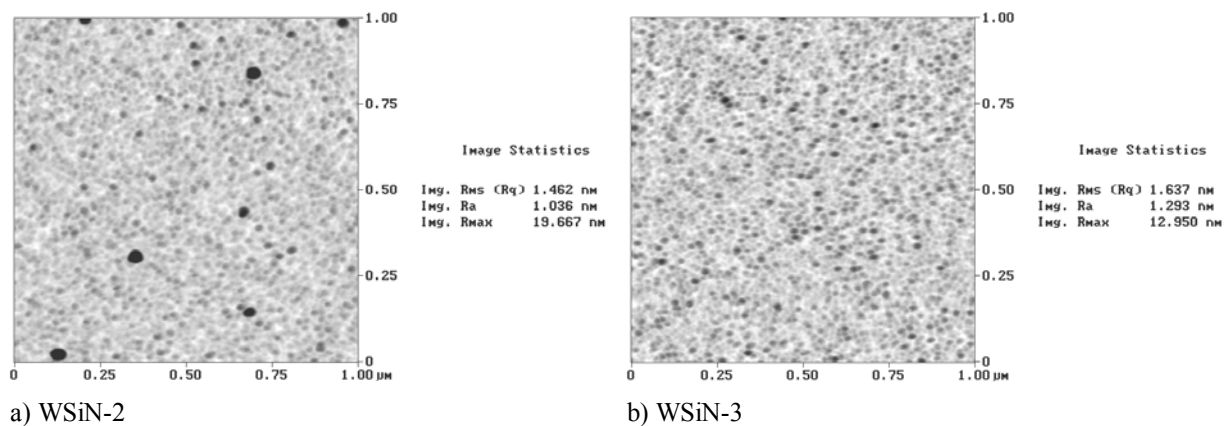


Abb. 52: AFM-Bilder von WSiN-2 und WSiN-3 mit Rauhigkeitswerten, schwarz entspricht maximaler Höhe, vermutlich Partikelbildung bei WSiN-2-Abscheidung

Die GDOES-Tiefenprofile der Elemente W, N und Si (Abb. 53) belegen, dass die mit  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 2$  abgeschiedenen Schichten nicht dicker als die anderen Schichten sind. Nur die mit dem höchsten Verhältnis von 5 hergestellte Schicht weist eine deutlich dickere Schicht auf. Im Diagramm Abb. 53c ist zum Vergleich das Si-Tiefenprofil einer 20 nm dünnen  $WN_x$ -Schicht mit dargestellt. Demzufolge sollten die Schichten WSiN-1 bis WSiN-4 Schichtdicken um die 15 nm besitzen und WSiN-5 etwa 19 nm. Die Wolframtiefenprofile zeigen einen gleichmäßigen Verlauf in den WSiN-Schichten. Der Wolframanteil in WSiN-1 ist gegenüber den anderen Schichtzusammensetzungen deutlich höher. Die Stickstoffprofile von WSiN-1 und WSiN-5 weisen ein ausgeprägtes Plateau auf, doch unterhalb der Schichtoberfläche erhöht sich die Intensität des Stickstoffs auf das Doppelte der Intensität des Plateaus. Dagegen steigt für WSiN-2 bis 4 die Intensität des Stickstoffs allmählich an, um ebenfalls an der Oberfläche maximale Werte anzunehmen. Dabei ist die Maximalintensität von Stickstoff in WSiN-4 signifikant geringer als für die anderen Zusammensetzungen.

Ebenso ist nur für WSiN-4 ein substantieller Einbau von Si in die Schicht nachzuweisen, welcher mit wachsender Schichtdicke abnimmt. Aufgrund des höheren Si-Gehaltes besitzt die WSiN-4-Schicht gegenüber der WSiN-3-Schicht einen geringeren elektrischen Widerstand, da wahrscheinlich ein höherer Anteil an W-Si-Bindungen vorhanden ist. Diese Vermutung kann jedoch nicht belegt werden, da keine Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen (z.B. XPS) durchgeführt wurden. Geringfügig erfolgt der Si-Einbau auch für die anderen Zusammensetzungen zu Beginn des Schichtwachstums. Die gegenüber  $WN_{x3}$  ansteigenden

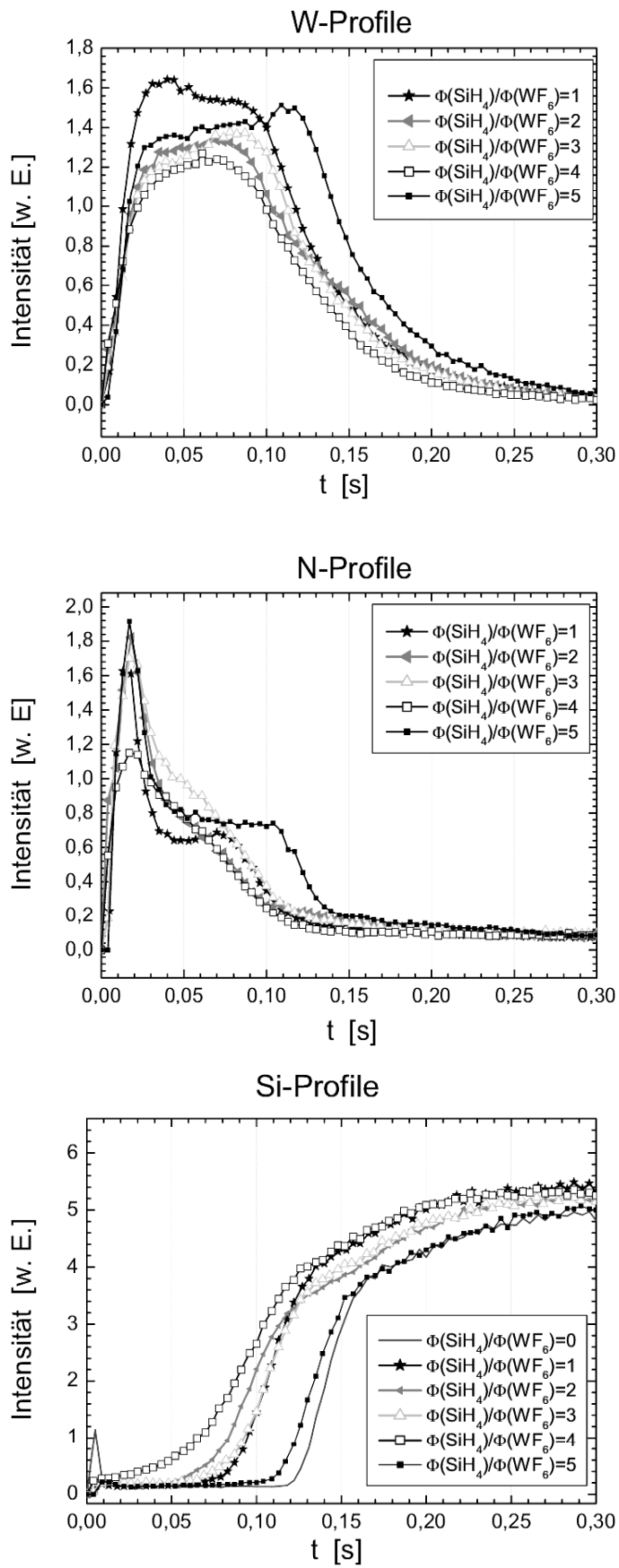


Abb. 53: GDOES-Tiefenprofile der Elemente W, N und Si der WSiN-Schichten im Vergleich zu einer 20 nm dünnen  $\text{WN}_{x3}$ -Schicht (nach Absputtern der PVD-Deckschicht)

Widerstände belegen ebenfalls die Ausbildung von Si-N-Bindungen, auch wenn deren Anteil sehr gering ist.

Nach Abscheidung sind alle fünf WSiN-Verbindungen röntgenamorph (Abb. 54). Auch mit Temperaturbehandlung bis 600°C/1 h bleibt die amorphe Mikrostruktur erhalten. Nur für WSiN-1 bilden sich, wie schon von den binären Barrieren bekannt, auf dem amorphen Sockel der W<sub>2</sub>N(111)- und der α-W(110)-Reflex aus. In diesem Fall führt der sehr geringe Einbau von Si zu keiner höheren Kristallisationstemperatur, aber einem höheren Widerstand gegenüber WN<sub>x</sub>.

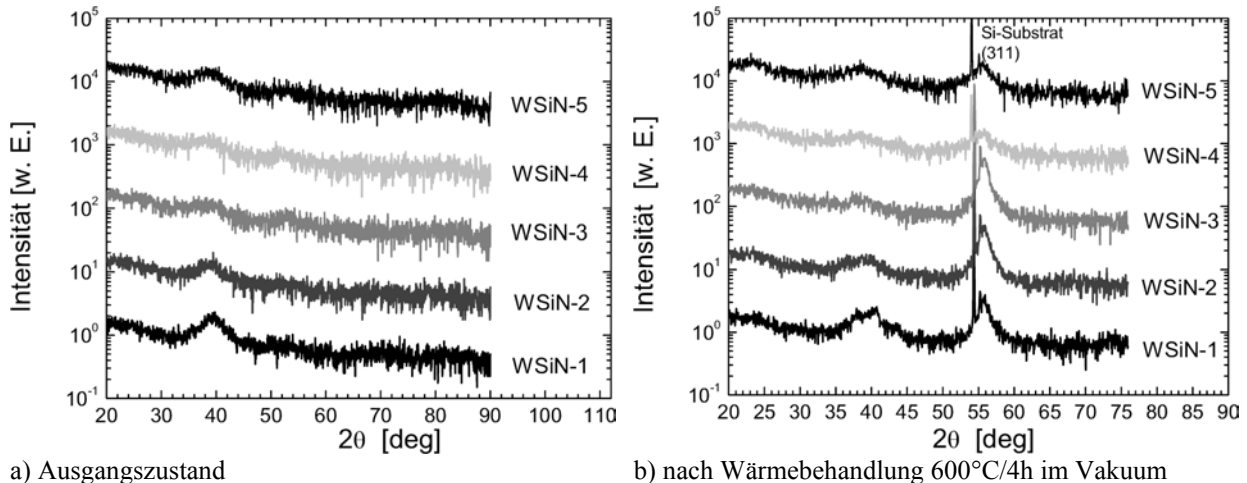


Abb. 54: GI-XRD-Diagramme der WSiN-Zusammensetzungen

Wegen ihrer noch moderaten elektrischen Widerstände wurden die Schichten WSiN-2 (420 μΩcm) und WSiN-3 (600 μΩcm) zur weiteren Untersuchung ihres Kristallisationsverhaltens ausgesucht. Weitere Wärmebehandlungen erfolgten bei 650°C und 700°C für jeweils 1 h ebenfalls im Vakuum. Dabei waren die beiden Schichten mit einer etwa 80 nm dicken PVD-Kupferschicht abgedeckt.

Um eine gleichmäßigere Verteilung des Stickstoffs in der Schicht zu gewährleisten, wurde die Zugabe von Silan so optimiert, dass beide Gase zum selben Zeitpunkt aktiviert sein müssten (siehe 4.2.4). Zusätzlich wurde die Abscheidzeit um 5 s reduziert.

Eine beginnende Kristallisation für beide Schichten wird nach der 650°C-Behandlung mit der Bildung von W<sub>2</sub>N festgestellt. Dabei ist der Anteil an kristallinem W<sub>2</sub>N bei WSiN-3 höher, da der (111)-Reflex ausgeprägter erscheint. Mit steigender Temperaturbelastung schreitet die Kristallisation von W<sub>2</sub>N fort, es entstehen größere Kristalle. Neben W<sub>2</sub>N wird jetzt auch α-Wolfram detektiert. Gegenüber WN<sub>x</sub> konnte eine um 50 K höhere Kristallisationstemperatur durch die Zugabe von SiH<sub>4</sub> zum Prozess erreicht werden (Abb. 55).

Doch der Si-Eintrag selbst in die Schicht ist so gering, dass kein Unterschied in den Si-Tiefenprofilen von WN<sub>x</sub> und WSiN-Schichten bei GDOES-Untersuchungen festzustellen ist. Nur wenn ein entsprechender Anteil an Si (> 10 %) und somit Si-N-Bindungen in der Schicht



bestehen, kommt es zur ausreichenden Stabilisierung des amorphen  $WN_x$  bei höheren Temperaturen und damit zu höheren Kristallisationstemperaturen.

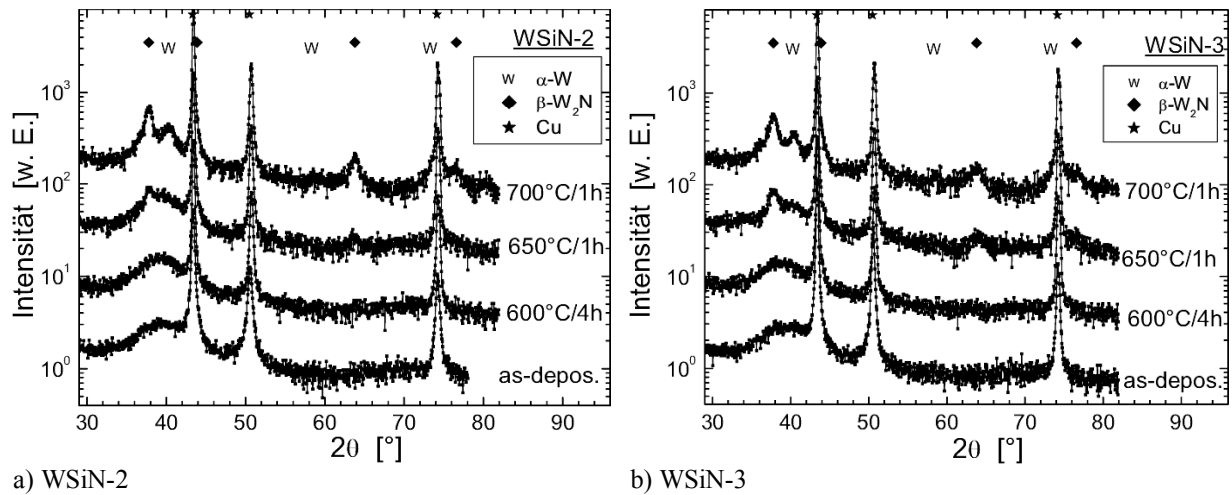


Abb. 55: GI-XRD-Diagramme von WSiN-2 und WSiN-3 mit Kupferabdeckung im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlungen in Vakuum

Auch wenn kein signifikanter Si-Einbau nachzuweisen ist, so wird in den GDOES-Tiefenprofilen von Stickstoff und Wolfram der Einfluss von Silan auf den Prozess doch deutlich (Abb. 56). Im Vergleich zu  $WN_x3$  sinkt der W-Anteil und der Stickstoffanteil steigt in der Schicht. Das Wolfram-Stickstoffverhältnis wird somit kleiner. Wenn kein Si-Eintrag in die Schicht erfolgt, wäre dieses zunehmende Verhältnis die Ursache für die gestiegenen Widerstandswerte. Für einen Si-Einbau in die Schicht spricht aber die höhere Kristallisationstemperatur. Für  $WN_x$ -Schichten mit steigenden W/N-Verhältnissen sinkt die Kristallisationstemperatur wieder auf 500°C [16].

Die gegenüber der Inkubationszeit vorgezogene Silanzugabe (18 s nach  $WF_6$ -Dosierung) führt zu einer gleichmäßigen Stickstoffverteilung in der Schicht.

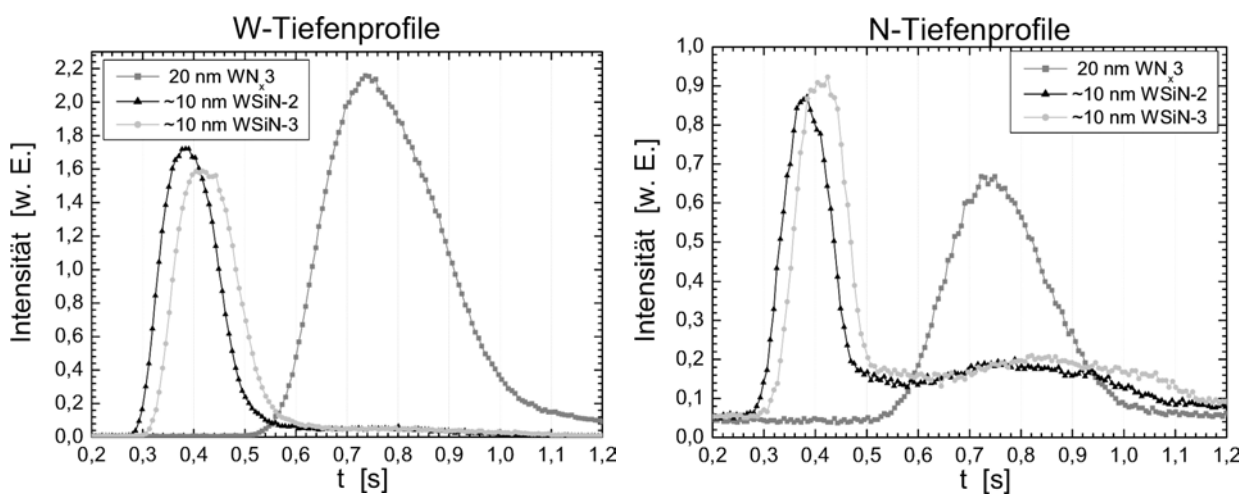


Abb. 56: GDOES-Tiefenprofile von Wolfram und Stickstoff im Vergleich für eine 20 nm  $WN_x3$ -Schicht und etwa 10 nm WSiN-2- und WSiN-3-Schicht; Verschiebung entsteht durch unterschiedlich dicke Kupferdeckschicht

Die Präparation für TEM-Untersuchungen gestaltete sich wiederum sehr schwierig aufgrund der unzureichenden Haftung der Schichten. Nur für WSiN-2 gelang eine hinreichende Präparation zur Schichtdickenbestimmung, aber nicht für EELS-Untersuchungen um Si in der Schicht nachweisen zu können. Die WSiN-2-Schicht ist 10 nm dünn und bestätigt damit die Dickenwerte der Profilometermessungen (Abb. 57).

