

Von der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur (Dr.-Ing.)
angenommene

DISSERTATION

**Charakterisierung und Optimierung
elektrochemisch abgeschiedener
Kupferdünnschichtmetallisierungen für
Leitbahnen höchstintegrierter Schaltkreise**

Dipl.-Ing. (FH) MARCEL STANGL
geb. am 5. Oktober 1979 in Zwickau

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof.Dr.-Ing.habil. E. Beyer (TU Dresden)

Gutachter: Prof.Dr.rer.nat.habil. Dr.h.c.mult. K. Wetzig (TU Dresden)
Prof.Dr.rer.nat.habil. G. Krautheim (FH Zwickau)
Prof.Dr.rer.nat.habil. J. Acker (FH Lausitz)

Tag der Einreichung: 10.12.2007

Tag der Verteidigung: 27.06.2008

Leonardo da Vinci

(1452 – 1519)

Wer sich der Praxis hingibt ohne Wissenschaft
ist wie der Steuermann, der ein Schiff ohne Ruder und Kompass besteigt
und nie weiß, wohin er fährt.

Kurzfassung

Die Entwicklung der Mikroelektronik wird durch eine fortschreitende Miniaturisierung der Bauelemente geprägt. Infolge einer Reduzierung der Querschnittflächen von Leitbahnstrukturen erhöht sich die elektrische Leistungsdichte und das Metallisierungssystem bestimmt zunehmend die Übertragungsgeschwindigkeiten. Kupfer repräsentiert hierbei das verbreitetste Leitbahnmaterial und wird vorwiegend mittels elektrochemischer Abscheidung in vergrabene Damascen-Strukturen eingebracht.

Die vorliegende Dissertation beschreibt Möglichkeiten für eine Optimierung von Kupferleitbahnen für höchstintegrierte Schaltkreise. Von besonderem Interesse sind hierbei die Gefügequalität und der Reinheitsgrad. Es erfolgen umfangreiche werkstoffanalytische und elektrochemische Untersuchungen zur Charakterisierung von Depositionsmechanismen, des Einbaus von Fremdstoffen, des Mikrogefüges nach der Abscheidung und der Mikrogefügeumwandlung. In einem abschließenden Forschungsschwerpunkt werden Kupfer-Damascen-Teststrukturen mit unterschiedlichen Gehalten nichtmetallischer Verunreinigungen hergestellt und entsprechenden Lebensdauerexperimenten unterzogen. Hierdurch gelingt eine Evaluierung des Einflusses jener Verunreinigungen auf die Elektromigrationsbeständigkeit von Kupferleitbahnen. Die Arbeit umfasst daher das gesamte Spektrum von der Grundlagenforschung bis zur Applikation von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferdünnschichtmetallisierungen.

Abstract

The history of microelectronics is characterized by a continued miniaturization of electronic devices. Due to the progressive decrease of the feature size, the power density increases and the metallization system influences the transistor delay time cumulative. Copper represents the most commonly used interconnect material and is mainly deposited by electroplating into damascene structures.

The present dissertation describes possibilities for an optimization of copper interconnects for highly integrated circuits. Here, the microstructure quality and the purity grade are of prior interest. Extensive material analytical and electrochemical investigations are performed for the characterization of deposition mechanisms, the incorporation of impurities, the microstructure after deposition, and the microstructure evolution. In a terminal main research topic, copper damascene test structures are fabricated with different contents of non-metallic impurities. Lifetime experiments evaluate the influence of these impurities on the electromigration durability of copper interconnects. Therefore, the thesis comprehends the complete spectrum from the fundamental research to the application of electrochemical deposited copper thin film metallization.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung/Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Symbolverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	XV
1 Motivation	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 Metallisierungen der Halbleiterelektronik	3
2.2 Methoden der elektrochemischen und chemischen Abscheidung	5
2.3 Grundlagen der elektrochemischen Schichtabscheidung	6
2.4 Additive für die elektrochemische Kupferabscheidung	8
2.4.1 Notwendigkeit für den Einsatz von Additiven	8
2.4.2 Additivunterstützte Grabenfüllung	9
2.4.3 Elektrochemische Interaktionen an der Grenzfläche Cu/Elektrolyt	10
2.5 Rekristallisation von ECD Kupferdünnschichtmetallisierungen	12
2.6 Schädigung von Kupferleitbahnen	13
3 Analytische Methoden	15
3.1 Abbildende Verfahren für die Mikrogefügeanalyse	15
3.2 Verfahren für die Texturaufklärung	17
3.3 Verfahren für die Elementanalytik	18
3.4 Elektrische Messungen an Kupferdünnschichtmetallisierungen	20
3.5 Spannungsmessung an Kupferdünnschichtmetallisierungen	21
3.6 Korngrößenbestimmung	23
3.7 Quarzmikrowaage	24
3.8 Zyklovoltammetrie	25
4 Herstellung von ECD Cu Metallisierungen	27
4.1 Substratmaterial	27
4.2 Elektrolytzusammensetzung und Stromformen	28
4.3 Abscheideanlagen	29
4.4 Damaszen-Technologie für ECD Kupferleitbahnen	32

5	Mikrogefügecharakterisierung	35
5.1	ECD Cu Mikrogefüge nach der Abscheidung	35
5.1.1	Kornstruktur nach der Abscheidung	35
5.1.2	Textur nach der Abscheidung	37
5.2	Rekristallisation von ECD Cu Metallisierungen	41
5.2.1	Charakterisierung der Mikrogefügeentwicklung	41
5.2.2	Bestimmung signifikanter Rekristallisationskenngrößen	43
5.2.3	Einflussparameter für die ECD Cu Rekristallisation	45
5.2.4	Modellierung der ECD Cu Rekristallisation	48
5.3	Mikrogefüge rekristallisierter ECD Cu Metallisierungen	55
5.3.1	Planare ECD Cu Schichten	55
5.3.2	Kupferleitbahnmetallisierungen	58
5.4	Variation der Diffusionsbarriere	60
5.5	Elektrolytalterung	63
6	Verunreinigungen in ECD Cu Metallisierungen	69
6.1	Nachweis von Fremdstoffen im ECD Cu	69
6.2	Einbauplätze für Fremdstoffe im ECD Cu	71
6.3	Einbaumechanismen für Fremdstoffe in ECD Cu	72
6.3.1	Additivadsorption an der Substratoberfläche	72
6.3.2	Abhängigkeiten für den Additiveinbau	76
6.4	Verringerung des Fremdstoffeinbaus durch Anschlaggalvanisierung	78
6.5	Verhalten von Fremdstoffen im ECD Cu bei Raumtemperatur	81
6.6	Verhalten von Fremdstoffen im ECD Cu bei erhöhten Temperaturen	86
7	Elektromigrationsuntersuchungen	89
7.1	Messsystem	89
7.2	Leitbahngeometrie	90
7.3	Leitbahnschädigung	92
7.4	Einfluss von Verunreinigungen auf Elektromigrationsprozesse	94
8	Zusammenfassung und Ausblick	97
9	Literaturverzeichnis	XIX
Anhang		XXXVII
Danksagung		XLI
Erklärung		XLIII

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
α	Proportionalitätsfaktor [$\text{J}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-5}$]
α^*	Proportionalitätsfaktor [ohne Einheit]
α_{therm}	thermischer Ausdehnungskoeffizient [K^{-1}]
β	Proportionalitätsfaktor [A^{-1}]
β^*	Proportionalitätsfaktor [$\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$]
χ_{max}	maximale normierte Subkorngröße [ohne Einheit]
$\Delta\theta$	Peakverschiebung eines röntgenographischen Schichtreflexes [$^\circ$]
$\Delta\rho_n$	Änderung des normierten elektrischen Widerstandes [ohne Einheit]
$\Delta\sigma$	Spannungsrelaxation [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
Δd_F	Schichtdickendifferenz [m]
Δf	Frequenzverstimmung [Hz]
Δm	Masseänderung [kg]
ΔT	Temperaturdifferenz [K]
Δx	mittlere Abstand zwischen SIMS Intensitätsmaxima [m]
ε	Gitterdehnung [ohne Einheit]
ε_D	Dielektrizitätskonstante [ohne Einheit]
γ	Korngrenzenenergie [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$]
η	Abscheideüberspannung [V]
η_A	Stromausbeutefaktor [ohne Einheit]: $\eta_A \leq 1$
η_D	Durchtrittsüberspannung [V]
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung [V]
η_{Ges}	Gesamtüberspannung [V]
η_K	Kristallisationsüberspannung [V]
η_R	Reaktionsüberspannung [V]
φ	elektrochemisches Potential / Abscheideüberspannung [V]
$\nabla\varphi$	Gradient des elektrischen Potentials [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$]
λ	Wellenlänge [m]
λ_x	materialspezifische mittlere freie Weglänge für Elektronen [m]
μ	Schermodul [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$]

Symbol	Bezeichnung
μ_V	mittlerer Erwartungswert einer Verteilungsfunktion [w.E.]
$\nabla\mu$	Potentialgradient [m^{-1}]
v_S	Querkontraktionszahl des Substratmaterials [ohne Einheit]
π	mathematische Konstante Pi : 3,141593
θ_{Additiv}	additivspezifischer Oberflächenbedeckungsgrad auf Cu [ohne Einheit]
θ	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung [$^\circ$]
2θ	Beugungswinkel der Röntgenstrahlung [$^\circ$]
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand [$\Omega \cdot m$]
ρ_0	Anfangswiderstand [$\Omega \cdot m$]
$\rho_{n,i}$	zeitabhängiger Anfangswiderstand [$\Omega \cdot m$]
$\rho_{n,mix}$	kombinierter elektrischer Widerstand aus ρ_∞ und ρ_i [ohne Einheit]: ($0 \leq \rho_{mix} \leq 1$)
ρ_n	normierter elektrischer Widerstand [ohne Einheit]: ($0 \leq \rho_n \leq 1$)
$\rho_{n,\infty}$	normierter elektrischer Widerstand nach der Rekristallisation [ohne Einheit]: ($0 \leq \rho_\infty \leq 1$)
ρ_V	Versetzungsdichte [m^{-2}]
ρ_q	Schwingquartzdichte [$kg \cdot m^{-3}$]
σ	mechanische Schichtspannung [$N \cdot m^{-2}$]
σ_V	Varianzbreite einer Verteilungsfunktion [w.E.]
τ	Zeitkonstante für Transistoren [s]
ψ	Kippwinkel (Horizontalachse) [$^\circ$]
A^*	geometrieabhängiger Vorfaktor [ohne Einheit]
A_q	Querschnittsfläche des Schwingquarzes [m^2]
AR	Aspektverhältnis (aspect ratio) der Leitbahngeometrie (Höhe/Breite) [ohne Einheit]
a	gedehnte Gitterkonstante [m]
a_{Additiv}	additivspezifische Oberflächenakkumulation [$kg \cdot m^{-2}$]
$a_{Me^{z+}}$	Aktivität der Metallionen in der Lösung [ohne Einheit]
a_0	ungedehnte Gitterkonstante [m]
a_1, a_2, a_3, a_4, a_5	Modellierungsparameter in Abhängigkeit von den Gefügegrößen
a_1	Modellierungsparameter [$s \cdot m^{-2}$]
a_2	Modellierungsparameter [$s \cdot m^{-3}$]
a_3	Modellierungsparameter [ohne Einheit]
a_4	Modellierungsparameter [m^{-2}]
a_5	Modellierungsparameter [$m^{11} \cdot s^{-3}$]
$\tilde{a}_1, \tilde{a}_2, \tilde{a}_3, \tilde{a}_4, \tilde{a}_5$	Modellierungsparameter in Abhängigkeit von den Beschichtungsgrößen

Symbol	Bezeichnung
\tilde{a}_1	Modellierungsparameter [$A \cdot s \cdot m^{-2}$]
\tilde{a}_2	Modellierungsparameter [$A \cdot s \cdot m^{-3}$]
\tilde{a}_3	Modellierungsparameter [ohne Einheit]
\tilde{a}_4	Modellierungsparameter [$A \cdot m^{-2}$]
\tilde{a}_5	Modellierungsparameter [$m^{11} \cdot A^{-5} \cdot s^{-3}$]
b	Geschwindigkeitskonstante der JMAK Exponentialfunktion [s^{-3}]
C	elektrische Kapazität [$F = A \cdot s \cdot V^{-1}$]
c	relativer Verunreinigungsgehalt im ECD Cu Volumen [ohne Einheit]
c_{add}	relative Additivkonzentration im Elektrolyten bezüglich der regulären Enthone Ansatzvorschrift [ohne Einheit]
c_C	Kohlenstoffgehalt in der gesamten ECD Cu Schicht [Masse-%]
c_i	Ionenkonzentration [$mol \cdot m^{-3}$]
c_f	Schichtwägempefindlichkeit [$m^2 \cdot Hz \cdot kg^{-1}$]
c_{KG}	relativer Verunreinigungsgehalt an den Korngrenzen [ohne Einheit]
c_0	Anfangskonzentration [Masse-%]
$\bar{c}(t)$	mittlere Konzentration zum Zeitpunkt t [Masse-%]
∇c	Konzentrationsgradient [$mol \cdot m^{-4}$]
D	Diffusionskoeffizient [$m^2 \cdot s^{-1}$]
d_B	mittlere BR Schichtdicke [m]
$d_{B,cadd}$	mittlere BR Schichtdicke in Abhängigkeit von c_{add} [m]
d_0	mittlere Abscheidekorngroße [m]
$d_{0,j}$	mittlere Abscheidekorngroße in Abhängigkeit von j [m]
d_F	Schichtdicke der Cu Metallisierung [m]
d_S	Schichtdicke des Substratmaterials [m]
E	elektrochemisches Potential [V]
E_0	Standardelektrodenpotential [V]
$E_{Me/Me^{z+}}^{\ominus}$	Standardelektrodenpotential eines Metalls [V]
E_{eq}	Gleichgewichtspotential [V]
E_S	biaxialer Elastizitätsmodul des Substratmaterials [$N \cdot m^{-2}$]
e^-	Elektron
F	<i>Faraday</i> -Konstante: $9,6485309 \cdot 10^4 A \cdot s \cdot mol^{-1}$
f_0	Resonanzfrequenz [Hz]
$f_i(x)$	Funktion i von x
G_{eff}	effektive Triebkraft für die Rekristallisation [$J \cdot m^{-3}$]
G_i	Einzeltriebkraft für die Rekristallisation [$J \cdot m^{-3}$]
HWZ	Halbwertszeit [s]