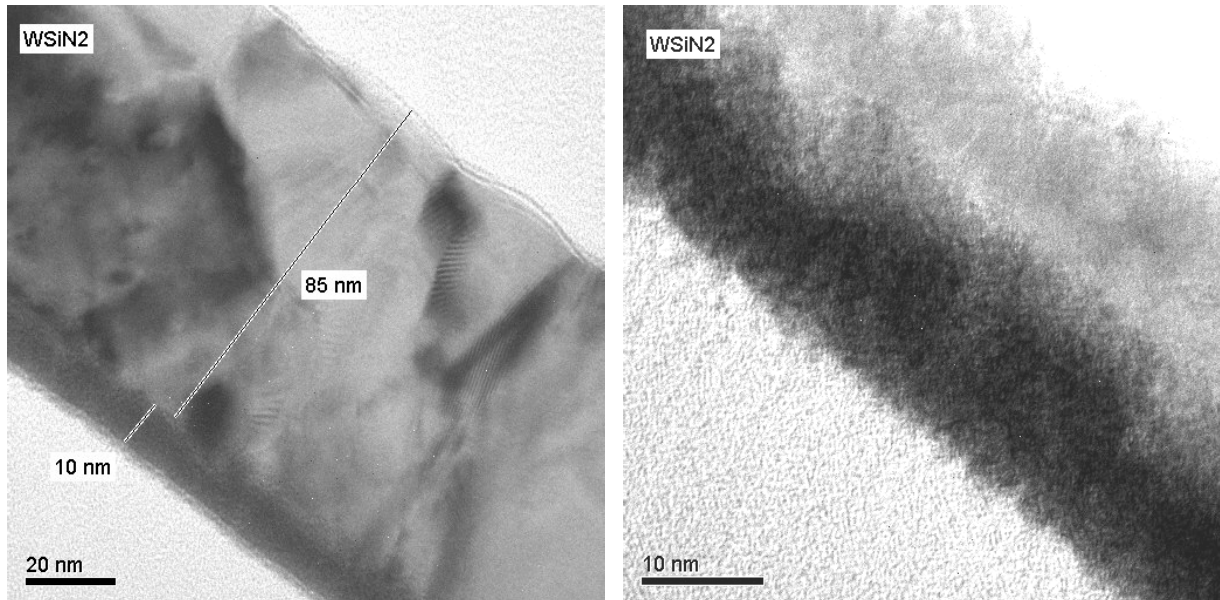


Abb. 57: TEM-Hellfeldaufnahmen von WSiN-2 auf thermischen Oxid mit Kupferdeckschicht

#### 4.2.4 OES-Untersuchungen des Plasmaprozesses

Mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie wurde die Auswirkung des Zeitpunktes der Silanzugabe auf den Plasmaprozess untersucht. Die OES bietet den Vorteil einer nicht invasiven Methode zur Plasmadiagnostik, bei der jedoch nur Aussagen über das Auftreten von emittierenden Teilchen möglich sind. Die einzelnen Verfahren der Plasmadiagnostik beleuchten jeweils nur Teilbereiche des Plasmas. Zum vollständigen Verständnis der im Plasma ablaufenden Prozesse insgesamt ist eine Kombination verschiedener Verfahren erforderlich. Dies ist bei Industriereaktoren jedoch nur bedingt möglich (Platzprobleme, Anschlussmöglichkeiten).

Aus dem Übersichtsspektrum des Abscheideplasmas wurden eindeutig zuordenbare Linien für Argon, Stickstoff und Wasserstoff ausgewählt, um deren Intensitätsentwicklung während des Prozesses zu beobachten. Problematisch wirkte sich die Lampenheizung der Kammer insbesondere auf die Intensitäten des Wellenlängenbereiches von 500 bis 800 nm aus. Deshalb wurden die Untersuchungen bei tieferen Suszeptortemperaturen durchgeführt, um die Lampenstrahlung so gering wie möglich zu halten.

In Abb. 58 sind am Beispiel der Spektrallinie N<sub>2</sub> 670,5 nm deren Intensitätsverläufe während des Depositionsplasmas für verschiedene Prozesse dargestellt. Für den binären Prozess (Abb. 58a, Kurve WF<sub>6</sub>) wird zuerst das Gasgemisch Ar/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gezündet und nach 5 s der WF<sub>6</sub>-Fluss zugeschaltet. Nach der Zündung des Plasmas ist ein stabiles Intensitätsplateau vorhanden, dessen zeitliche Länge etwa der ermittelten Inkubationszeit aus dem Ratediagramm (Abb. 4 in 3.2.3) entspricht. Die Intensität steigt erneut zu einem zweiten Plateau an. Dagegen zeigen sich für den ternären Prozess (Abb. 58a, Kurve SiH<sub>4</sub>/WF<sub>6</sub>) sogar drei Intensitätsplateaus. Wird der Prozess nur mit SiH<sub>4</sub> durchgeführt, entstehen wiederum nur zwei Intensitätsplateaus, wobei das niedrigere und kürzere dem Ar/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasgemisch zugeordnet werden kann. Dem Zuschalten des SiH<sub>4</sub> folgt auch die sofortige Aktivierung dieses Gases. SiH<sub>x</sub>-Linien selbst konnten aufgrund des geringen Anteils (0,36%) des SiH<sub>4</sub> am Gesamtgasfluss nicht detektiert werden.

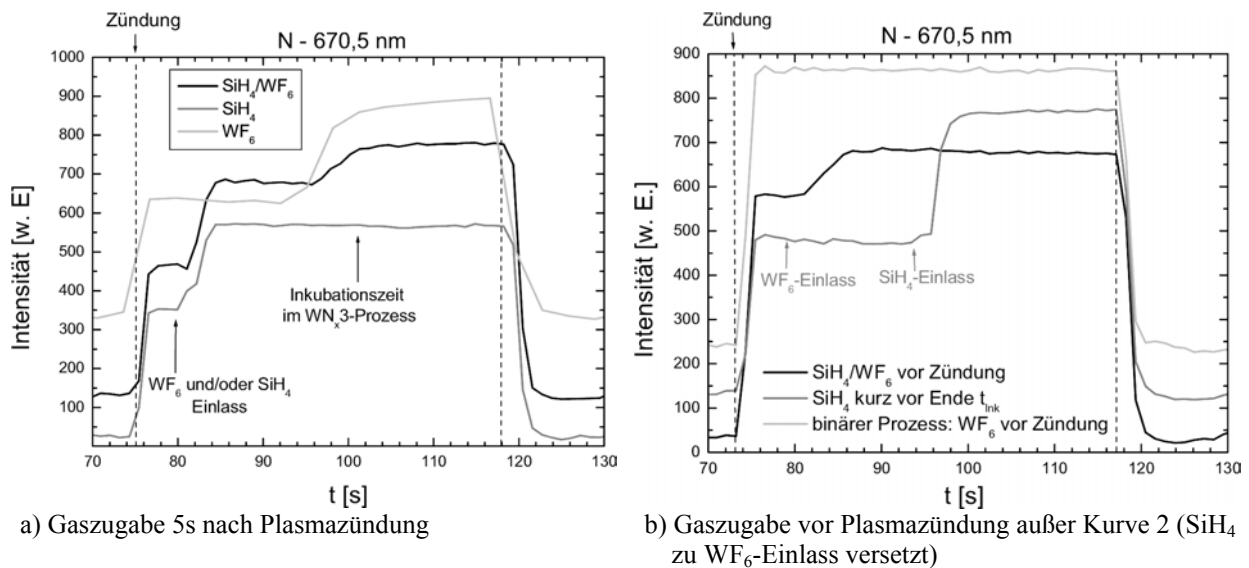
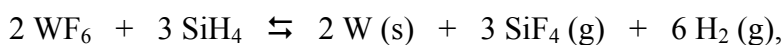


Abb. 58: OES-Untersuchungen des Abscheideschrittes in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Gaszuführung zum Prozess und des jeweiligen Gases oder Gasmischung

Die unterschiedliche zeitliche Aktivierung von SiH<sub>4</sub> und WF<sub>6</sub> führt zu der Doppelschichtbildung im ternären Prozess. SiH<sub>4</sub>, welches nach Zuschaltung sofort aktiviert wird, kann ohne Zeitverzug zur Schichtbildung beitragen. Die Si-O-N-Schichtbildung findet solange statt, bis auch eine Aktivierung des WF<sub>6</sub> erfolgt. An der Waferoberfläche wird dann die Ausbildung von Si-N-Bindungen zugunsten von W-N- und W-W- Bindungen unterdrückt. Bei der thermischen W-Abscheidung mit SiH<sub>4</sub> erfolgt die Reduzierung des WF<sub>6</sub> an der Oberfläche nach folgendem Schema [105]:



wobei SiH<sub>4</sub> an der Oberfläche dissoziativ adsorbiert, damit eine Reduktion des WF<sub>x</sub> durch Si erfolgen kann. Die im Plasma gebildete SiH<sub>y</sub>-Spezies muss ebenfalls erst an der Wafer-

oberfläche dissoziieren. Daneben existiert schon atomarer Wasserstoff, welcher im Plasma aus  $H_2$  gebildet wurde, an der Oberfläche um mit  $WF_x$  zu reagieren.

Wird  $WF_6$  noch vor der Plasmazündung dem Gasgemisch zugesetzt, ist eine konstante Intensitätsverteilung (Abb. 58b, binärer Prozess) während der gesamten Abscheidezeit zu beobachten. Dies wurde ebenso für den ternären Prozess erwartet, doch zeigen sich wieder ein niedrigeres, kürzeres Intensitätsplateau mit nachfolgendem höheren Plateau. Untersuchungen zur Wirkung des Argonflusses auf den Prozess bei  $WF_6$ -Einlass nach Plasmazündung belegen eine starke Abhängigkeit der Inkubationszeit und der zeitlichen Länge des ersten Intensitätsplateaus von der Höhe des Argonflusses (Abb. 59). Kein oder nur geringer (200 sccm) Argonfluss weisen eine zeitliche Länge von etwa 8 s für das erste Plateau auf. Für mittleren (1000 sccm) und hohen (2000 sccm) Argonfluss erhöht sich die Zeit auf 13 s und 18 s, wobei sich aber auch die Linienintensitäten mit steigendem Argonfluss erhöhen.

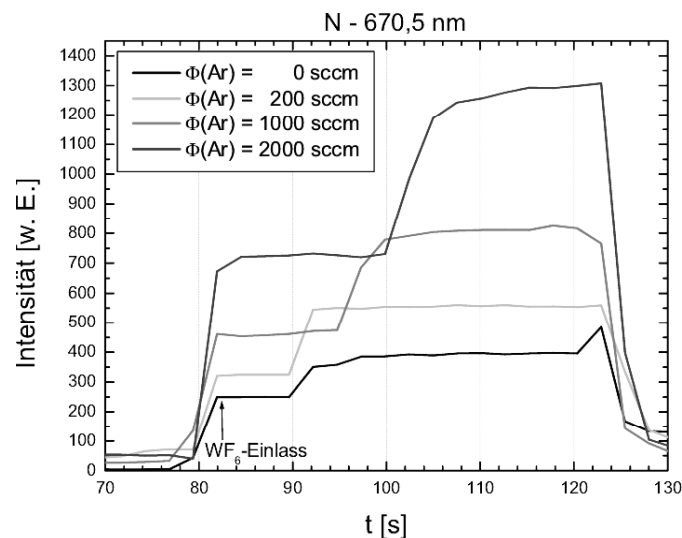


Abb. 59: OES-Untersuchungen des binären  $WN_x$ -Prozesses in Abhängigkeit des Argonflusses

Der Prozess mit Gaszuführung vor der Plasmazündung ermöglicht ebenfalls die Einzelplateauausbildung im Intensitätsverlauf. Für die im Diagramm (Abb. 58b) für den ternären Prozess dargestellte Kurve ( $SiH_4/WF_6$  vor Zündung) erfolgte die Gasdosierung 10 s vor der Plasmazündung, die zeitliche Länge des Plateaus beträgt 8 s, was in der Summe wiederum den beschriebenen 18 s für die  $WF_6$ -Zugabe nach der Plasmazündung entspricht. Demzufolge kann auf ein Diffusions- und Durchmischungsproblem von  $WF_6$  im Argon geschlossen werden. Die Kammer besitzt 2 Gasleitungen, mit denen die miteinander reagierenden Gase bis zum Reaktor getrennt transportiert werden können,  $N_2$ ,  $H_2$  und  $SiH_4$  in der einen Leitung und Ar und  $WF_6$  in der anderen Leitung. Aufgrund der späteren Zuschaltung von  $WF_6$  gegenüber Ar liegt am Leitungseingang (entspricht  $WF_6$ -MFC-Ausgang) ein Staudruck an, der unter Verwendung des Kontinuummodells wie folgt berechnet werden kann:

$$\text{Gl. 5: } p_{\text{stau}} = \sqrt{2p_o \cdot \frac{8\eta_{\text{Ar}} \cdot l \cdot T}{\pi \cdot r^4 \cdot T_0} \cdot \Phi_{\text{Ar}} + p_{\text{ch}}^2} \quad [22]$$

Die für Gl. 5 notwendigen Daten und weitere sind in Tabelle 10 aufgelistet. Dementsprechend entstehen für steigende Argonflüsse steigende Staudrücke, welche erst von WF<sub>6</sub> durch Diffusion überwunden werden muss. Beim Prozess ohne Argonfluss liegt der Staudruck direkt am Kammereingang an und entspricht dem Kammerdruck.

Tabelle 10: Daten zu Gl. 5 und Eigenschaften von WF<sub>6</sub> und Ar

Größe	Formelzeichen	Wert	Einheit
Druck am MFC-Eingang	p <sub>0</sub>	1,4	bar
Länge Gasleitung	l	3	m
Rohrradius innen	r	2	mm
Temperatur	T	293	K
Normaltemperatur	T <sub>0</sub>	273	K
Kammerdruck	p <sub>ch</sub>	432	Pa
Molare Masse WF <sub>6</sub>	M <sub>WF6</sub>	297,84	g/mol
Bindungslänge W-F	r <sub>W-F</sub>	188	pm
Moleküldurchmesser WF <sub>6</sub>	d <sub>WF6</sub>	376	pm
Viskosität Ar	η <sub>Ar</sub>	2,1*10 <sup>-5</sup>	kg/ms
Molare Masse Ar	M <sub>Ar</sub>	40	g/mol
Atomdurchmesser	d <sub>Ar</sub>	71	pm

Die Selbstdiffusion eines Gases ist durch den Diffusionskoeffizienten D charakterisiert:

$$\text{Gl. 6: } D = \frac{1}{2} \cdot v \cdot \lambda$$

wobei λ der mittleren freien Weglänge und v der mittleren Geschwindigkeit entspricht. Sie werden durch folgende Größen bestimmt [106]:

$$\text{Gl. 7: } v \sim \frac{1}{M} \quad [\text{M} - \text{molare Masse}]$$

$$\text{Gl. 8: } \lambda \sim \frac{1}{d^2 p} \quad [\text{d} - \text{Durchmesser der Gasteilchen}]$$

Da WF<sub>6</sub> eine sehr hohe molare Masse besitzt, sind die mittleren Geschwindigkeiten klein. Ebenso ist die freie Weglänge aufgrund der Molekülgröße sehr klein. Wird für p der Staudruck am Leitungseingang eingesetzt, so wird die Abhängigkeit vom Argonfluss deutlich. Zusätzlich sollte bemerkt werden, dass WF<sub>6</sub> im Gegensatz zu allen anderen Gasen im Unterdruck (-25 bar) betrieben wird und der Gasfluss von 3 sccm gegenüber dem Argonfluss sehr gering ist.

Im stationären Zustand kann für die Interdiffusion zweier Gase (Bsp:  $WF_6$  und Ar) unter Berücksichtigung der Teilchenzahldichte, die konstant und ortsunabhängig ist, folgender Zusammenhang hergestellt werden:

$$\text{Gl. 9: } D_{WF_6/Ar} = \frac{1}{2} \cdot \frac{N_{WF_6} \cdot \lambda_{MAr} \cdot \langle c_{Ar} \rangle + N_{Ar} \cdot \lambda_{MWF_6} \cdot \langle c_{WF_6} \rangle}{N_{WF_6} + N_{Ar}}$$

Die Zugabe von  $WF_6$  sollte also gleichzeitig mit der Argonzugabe erfolgen. Der Argonfluss ist insbesondere in der BW-Kammer notwendig, da diese Kammer für hohe Flüsse konzipiert ist. Ist der Gesamtfluss zu gering, entstehen Schichten mit inhomogener Dickenverteilung über den Wafer. Eine zu zeitige Zugabe von  $WF_6$  könnte bei Vorhandensein einer heterogenen Substratoberfläche (Si- oder Metallflächen neben oxidischen Oberflächen) zu unerwünschter Wolframkeimbildung an diesen Flächen führen.

Für den binären Prozess zur Abscheidung von  $WN_x$  führt simultane Zugabe von  $WF_6$  und Argon vor der Plasmazündung zu einer Verdopplung der Abscheiderate. Die Auswirkungen auf den ternären Prozess wurden nicht untersucht.

## 5 Zusammenfassung

Der plasmaunterstützte CVD-Prozess mit der Gaschemie  $\text{WF}_6/\text{H}_2/\text{N}_2/(\text{Ar})$  ist grundsätzlich für die Abscheidung sehr dünner (10 nm), amorpher aber dichter Barrierschichten auf Wolframbasis gegen Kupferdiffusion geeignet.

Die Entwicklung des Prozesses erfolgte in zwei Kammertypen (SW- und BW-Kammer). Die unterschiedlich konfigurierten Kammern bedingten nur Modifikationen im Abscheiderezept hinsichtlich des Gesamtgasflusses, welcher über Argon als Trägergas eingestellt wurde und des Drucks, um eine ausreichende Schichthomogenität über den Wafer zu erhalten.