Symbol	Bezeichnung
H	Dicke einer Platte [m]
I, I _{AB} , I _{BC}	Stromstärke [A]
J _{EM}	Massefluss infolge von Elektromigration [kg·m ² ·s ⁻¹]
j	Abscheidestromdichte [A·m ⁻²]
j _{EM}	elektrische Stromdichte für Elektromigrationsuntersuchungen [A·m ⁻²]
K ₀	Konstante [m ⁷ ·J ⁻²]
k	<i>Boltzmann</i> -Konstante: 1,380658·10 ⁻²³ J·K ⁻¹
M	Korngrenzenmobilität [m ⁴ ·J ⁻¹ ·s ⁻¹]
M _{Additiv}	molare Masse des Additivs bzw. der Moleküleinzelfragmente [kg·mol ⁻¹]
M _{BR}	Korngrenzenmobilität im BR Gefüge [m ⁴ ·J ⁻¹ ·s ⁻¹]
M ₀	Korngrenzenmobilität im Reinstmetall [m ⁴ ·J ⁻¹ ·s ⁻¹]
Me	Metall
Me ^{z+}	Metallion
MTTF	mittlere Ausfallzeit (mean time to failure) [s]
M.U.D.	Häufigkeit von Messpunkten in gleicher kristallographischer Richtung (multiples of the uniform distribution) [ohne Einheit]
m	Masse [kg]
m _{f(t)}	Anstieg einer linearen Funktion f(t) [w.E.]
N	volumenbezogene Keimanzahl [m ⁻³]
N _A	<i>Avogadro</i> -Konstante: 6,022137·10 ²³ mol ⁻¹
N _{Cu}	theoretische Atomanzahl auf einer defektfreien, planaren Kupferoberfläche [ohne Einheit]
N _x	Teilchenstromdichte [mol·s ⁻¹ ·m ⁻²]
N ^{Diffusion}	Teilchenstromdichte infolge von Diffusion [mol·s ⁻¹ ·m ⁻²]
N ^{Konvektion}	Teilchenstromdichte infolge von Konvektion [mol·s ⁻¹ ·m ⁻²]
N ^{Migration}	Teilchenstromdichte infolge von Migration [mol·s ⁻¹ ·m ⁻²]
n	Stoffmenge [mol]
n [*]	numerische Konstante [ohne Einheit]: (1 ≤ n [*] ≤ 3)
n _{JMAK}	nukleationsformabhängiger Exponent der JMAK-Funktion [ohne Einheit]
n _K	Anzahl benachbarter Körner [ohne Einheit]
n _q	<i>Overstone</i> -Zahl [ohne Einheit] (n _q = 1)
P	Wahrscheinlichkeit [ohne Einheit]
Q	Aktivierungsenergie [eV]
R	universelle Gaskonstante: 8,314510 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
R _q	quadratische Mittenrauwert [m]
R ₁ , R ₂	elektrischer Widerstand [Ω]

Symbol	Bezeichnung
r_0	Krümmungsradius vor der Schichtabscheidung [m]
r_1	Krümmungsradius nach der Schichtabscheidung [m]
r^*	Subkornradius [m]
s_1, s_2	röntgenographische Elastizitätskonstanten [$\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$]
T	absolute Temperatur [K]
TCR	Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes (temperature coefficient of resistivity) [K^{-1}]
T_S	Schmelztemperatur [K]
t_i	Inkubationszeit [s]
t_{50}	Rekristallisationszeit bis zur 50 %igen Gefügeumwandlung [s]
t	Zeit [s]
U, U_{DC}, U_{AD}	elektrisches Potential / Spannungsabfall [V]
U	Ionenbeweglichkeit [$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
v	Strömungsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
W_{hkl}	Keimbildungsarbeit [N·m]
X	rekristallisierter Gefügeanteil [ohne Einheit]: ($0 \leq X \leq 1$)
x	Längenmaß [m]
x_1	Faktor für die mittlere Abscheidekorngröße in Abhängigkeit von c_{add} [ohne Einheit]
y	Längenmaß [m]
z	Anzahl ausgetauschter Elektronen [ohne Einheit]
z_i	Wertigkeit / Ladung [ohne Einheit]
z_1	Faktor für den Verunreinigungsgehalt im ECD Cu in Abhängigkeit von j [ohne Einheit]
z_2	Faktor für den Verunreinigungsgehalt im ECD Cu in Abhängigkeit von c_{add} [ohne Einheit]

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
AES	<i>Auger</i> -Elektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
AMD	Advanced Micro Devices (Transistorenhersteller)
BEOL	Verdrahtungsebene eines Halbleiterbauelementes (back end of the line)
BR	basisorientierter Reproduktionstyp
BSE	Rückstreuungselektronen (backscattered electrons)
BTA	Benzotriazol
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (charge coupled device)
CEAC	krümmungsbegünstigte Akzeleratorbedeckung (curvature-enhanced accelerator coverage)
CMP	chemisch-mechanische Planarisierung (chemical mechanical planarization)
CVD	chemische Dampfphasenabscheidung (chemical vapour deposition)
CVS	Zyklovoltammetrie (cyclic voltammetric stripping)
C _x H _y	Kohlenwasserstoffe
DB	Diazin Schwarz (Diazin Black)
DC	Gleichstrom (direct current)
d. h.	das heißt
EBSD	<i>Kikuchi</i> -Beugung an rückwärtsgestreuten Elektronen im REM (electron backscatter diffraction)
ECD	elektrochemische Abscheidung (electrochemical deposition)
EDXS	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
E-Modul	Elastizitätsmodul
chem.	chemals
EL-ECD	außenstromlose elektrochemische Abscheidung (electroless electrochemical deposition)
EM	Elektromigration
engl.	englisch
et al.	und andere (lateinisch: et alii)

Abkürzung **Bezeichnung**

Fa.	Firma
FI	feldorientierter Isolationstyp
FIB	fokussierte Ionenstrahltechnologie (focused ion beam)
FS	Fuchs-Sondheimer-Modell
FT	feldorientierter Texturtyp
GD-OES	optische Glimmentladungsspektroskopie (glow discharge optical emission spectroscopy)
HAADF	Weitwinkeldunkelfeldring(detektor) (high-angle annular-dark-field)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (high-performance liquid chromatography)
IFW	Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung
ITRS	internationale Technologiekonvention für die Halbleiterentwicklung (International Technology Roadmap of Semiconductors)
JGB	Janus Grün B
JMAK	<i>Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow</i>
KGaA	Kommanditgesellschaft auf Aktien
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
ML	Monolage
MOST	Metalloxidhalbleitertransistor (metal oxide semiconductor transistor)
MPS, MPSA	Natrium-3-Mercapto-1-Propansulfonsäure
MS	Mayadas-Shatzkes-Modell
NIST	National Institute of Standards and Technology (USA)
NM	Nichtmetall
p.a.	höchste Reinheitsstufe von Chemikalien: zur Analyse (pro analysi)
PEG	Polyethylenglykol
PES	Photoelektronenspektroskopie
PPG	Polypropylenglykol
PTFE	Teflon (Polytetrafluorethylen)
PVD	physikalische Dampfphasenabscheidung (physical vapour deposition)
QCMB	Quarzmikrowaage (quartz crystal microbalance)
rel.	relativ
RIE	reaktives Ionenätzen (reactive ion etching)
RT	Raumtemperatur (293 K)
SAM	selbstarrangierende Monolagen (self-assembled monolayer)
SAW	akustische Oberflächenwelle (surface acoustic wave)
SE	Sekundärelektronen
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie

Abkürzung **Bezeichnung**

SPS	Bis(Natrium-3-Sulfopropyl)-disulfid
SRIM	Ionenimplantationssimulation (the stopping and range of ions in matter)
STEM	Transmissionselektronenmikroskopie im Rasterbetrieb (scanning transmission electron microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy)
Tab.	Tabelle
TAK	thermischer Ausdehnungskoeffizient
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ToF SIMS	Flugzeit- Sekundärionenmassenspektroskopie (time of flight SIMS)
u.a.	unter anderem
UD	unorientierter Dispersionstyp
ULSI	ultrahoher Integrationsgrad (ultra large scaled integration)
w.E.	willkürliche Einheit
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszenz
Z	Zwillings-Übergangstyp
z. B.	zum Beispiel

1 Motivation

Die heutige Produktion höchstintegrierter Schaltkreise in „*ultra large scaled integration*“ (ULSI) Technologie umfasst die Platzierung von über einer Million Einzelbauelementen auf einem Chip. Ein zunehmender Wettbewerb in der Halbleiterindustrie sowie komplexere Anforderungen sind zwei wesentliche Faktoren für die stetige Erhöhung der Integrationsdichte, Funktionalität und Vielseitigkeit von Halbleitererzeugnissen in der Mikroelektronik. Insbesondere für die „*back end of the line*“ (BEOL) Prozesstechnologie, welche die Herstellung der lokalen Verdrahtungsebenen integrierter Schaltungen umfasst, ergeben sich damit zahlreiche Herausforderung. Hierzu zählen eine zunehmende Verringerung der Strukturbreite, erhöhte Anforderungen an Materialeigenschaften und ein komplexeres Leitbahndesign im 3-dimensionalen Raum [1]. Ein Beispiel für eine derartige Leitbahnarchitektur veranschaulicht Abb. 1.1 anhand eines AMD Mikroprozessors mit 9 Leitbahnmetallisierungsebenen.

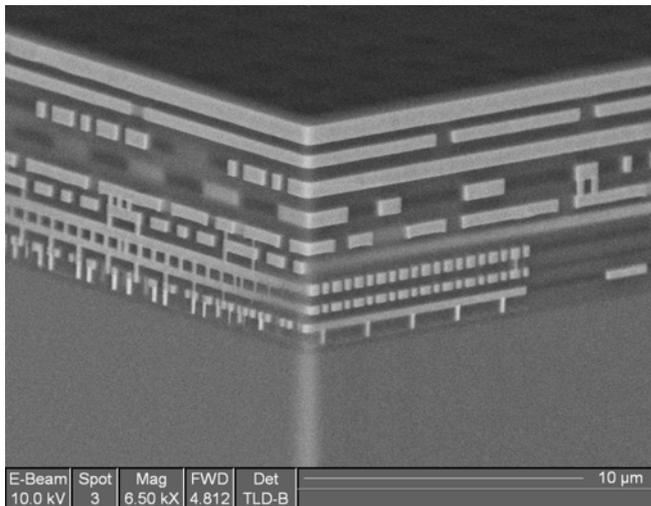


Abb. 1.1 AMD Mikroprozessor im rasterelektronenmikroskopischen Tiefenquerschnittsprofil [2].

Mit fortschreitender Miniaturisierung zeigt sich, dass das Leitbahnsystem in zunehmendem Maße die Zuverlässigkeit und Signalübertragungsrate von integrierten Schaltkreisen limitiert. Insbesondere die Erhöhung der Leistungsdichte führt zu erhöhten thermomechanischen sowie thermoelektrischen Belastungen im Metallisierungssystem und forciert damit den vorzeitigen Ausfall der Halbleiterbauelemente [3]. Zur Zeit ist Kupfer das weitverbreitetste Leitbahnmaterial und wird vorwiegend über eine elektrochemische Abscheidung in vergrabene Damascen-Leitbahnstrukturen (siehe Abschnitt 4.4) eingebracht.

Durch verringerte Leitbahnquerschnitte führen bisher weniger kritische Parameter wie die Mikrogefügestruktur oder Verunreinigungen in Kupferleitbahnen zu vermehrten Problemen, die Kriterien der „*International Technology Roadmap for Semiconductors*“ (ITRS [4]) zu erfüllen.

Hintergrund ist eine zunehmende Verschlechterung der Lebensdauerbeständigkeit durch erhöhte elektrische Leistungsdichten. Weltweit beschäftigen sich daher Forschungsprojekte mit der Verbesserung der Materialeigenschaften von Leitbahnmetallisierungen und fokussieren sich im Wesentlichen auf drei Themenschwerpunkte:

1. Kupfergefügemodifizierung,
2. Kupferlegierungen und
3. neue Materialien.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, Grundlagen zur Mikrogefügeentwicklung von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferdünnschichtmetallisierungen zu ergründen. Hierbei orientiert sich die Aufgabenstellung an vier wesentlichen Schwerpunkten, die von *Brongersma* et al. [5] hinsichtlich der Erzeugung großer Kornstrukturen in dünnen Leitbahnen wie folgt definiert wurden:

1. Evaluierungen zum Wachstum großer Körner ausgehend vom überstehenden Kupfer in die Leitbahn.
2. Modifikation der elektrochemischen Abscheidung zur Verringerung von Verunreinigungen.
3. Untersuchungen zum Einfluss der Abscheidung auf das Anfangsmikrogefüge und den Fremdstoffeinbau in Leitbahnstrukturen.
4. Bestimmung der Initiationspunkte für das Kornwachstum und Untersuchungen zum Einfluss des Barriere-Kupferkeimschicht-Systems.

Ausgehend vom Aspekt des Fremdstoffeinbaus gilt es, Mechanismen für die Einlagerung von abscheidungsbedingten Verunreinigungen zu untersuchen sowie darauf aufbauende Möglichkeiten für eine Fremdstoffverminderung zu realisieren. Dies folgt der Maxime „*The purer copper is the better copper*“¹, die ebenfalls in der Industrie für die Herstellung leistungsbeständiger Kupfermetallisierungen mehr und mehr Beachtung findet. Der Einfluss von nichtmetallischen Verunreinigungen für thermoelektrisch induzierte Leitbahnschädigungen soll sich aus Elektromigrationsuntersuchungen erschließen.

Auch Kupferlegierungen wie Cu(Ag) [6], Cu(Pd) [7,8] oder Cu(Sn) [7,9,10] und neue Materialien besitzen das Potential, die Elektromigrationsresistenz günstig zu beeinflussen. Allerdings ergeben sich Probleme hinsichtlich geforderter Materialeigenschaften, wie sie von der ITRS definiert werden, sodass bisher keine industrielle Anwendung bekannt ist [2,11]. Zudem gibt es das Bestreben, die elektrochemische Kupferabscheidung beizubehalten, da sich diese insbesondere für das Füllen tiefer Damaszen-Leitbahnstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen und geringer Strukturbreite bewährt hat. Weitere ausschlaggebende Vorteile für dieses Depositionsverfahren sind eine hohe Durchsatzrate, eine hohe Kosteneffizienz und die gute Kupferfilmqualität [3,12-14].

¹ Dr. A. Preusse (AMD Saxony), Challenges and trends in copper plating technology for 90 nm and beyond, 4. internationaler Workshop EDNANO (Electrodeposited Nanostructures), 16.-18.03.2006, Dresden/Deutschland.

2 Stand der Forschung

2.1 Metallisierungen der Halbleiterelektronik

Der zunehmende Miniaturisierungstrend in der Mikro- und Halbleitertechnologie orientiert sich an den Konventionen der ITRS und stellt erhöhte Anforderungen an die Materialeigenschaften der eingesetzten Metallisierungswerkstoffe. Insbesondere eine gute Resistenz gegenüber belastungsbedingter Materialinstabilität in Form von Elektromigration ist von wesentlicher Bedeutung. Dies bedingt einen möglichst hohen Schmelzpunkt, eine gute Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeit, einen niedrigen spezifischen Schichtwiderstand, einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizient sowie eine hohe mechanische Adhäsionsstabilität auf anderen Barriere- oder Dielektrikamaterialien. Die Abscheidung sollte möglichst einfach und kostengünstig sein, hohe Durchsatzraten ermöglichen und defektfreie, homogene Schichten erzeugen. Letzteres ist sowohl für planare Flächen als auch für vergrabene Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen von Relevanz [11].

Bis Ende der 90er Jahre war insbesondere Aluminium als Leitbahnmaterial sehr verbreitet. Mit dem Erreichen von Strukturbreiten $< 0,5 \mu\text{m}$ zeigte sich jedoch, dass die Leistungsfähigkeit von Halbleiterbauelementen entscheidend durch die Leiterbahnen limitiert wird. Insbesondere die zunehmende Erhöhung der MOST (*metal-oxide-semiconductor transistor*) Taktfrequenzen stieß an ihre Grenzen und erforderte schließlich den Einsatz anderer Materialien und Legierungen. Das Signalübertragungsverhalten wird im Wesentlichen durch die Zeitkonstante $\tau = R \cdot C$ charakterisiert, wobei R und C die Gesamtwiderstände bzw. -kapazitäten des Transistorschaltkreises repräsentieren. Für ein möglichst schnelles Transistorschaltverhalten wird ein geringer RC-Wert angestrebt [15]. Hierfür sollte das Dielektrikum, in das die Leitbahnen eingebettet sind, eine möglichst geringe Dielektrizitätskonstante ϵ_D und das Leitbahnmaterial einen kleineren spezifischen elektrischen Schichtwiderstand ρ aufweisen. Neben der Suche nach geeigneten Dielektrika war es insbesondere der technologische Wandel Ende der 1990er Jahre von der Aluminium- zur Kupfertechnologie, der einen enormen Gewinn an höheren Taktfrequenzen und Leiterbahnbelastbarkeit zur Folge hatte [3,16,17]. Der Vergleich einiger entscheidender Werkstoffparameter (Tab. 2.1) zeigt die zum Teil enormen Verbesserungen hinsichtlich verschiedener Werkstoffparameter, die die Implementierung von Kupfer als Leitbahnmaterial erbrachte.

Für die Abscheidung von Kupfer stellten sich verschiedene Verfahren zur Disposition. Neben der Verdampfung, der physikalischen Dampfphasenabscheidung (*physical vapour deposition*, PVD) sowie der chemischen Gasphasenabscheidung (*chemical vapour deposition*, CVD) bot insbesondere die elektrochemische Abscheidung (*electrochemical deposition*, ECD) ein beachtliches Potential [18]. Im Wesentlichen sprachen ein geringer Kostenaufwand (Abscheidung bei Raumtemperatur unter

Normaldruckbedingungen), eine hohe Durchsatzrate, eine hohe Qualität der Schichten sowie eine exzellente Füllung vergrabener Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen für eine Renaissance dieser Abscheideform. Auch die stromlose Kupferabscheidung (*electroless electrochemical deposition*, EL-ECD) wurde in Betracht gezogen. Allerdings waren ECD Elektrolyte chemisch stabiler, leichter zu kontrollieren und gegenüber der EL-ECD konnte eine wesentlich höhere Abscheiderate erzielt werden [13].

Tab. 2.1 Vergleich ausgewählter Werkstoffeigenschaften von Al und Cu [11,18,19].

Werkstoffparameter	Al	Cu	Veränderung	Bewertung
Spezifischer Widerstand / $\mu\Omega\text{cm}$	2,66	1,67	- 37 %	+
Schmelzpunkt / K	933	1358	+ 69 %	+
Therm. Leitfähigkeit / $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$	2,38	3,98	+ 67 %	+
Spez. Wärmekapazität / $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	917	386	- 58 %	+
Mittlere freie Elektronenweglänge / nm	15	39	+ 160 %	+
Selbstdiffusion:				
Aktivierungsenergie für Bulk-Metall / eV	1,48	2,19	+ 48 %	+
Diffusionskoeffizient / $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	1,71	0,78	- 54 %	+

Der Umstieg von der Aluminiumtechnologie zum Kupfer gestaltete sich hinsichtlich der trocken- und nasschemischen Ätzung von Kupfer sehr schwierig. Auch die „*Lift-off*“-Technik zur Erzeugung aufliegender Leiterbahnen war für feine Strukturbreiten nicht zuverlässig, woraus sich die Einführung der Kupfer-Damaszen-Technologie erschloss [20]. Bereits seit 1989 wurden hierzu intensive Untersuchungen durchgeführt, bis sich dieses Verfahren ab 1998 auch industriell durchsetzte [16,17]. Bei der Kupfer-Damaszen-Technologie erfolgt vor der Kupferbeschichtung das Einbringen von Strukturen in das Substratmaterial, welche später vollständig mit dem Leitbahnmetall verfüllt werden. Da Kupfer allerdings eine hohe Diffusivität in Silizium bzw. Siliziumoxid zeigt und zur Bildung von Siliziden neigt, ist der Einsatz von Diffusionsbarrieren unumgänglich. Diese werden in Form von Refraktärmetallen (Me) wie Ti, W, Ta oder als Me-C, Me-N, Me-B, Me-Si bzw. $\text{Me-Si}_x\text{N}_y$ -basierten Dünnschichtmetallisierungen zwischen Kupferleitbahn und Dielektrikum eingebracht [11,13,21-23]. Weitere Prozesse und detailliertere Erläuterungen zur Damaszen-Technologie sind in Kapitel 4.4 aufgeführt.

2.2 Methoden der elektrochemischen und chemischen Abscheidung

Die technologischen Herstellungsverfahren für elektrochemisch und chemisch abgeschiedene Kupfermetallisierungen lassen sich in zwei Kategorien untergliedern [24]:

1. chemisch-reduktive Abscheidung und
2. galvanische Abscheidung (Elektrodeposition, Elektroplattieren).

Für die chemisch-reduktive Abscheidung von Metallen ist keine äußere Stromquelle notwendig. Geeignete Reduktionsmittel in der Lösung liefern die erforderlichen Elektronen für die Metalldeposition. Die Elektrolytsysteme sind allerdings thermodynamisch instabil. Zusätze wie Komplexbildner verhindern jedoch das vorzeitige Ausfällen von Kupferhydroxid in der Lösung. Zudem muss die zu beschichtende Probenoberfläche durch geeignete Substanzen aktiviert werden, um für das System den Ort der Kupferdeposition zu definieren. Es erfolgt allerdings ein Einbau von Fragmenten der genannten Elektrolytzusätze in die metallische Abscheidung, der eine ungewollte Veränderung und meist Verschlechterung der technologischen Eigenschaften zur Folge hat [12].