In der SW-Kammer konnten dickere (50-100 nm)  $\text{WN}_x$ -Schichten auch ohne Argonfluss abgeschieden werden. Dabei wird die Abscheiderate deutlich vom verwendeten  $\text{WF}_6$ -Partialdruck und der Plasmaleistung beeinflusst, sie sinkt mit fallenden Werten der genannten Parameter. Höhere Temperatur ( $350^\circ\text{C} \rightarrow 450^\circ\text{C}$ ) und Plasmaleistung ( $50\text{ W} \rightarrow 200\text{ W}$ ) wirken sich linear reduzierend auf den elektrischen Widerstand aus. Ein geringeres Fluorniveau in der Schicht, durch bessere Separation des Fluors vom  $\text{WF}_6$  mit höherer Temperatur und Plasmaleistung, können eine Ursache des sinkenden Widerstandes sein. Das gewählte Flussverhältnis von  $\Phi(\text{N}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$  hat jedoch den größten Einfluss auf den elektrischen Widerstand der Schichten, der mit steigendem Flussverhältnis sich ebenfalls erhöht. Dies ist auf einen höheren Stickstoffeinbau in die Schicht zurückzuführen, wie die Zusammensetzung der  $\text{WN}_{x2}$ -Schicht belegt, welche mit höheren  $\Phi(\text{N}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$  als  $\text{WN}_{x1}$  und  $\text{WN}_{x3}$  abgeschieden wurde. Das W/N-Verhältnis sinkt. Es konnte aber auch immer wieder Partikelbildung beobachtet werden, die einerseits durch zu niedrige Temperaturen ( $\leq 350^\circ$ ) verursacht wurde. Doch auch bei Temperaturen oberhalb  $350^\circ\text{C}$  kam es öfters zur Bildung von Partikeln auf der Oberfläche. Ein direkter Zusammenhang zu gewählten Flussverhältnissen konnte nicht hergestellt werden, jedoch traten die Partikel überwiegend bei höheren Prozessdrücken ( $> 450\text{ Pa}$ ) auf. Die sonst nur bei Verwendung von  $\text{NH}_3$  als Reduktionsmittel typische Salzbildung  $\text{NH}_4\text{F}$  könnte auch hier auftreten. In einem  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Plasma kommt es an Oberflächen immer zu  $\text{NH}_3$ -Bildung, welches mit HF zu  $\text{NH}_4\text{F}$  reagiert. Steigender Druck verringert die Desorptionsrate von  $\text{NH}_3$  und HF und erhöht somit die Wahrscheinlichkeit der Salzbildung an der Oberfläche.

Die Neigung zur Partikelbildung und die starke Beschichtung des Lampfensters (Heater Window) während der Abscheidung führten zur Einführung von Argon in den Prozess. In der SW-Kammer erwies sich ein Gesamtgasfluss von 520 sccm als optimal für die homogene Schichtabscheidung. In Abhängigkeit von  $\text{H}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Gasfluss wurde der Argonfluss in Bezug auf den Gesamtgasfluss eingestellt. Für die BW-Kammer musste der Gesamtgasfluss auf 2500 sccm erhöht werden, wobei 4/5 des Gasflusses dem Argonfluss entsprach. Mit steigenden Argonflüssen verlängert sich die Inkubationszeit der Schichtbildung. Die Ursache ist im zeitversetzten Zuschalten von  $\text{WF}_6$  zum Ar zu finden. Beide werden in derselben

Kammergaszuleitung dem Prozess zugeführt. Aufgrund der großen Flussunterschiede beider Gase, der großen Molekülmasse und Molekülgröße von  $\text{WF}_6$ , ist die Durchmischung der Gase erschwert. Erst wenn der Druckunterschied durch Diffusion von  $\text{WF}_6$  überwunden ist, gelangt  $\text{WF}_6$  in die Abscheidekammer.

Der Argonfluss bewirkte gegenüber dem Prozess ohne Trägergas eine Verringerung der Abscheiderate aufgrund der Verdünnung der Reaktanten. Nach der Inkubationszeit erwies sich die Rate als konstant und unabhängig vom gewählten Argonfluss. Der Einfluss der Plasmaleistung auf die Rate ist im Gegensatz zum Prozess ohne Argon nicht mehr gegeben. Demzufolge erfolgt die Reaktion im transportbegrenzten Regime, der Diffusion von  $\text{WF}_6$  im Argon. Druckerhöhung bewirkt eine Verringerung der Abscheiderate, da die Desorption der gasförmigen Reaktionsprodukte erschwert ist.

Ein Flussverhältnis  $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$  von mindestens 30 ist notwendig, um eine ausreichende Entfernung des Fluor zu gewährleisten und akzeptable Widerstände zu erhalten. Das  $\Phi(\text{N}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$ -Flussverhältnis bestimmt maßgeblich das W/N-Verhältnis in der Schicht, doch ist eine überproportionale Steigerung des Stickstoffflusses notwendig, um mehr Stickstoff in die Schicht einbauen zu können. Geringere  $\text{H}_2$ -Flüsse fördern ebenfalls den Einbau von Stickstoff.

Ein vor dem Abscheideschritt durchgeführtes  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Plasma fördert die Nukleation an der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche. Die Kantenbedeckung bei Abscheidung in Grabenstrukturen ist mit 30-50% in einem akzeptablen Bereich für plasmaunterstützte Abscheidung. In Kontaktlochstrukturen ist sie besonders an den Seitenwänden unzureichend. Eine Verlängerung des  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Vorplasmastrittes führt zu verbesserten Seitenwandbedeckungen.

Für die Abscheidung sehr dünner ( $< 10$  nm)  $\text{WN}_x$ -Barrierschichten sollte eine CVD-Abscheidekammer verwendet werden, welche für niedrige Abscheideraten konzipiert ist. Es sollte nur ein geringer Ar-Trägergasfluss angestrebt werden und eine simultane Zugabe der Gase erfolgen, um eine transportbegrenzte Reaktion des  $\text{WF}_6$  möglichst auszuschließen. Die diffusionskontrollierte Kinetik ist ungeeignet für die Dünnschichtabscheidung, da dies zu geringer Nukleationsdichte führt. Die bisher unzureichende Kantenbedeckung in Kontaktlöchern würde sich sicherlich mit einem reaktionsbegrenzenden Regime ebenfalls verbessern.

Die abgeschiedenen  $\text{WN}_x$ -Schichten erfüllen die Grundbedingungen einer Kupferdiffusionsbarriere, die chemische und metallurgische Stabilität mit Kupfer und  $\text{SiO}_2$ , reduzierte Defektdichte aufgrund amorpher Mikrostruktur und geringer elektrischer Widerstand. Je nach Zusammensetzung variiert der Widerstand zwischen 180 und 300  $\mu\Omega\text{cm}$ , wobei höhere Widerstände niedrigeren W/N-Verhältnissen entsprechen. Die amorphe Mikrostruktur der Schichten bedingt eine relative Unabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Schichtdicke. Drei Schichten wurden mikrostrukturell weitergehend (RBS, XPS, GDOES und GI-XRD) im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung im



Vakuum untersucht im relevanten Schichtdickenbereich von 10 nm. Die Kristallisation setzt bei 600°C ein, und liegt damit 100 K über der maximalen Temperaturbelastung im BEO-L-Herstellungsprozess. Die amorphen  $WN_x$ -Schichten kristallisieren in den Phasen  $\beta$ - $W_2N$  und  $\alpha$ -W. Die  $WN_x$ -Schicht, welche in der BW-Kammer mit dem hohen Argonfluss abgeschieden wurde, besitzt einen höheren Amorphisierungsgrad und zeigt deshalb verzögertes Kristallisationsverhalten. Direkter Kontakt der Barriere mit wasserstoffhaltiger Atmosphäre muss vermieden werden, weil dies in Kristallisation bei tieferen Temperaturen (ab ca. 300°C) und vorzeitigem Stickstoffverlust resultiert. Die Reduzierung von  $WN_x$  zu Wolfram kann auf Grund des Stickstoffverlustes somit zu einer Erhöhung der Defektdichte durch Löcher oder Risse in der Schicht führen.

Eine Abdeckung der Barrierschichten mit PVD-Kupfer führt bei Strukturierung des ganzflächigen Schichtstapels zu Ablösungen der Barriere vom  $SiO_2$ . Die entgegen gesetzten Spannungszustände von  $WN_x$  und PVD-Kupfer sind durch die geringe Haftkraft an der Grenzfläche  $SiO_2/WN_x$  unvereinbar. Mit CVD-Kupfer oder Aluminiummetallisierung wurde die Ablösung nicht beobachtet. Im Damascene-Prozess erfolgt die Leitbahnherstellung in strukturiertem Dielektrikum und Kupfer wird dabei über Elektroplating abgeschieden. Somit sind andere Spannungszustände im Leitbahnsystem gegeben, als auf unstrukturierten Wafern mit PVD-Kupfer. Inwieweit die geringe Haftkraft der Barriere auf  $SiO_2$  hier Einfluss auf die Zuverlässigkeit der Leitbahn hat, kann nur durch die Herstellung dieser Strukturen mit den relevanten Abscheide- und Strukturierungsmethoden (CMP) überprüft werden.

Die elektrische Charakterisierung der  $WN_x$ -Schicht erfolgte ebenfalls mit einer Schichtdicke von 10 nm. Eine Eindiffusion von Kupfer in und durch die 10 nm dünne Barrierschicht konnte mit CV-Messungen an MIS-Strukturen nicht eindeutig nachgewiesen werden. MIS-Strukturen mit Kupferelektrode ohne Barriere zeigen eine negative Verschiebung der CV-Kennlinie ab 450°C-Behandlung die mit steigender Temperatur weiter zunimmt. Nach Wärmebehandlung bei 550°C/1h in 5%  $H_2/Ar$ -Atmosphäre entspricht die Verschiebung der bestimmten Flachbandspannung einem kupferinduzierten Ladungseintrag von  $N_{Cu} = 2,5 \cdot 10^{11} e/cm^2$ . Mit der 10 nm dünnen  $WN_x$ -Barriere zwischen  $SiO_2$  und Kupfer erfolgt unterhalb 500°C keine Kupferdiffusion. Nach der 500°C-Temperung setzt eine negative Verschiebung der CV-Kurven und der Flachbandspannung von -250 mV ein, was einem Ladungseintrag von  $3,2 \cdot 10^{10} e/cm^2$  entspricht. Zum Vergleich betrug die eingebrachte Ladung der MIS-Struktur ohne Barriere schon  $5 \cdot 10^{10} e/cm^2$  nach 450°C. Mit Hilfe der TVS-Messung, die eigentlich nur zur Bestimmung des Natriumgehaltes durchgeführt wurde, konnte nachgewiesen werden, dass Strukturänderungen in der Barriere infolge von Kristallisation zu W und  $W_2N$  mit den Temperbehandlungen erfolgten. Diese Strukturänderungen des zu Beginn der Untersuchungen homogenen amorphen Barriermaterials erzeugten Mehrfachstromspitzen im TVS-Diagramm. Es tritt erst Kristallisation zu  $\beta$ - $W_2N$  und  $\alpha$ -W ein und mit steigender Temperatur erfolgt die Reduzierung zu Wolfram. Die Strukturänderungen bewirken eine Änderung der Austrittsarbeitsdifferenz

$\phi_{MS}$  und somit auch eine Verschiebung der CV-Kennlinien und  $U_{FB}$ , und setzen maßgeblich bei der 500°C-Temperatur ein. Infolge dessen kann die negative Flachbandspannungsverschiebung nicht vollständig einer Kupferdiffusion zugeschrieben werden.

Die Entwicklung eines Abscheideprozesses für die ternäre Barrierezusammensetzung WSiN auf Grundlage des binären Prozesses war weniger erfolgreich. Die einfache Zugabe von  $\text{SiH}_4$  zum Prozess resultierte in einer Doppelschichtausbildung. Zuerst entstand eine Si-N-O-Schicht, deren Dicke mit steigenden Silanflüssen zunahm. Darauf folgte die Abscheidung einer amorphen  $\text{WN}_x$ -Schicht mit eingelagerten Wolframkristallen, deren Größe ebenfalls vom Silanfluss bestimmt wurde. Aufgrund der eingelagerten Wolframkristalle ist die Schicht rau. In der  $\text{WN}_x/\text{W}$ -Schicht selbst konnte kein Si-Einbau nachgewiesen werden. Es wurde geschlussfolgert, dass die Si-O-N-Abscheidung während der langen Inkubationsphase, welche schon beim binären Abscheideprozess festgestellt wurde, entsteht. Daraufhin wurde Silan zeitversetzt zum  $\text{WF}_6$  dem Prozess zugeführt, um die Doppelschichtbildung zu vermeiden. Die entstandenen Zusammensetzungen besaßen ebenfalls eine amorphe Mikrostruktur, mit einer um 50 K höheren Kristallisationstemperatur gegenüber  $\text{WN}_x$ . Der Stabilitätsgewinn geht aber zu Lasten des elektrischen Widerstandes, welcher sich für das geringste  $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$ -Verhältnis mindestens verdoppelt und mit höheren Verhältnissen bis etwa 1000  $\mu\Omega\text{cm}$  weiter zunimmt. Mit GDOES konnte kein signifikanter Einbau an Si in die Schicht nachgewiesen werden, so dass von einer Si-stabilisierten  $\text{WN}_x$ -Schicht gesprochen werden sollte.

Optische Emissionsspektroskopie wurde verwendet, um den Einfluss des Zeitpunktes der Silanzugabe auf den Prozess zu untersuchen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die eigentliche Ursache der sehr langen Inkubationszeit und somit der Doppelschichtbildung erkannt. Die Zuführung des Ar-Trärgases und  $\text{WF}_6$  in einer gemeinsamen Kammerzuleitung und die zeitversetzte Zugabe des geringen  $\text{WF}_6$ -Flusses zu einem bestehenden hohen Argonfluss führen zu der beschriebenen zeitverzögerten Schichtbildung. Die großen  $\text{WF}_6$ -Moleküle, deren Dosierung in sehr kleinen Mengen und im Unterdruck erfolgt, müssen erst den durch den Argonfluss und Kammerdruck erzeugten Staudruck am  $\text{WF}_6$ -Leitungsausgang durch Diffusion überwinden, um einen kontinuierlichen Fluss in die Kammer zu gewährleisten. Erfolgt die Plasmazündung nach Stabilisierung des kontinuierlichen  $\text{WF}_6$ -Gasflusses in die Kammer, kann auch für hohe Trägergasflüsse nur eine geringfügige Verzögerung der Schichtbildung festgestellt werden. Für Silan, dessen Dosierung ebenfalls zeitversetzt zum bestehenden  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Gasfluss in der anderen Kammerzuleitung erfolgte, konnte kein Diffusionshindernis festgestellt werden.

Die amorphe  $\text{WN}_x$ -Zusammensetzung besitzt ausgezeichnete Barriereigenschaften gegen Kupferdiffusion mit geringem elektrischen Widerstand und ausreichend hoher Kristallisationstemperatur. Eine ternäre Zusammensetzung dagegen führt in jedem Fall zu

einer Widerstandserhöhung bedingt durch die Si-N-Bindungsausbildung. Der vielleicht nur geringe thermische Stabilitätsgewinn steht dabei in keinem Verhältnis zu den drastisch ansteigenden Widerstandswerten. Die Notwendigkeit einer ternären amorphen Zusammensetzung auf Wolframbasis ist nicht unbedingt gegeben, wenn eine amorphe binäre Wolframbarriere mit viel versprechenden Eigenschaften existiert. Für Barriersysteme wie Ta/TaN, welche nicht amorph abgeschieden werden können, stellen die ternären amorphen Zusammensetzungen in jedem Fall eine Alternative dar. Die Stabilisierung der amorphen Metallsilizide mit Stickstoff führt zu ternären amorphen Verbindungen mit geringem Widerstand.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der PECVD-Prozess mit der Gaschemie  $\text{WF}_6/\text{H}_2/\text{N}_2/(\text{Ar})$  zur Abscheidung von ultradünnen ( $d = 5\text{-}10\text{ nm}$ ) amorphen  $\text{WN}_x$ -Schichten geeignet ist. Diese  $\text{WN}_x$ -Schicht zeigt sehr gute Eigenschaften als Kupferdiffusionsbarriere, besitzt einen niedrigen Widerstand von  $\sim 210\ \mu\Omega\text{cm}$  und eine ausreichend hohe Kristallisationstemperatur von  $600^\circ\text{C}$ .