Die galvanische Abscheidung von Schichten repräsentiert die verbreitetste Methode der elektrochemischen Metalldeposition. In einer geeigneten Elektrolytzelle mit angeschlossener Stromquelle wird das zu beschichtende metallische Substrat als Kathode geschaltet. Durch die kathodische Reduktion von gelösten Metallionen im Elektrolyten können diese aus der wässrigen Phase in den metallischen Zustand überführt werden. Die wesentlichsten Einflussgrößen für diese Form der Abscheidung sind gegeben durch die Temperatur, den pH-Wert, die Stromdichte, die Badzusammensetzung, die Zeitcharakteristik des Abscheidestromes, die Elektrodengestalt, die Art der Anode sowie die hydrodynamische Elektrolytbewegung. Galvanisch abgeschiedene Kupfermetallisierungen zeichnen sich durch einen hohen Reinheitsgrad aus. In Abhängigkeit von den jeweiligen Abscheidebedingungen ist es möglich, Kupfer in den vier Wachstumsmodifikationen Säulen-, Faser-, Feinkorn- und Lamellenstruktur niederzuschlagen [24].

2.3 Grundlagen der elektrochemischen Schichtabscheidung

Nach einem einfachen Modell bilden sich zwischen Metallelektrode und Elektrolytlösung zwei Ladungsebenen. Eine Ebene, die innere *Helmholtz*-Schicht, umfasst die Ladungen auf der Oberfläche der Elektrode. Die zweite Ebene, die äußere *Helmholtz*-Schicht, besteht aus den Ionen in der Lösung mitsamt ihrer Solvathülle. Die Struktur der äußeren Helmholtzschicht bestimmt das elektrische Potentialgefälle zwischen Lösungsphase und Metallphase [25]. Abbildung 2.1 illustriert dieses Modell und zeigt die Abhängigkeit des elektrischen Potentials ϕ vom Abstand zur Elektrodenoberfläche.

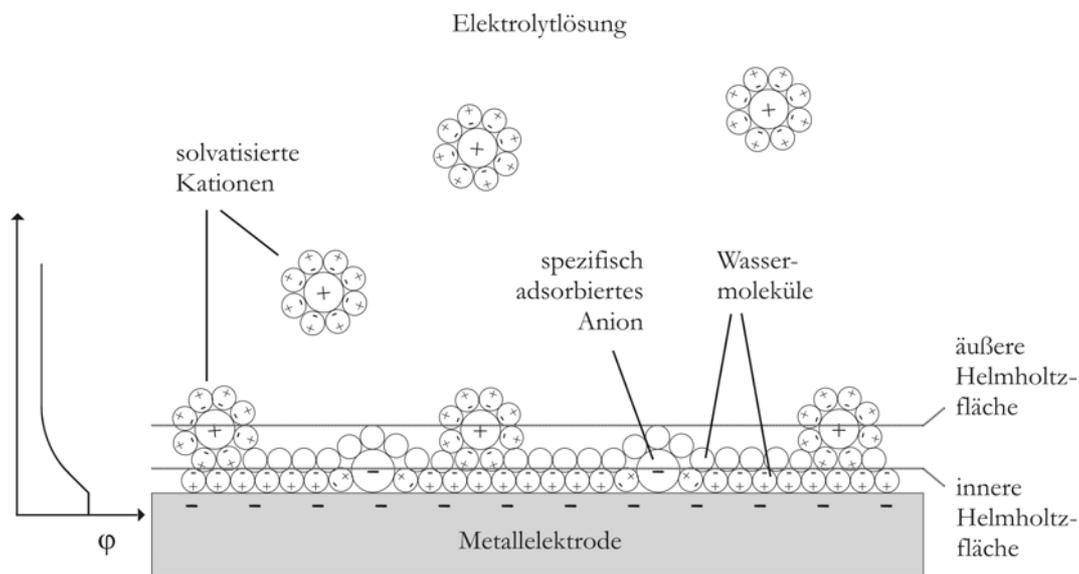


Abb. 2.1 Modell der elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche Metallelektrode/Elektrolytlösung nach *Forker* [26].

Der Transport von solvatisierten Metallionen im Elektrolyten zur Phasengrenzschicht erfolgt in Form von Diffusion, Migration (Wanderung von Ladungsträgern unter Wirkung eines elektrischen Feldes) und Konvektion (hydrodynamische Strömung im Elektrolyten). Entsprechend der *Nernst-Planckschen-Beziehung* lässt sich dies mathematisch nach den Gleichungen 2.1 und 2.2 beschreiben [27-30]. Für konzentrierte Elektrolyte und schwache elektrische Felder ist der Beitrag der Teilchenmigration allerdings vernachlässigbar klein [31] und in der Nähe der Elektrode repräsentiert die Diffusion den vorherrschenden Transportmechanismus. Hier besteht ein großer Konzentrationsgradient von Metallionen zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolytlösung. Die Dicke dieser Diffusionsschicht beläuft sich auf $(10 - 100) \mu\text{m}$ und ist damit etwa $10^4 - 10^5$ mal breiter als die elektrochemische Doppelschicht [24,32,33].

$$N_x = N^{\text{Diffusion}} + N^{\text{Migration}} + N^{\text{Konvektion}} \quad (2.1)$$

$$N_x = -D \cdot \nabla c_i - u \cdot z_i \cdot F \cdot c_i \cdot \nabla \varphi + c_i \cdot v \quad (2.2)$$

N_x	Teilchenstromdichte	D	Diffusionskoeffizient
∇c_i	Konzentrationsgradient	z_i	Wertigkeit/Ladung
u	Beweglichkeit	F	Faraday-Konstante
c_i	Ionenkonzentration	v	Strömungsgeschwindigkeit
$\nabla \varphi$	Potentialgradient		

Die Metallabscheidung an der Kathode folgt dem allgemeinen Ansatz $\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Me}$. Der Elektronenübergang zwischen Lösungsphase und Metallphase findet theoretisch bei einem Gleichgewichtspotential E_{eq} statt, das sich aus der *Nernstschen* Gleichung ergibt (Gl. 2.3). Allerdings sind für den Abscheideprozess weitere Teilprozesse von Relevanz. Hierzu zählen Antransport, Adsorption und Entladung von solvatisierten Metallionen, gefolgt von Keimbildung und Keimwachstum auf der Kathodenoberfläche [34-36]. Infolge dessen sind zusätzliche Energiebeiträge aufzuwenden, deren Ursache sich aus einer kinetischen Hemmung der genannten Teilprozesse erschließt. Elektrochemisch erfordert dies ein höheres Abscheidepotential φ gegenüber E_{eq} . Die Differenz zwischen φ und E_{eq} wird als Gesamtüberspannung η_{Ges} bezeichnet und setzt sich im Wesentlichen aus der Durchtrittsüberspannung η_{D} , Diffusionsüberspannung η_{Diff} , Reaktionsüberspannung η_{R} und Kristallisationsüberspannung η_{K} zusammensetzt [26].