# Literaturverzeichnis

- [1] S. Kreuzer; *Moore's Law*; Internet (05.04.2005) [http://www.ti.cs.uni-frankfurt.de/lehre/ss04\\_wissenschaftliche\\_dokumente](http://www.ti.cs.uni-frankfurt.de/lehre/ss04_wissenschaftliche_dokumente)
- [2] Internet (21.04.2005), <http://www.intel.com/corporate/pressroom/emea/deu/archive>
- [3] J.D.Meindl, J.A. Davis, P. Zarkesh-Ha, C.S. Patel, K.P. Martin, P.A. Kohl; *Interconnect opportunities for gigascale integration*; IBM J. Res. & Dev. **46** (2/3), (2002), pp 245-263
- [4] The International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), Semiconductor Industry Association (SIA) (Jahr 2000 bis 2005); Internet <http://www.itrs.net/reports.html>
- [5] S.P. Murarka, S.W. Hymes; *Copper metallization for ULSI and beyond*; Critical reviews in Solid State and Materials Sciences 20 (2), (1995), pp 87-124
- [6] A.A. Istratov, C. Flink, E.R. Weber; *Impact of the Unique Physical Properties of Copper in Silicon on Characterization of Copper Diffusion Barriers*; Phys. Stat. Sol. (B) **222** (1), (2000), pp 261-277
- [7] J.D. McBrayer, R.M. Swanson, T.W. Sigmon; *Diffusion of Metals in Silicon Dioxide*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, **133** (6) (1986), pp 1242-1246
- [8] D.K. Schroder; *Semiconductor Material and Device Characterization*, New York: John Wiley & Sons, 1990. – ISBN 0-471-51104-8
- [9] M. Traving, G. Schindler, G. Steinlesberger, W. Steinhögl, M. Engelhardt; *On the way to the 2.6 nm Barrier for End-of-Roadmap MPUs*, Advanced Metallization Conference in 2002 (AMC 2002), Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 2003, pp 753-757. – ISBN 1-55899-670-2
- [10] R.L. Puurunen, W. Vandervorst, W.F.A. Besling, O. Richard, H. Bender, T. Conard, C. Zhao, A. Delabie, M. Caymax, S. DeGendt, M. Heyns, M.M. Viitanen, M. deRidder, H.H. Bongersma, Y. Tamminga, T. Dao, T. deWin, M. Verheijen, M. Kaiser, M. Tuominen; *Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminium oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy*, J. Appl. Phys. **96** (9) (2004), pp 4878-4889
- [11] R.L. Puurunen, W. Vandervorst; *Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model*, J. Appl. Phys. **96** (12) (2004), pp 7686-7695
- [12] E. Blanquet, B. Chenevier, E. Ramberg, C. Bernard, R. Madar; *Thermodynamic and Experimental Approaches of Barrier Materials Synthesis for Silicon IC Technology*, In: Electrochemical Society Proceedings Volume 2003-8, Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVI 14 Vol. 2 (2003), pp 1212- 1223, - ISBN 1-56677-381-4
- [13] M.-A. Nicolet; *Diffusion barriers in thin films*, Thin Solid Films **52** (1978), pp 415-443
- [14] J. Baumann; *Herstellung, Charakterisierung und Bewertung von leitfähigen Diffusionsbarrieren auf Basis von Ta, Ti, und W für die Kupfermetallisierung von Siliciums Schaltkreisen*, Dissertation, TU Chemnitz, 2003, Shaker Verlag 2004, - ISBN-3-8322-2532-3

- [15] S.-Q. Wang; *Diffusion Barriers for Cu Metallization on Silicon*, Advanced Metallization for ULSI Applications in 1993, Pittsburgh, PA, USA: Materials Research Society, 1994, pp 31-47. – ISBN 1-55899-235-9
- [16] B.-S. Suh, Y.-J. Lee, J.-S. Hwang, C.-O. Park; *Properties of reactively sputtered  $WN_x$  as Cu diffusion barrier*, Thin Solid Films **348** (1999), pp 299-303
- [17] M.-A. Nicolet, P.H. Giauque; *Highly metastable amorphous or near- amorphous ternary films (mictamict alloys)*, Microelectronic Engineering **55** (2001), pp 357-367
- [18] T. Heumann; *Diffusion in Metallen*, Berlin: Springer Verlag, 1992. – ISBN 3-540-55379-7
- [19] M.-A. Nicolet; Ternary amorphous metallic thin films as diffusion barriers for Cu metallization, Appl. Surf. Sci. **91** (1995), pp 296-276
- [20] J. Zarzycki; *Materials science and technology: a comprehensive treatment: Vol. 9 Glasses and amorphous materials*. Weinheim, BRD: VCH,1991, - ISBN 3-527-26822-7
- [21] A. Feltz; *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*, Berlin, Akademie-Verlag, 1983
- [22] S. Riedel, *Untersuchungen zur Integration von MOCVD-Titannitridbarriere- und Kupferschichten in Leitbahnsysteme der Mikroelektronik*, Dissertation, TU Chemnitz, Shaker Verlag 2002, - ISBN-3-8322-0186-6
- [23] J.S. Reid, E. Kolawa, R.P. Ruiz, M.-A. Nicolet; *Evaluation of amorphous (Mo, Ta, W)-Si-N diffusion barriers for  $\langle Si \rangle / Cu$  metallizations*, Thin Solid Films **236** (1993), pp 319-324
- [24] M. Hecker, R. Hübner, R. Ecke, S. Schulz, H.-J. Engelmann, H. Stegmann, V. Hoffmann, N. Mattern, T. Gessner, E. Zschech; *Effect of annealing on the microstructure of ultrathin tungsten nitride diffusion barriers for copper metallization*, Micoelectronic Engineering **64** (2002), pp 269-277
- [25] M. Stavrev, D. Fischer, C. Wenzel, T. Heiser; *Study of Ta(N,O) diffusion barrier stability: analytical and electrical characterization of low level Cu contamination in Si*, Microelectronic Engineering **37/38** (1997), pp 245-251
- [26] H.P. Kattelus, E. Kolawa, K. Affolter, M.-A. Nicolet; *Sputtered W-N diffusion barriers*; J. Vac. Sci. Technol. **A3** (6), (1985), pp 2246-2254
- [27] F.C.T. So, E. Kolawa, X.-A. Zhao, M.-A. Nicolet;  *$WN_x$ : Properties and Applications*; Thin Solid Films **153** (1987), pp 507-522
- [28] P.J. Pokela, C.-K. Kwok, E. Kolawa, S. Raud, M.-A. Nicolet; *Performance of  $W_{100-x}N_x$  diffusion barriers between  $\{Si\}$  and Cu*; Appl. Surf. Sci. **53** (1991), pp 364-372
- [29] A. Bosseboeuf, A. Fourier, F. Meyer, A. Benhocine, G. Gautherin;  *$WN_x$  films prepared by reactive ion-beam sputter deposition*; Appl. Surf. Sci. **53** (1991), pp 353-357
- [30] B. Claflin, M. Binger, G. Lucovsky; *Interface studies of tungsten nitride and titanium nitride composite metal gate electrodes with thin dielectric layers*; J. Vac. Technol. **A16** (3) (1998), pp 1757-61
- [31] K.D. Leedy, M.J. O’Keefe, J.G. Wilson, R. Osterday, J.T. Grant; *Stress, Microstructure and Temperature Stability of Reactive Sputter Deposited  $WN_x$  Thin Films*; Materials, Technology and Reliability for Advanced Interconnects and Low-k

- Dielectrics; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 612, Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 2001, pp D9.20.1-D9.20.6, - ISBN 1-55899-520-X
- [32] Y.G. Shen, Y.W. Mai, D.R. McKenzie, Q.C. Zhang, W.D. McFall, W.E. McBride; *Composition, residual stress and structural properties of thin tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering*; J. Appl. Phys. **88** (3) (2000), pp 1380-1386
- [33] Y.G. Shen, Y.W. Mai, W.E. McBride, Q.C. Zhang, D.R. McKenzie; *Structural properties and nitrogen-loss characteristics in sputtered tungsten nitride films*; Thin Solid Films **372** (2000), pp 257-264
- [34] T. Nakajima, K. Watanabe, N. Watanabe; *Preparation of Tungsten Nitride Film by CVD Method Using WF<sub>6</sub>*; J. Electrochem. Soc. **134** (12) (1987), pp 3175-3178
- [35] S.D. Marcus, R.F. Foster; *Characterization of low pressure chemically vapour-deposited tungsten nitride films*; Thin Solid Films **236** (1993), pp 330-333
- [36] N. Gonohe; *Tungsten nitride deposition by thermal chemical vapor deposition as barrier metal for Cu deposition*; Materials Transactions **43** (7) (2002), pp 1585-1592
- [37] H.K. Trost; *Metallorganische Verbindungen nach Mass: Technik und Chemie der Metallatomsynthese*; Düsseldorf: VDI-Verlag, 1992, - ISBN 3-18-400966-1
- [38] Y.-M. Sun, E.R. Engbrecht, T. Bolom; C. Cilino, J.H. Sim, J.M. White, J.G. Ekerdt, K. Pfeifer; *Ultra thin tungsten nitride film growth on dielectric surfaces*; Thin Solid Films **458** (2004), pp 251-256
- [39] B.H. Lee, K. Yong; *MOCVD of tungsten nitride films using W(CO)<sub>6</sub> and NH<sub>3</sub> for Cu diffusion barrier*; J. Electrochem. Soc. **151** (9) (2004), pp C594-C597
- [40] J.E. Kelsey, C. Goldberg, G. Nuesca, G. Peterson, A.E. Kaloyeros; *Low temperature metal-organic chemical vapor deposition of tungsten nitride as diffusion barrier for copper metallization*; J. Vac. Sci. Technol. **B 17** (3) (1999), pp 1101-1104
- [41] M.H. Tsai, S.C. Sun, H.T. Chiu, S.H. Chuang; *Metalorganic chemical vapour deposition of tungsten nitride for advanced metallization*; Appl. Phys. Lett. **68** (10) (1996), pp 1412-1414
- [42] S.C. Sun; *CVD and PVD transition metal nitrides as diffusion barriers for Cu metallization*; Solid-State and Integrated Circuit Technology, 1998. Proceedings, 5<sup>th</sup> International Conference on IEEE (1998), pp 243-246, ISBN 0-7803-4306-9
- [43] O.J. Bchir, K.C. Kim, T.J. Anderson, V. Craciun, B.C. Brooks, L. McElwee-White; *Effect of NH<sub>3</sub> on film properties of MOCVD tungsten nitride from Cl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)W(N<sup>i</sup>Pr)*; J. Electrochem. Soc. **151**(10) (2004), pp G697-G703
- [44] Y.T. Kim, S.K. Min; *New method to suppress encroachment by plasma-deposited β-phase tungsten nitride thin films*; Appl. Phys. Lett. **59** (8) (1991), pp 929-931
- [45] Y.T. Kim, C.W. Lee, S.-K. Min; *New method to improve the adhesion strength of tungsten thin film on silicon by W<sub>2</sub>N glue layer*; Appl. Phys. Lett. **61** (5) (1992), pp 537- 539
- [46] Y.T. Kim, C.W. Lee, C.S. Kwon, S.-K. Min, S.K. Park; *Characteristics of amorphous tungsten nitride diffusion barrier for metal-organic chemical vapour deposited Cu metallization*; Electron Devices and Materials Symposium, 1994, EDMS'94, pp 8-6-21 – 8-6-24

- [47] Y.T. Kim, D.J. Kim, S. Lee, Y.K. Park, I.-S. Kim, J.-W. Park; *Effect of PECVD W-N diffusion barrier on thermal stress and electrical properties of Cu/W-N/SiOF multilevel interconnect*; In-Line Characterization, Yield Reliability, and Failure Analyses in Microelectronic Manufacturing, SPIE Vol. 3743 (1999), pp 227-233.
- [48] C.W. Lee, Y.T. Kim, S.-K. Min; *Characteristics of plasma enhanced chemical vapour deposited tungsten nitride thin films*; Appl. Phys. Lett. **62** (25) (1993), pp 3312-3314
- [49] C.W. Lee, Y.T. Kim, J.Y. Lee; *New method to improve thermal stability in the interface of silicon and tungsten by the interposition of plasma deposited tungsten nitride thin film*; Appl. Phys. Lett. **64** (5) (1994), pp 619-621
- [50] C.J. Galewski, P.N. Gadgil, L.D. Matthyse, C.A. Sans, V.S. Dharmadhikari; *The effect of annealing temperature on  $WN_x$  morphology and diffusion barrier integrity*; Advanced Metallization and Interconnect for ULSI Applications in 1996, Pittsburgh, PA, USA: Materials Research Society, 1997, pp 277-282, – ISBN 1-55899-385-1
- [51] C.J. Galewski, C.A. Sans, P.N. Gadgil, L.D. Matthyse, N. Zetterquist; *W/ $WN_x$  as a Low-Resistance Gate Material and Local Interconnect*; Microelectronic Engineering **37/38**, (1997), pp 365-372
- [52] C. Meunier, C. Monteil, C. Savall, F. Palmino, J. Weber, R. Berjoan, J. Durand; *RBS-ERDA, XPS and XRD characterizations of PECVD tungsten nitride films*; Appl. Surf. Sci. **125** (1998), pp 313-320
- [53] J. Lin, A. Tsukune, T. Suzuki, M. Yamada; *Conversion of tungsten nitride to pure tungsten*; J. Vac. Sci. Technol. **A16** (2), (1998), pp 611-614
- [54] J. Lin, A. Tsukune, T. Suzuki, M. Yamada; *Different effect of annealing temperature on resistivity for stoichiometric, W rich, and N rich tungsten nitride films*; J. Vac. Sci. Technol. **A17** (3), (1999), pp 936-938
- [55] J.P. Lu, W.Y. Hsu, J.D. Luttmer, L.K. Magel, H.L. Tsai; *A new process for depositing tungsten nitride thin films*; J. Electrochem. Soc. **145** (2), (1998), pp L21-L23
- [56] J.P. Lu, W.Y. Hsu, Q.Z. Hong, G.A. Dixit, V.T. Cordasco, S.W. Russel, J.D. Luttmer, R.H. Havemann, L.K. Magel, H.L. Tsai; *An ammonia-free PECVD process for depositing tungsten nitride films and its application in copper metallization* Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications in 1997, Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 1998, pp 87-93, – ISBN 1-55899-412-2
- [57] K.K. Lai, A.W. Mak, T.P.H.F. Wendling, P. Jian, B. Hathcock; *Characterization of a PECVD  $W_xN$  process using  $N_2$ ,  $H_2$  and  $WF_6$* ; Thin Solid Films **332**, (1998), pp 329-334
- [58] H. Li, I. Heyvaert, S. Jin, F. Lanckmans, B. Brijs, H. Bender, K. Maex, L. Froyen; *Characterization and barrier properties for Cu metallization of tungsten nitride deposited by PECVD using  $WF_6+N_2+H_2$* ; Advanced Metallization Conference in 1998 (AMC 1998), Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 1999, pp 297-303. – ISBN 1-55899-484-X
- [59] A. Vijayendran, M. Danek; *Characterization of PECVD  $WN_x$  for copper barrier application*; Advanced Interconnects and Contacts, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 564 ; Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 1999, pp 327-334, - ISBN 1-55899-471-8
- [60] S. Ganguli, L. Chen, T. Levine, B. Zheng, M. Chang; *Development of tungsten nitride film as barrier layer for copper metallization*; J. Vac. Sci. Technol. **B18** (1), (2000), pp 237-241



- [61] H. Li, S. Jin, H. Bender, F. Lanckmans, I. Heyvaert, K. Maex, L. Froyen; *Characterization of  $WF_6/N_2/H_2$  plasma enhanced chemical vapor deposited  $W_xN$  films as barriers for Cu metallization*; J. Vac. Sci. Technol. **B18** (1), (2000), pp 242-251
- [62] A. Jain, O. Adetutu, B. Ekstrom, B. Fiordalice, R. Venkatraman, E. Weitzman; *Prozess development, film characterization, and integration of PECVD  $W_2N$  as diffusion barrier for copper metallization*; Advanced Metallization Conference in 1998 (AMC 1998), Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 1999, pp 305-311. – ISBN 1-55899-484-X
- [63] S. Smith, W.M. Li, K.E. Elers, K. Pfeifer; *Physical and electrical characterization of ALCVD™ TiN and  $WN_xC_y$  used as a copper diffusion barrier in dual damascene backend structures*; Abstractband MAM 2005; 6-9 März, Dresden, Germany
- [64] T. Abell, J. Schuhmacher, Y. Travaly, K. Maex; *Nucleation and growth dependence of ALD WNC on substrate surface conditions*; Materials, Technology and Reliability for Advanced Interconnects and Low-k Dielectrics - 2004, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 812, Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 2004, pp 141-146, ISBN 1-55899-762-8
- [65] S. Bystrova, A.A.I. Aarnink, J. Holleman, R.A.M. Wolters; *Atomic layer deposition of  $W_{1.5}N$  barrier films for Cu metallization*; J. Electrochem. Soc. **152** (7), (2005), pp G522-G527
- [66] S.-H. Kim, S.S. Oh, H.-M. Kim, D.-H. Kang, K.-B. Kim, W.-M. Li, S. Haukka, M. Tuominen; *Characterization of atomic layer deposited  $WN_xC_y$  thin Film as a diffusion barrier for copper metallization*; J. Electrochem. Soc. **151** (4), (2005), pp C272-C282
- [67] H.S. Sim, J.H. Park, Y.T. Kim; *A new atomic layer deposition of W-N thin films*; phys. stat. sol. (a) **201** (13), (2004), R92-R95
- [68] J.S. Becker, S. Suh, S. Wang, R.G. Gordon; *Highly Conformal thin films of tungsten nitride prepared by atomic layer deposition from a novel precursor*; Chem. Mater. **15**, (2003), pp 2969-2976
- [69] A. Garscadden, R. Nagpal; *Non-equilibrium electronic and vibrational kinetics in  $H_2-N_2$  and  $H_2$  discharges*; Plasma Sources Sci. Technol. **4**, (1995), pp 268-280
- [70] J.T. Gudmundsson; *Experimental studies of  $H_2/Ar$  plasma in a planar inductive discharge*; Plasma Sources Sci. Technol. **7**, (1999), pp 330-336
- [71] H. Drost; *Plasmachemie*; Berlin, Akademie-Verlag 1978
- [72] T. Eriksson, M. Östling, P. Mogyorosi, J.-O. Carlsson, J. Keinonen; *Principles of fluorine distribution in chemical vapor deposited tungsten films*; J. Electrochem. Soc. **139** (11), (1992), pp 3267-3271
- [73] S. Riedel, K. Weiss, S.E. Schulz, T. Gessner; *Adhesion Study on Copper Films Deposited by MOCVD*; Advanced Metallization Conference in 1999 (AMC 1999), Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 2000, pp 195-199. – ISBN 1-55899-539-0
- [74] Z. Tökei, D. McInerney, M. Baklanov, G.P. Beyer, K. Maex; *Step coverage and continuity of an I-PVD Ta(n) barrier layer: limitations*; Interconnect Technology Conference, 2001. Proceedings of the IEEE 2001 International, pp 213 - 215
- [75] Autorenkollektiv; *Abschlussbericht zum Projekt Ultradünne nanostrukturierte Diffusionsbarrieren*, BMBF N 1067

- [76] R. Hübner; *Dünne tantalbasierte Diffusionsbarrieren für die Kupferleitbahntechnologie: Thermische Stabilität, Ausfallmechanismen und Einfluss auf die Mikrostruktur des Metallisierungsmaterials*; Dissertation, TU Dresden, 2004
- [77] S.-K. Rha, S.-Y. Lee, W.-J. Lee, J.-S. Hwang, C.-O. Park, D.-W. Kim, Y.-S. Lee, C.-N. Whang; *Characterization of TiN barriers against Cu diffusion by capacitance-voltage measurement*; J. Vac. Sci. Technol. **B 16** (4), (1998), pp 2019-2025
- [78] P. Arzt; *Elektrische Messverfahren zur Bestimmung der ionischen Instabilität des aktiven Isolators in der MIS-Technologie*; Dissertation, Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, 1983
- [79] S. Zimmermann, R. Ecke, M. Rennau, S.E. Schulz, M. Hecker, A. Voss, H.-J. Engelmann, N. Mattern, E. Zschech, T. Gessner; *Characterisation of a PECVD  $W_N$  barrier layer against copper diffusion*; Advanced Metallization Conference in 2003 (AMC 2003), Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 2004, pp 397-402 (ISBN 1-55899-757-1)
- [80] F.C.T. So, E. Kolawa, X.-A. Zhao, E.T.-S. Pan, M.-A. Nicolet;  *$W_xN_{1-x}$  alloys as diffusion barriers between Al and Si*; J. Appl. Phys. **64** (5), (1988), pp 2787-2789
- [81] M. Reinicke; *Charakterisierung von MOS-Strukturen zur Beurteilung der Stabilität von ultra-dünnen TaSiN-Diffusionsbarrieren gegenüber der Diffusion von Kupfer*; Diplomarbeit, TU Dresden, 2003
- [82] J.S. Reid, E.Kolawa, C.M. Garland, M.-A. Nicolet, F. Cardone, D. Gupta, R.P. Ruiz; *Amorphous (Mo, Ta, or W)-Si-N diffusion barriers for Al metallization*; J. Appl. Phys. **79** (2), (1996), pp 1109-1115
- [83] Y. Shimooka, T. Iijima, S. Nakamura, K. Suguro; *Correlation of W-Si-N film microstructure with barrier performance against Cu diffusion*; Jpn. J. Appl. Phys. **36**, (1997), pp 1589-1592
- [84] A. Vomiero, S. Frabboni, E. Boscolo Marchi, A. Quaranta, G. Della Mea, G. Mariotto, L. Felisari; *Structural and functional characterization of W-Si-N sputtered thin films for copper metallization*; Technology and Reliability for Advanced Interconnects and Low-k Dielectrics - 2004, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 812, Warrendale, PA, USA: Materials Research Society, 2004, pp 153-158, ISBN 1-55899-762-8
- [85] A. Vomiero, E. Boscolo Marchi, G. Mariotto, A. Quaranta, G. Della Mea, G. Ottaviani, R. Tonini, M. Butturi, G. Martinelli; *Composition and resistivity changes of reactively sputtered W-Si-N thin films under vacuum annealing*; Appl. Phys. Lett. **88**, (2006), pp 031917-1 – 031917-3
- [86] X.-P. Qu, H. Lu, T. Peng, G.-P. Ru, B.-Z. Li; *Effect of preannealing on the diffusion barrier properties for ultrathin W-Si-N thin films*; Thin Solid Films **462-463**, (2004), pp 67-71
- [87] A. Hirata, T. Hosoya, K. Machida, H. Takaoka, H. Akiya; *A  $WSi_xN$  diffusion barrier formed with electron cyclotron resonance nitrogen plasma*; J. Electrochem. Soc. **143** (11), (1996), pp3747-3751
- [88] A. Hirata, K. Machida, S. Maeyama, Y. Watanabe, H. Kyuragi; *Diffusion barrier mechanism of extremely thin tungsten silicon nitride film formed by ECR plasma nitridation*; Jpn. J. Appl. Phys. **37**, (1998), pp 1251-1255
- [89] A. Hirata, K. Machida, N. Awaya, H. Kyuragi, M. Maeda, *Copper Damascene Interconnection with tungsten silicon nitride diffusion barrier formed by electron cyclotron resonance plasma nitridation*; Jpn. J. Appl. Phys. **38**, (1999), pp 2355-2359

- [90] M.T. Wang, L.J. Chen, M.C. Chen; *Barrier capabilities of selective chemical vapor deposited W films and WSiN/WSi<sub>x</sub>/W stacked layers against Cu diffusion*; J. Electrochem. Soc. **146** (2), (1999), pp 728-734
- [91] M.T. Wang, Y.C. Lin, J.Y. Lee, C.C. Wang, M.C. Chen; *Effective improvement on barrier capability of chemical vapor deposited WSi<sub>x</sub> using N<sub>2</sub> plasma treatment*; J. Electrochem. Soc. **146** (4), (1999), pp 1583-1592
- [92] M.T. Wang, M.H. Chuang, L.J. Chen, M.C. Chen; *Effects of composition and N<sub>2</sub> plasma treatment on the barrier effectiveness of chemically vapor deposited WSi<sub>x</sub> films*; J. Vac. Sci. Technol. B **18** (4), (2000), pp 1929-1936
- [93] J. E.J. Schmitz; *Chemical vapor deposition of tungsten and tungsten silicides*; Park Ridge, NJ, USA: Noyes Publications, 1991, -ISBN 0-8155-1288-0
- [94] P.M. Smith, J.S. Custer, J.G. Flemming, E. Roherty-Osmun; *Chemical vapor deposition of ternary refractory nitrides for diffusion barrier applications*; In: Proceedings Thirteenth International VLSI Multilevel Interconnection Conference (VMIC)-1996, pp 162-167
- [95] J.G. Flemming, P.M. Smith, J.S. Custer, E. Roherty-Osmun, M. Cohn, R.V. Jones, D.A. Roberts, J.A.T. Norman, A.K. Hochberg, J.S. Reid, Y.-D. Kim, T. Kacsich, M.-A. Nicolet; *Characteristics of CVD ternary refractory nitride diffusion barriers*; Advanced Metallization and Interconnect for ULSI Applications in 1996, Pittsburgh, PA, USA: Materials Research Society, 1997, pp 245-250, – ISBN 1-55899-385-1
- [96] J.G. Flemming, E. Roherty-Osmun, P.M. Smith, J.S. Custer, Y.-D. Kim, T. Kacsich, M.-A. Nicolet, C.J. Galewski; *Growth and properties of W-Si-N diffusion barriers deposited by chemical vapor deposition*; Thin Solid Films **320**, (1998), pp10-14
- [97] O.H. Gokce, S. Amin, N.M. Ravindra, D.J. Szostak, R.J. Paff, J.G. Flemming, C.J. Galewski; J. Shallenberger, R. Eby; *Effects of annealing on X-ray amorphous CVD W-Si-N barrier layer materials*; Thin Solid Films **353**, (1999), pp 149-156
- [98] S. Bystrova, J. Hollemann, A. van Zomeren, P. Woerlee; *Growth and properties of LPCVD W-Si-N layers*; Microelectronic Engineering **55** (1), (2001), pp 189-195
- [99] S. Bystrova, J. Hollemann, P.H. Woerlee, R.A.M. Wolters; *Electrical characterization and properties of LPCVD WSi-N barrier layers for Cu-metallization*; STW-2000, Proceedings SAFE 2000, ISBN-90-73461-24-3
- [100] R. Somatri-Bouamrane, N. Chevarier, A. Chevarier, A.M. Dutron, E. Blanquet, R. Madar; *Ion beam analysis of ternary silicides Me-Si-N (Me = Re, Ta, Ti, W) thin films used as diffusion barriers in advanced metallization*; In: Electrochemical Society Proceedings Volume 97-25, Chemical Vapor Deposition XIV and EUROCVI 11 (1997), pp 741-748, - ISBN 1-56677-178-1
- [101] E. Blanquet, A.M. Dutron, V. Ghetta, C. Bernard, R. Madar; *Evaluation of LPCVD Me-Si-N (Me = Ta, Ti, W, Re) diffusion barriers for Cu metallization*; Microelectronic Engineering **37/38**, (1997), pp 189-195
- [102] Y.T. Kim, S.-K. Min, S.S. Yom, J.S. Hong, C.Y. Hong; *Effects of SiH<sub>4</sub> on the resistivity of plasma enhanced chemical vapor deposition of tungsten thin films*; Journal of the Korean Physical Society **23** (6), (1990), pp 518-522
- [103] Y.T. Kim, S.-K. Min, J.S. Hong, C.-K. Kim; *Highly conductive tungsten thin films prepared by the plasma-assisted silane reduction process*; Jap. J. Appl. Phys. **30** (4), (1991), pp 820-826

- [104] C. Monteil, R. Berjoan, J. Durand; *Compositional and structural modifications of tungsten based films deposited by low-frequency plasma-enhanced CVD*; Journal of Chemical Vapor Deposition **2**, (1994), pp 251-268
- [105] S.E. Schulz; *Untersuchung des selektiven Wolfram-CVD-Prozesses zur Viafüllung*; Dissertation, TU Chemnitz-Zwickau, 1996, Shaker Verlag 1997,-ISBN 3-8265-2646-5
- [106] P.W. Atkins; *Einführung in die physikalische Chemie: Ein Lehrbuch für alle Naturwissenschaftler*; Weinheim, VCH, 1993, ISBN 3-527-28027-8

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Querschnitt der hierarchischen Struktur einer Mikroprozessoreinheit [4, Jahr 2005].....	17
Abb. 2:	Anteil der Barriere am Gesamtwiderstand der Leitbahn, mit und ohne Skalierung der Schichtdicke.....	18
Abb. 3:	Abscheiderate in der SW-Kammer ohne Trägergas für verschiedene Plasmaleistungen mit den Parametern: $\Phi(\text{WF}_6) = 7 \text{ sccm}$ , $\Phi(\text{N}_2) = 70 \text{ sccm}$ , $\Phi(\text{H}_2) = 300 \text{ sccm}$ , $T = 400^\circ\text{C}$ , $p = 600 \text{ Pa}$ , Sekundärkurve: Abscheiderate in Funktion von $p(\text{WF}_6)$ bei 100 W.....	39
Abb. 4:	Abscheiderate in der SW- und BW-Kammer mit Trägergas für verschiedene Plasmaleistungen mit den Parametern:.....	40
Abb. 5:	Abscheiderate in Funktion der Plasmaleistung in der BW-Kammer mit $\Phi(\text{WF}_6) = 3 \text{ sccm}$ , $\Phi(\text{N}_2) = 240 \text{ sccm}$ , $\Phi(\text{H}_2) = 240 \text{ sccm}$ , $\Phi(\text{ges}) = 2500 \text{ sccm}$ , $T = 400^\circ\text{C}$ , $p = 432 \text{ Pa}$ .....	40
Abb. 6:	Rate in Abhängigkeit vom Druck; BW-Kammer mit SW-Prozess, $\Phi(\text{ges}) = 522 \text{ sccm}$ .....	41
Abb. 7:	Inhomogenität der Schichtdicke über den Wafer in Funktion des Gesamtgasflusses und Druck für die BW-Kammer.....	41
Abb. 8:	elektrischer Widerstand in Funktion der Abscheidetemperatur (Suszeptor): Parameter: $\Phi(\text{H}_2) = 300 \text{ sccm}$ ; $\Phi(\text{WF}_6) = 7 \text{ sccm}$ ; $\Phi(\text{N}_2) = 70 \text{ sccm}$ ; $P = 100 \text{ W}$ ; $p(\text{ges}) = 600 \text{ Pa}$ .....	44
Abb. 9:	elektrischer Widerstand in Funktion der Plasmaleistung: Parameter: $T = 400 \text{ C}$ ; $p(\text{ges}) = 600 \text{ Pa}$ $\Phi(\text{H}_2) = 300 \text{ sccm}$ ; $\Phi(\text{WF}_6) = 7 \text{ sccm}$ ; $\Phi(\text{N}_2) = 70 \text{ sccm}$ ;.....	44
Abb. 10:	W/N-Verhältnisse der 2 RBS-Messungen in Abhängigkeit der Flussverhältnisse $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2)$ .....	46
Abb. 11:	W/N-Verhältnisse der zweiten RBS-Messung getrennt nach den beiden $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$ -Verhältnissen in Abhängigkeit zu $\Phi(\text{N}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$ .....	46
Abb. 12:	inhomogener Schichtaufbau durch $\text{H}_2$ - Zwischenplasma während der Abscheidung.....	48
Abb. 13:	homogener Schichtaufbau: $\text{H}_2$ -Zwischenplasma erfolgte während Inkubationszeit.....	48
Abb. 14:	TOF- SIMS Tiefenprofile von WN; F; H, O und WO zu den Proben in Tabelle 2, für $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2) = 1$ ohne Zwischenplasma und $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2) = 4$ mit $\text{H}_2$ -Zwischenplasma zu verschiedenen Zeiten.....	50
Abb. 15:	Einfluss von Druck und Temperatur auf die Schichtspannung von 10 nm $\text{WN}_x$ bei einem Gesamtgasfluss von 2000 sccm.....	51
Abb. 16:	unterer Bereich eines Vias mit Inselwachstum an den Seitenwänden.....	53
Abb. 17:	REM-Aufnahme mit Seitendetektor einer $\text{WN}_x$ Oberfläche nach 30 s Abscheidung ( $\cong 5 \text{ nm}$ ), mit $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Vorplasma; Bildnachbearbeitung mittels Kontrastverschärfung.....	53

Abb. 18:	hohe Seitenwandrauigkeit der Strukturen, mit 50 nm $WN_x$ beschichtet; a) in der Bruchansicht; b) in der Draufsicht auf die Oberfläche des Wafers.....	55
Abb. 19:	TEM-Hellfeldbilder zur Kantenbedeckung.....	56
Abb. 20:	TEM-Hellfeldbilder zur Kantenbedeckung im 2. Iterationsschritt.....	57
Abb. 21:	elektrischer Widerstand von $WN_{x1}$ , $WN_{x2}$ und $WN_{x3}$ als Funktion der Schichtdicke .....	60
Abb. 22:	elektrischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke einer kristallinen Barriere am Beispiel TiN .....	60
Abb. 23:	Lichtmikroskopische Untersuchungen der $WN_x$ - und $SiO_2$ -Oberflächen nach Delamination im Grenzbereich $WN_x/SiO_2$ : a) Übersichtsbild der $WN_x$ Grenzfläche .....	63
Abb. 24:	Topographie der Seitenwände bedingt durch Lithographie und Strukturätzen: riefenartig .....	66
Abb. 25:	GDOES-Tiefenprofilverläufe der Elemente Wolfram (a) und Stickstoff (b) im Schichtsystem $Cu/10\text{ nm}WN_x/SiO_2/Si$ für die drei Zusammensetzungen $WN_{x1}$ , $WN_{x2}$ und $WN_{x3}$ im Ausgangszustand.....	69
Abb. 26:	GI-XRD-Diagramme der Schichtstapel $Cu/10\text{ nm}WN_{x(1,2,3)}/SiO_2/Si$ im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung im Vakuum bei unterschiedlichen Temperaturen .....	71
Abb. 27:	GI-XRD-Diagramm von $WN_{x1}$ und $WN_{x2}$ ohne Kupferabdeckung nach Wärmebehandlung $600^\circ C/1h$ im Vakuum .....	72
Abb. 28:	Röntgenreflektogramme vom Schichtstapel $CVD-Cu/10\text{ nm}WN_{x2}/SiO_2/Si$ im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung $600^\circ C/1h$ im Vakuum .....	72
Abb. 29:	GDOES-Tiefenprofile der Elemente Stickstoff (a) und Wolfram (b) im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung in Vakuum bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten im Schichtsystem: $CVD-Cu/10\text{ nm}WN_{x1}/SiO_2/Si$ .....	74
Abb. 30:	GDOES-Tiefenprofile der Elemente des Schichtsystems $CVD-Cu/10\text{ nm}WN_{x2}/SiO_2/Si$ im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung $600^\circ C/16\text{ h}$ ; Einfluss der Kupferagglomeration auf den Profilverlauf.....	74
Abb. 31:	TEM-Hellfeldaufnahmen (a-c) des Schichtsystems $CVD-Cu/WN_{x2}/SiO_2/Si$ im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung $600^\circ C/1h$ und EF-TEM-Verteilungsbilder von Stickstoff (d-f) für das Schichtsystem $CVD-Cu/WN_{x1}/SiO_2/Si$ nach $600^\circ C/1h$ (d), und das Schichtsystem $CVD-Cu/WN_{x2}/SiO_2/Si$ nach Wärmebehandlung $600^\circ C/1h$ (e) und $600^\circ C/16h$ (f).....	75
Abb. 32:	TEM-Hellfeldaufnahmen des Schichtsystems $PVD-Cu/10\text{ nm}WN_{x3}/SiO_2/Si$ im Ausgangszustand (a) und nach Wärmebehandlung bei $600^\circ C$ für 100h (b); amorphe Mikrostruktur.....	76
Abb. 33:	Elektronenbeugungsbild des Schichtsystems $PVD-Cu/10\text{ nm}WN_{x3}/SiO_2/Si$ ; einzelne Reflexe stammen von einem Kupferkorn, diffuse Ringe werden dem $WN_{x3}$ zugeordnet .....	77
Abb. 34:	elektrischer Widerstand der $WN_{x1}$ - und $WN_{x2}$ -Schichten (10 nm) im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung in $H_2$ - und $N_2$ -Atmosphäre bei $450^\circ C/1h$ und $550^\circ C/1h$ , und nach Vakuumtemperatur bei $450^\circ C$ , $550^\circ C$ und $600^\circ C$ für jeweils 1h.....	78

Abb. 35:	GI-XRD-Diagramme a) des Schichtsystems $WN_x1/SiO_2/Si$ im Ausgangszustand, nach Wärmebehandlung in $N_2$ -Atmosphäre bei $550^\circ C/1h$ und in $H_2$ -Atmosphäre bei $450^\circ C/1h$ ; b) des Schichtsystems PVD-Cu/ $WN_x1/SiO_2/Si$ im unbehandelten Zustand und nach Wärmebehandlung in $H_2$ -Atmosphäre bei $450^\circ C$ und $550^\circ C$ für 1h.....	78
Abb. 36:	Prinzip des Kapazitäts-Spannungs-Verfahrens: Verschiebung von $U_{FB}$ nach Wärmebehandlung.....	81
Abb. 37:	Kapazitäts-Zeit Verhalten eines in tiefe Verarmung gepulsten MIS-Kondensators, Verkürzung der Relaxationszeit $\tau$ durch Kupferionendiffusion in die $SiO_2/Si$ Grenzfläche und/oder ins Silizium.....	83
Abb. 38:	Präparationsabfolge zur Herstellung von MIS-Strukturen für die elektrische Charakterisierung, Ausgangspunkt sind mit 100 nm $SiO_2$ beschichtete Si-Wafer.....	85
Abb. 39:	veränderte Präparationsabfolge der MIS-Strukturen auf thermischen Oxid.....	86
Abb. 40:	TVS-Messungen am thermischen $SiO_2$ und am PE- $SiO_2$ a) im Ausgangszustand, b) am thermischen $SiO_2$ und c) am PE- $SiO_2$ nach Wärmebehandlung $400^\circ C/1 h$ in Formiergas zur Bestimmung der Alkali-Kontamination.....	87
Abb. 41:	Ausschnitt der CV-Kurven der MIS-Referenzstrukturen im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlungen in $Ar/5\%H_2$ a) Struktur nur mit Barrierematerial $WN_x3$ ; b) Verwendung von p-dotierten Wafern für die Referenzstruktur Kupfer ohne Barriere.....	88
Abb. 42:	Ausschnitte aus den CV-Kurven für die MIS-Strukturen und dazugehörige Flachbandspannungswerte für die sequentiellen Temperungen; a) auf thermischen $SiO_2$ ; b) auf PE- $SiO_2$ ; und c) für die Aluminiumreferenzen auf thermischen $SiO_2$ als auch PE- $SiO_2$ .....	91
Abb. 43:	effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer $\tau_{g,eff}$ nach Wärmebehandlungen in $Ar/5\% H_2$ .....	93
Abb. 44:	TVS-Messungen von MIS-Strukturen auf thermischen $SiO_2$ .....	95
Abb. 45:	Form- und Lageänderung der TVS-Kurven auf PE- $SiO_2$ im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung in $Ar/5\% H_2$ ; MIS-Struktur: n-Si/PE- $SiO_2/10 nm WN_x/500 nm Cu/40 nm Ta/ 300 nm Al$ .....	97
Abb. 46:	Isothermischer Schnitt durch das W-Si- $\frac{1}{2}N_2$ Phasendiagramm, eingetragen sind aus der Literatur entnommene Zusammensetzungen, welche mittels PVD und CVD abgeschieden wurden, Pfeile symbolisieren steigende Widerstände mit Änderungen der Zusammensetzungen im jeweiligen Verbindungstriangel; Verbindungslinien zwischen den kristallographischen Zusammensetzungen und $Si_3N_4$ entsprechen der Nichtmischbarkeit der kristallinen Phasen (keine polymorphe Phasenausbildung).....	105
Abb. 47:	GDOES-Tiefenprofile der Elemente Si, W, N im Zweischichtsystem Si-O-N/ $WN_x$ in Abhängigkeit des Verhältnisses $\Phi(SiH_4)/\Phi(WF_6)$ .....	109
Abb. 48:	TEM-Hellfeldbilder des Zweischichtsystems Si-O-N/ $WN_x$ abgeschieden mit $\Phi(SiH_4)/\Phi(WF_6) = 9$ , deutliche Kristallitbildung von Wolfram in einer amorphen Matrix.....	110