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Me/Me}^{z+}}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (2.3)$$

$E_{\text{Me/Me}^{z+}}^{\ominus}$	Standardelektrodenpotential
R	universelle Gaskonstante
T	Temperatur
z	Anzahl ausgetauschter Elektronen
F	Faraday-Konstante
$a_{\text{Me}^{z+}}$	Aktivität der Metallionen in der Lösung

Über das *Faraday*-Gesetz (2.4) ist es möglich, unter Kenntnis des Abscheidestromes I als Funktion der Zeit t die umgesetzte Stoffmenge n einer elektrochemischen Reaktion zu bestimmen [24,28]. Der Stromausbeutefaktor η_{A} charakterisiert hierbei die Verringerung der umgesetzten Stoffmenge infolge zusätzlich aufzuwendender Energiebeiträge. Diese Energiebeiträge resultieren beispielsweise aus Nebenreaktionen wie einer möglichen elektrolytischen Gasentwicklung [32,37].

$$n = \frac{\eta_{\text{A}}}{z \cdot F} \cdot \int_0^t I \cdot dt \quad (2.4)$$

2.4 Additive für die elektrochemische Kupferabscheidung

2.4.1 Notwendigkeit für den Einsatz von Additiven

Die Erzeugung gleichmäßig planarer, hochduktiler Abscheidungen stellt höchste Ansprüche an die aufeinander abgestimmten Abscheidungsfaktoren Badgeometrie, Abschirmung Anode/Kathode, Abstand Anode/Kathode und Stromdichteverteilung [12]. Allerdings reicht die optimale Einstellung dieser Parameter oftmals nicht aus, um den geforderten Qualitätskriterien für ECD Cu Metallisierungen (d. h. homogen, glatte Schichten mit grobkristallinem Gefüge) zu entsprechen. Zudem ist es mit der etablierten Technologie nicht möglich, tiefe Gräben mit hohen Aspektverhältnissen (Leitbahntiefe zu Leitbahnbreite) defektfrei zu füllen. Verantwortlich dafür ist die inhomogene Verteilung der Feldlinien an geometrischen Körpern. In Abhängigkeit von der Stromdichte erfolgt eine unterschiedliche Abnahme der Ionenkonzentration an der Kathodenoberfläche und es kommt zu einem ungleichmäßigen Aufbau der elektrochemisch abgeschiedenen Cu Schicht (Abb. 2.2 a). Mit Hilfe einer Badumwälzung des Elektrolyten kann dieser Effekt vermindert werden. Doch die hierdurch begünstigte konforme Abscheidung (Abb. 2.2 b) mit einer gleichmäßigen Metalldosition würde ebenfalls eine inhomogene Grabenfüllung zur Folge haben. Man entwickelte daher Stoffe (Additive), die in geringer Konzentration dem Elektrolyten zugesetzt werden und über einen weiten Parameterbereich hinweg eine optimale Kupferabscheidung generieren. Diese Additive beeinflussen vor allem die Kinetik einzelner Teilschritte der elektrochemischen Abscheidung wie Antransport, Adsorption und Entladung von solvatisierten Metallionen. Von wesentlicher Bedeutung ist zudem die Veränderung der Keimbildung auf dem kathodischen Substrat [38]. Unter der optimalen Abstimmung verschiedener Additive ergibt sich eine homogene Grabenfüllung ausgehend vom Grabenboden in Richtung der Grabenöffnung, die als *superfilling* bezeichnet wird (Abb. 2.2 c).

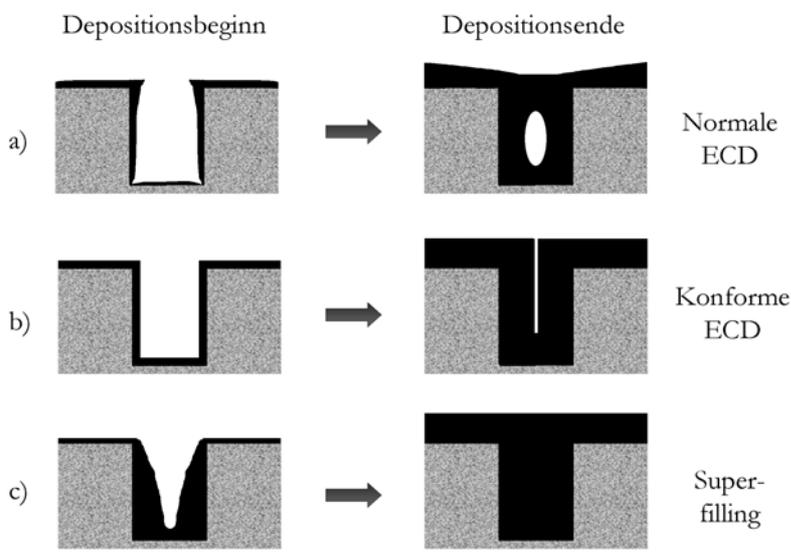


Abb. 2.2

Depositionsformen [39,40]:
 a) normale Abscheidung,
 b) konforme Abscheidung,
 c) *superfilling*

2.4.2 Additivunterstützte Grabenfüllung

Das Füllen von Kupfer-Damaszen-Grabenstrukturen stellt höchste Ansprüche an das Zusammenwirken verschiedenster Additivgruppierungen. Typische Kupfersulfatelektrolyte enthalten geringe Anteile an Chloridionen, abscheidungs-hemmende Polyether, schwefelhaltige organische Moleküle als Akzelerator bzw. Glanzbildner sowie Einebner in Form von aromatischen stickstoffhaltigen Molekülen und Polymeren. Eine detailliertere Klassifizierung der Additivgruppierungen hinsichtlich ihrer chemischen Charakterisierung, Funktionalität sowie ausgewählte Beispiele ist Tab. 2.2 zu entnehmen.

Tab. 2.2 Anorganische sowie organische Additive für die elektrochemische Kupferabscheidung im schwefelsauren Elektrolyten [40-49].

Anorganisch	Organisch		
	Glanzbildner, Akzelerator (Brightener, Accelerator)	Netzmittel, Inhibitor (Carrier, Suppressor)	Einebner (Leveler)
Chlorid Cl ⁻ (KCl, NaCl, HCl)	SPS - Bis(Natrium-3-Sulfopropyl)-disulfid (S(CH ₂) ₃ SO ₃ Na) ₂ MPSA / MPS Mercapto-1-Propansulfonsäure HS(CH ₂) ₃ SO ₃	PEG Polyethylenglykol HO[C ₂ H ₄ O] _n H PPG Polypropylenglykol HO[C ₃ H ₆ O] _n H	JGB - Janus Grün B C ₃₀ H ₃₁ N ₆ Cl DB - Diazin Schwarz C ₂₈ H ₂₆ ON ₅ Cl BTA - Benzotriazol C ₆ H ₅ N ₃
40 – 100 ppm	1 – 50 ppm	50 – 500 ppm	0 – 20 ppm

In einer Vielzahl von Studien [46,48,50-53] wurde versucht, die Mechanismen der additivunterstützten Grabenfüllung, das *superfilling*, zu ergründen. Hierbei erfährt die Abscheidung eine Beschleunigung am Grabenboden, währenddessen im oberen Grabenbereich die Kupferdeposition weitgehend unterdrückt wird. Diese unterschiedlichen Abscheideraten [47] beruhen im Wesentlichen auf einer Beschleunigung der $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{1+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ Reaktionskinetik durch Generierung und Akkumulation von Cu(I)-Komplekxkatalysatoren im Graben [48]. Eine Beschreibung dieses Phänomens gelang *West et al.* [52] und *Moffat et al.* [46,51,54,55], die unabhängig voneinander ein mathematisches Modell mit dem Namen „Krümmungsbegünstigte Akzeleratorbedeckung“ (*curvature-enhanced accelerator coverage*, CEAC) entwickelten. Eine mit der zunehmenden Grabenfüllung einhergehende Oberflächenminimierung erhöht den Bedeckungsgrad mit adsorbierten Substanzen. Die sich daraus erschließende verstärkte Anreicherung von abscheidungsbeschleunigenden Komplexverbindungen begünstigt und forciert die Abscheidung am Grabenboden. Die Abscheiderate an konkaven Flächen ist damit höher als an konvexen Strukturen.