Abb. 49:	TEM-EELS am Dunkelfeldbild von $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6) = 9$ ; $\text{WN}_x$ -Schicht erscheint hell, Viereck entspricht senkrechter Linie in den Konzentrationsprofilen.....	111
Abb. 50:	Schichtdicke und Schichtwiderstand der $\text{WSiN}$ -Schichten in Abhängigkeit von $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$ ; a) Vergleich der Dickenwerte bestimmt mit XRR oder an geätzten Strukturen mit Profilometer am selben Wafer; b) Widerstandswerte von zwei Abscheideserien belegen Reproduzierbarkeit des Prozesses.....	112
Abb. 51:	XRR-Diagramm von $\text{WSiN}$ -Schichten nach der Abscheidung in Abhängigkeit des Silanflusses.....	113
Abb. 52:	AFM-Bilder von $\text{WSiN-2}$ und $\text{WSiN-3}$ mit Rauheitswerten, schwarz entspricht maximaler Höhe, vermutlich Partikelbildung bei $\text{WSiN-2}$ -Abscheidung.....	114
Abb. 53:	GDOES-Tiefenprofile der Elemente W, N und Si der $\text{WSiN}$ -Schichten im Vergleich zu einer 20 nm dünnen $\text{WN}_x3$ -Schicht (nach Absputtern der PVD-Deckschicht).....	115
Abb. 54:	GI-XRD-Diagramme der $\text{WSiN}$ -Zusammensetzungen.....	116
Abb. 55:	GI-XRD-Diagramme von $\text{WSiN-2}$ und $\text{WSiN-3}$ mit Kupferabdeckung im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlungen in Vakuum.....	117
Abb. 56:	GDOES-Tiefenprofile von Wolfram und Stickstoff im Vergleich für eine 20 nm $\text{WN}_x3$ -Schicht und etwa 10 nm $\text{WSiN-2}$ - und $\text{WSiN-3}$ -Schicht; Verschiebung entsteht durch unterschiedlich dicke Kupferdeckschicht.....	117
Abb. 57:	TEM-Hellfeldaufnahmen von $\text{WSiN-2}$ auf thermischen Oxid mit Kupferdeckschicht.....	118
Abb. 58:	OES-Untersuchungen des Abscheideschrittes in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Gaszuführung zum Prozess und des jeweiligen Gases oder Gasmischung....	119
Abb. 59:	OES-Untersuchungen des binären $\text{WN}_x$ -Prozesses in Abhängigkeit des Argonflusses.....	120
Abb. 60:	Skizze P5000.....	144
Abb. 61:	Querschnitt der BW-Kammer.....	145
Abb. 62:	Skizze zum Gasverteilungssystem an der BW-Kammer.....	146
Abb. 63:	Skizze zum Gasverteilungssystem an der SW-Kammer.....	146
Abb. 64:	Prinzipskizze zum 4 point bending Test.....	149
Abb. 65:	REM Bilder nach HF etch dip test an Gräben und Stegen mit 5 nm $\text{WN}_x3$ an Seitenwand nach:.....	151
Abb. 66:	Ausschnitt aus den CV-Kurven für die MIS-Strukturen auf thermischen Oxid im Ausgangszustand und nach separater Temperung in $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ -Atmosphäre	152
Abb. 67:	Flachbandspannungen: a) für die separate Temperung; b) für verschiedene Wafer im Ausgangszustand.....	152
Abb. 68:	Ausschnitt aus den CV-Kurven für die MIS-Strukturen auf $\text{PE-SiO}_2$ im Ausgangszustand und nach separater Temperung.....	153
Abb. 69:	Flachbandspannungen: a) für die separate Temperung; b) für verschiedene Wafer im Ausgangszustand.....	153



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Proben zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Gasflussverhältnisse auf die Schichtzusammensetzung mit Ergebnissen der RBS-Messungen, den elektrischen Widerständen und Haftungsuntersuchung .....	45
Tabelle 2: Einfluss des H <sub>2</sub> -Zwischenplasmas auf die Haftung für verschiedene $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{N}_2)$ -Verhältnisse mit Bildern der Ergebnisse des X-Cut Tape Testes ....	47
Tabelle 3: Schichtwiderstände von WN <sub>x</sub> auf mit H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Plasma vorbehandelten und unbehandelten thermischen Oxidoberflächen kurz nach der Inkubationszeit.....	53
Tabelle 4: Kantenbedeckung in 0,5 µm weiten Graben-Strukturen in Funktion vom Spacing (Abstand Gasdusche von Suszeptor) .....	54
Tabelle 5: Übersicht über verwendete Prozessparameter zur Schichtabscheidung.....	60
Tabelle 6: Ergebnisse des HF-etch-dip-test an 40 nm WN <sub>x</sub> 3-Schichten auf thermischen SiO <sub>2</sub> .....	65
Tabelle 7: U <sub>FB</sub> der CV-Kurven der Struktur Si/therm. SiO <sub>2</sub> /Cu nach Formierungsbehandlung bei 350°C/0,5 h und nach Wärmebehandlungen in Ar/5% H <sub>2</sub> Atmosphäre, $\Delta U_{\text{FB}}$ bezogen auf die CV-Kurve der Formierungstemperatur und die daraus berechnete Zunahme an mobilen Ladungen im Oxid, Bestimmung der durch Kupferionen erzeugten Ladungen durch Abzug eingetragener Na <sup>+</sup> -Ionen.....	89
Tabelle 8: U <sub>FB</sub> der MIS-Strukturen auf thermischen SiO <sub>2</sub> und PE-SiO <sub>2</sub> nach Formierungstemperatur und Wärmebehandlung bis 500°C, $\Delta U_{\text{FB}}$ bezogen auf Formierungstemperatur und 450°C und daraus berechneter Ladungseintrag durch Kupferionen unter Beachtung des Natriumgehaltes (TVS) .....	90
Tabelle 9: Variation von $\Phi(\text{H}_2)/\Phi(\text{WF}_6)$ und $\Phi(\text{SiH}_4)/\Phi(\text{WF}_6)$ im ternären Abscheidprozess mit ansonsten gleichen Prozessbedingungen, Ergebnisse zu Schichtwiderstand, Inhomogenität, Schichtdicke und elektrischer Widerstand weisen auf nicht reproduzierbare Prozesse hin .....	108
Tabelle 10: Daten zu Gl. 5 und Eigenschaften von WF <sub>6</sub> und Ar .....	121
Tabelle 12: Übersicht über Unterschiede der SW- und BW-Abscheidkammer .....	145
Tabelle 13: Klebebänder mit unterschiedlicher Klebkraft für den X-Cut Tape Test, fett markiertes Band entspricht dem vorwiegend in dieser Arbeit verwendeten Klebeband.....	148
Tabelle 14: Benotung des Schichtabrisses .....	148



# Anhang

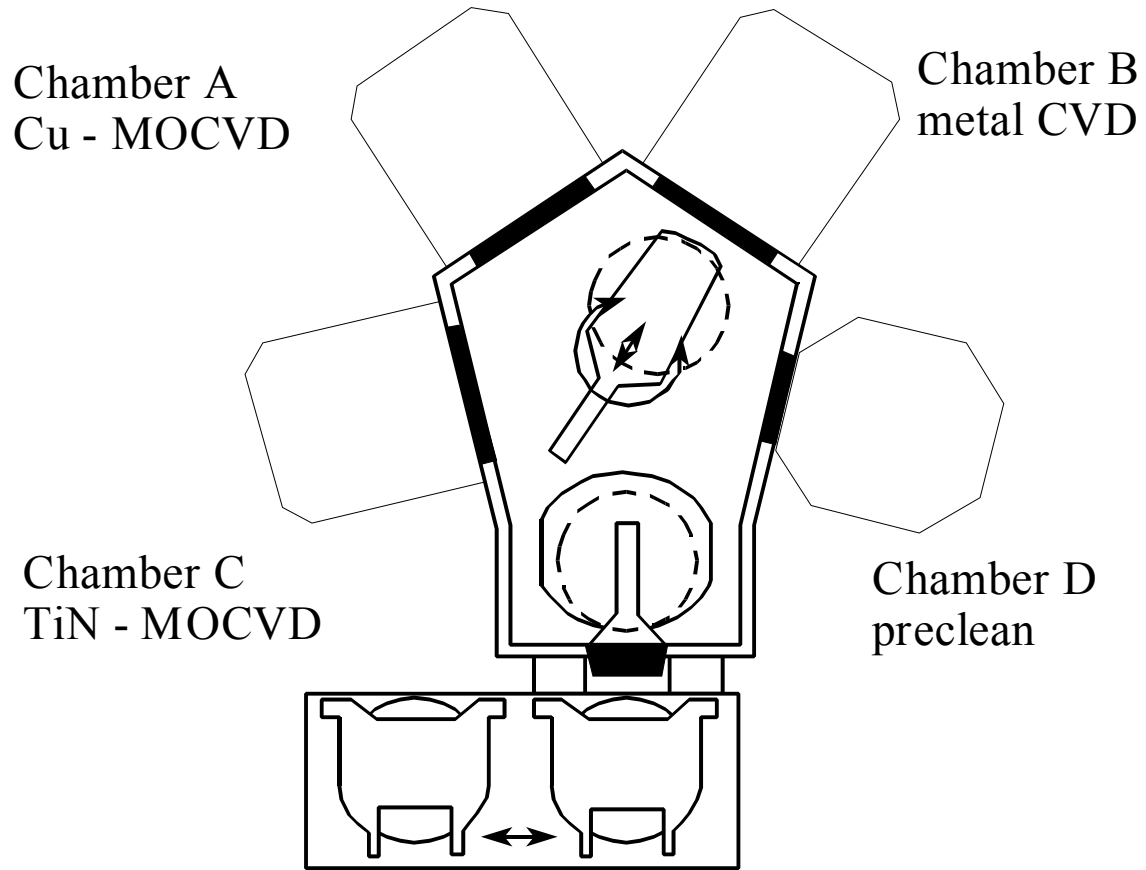
## Inhalt:

- A: Skizzen zur Abscheideanlage und CVD-Kammern
  - A I: Prinzipskizze der Abscheideanlage P5000
  - A II: Kammerquerschnitt
  - A III: Skizzen Gaseinlass
  
- B: Abscheiderezept  $WN_x$
  
- C: Beschreibung von Verfahren und Bedingungen
  - C I: X-Cut-Tape Test
  - C II: 4 point bending test
  - C III: Messgeräte und Bedingungen für Elektrische Charakterisierung
  
- D: Ergebnisse
  - D. I.: Ergebnisse des HF-Etch Dip Tests an Grabenstrukturen
  - D. II.: Elektrische Ergebnisse der separaten Temperungen

**A.: Prinzipskizzen zur Abscheideanlage und der CVD-Kammern**

**A. I.: Prinzipskizze zur Abscheideanlage**

Prinzipsskizze der für die CVD verwendeten Clusteranlage PRECISION 5000



*Abb. 60: Skizze P5000*

A. II.: Schematische Darstellung einer Blanket Tungsten CVD-Kammer

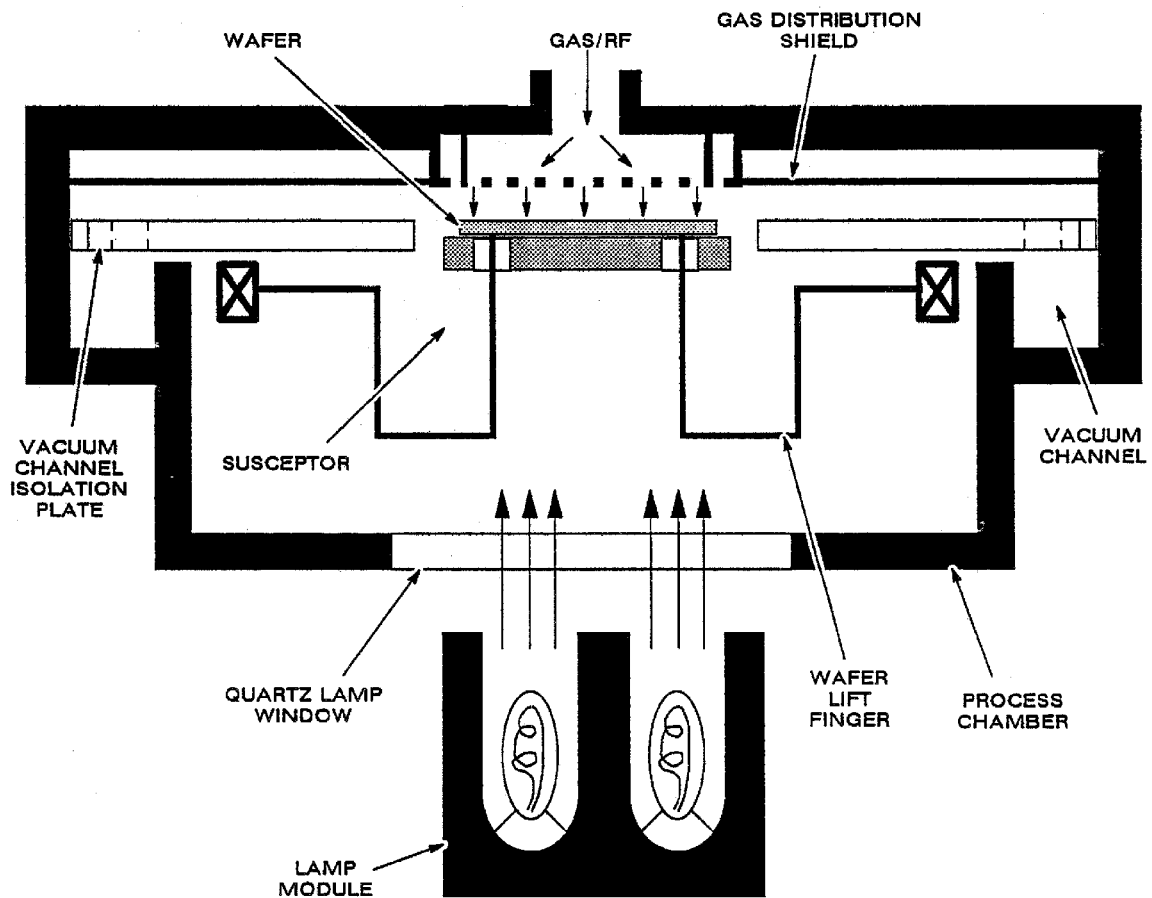


Abb. 61: Querschnitt der BW-Kammer

Tabelle 11: Übersicht über Unterschiede der SW- und BW-Abscheidkammer

	Selektive Tungsten	Blanket Tungsten
Pumpensystem	Turbo-, Roots- und Drehschieberpumpe	Roots- und Drehschieberpumpe
Kammervolumen	8000 cm <sup>3</sup>	3570 cm <sup>3</sup>
Vacuum Channel	Nicht vorhanden	ja
Vacuum Channel Isolation Plate	Keramik	Aluminium
Bottom Purge	nein	Ja
Wafer Lift Finger	Keramik	Keramik
Wafer Lift Finger Hub	Metall	Keramik

### A. III.: Prinzipskizzen zum Gaseinlass in Selektive und Blanket Tungsten Kammer

Blanket Tungsten Kammer

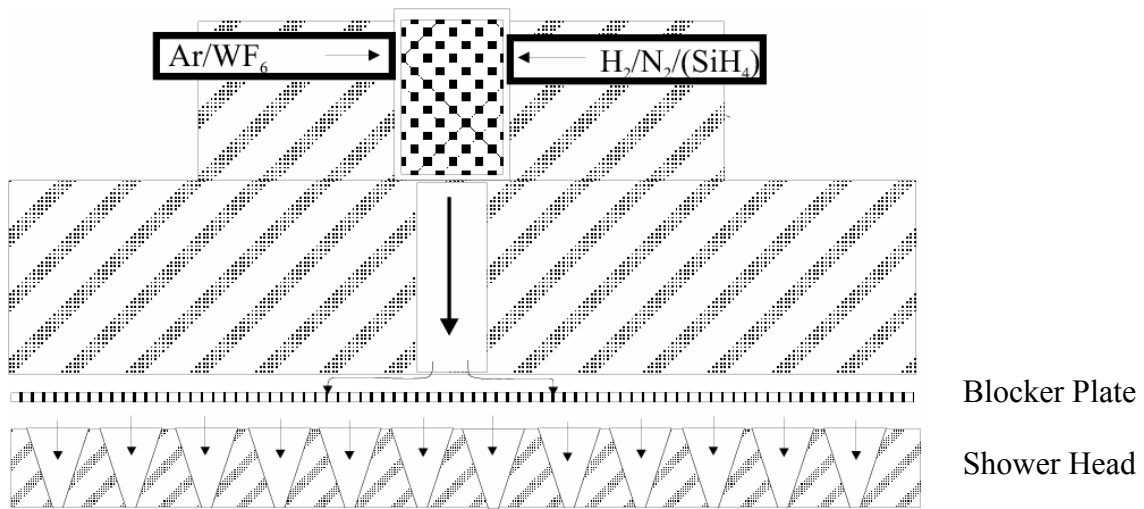


Abb. 62: Skizze zum Gasverteilungssystem an der BW-Kammer

Selektive Tungsten Kammer

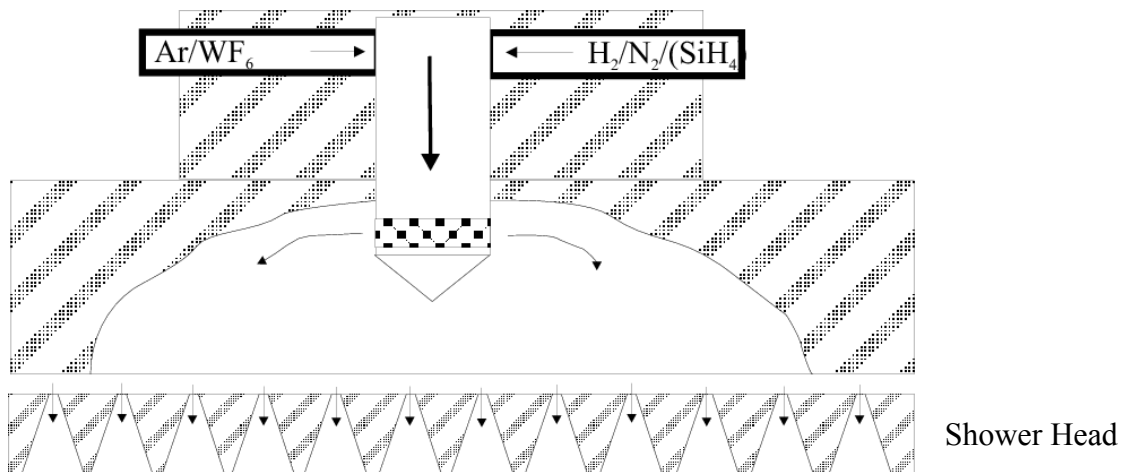


Abb. 63: Skizze zum Gasverteilungssystem an der SW-Kammer

## B: Abscheiderezept WN<sub>x</sub>

### B-WN-1

Step number, name	1, in position	2, heat wafer	3, set up	4, Pre Plasma	5, set pressure	6. set pressure	7, Plasma zündung	8, Deposition	9 Post Plasma	10, Purge	11 Purge	12 Pump	13, -3PV	14, -1 PV	15, Pump
Step end control	Suscept in pos.	by time	Press. in spec.	by time	Flow in spec.	Press. in spec.	by time	by time	by time	by time	by time	by time	by time	by time	by time
Max step time (sec)	5	120	15	30	10		5	39	30	20	20	20	10	150	20
Pressure (Torr)	TFO*	TFO	1	1	TFO	3,24	3,24	3,24	2	0,7	TFO	TFO	TFO	TFO	TFO
RF-Power (W)	0	0	0	100	0	0	55	55	55	0	0	0	0	0	0
Susc. temp. (°C)	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380
Ar bottom purge	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Susc. Spacing (mils)**	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	450	450	450	450	450
Ar		0	0	0	2020	2020	2020	2020	0	0	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub>		240	240	240	240	240	240	240	300	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub>		240	240	240	240	240	240	240	0	70	70	0	0	0	0
WF <sub>6</sub>		0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	-3 PV	-1 PV	0

\* TFO – Throttle fully open (Drosselventil voll geöffnet)

\*\* 1 mil = 0,025 mm

## C.: Angaben zu Untersuchungs- und Messverfahren

### C. I.:

#### **Bewertung der Haftfestigkeit mittels X-Cut Tape Test nach ASTM D 3359-78 mit Variation der Klebkraft**

#### **Notwendige Materialien und Werkzeuge:**

- Diamantschneidwerkzeug mit einem Schneidwinkel von  $\sim 15^\circ$ - $30^\circ$
- Handschuhe, Anrisschiene, Pinzette
- Gegenstand zum Andrücken des Klebebandes (z.B. Radiergummi)
- Klebebänder unterschiedlicher Klebkraft (siehe Tab. 13)

*Tabelle 12: Klebebänder mit unterschiedlicher Klebkraft für den X-Cut Tape Test, fett markiertes Band entspricht dem vorwiegend in dieser Arbeit verwendeten Klebeband*

Handelsbezeichnung	Klebkraft [N/25 mm]	Breite [mm]
Tesafilm 4104	5	25
Tesafilm 4129	7	25
<b>Tesafilm 4130</b>	10	25
Tesafilm 4320	12,5	25
Tesafilm 4137	13	25

#### **Testvorschrift:**

- Handschuhe benutzen und Wafer auf saubere feste Unterlage legen
- Zwei Risse im Winkel von  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  mit Länge von ca. 4 cm und Mittelpunkt als Schnittpunkt anfertigen. Schneidwerkzeug einmal pro Riss gleichmäßig und senkrecht zum Wafer an der Anrisschiene entlang führen.
- Klebeband ganzflächig über das Kreuz aufkleben und andrücken (Radiergummi) bis keine Luftblasen mehr sichtbar sind. Etwa 2 cm des Klebestreifens überhängen lassen.
- Nach einer Minute beginnend am Überhang im Winkel von  $180^\circ$  zur Klebefläche Band mit gleichmäßiger Geschwindigkeit von etwa 5 mm/s abziehen
- Klebeband und Wafer auf Schichtabrisse und versagende Grenzfläche untersuchen, Benotung nach Tabelle 13
- Um eine bessere Aussagekraft zu erreichen, wird empfohlen Punkt 1 bis 4 mindestens einmal an anderer Stelle auf dem Wafer zu wiederholen

*Tabelle 13: Benotung des Schichtabrisses*

<b>0</b>	ganzflächiger Abriss
<b>1</b>	großer Teil der Schicht wurde abgerissen (35 % - 65 % der Klebefläche)
<b>2</b>	größere Abrisse entlang der Schnitte (15 % - 35 % der Klebefläche)
<b>3</b>	kleine Abrisse entlang der Schnitte (5 % - 15 % der Klebefläche)
<b>4</b>	leichtes Abplatzen der Schicht entlang der Schnitte (bis 5 % der Klebefläche)
<b>5</b>	glatte Schnitttränder, kein Abplatzen



## C. II.: 4 point bending Test

### Präparationsschritte:

- Wafer mit zu testenden Schichtsystem und einen blanken Si-Wafer (Dummy) in Streifen von 2 cm Breite brechen
- diese Streifen in etwa 5,5 cm lange Stücke teilen und in der Breite nochmals halbieren (~1 cm)
- Oberflächen mit Stickstoffpistole reinigen
- jeweils ein Stück von Testwafer und Dummywafer auswählen, die idealerweise gleich groß sein sollten oder Testwaferstück etwas größer (nie Dummystück größer)
- Testwaferstück und Dummystück mit Epoxy 110 face to face zusammenkleben, überschüssiges Epoxidharz entfernen
- im Ofen bei 170°C/1 h aushärten
- Riss in Testwafer einbringen, dessen Tiefe 50-70% der Waferdicke betragen sollte, und parallel zu den Seitenwänden der Probe
- Exakte Platzierung der Probe in den Tester: Riss **muss** im Zentrum zwischen den beiden inneren Pins sein

$$G = \frac{21(1-\nu^2)M^2}{4Eb^2h^3}$$

$$M = \frac{FL}{2}$$

G = (kritische) Energierate

E = Elastizitätsmodul von Si

$\nu$  = Poissonzahl

b = Breite der Probe

d = Dicke der Probe

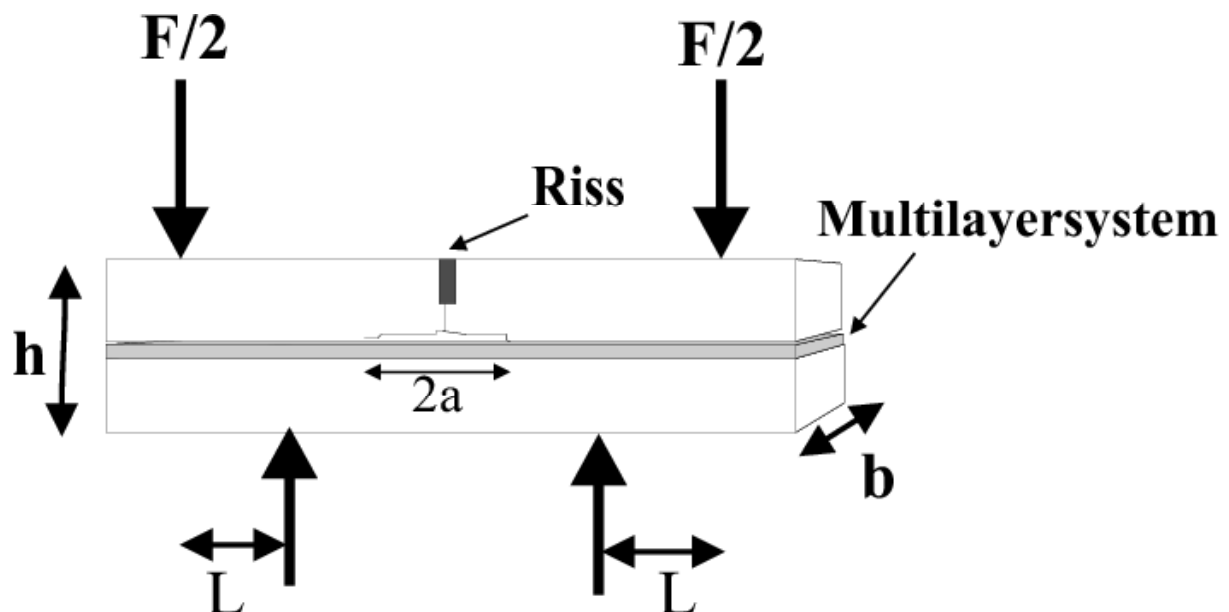


Abb. 64: Prinzipskizze zum 4 point bending Test

Entlehnt der Präparationsvorschrift von AMD Saxony LLC & Co. KG

### **C. III.: Geräte und Messbedingungen zur Elektrischen Charakterisierung der Barriere**

#### **CV- und Ct- Messungen**

Gerät: SSM-495 (Quecksilbersonde) für Beurteilung der Oxide (keine Metallelektrode)  
Keithley Modell 82 für präparierte MIS-Strukturen

Messbedingungen:  $f = 100 \text{ kHz}$

#### **TVS-Messungen**

Gerät: TVS 88 (Eigenbau von ZMD vor 1990)

Messbedingungen:  $T = 250^\circ\text{C}$   
 $U = +5\text{V bis } -2 \text{ V}$  (gemessen von positiv nach negativer U)  
 $dU/dt = 0,65 \text{ V/s}$

## D. I.: Ergebnisse des HF-Etch Dip Tests an Grabenstrukturen

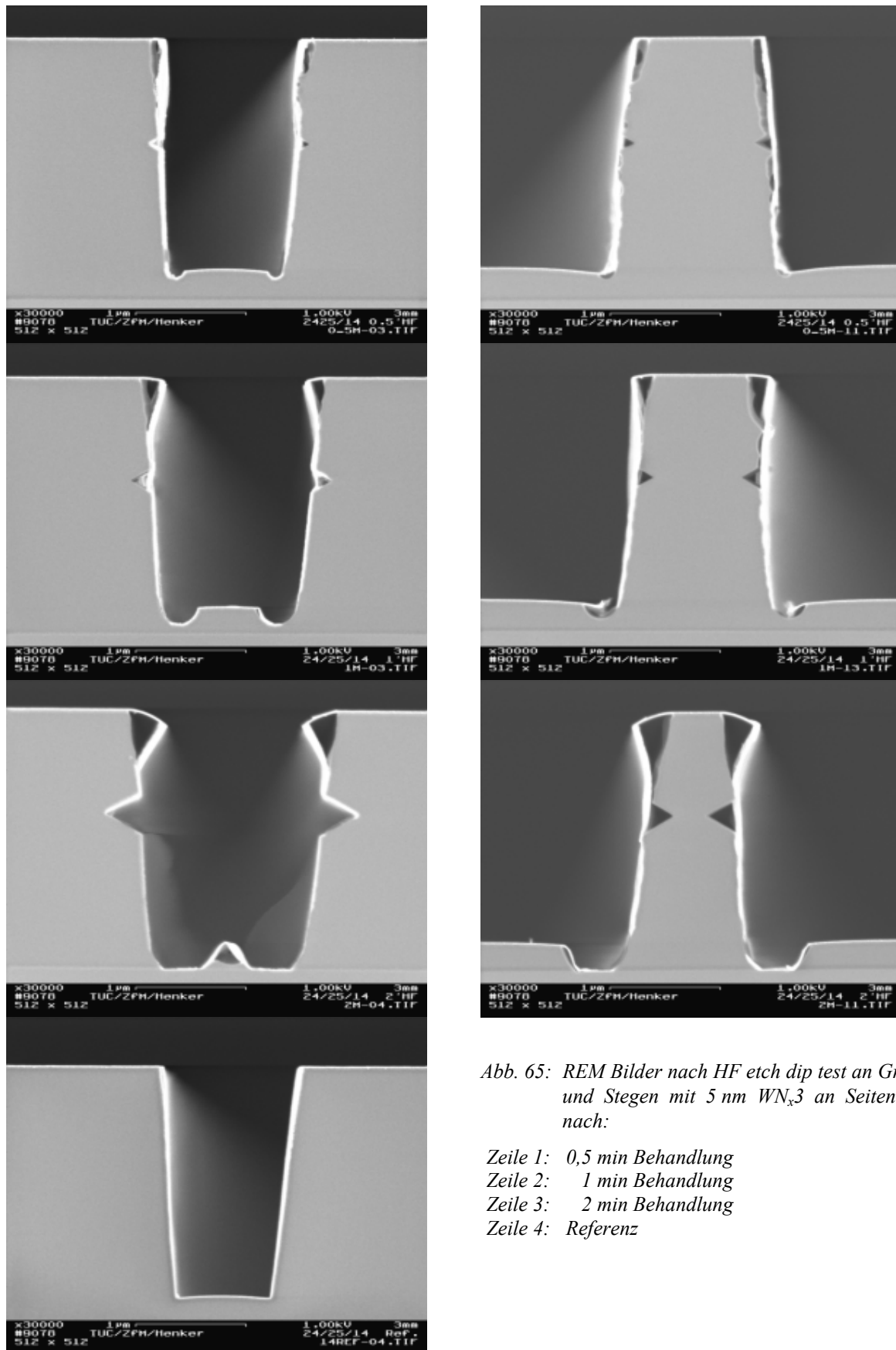


Abb. 65: REM Bilder nach HF etch dip test an Gräben und Stegen mit 5 nm  $WN_x3$  an Seitenwand nach:

- Zeile 1: 0,5 min Behandlung
- Zeile 2: 1 min Behandlung
- Zeile 3: 2 min Behandlung
- Zeile 4: Referenz

## D. II : Elektrische Ergebnisse

### D. II. a: MIS-Strukturen auf thermischen SiO<sub>2</sub>: Separate Temperung

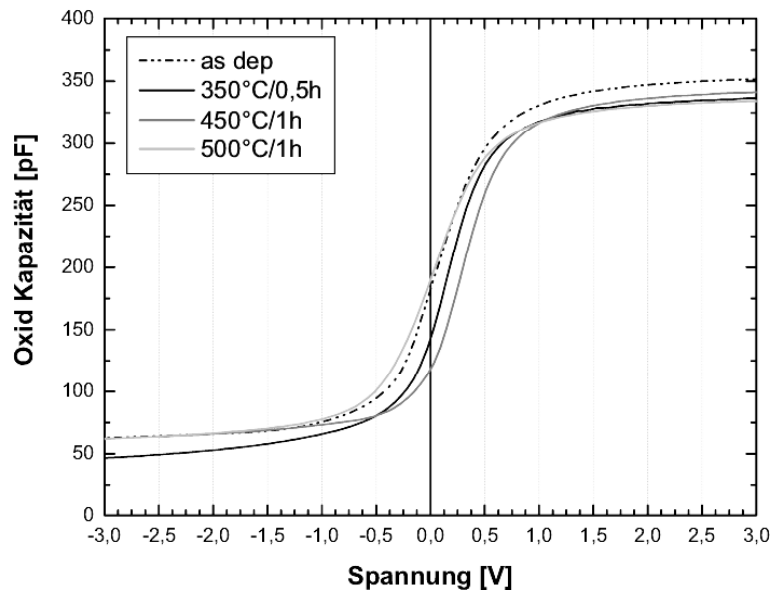


Abb. 66: Ausschnitt aus den CV-Kurven für die MIS-Strukturen auf thermischen Oxid im Ausgangszustand und nach separater Temperung in Ar/5% H<sub>2</sub>-Atmosphäre

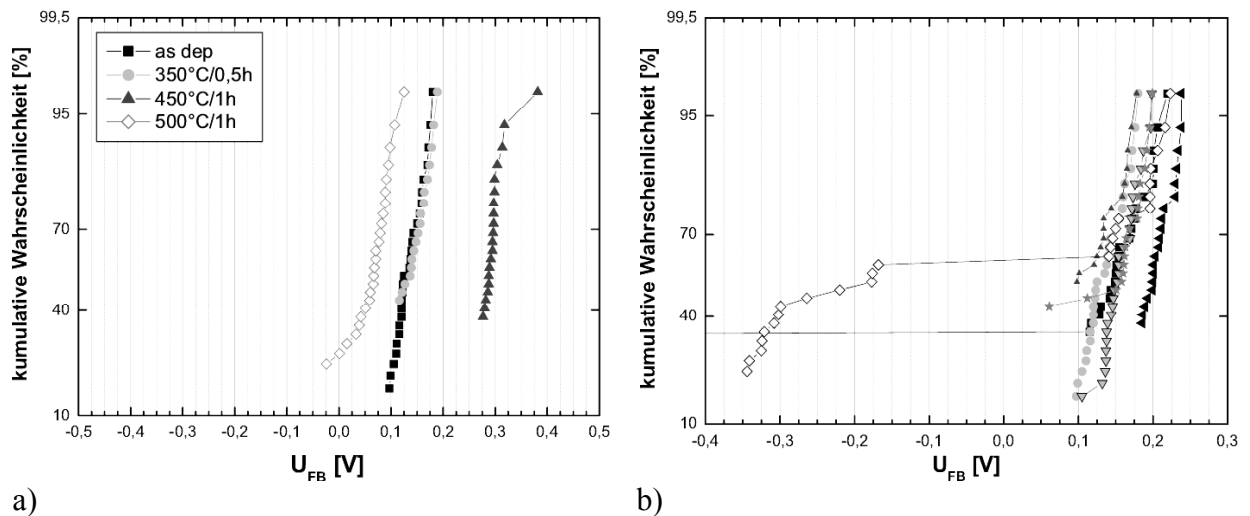


Abb. 67: Flachbandspannungen: a) für die separate Temperung; b) für verschiedene Wafer im Ausgangszustand

## D. II.: Elektrische Ergebnisse

### D. II. b: MIS-Strukturen auf PE-SiO<sub>2</sub>: Separate Temperung

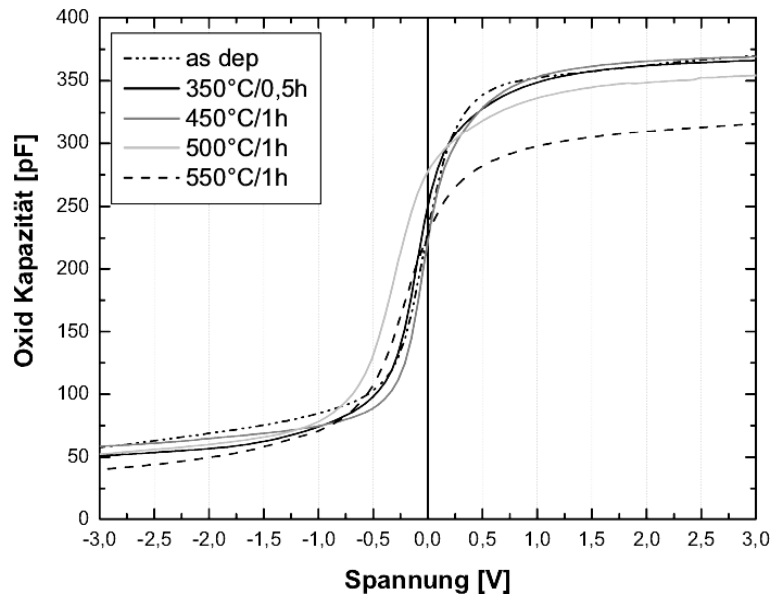


Abb. 68: Ausschnitt aus den CV-Kurven für die MIS-Strukturen auf PE-SiO<sub>2</sub> im Ausgangszustand und nach separater Temperung

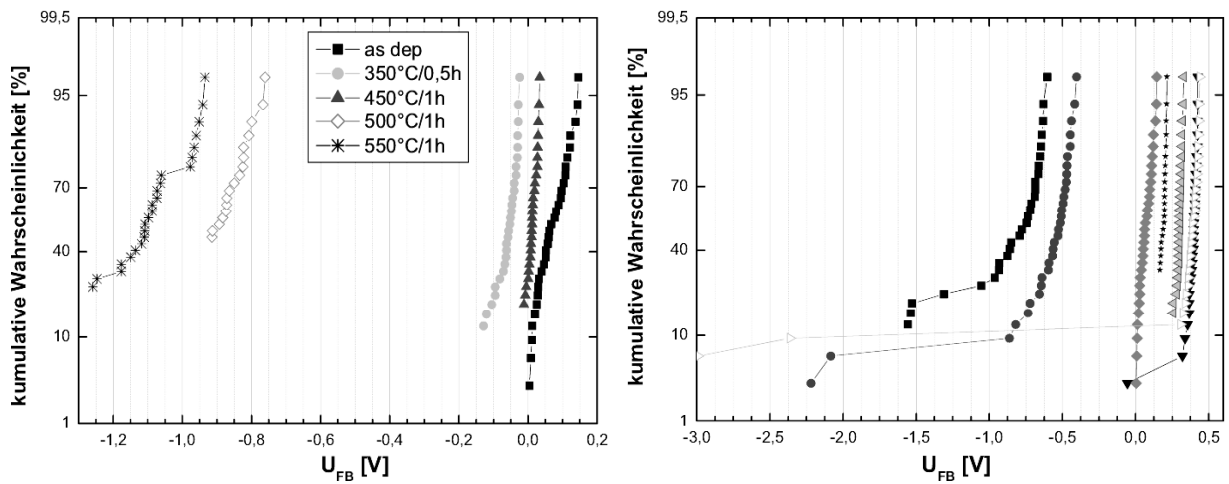


Abb. 69: Flachbandspannungen: a) für die separate Temperung; b) für verschiedene Wafer im Ausgangszustand



# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Chemnitz, den 20.04.2006





# Thesen zur Dissertation

## „Abscheidung (CVD) und Charakterisierung W-basierter Diffusionsbarrieren für die Kupfermetallisierung“

Zur Erlangung des akademischen Grades eines „Dr.-Ing.“  
an der Technischen Universität Chemnitz  
Fakultät für Maschinenbau

vorgelegt von Ramona Ecke  
Chemnitz, Mai 2006

1. Kupfer kann sehr schnell in Silizium diffundieren und dort zum Ausfall des Bauelementes führen. In der Kupfermetallisierung liegt nicht wie bei Aluminium ein metallurgischer sondern ein elektrischer Ausfallmechanismus vor, da schon geringe Kupferkonzentrationen im Silizium ausreichend sind, die Bauelementeeigenschaften zu beeinflussen. In  $\text{SiO}_2$  driftet das Kupferion unter Einfluss des elektrischen Feldes und führt zu erhöhten Leckströmen. Deshalb sind Diffusionsbarrieren notwendig, die während des Herstellungsprozesses des IC und im späteren Einsatz die Diffusion von Kupfer in das Dielektrikum und das Silizium unterbinden.
2. Die mit der Skalierung der Transistoren einhergehende Reduzierung des Leitbahnquerschnittes erfordert auch eine ständige Verringerung der Barrierendicke. Ohne simultane Skalierung von Leitbahn und Barrierendicke würde der effektive Leitbahnquerschnitt für Kupfer reduziert. Der Anteil der hochohmigen Barriere am Leitbahnwiderstand würde zunehmen und zu noch höheren effektiven Leitbahnwiderständen führen.
3. Aufgrund der immer dünner werdenden Barrieredicken wird eine amorphe Mikrostruktur für Barrieren favorisiert. Die Diffusion entlang Korngrenzen erfolgt schneller als Volumendiffusion. In kristallinen Barrierschichten  $\leq 10$  nm kann die Korngröße nicht mehr deutlich unterhalb der Barrierendicke reduziert werden, um die Diffusionspfade zu verlängern. Der kürzeste Diffusionsweg entspricht dann der Barrierendicke, da die Korngrenzen parallel zur Schichtnormale verlaufen. In einer amorphen Mikrostruktur existieren keine Korngrenzen als schnelle Diffusionspfade. Voraussetzung ist aber auch eine dichte und defektfreie Schicht, um amorphe Systeme als Diffusionsbarrieren einsetzen zu können.

4. Als Barrierematerialien sind die Nitride und Silizide der Refraktärmetalle geeignet, da die meisten Übergangsmetalle keine Verbindungen mit Kupfer eingehen. Für mit Kupfer reagierende Metalle (z.B. Ti) führt ein überstöchiometrisches Verhältnis von Stickstoff zu TM ( $N/Ti > 1$ ) zu metallurgischer Stabilität mit Kupfer. Die Silizide sind ebenfalls nur in dem gegebenen Verhältnis  $TM/Si < 5/3$  als Barrieren geeignet, sofern keine Reaktivität des TM mit Kupfer vorliegt. Höhere Si-Anteile der Barriere führen unter Temperaturbelastung zu Kupfersilizidbildung.
5. Der plasmaunterstützte CVD-Prozess mit der Gaschemie  $WF_6/H_2/N_2/(Ar)$  ist geeignet sehr dünne ( $\leq 10\text{nm}$ )  $WN_x$ -Schichten reproduzierbar und homogen abzuscheiden. Zur Abscheidung sollte eine CVD-Kammer verwendet werden, die für einen geringe Abscheideraten konzipiert ist, so dass kein oder nur wenig Trägergas dem Prozess zugesetzt werden muss. Eine diffusionskontrollierte Abscheidereaktion muss vermieden werden, um eine hohe Nukleationsdichte und somit auch eine defektfreie ultradünne Schicht zu erhalten.
6. Mit der PECVD ist es möglich, die  $WN_x$ -Schichten in einem weitaus größeren Zusammensetzungsbereich amorph abzuscheiden als dies mit anderen Abscheidungsverfahren möglich ist.
7.  $WN_x$ -Schichten im Zusammensetzungsbereich  $0,15 < x < 0,25$  eignen sich gut als Diffusionsbarrieren in der Kupfermetallisierung für die 65 nm Technologie und darunter. Wegen ihrer dichten amorphen Mikrostruktur sind Korngrenzen als schnelle Diffusionspfade für Kupferatome ausgeschlossen, so dass sie auch in Dicken kleiner 10 nm eingesetzt werden können. Der elektrische Widerstand ist mit  $210 \mu\Omega\text{cm}$  gering und aufgrund der amorphen Mikrostruktur unabhängig von der Schichtdicke. Somit kann ein niedriger Kontaktwiderstand in Vias garantiert werden.
8. Die Kristallisationstemperatur der  $WN_x$ -Schichten von  $600^\circ\text{C}$  im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre ist ausreichend hoch und liegt 150 K über der maximal verwendeten Temperatur im BEoL-Prozess der Prozessorherstellung. Es werden die Phasen  $\beta\text{-W}_2\text{N}$  und  $\alpha\text{-W}$  gebildet. Bis zur Kristallisationstemperatur ist auch eine 10 nm dünne Schicht stabil, es erfolgt keine Ausdiffusion von Barrierebestandteilen. Nach einer Wärmebehandlung von  $400^\circ\text{C}/100\text{ h}$  im Vakuum konnte auch keine Diffusion von Kupfer in die Barriere festgestellt werden.
9. Wird die Barriere unmittelbar einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, wird die Kristallisationstemperatur deutlich herabgesetzt (ab  $300^\circ\text{C}$ ) und es kommt zu vorzeitigem Stickstoffverlust (ab  $400^\circ\text{C}$ ).  $W_2N$  wird dabei zu Wolfram reduziert. Dadurch können Risse und Löcher in der Schicht entstehen. Durch Abdeckung der  $WN_x$ -Schicht mit einer Kupferschicht wird die Kristallisation verzögert und setzt erst bei etwa  $500^\circ\text{C}$  ein.

10. Für die elektrische Charakterisierung der  $WN_x$ -Barriere über MIS-Strukturen sollte darum keine wasserstoffhaltige Atmosphäre während den Temperungen verwendet werden. Die Kristallisation der Barrierschicht führt zu einer Änderung der Austrittsarbeitdifferenz  $\phi_{MS}$  und wirkt sich somit auf die Flachbandspannung der CV-Kennlinie aus. Eine resultierende Flachbandspannungsverschiebung kann nicht mehr eindeutig einer Kupferdiffusion zugeordnet werden.
11. Bei einem definierten Natriumniveau im  $SiO_2$  der MIS-Struktur eignen sich TVS-Messungen zur Bestimmung der Kristallisation oder Umordnungsprozessen von amorphen Barriersystemen. Die einzelne Stromspitze für eine homogene amorphe Barrierschicht spaltet sich durch Kristallisation in 2 oder mehrere Stromspitzen auf. Die Natriumionen sitzen dann in unterschiedlich tiefen Potentialmulden je nach kristallisierter Phase direkt unterhalb der Barriere. Mit der Kombination von CV-Messungen und TVS-Messungen können  $U_{FB}$ -Verschiebungen, die nicht auf Kupferdiffusion beruhen, entsprechenden Vorgängen in der Barriere zugeordnet werden.
12. Die Kombination zweier binärer Verbindungen, die keine polymorphen Phasen ausbilden, führt zu ternären amorphen Zusammensetzungen. Da sich die Strukturen beider Verbindungen durchdringen, ist deren amorphe Mikrostruktur sehr stabil. Die Kristallisation ist mit Diffusionsvorgängen verbunden, welche aber auf Grund der sich durchdringenden Strukturen blockiert sind.
13. Stoffsysteme TM-Si-N leiden wegen der sich ausbildenden starken kovalenten Si-N-Bindung an hohen elektrischen Widerständen. Je höher der Anteil an Si-N-Bindungen im System ist, umso höher ist die thermische Stabilität der amorphen Struktur aber auch der elektrische Widerstand.
14. Niedrige Widerstände können erreicht werden, wenn die ternäre Zusammensetzung der Kombination TM-Si ( $TM/Si \leq 5/3$ ) und Si-N entspricht, da die Silizide oft geringere Widerstände als die Nitride aufweisen. Zudem besitzen die Silizide in bestimmten Zusammensetzungsbereichen ebenfalls eine amorphe Mikrostruktur, welche durch geringe Si-N-Anteile stabilisiert werden können.
15. Der binäre PECVD-Prozess unter Zugabe von Silan ist nicht geeignet, eine einsetzfähige ternäre Diffusionsbarriere im System W-Si-N abzuscheiden. Es erfolgt kein signifikanter nachweisbarer Si-Einbau in die Schicht. Die thermische Stabilität gegenüber der  $WN_x$ -Barriere ist nur geringfügig erhöht (50 K) zu Lasten eines drei- bis vierfach höheren Widerstandes.
16. Die Prozessentwicklung für einen ternären Abscheidungsprozess auf Basis der PECVD sollte von einem W-Si-Abscheidungsprozess ausgehen, dem Stickstoff zugesetzt wird. Die Ausbildung von W-Si-Bindungen ist Voraussetzung für geringe Widerstände.

Zudem kann keine Barrieregradation durch Stickstoffverlust erfolgen, wie es für das metastabile W-N System bekannt ist.

17. Die binäre amorphe  $WN_x$ -Zusammensetzung ist der ternären Zusammensetzung im Einsatz als Diffusionsbarriere vorzuziehen, wenn diese aus der Kombination W-N und Si-N besteht.  $WN_x$  besitzt eine dichte amorphe Mikrostruktur mit ausreichender Stabilität und niedrigem elektrischen Widerstand. Die ternären Zusammensetzungen besitzen Widerstände zwischen 600 und 2000  $\mu\Omega\text{cm}$  in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung. Sie leiden ebenfalls an Stickstoffverlust, der umso früher einsetzt, je höher der Stickstoffanteil in der Schicht ist.
18. Die Kombination von amorphen W-Si ( $< 5/3$ ) stabilisiert mit wenig Si-N könnte als ternäre Barriere der  $WN_x$ -Barriere überlegen sein, da eine bessere Stabilität in wasserstoffhaltigen Medien aufgrund der fehlenden W-N-Bindungen zu erwarten ist.

# Lebenslauf

Name: Ramona Ecke  
geb. Lenkeit

Geboren: am 13.01.1971  
in Gera / Thüringen

Familienstand: verheiratet  
2 Kinder

## Ausbildung:

Sept. 1977 – Juli 1987 Besuch der 2. Polytechnischen Oberschule in Gera

Sept. 1987 – Juli 1990 Berufsausbildung mit Abitur zum Keramtechniker  
VEB Porzellanwerk Colditz

Sept. 1990 – Aug. 1992 Studium an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
Okt. 1993 – März 1997 Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnik  
Spezialisierung: Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe

## Auslandsaufenthalte:

Sept. 1992 - - Sept. 1993 Au pair- Aufenthalt in Paris, Frankreich  
Sprachkurse Civilisation Française de la Sorbonne

Sept. 1994 – März 1995 Ingenieurpraktikum an der „Ecole des Sciences et des Matériaux  
d’Orléans“, Université Tour-Orléans, Frankreich

## Berufspraxis:

Juli 1990 – Aug. 1990 Keramtechniker im VEB Porzellanwerke Kahla

Mai 1997 – Aug. 1997 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Keramische  
Werkstoffe an der TU Bergakademie Freiberg

Sept. 2000 – Dez. 2005 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Mikro-  
technologien an der Technischen Universität Chemnitz

seit 18.04.2006 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Mikro-  
technologien an der Technischen Universität Chemnitz



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Projekt „Ultradünne nanostrukturierte Diffusionsbarrieren“ (Förderkennzeichen BMBF N 1067 des BMBF) am Zentrum für Mikrotechnologien der Technischen Universität Chemnitz. Ich möchte mich für die außerordentlich günstigen Rahmenbedingungen, die mir innerhalb des Projektes für meine Arbeit zur Verfügung standen, bedanken.

Gleichzeitig bedanke ich mich bei allen, die mich zum Erstellen und Schreiben dieser Arbeit ermutigt oder mich anderweitig unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Geßner für sein Interesse am Fortgang der Arbeiten, seine Unterstützung und kritische Begleitung

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Wielage für die Übernahme der Betreuung der Arbeit

Herrn Dr. H.-J. Engelmann für die Übernahme der Aufgabe des Gutachters.

Herrn Dr. S.E. Schulz für viele interessante Diskussionen und seine wissenschaftliche Begleitung.

Allen Beteiligten im Projekt „Ultradünne nanostrukturierte Diffusionsbarrieren“ für sehr gute Zusammenarbeit und fruchtbare Diskussionen.

Dr. S. Riedel und Dipl.-Ing. Kristin Richter für die gute Einführung an der Anlage.

Dipl.-Ing. M. Rennau und Dipl.-Ing. S. Zimmermann für die Durchführung der elektrischen Messungen und nervenaufreibende Diskussionen.

Dipl.-Ing. K. Schulze und Dipl.-Ing. T. Wächtler für ein immer fröhliches und aufbauendes Büroklima.

Allen Mitarbeitern des ZfM für die außerordentlich gute Zusammenarbeit.

Ganz besonders möchte ich bei meiner Familie für die Ermutigung zum Schreiben dieser Arbeit und die Unterstützung bedanken. Vor allem gilt dieser Dank meinem Mann Heiko und meinen Söhnen Wendelin und Tilman für ihr großes Verständnis.