Für das 4-Komponenten-Additivsystem konkurrieren vor allem Akzelerator und Inhibitor um Adsorptionsplätze. Diese zwei Additive bilden chemische Komplexe aus, wodurch auch der Chloridkonzentration im Bad eine entscheidende Bedeutung zukommt. So wird das *superfilling* nur bei definierten Konzentrationsverhältnissen von Akzelerator : Chlorid beobachtet [56]. Eine Elektrolytkonvektion führt zu einer Verstärkung dieses Prozesses. Der Akzelerator adsorbiert weniger stark an der Substratoberfläche und dominiert dahingehend nur im nahezu konvektionsfreien Graben, wo Inhibitor bzw. Einebner verdrängt werden. Diese sind allerdings konvektionsinert und adsorbieren bevorzugt an der Grabenoberkante. Dort hemmen sie die Abscheidung und garantieren eine bevorzugte Deposition von Kupfer im Graben (siehe Abb. 2.3) [43,56].

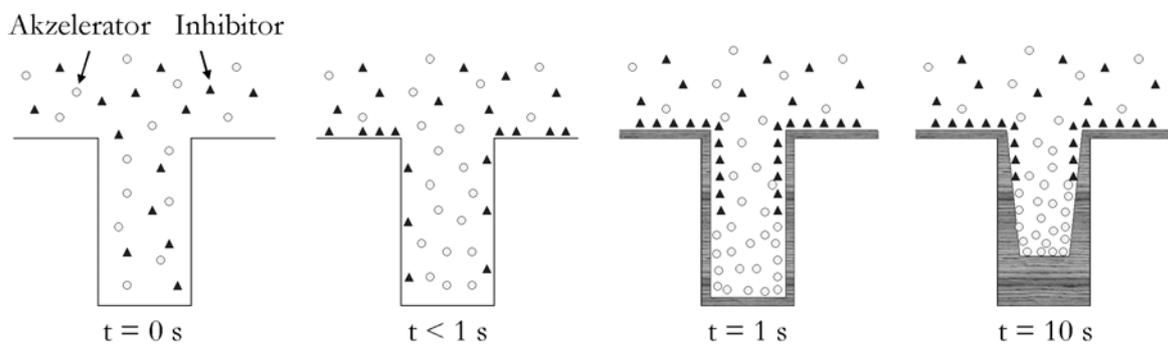


Abb. 2.3 Mechanismus der additivunterstützten Grabenfüllung (*superfilling*) nach *Akolkar* [57].

2.4.3 Elektrochemische Interaktionen an der Grenzfläche Cu/Elektrolyt

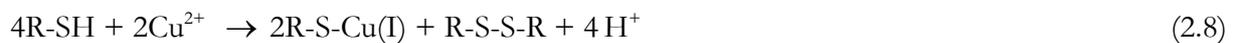
Als wesentliche Mechanismen für die elektrochemische Kupferabscheidung sind die zwei Einzelprozesse der kathodischen Cu^{2+} Reduktion aus Gleichung 2.5 und 2.6 zu betrachten. Die entscheidende geschwindigkeitsbestimmende Reaktion wird durch Gleichung 2.5 repräsentiert. Auch der Transport von Cu^{2+} zur Kathodenoberfläche stellt einen maßgeblichen Einflussfaktor für die Kinetik der Abscheidung dar [43,48,58-60].



Die alleinige Zugabe von Chloridionen in Form von KCl, HCl oder NaCl [12,61] zeigt in kleiner Konzentration eine geringfügige Beschleunigung der Abscheidung [38]. Dieser Effekt ist dem Platzwechsel mit den Wassermolekülen hydratisierter Cu^{2+} Ionen zuzuschreiben. Der hierdurch begünstigte innerspherische Elektronentransfer über Chlorid-Brücken bewirkt eine Verringerung des Ladungsaustauschüberpotentials [56,59]. Höhere Chloridgehalte > 20 ppm [43] hemmen

hingegen die elektrochemische Abscheidung als Folge einer vermehrten Chloridadsorption auf der Substratoberfläche unter Bildung von CuCl_{ad} [60,62].

Die Synergie von Chloridionen und Akzelerator resultiert in einer erhöhten Depolarisation gegenüber den Einzelkomponenten [48]. Dies ergibt sich aus der Chlorid-Brücke für den Elektronentransfer und dem starken Cu^{2+} Reduktionsvermögen des Glanzbildners. Da es z. B. SPS (R-S-S-R) jedoch nicht vermag, Cu^{2+} zu Cu^+ umzusetzen, muss der Glanzbildner als MPS (R-SH) vorliegen und gegebenenfalls SPS zu MPS reduziert werden (Gl. 2.7). Über Chemisorption adsorbieren Thiol- und Chloridgruppen des sich ausbildenden flächenplanaren Komplexes $\text{MPS-Cu}^+-\text{Cl}^-$ (Gl. 2.8 und 2.9) auf der Kupferoberfläche. Eine weiterführende Reduktion von Cu^+ zu Cu^0 veranschaulicht Gl. 2.10 [56]. Für die Abscheidengeschwindigkeit ist allerdings weniger die Zahl der Adsorptionsstellen als vielmehr der chemische Prozess der Cu^+ Generierung entscheidend [48].



CuCl_{ad} Keime auf der Kathodenoberfläche haben ebenfalls entscheidenden Einfluss für die Ausbildung eines Inhibitor- Cu^+-Cl^- Komplexes [48]. Hierzu bildet Cl^- das Bindeglied zwischen dem Cu-Substrat und Cu^+ , welches wiederum durch zwei Ethersauerstoffgruppen $[\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2]$ chemisch komplex gebunden ist. Das Polymer muss eine bestimmte Mindestgröße an symmetrischen Struktureinheiten aufweisen, um eine vollständige Polymerhelix zu bilden, die eine Verbindung zwischen Elektrolyt und Metalloberfläche verhindert. Der Inhibitor agiert daher nicht als passive Barriere, sondern es formiert sich ein Polymerelektrolytfilm, der teilweise gelöste Ionen enthält. In Abhängigkeit von Molekülgewicht und Konformation wird die Anzahl der Adsorptionsstellen von den Ethersauerstoffliganden bestimmt [63-65]. Dieser Komplex ist inert gegen Elektrolytkonvektion und bewirkt eine starke Polarisierung bzw. Hemmung der elektrochemischen Kupferabscheidung [45].

In wechselseitiger Beeinflussung von Akzelerator und Inhibitor formieren sich nach Beendigung der Grabenfüllung Erhebungen oberhalb der Grabenstrukturen. Hieraus begründet sich die Notwendigkeit für den Einsatz einebnender Additive. Es gibt Anhaltspunkte für die Bildung eines Synergiekomplexes bestehend aus Einebner, dem Inhibitorpolymer und Chloridionen. Sowohl allein als auch im Synergiekomplex zeigen die Einebner einen elektrochemisch stark polarisierenden Charakter sowie eine Konvektionsresistenz [43]. Die verwendeten Stickstoffaromaten sind in der Lage, Akzelerator-Komplexverbindungen an der Oberfläche von sich schließenden Grabenstrukturen zu verdrängen und garantieren dadurch eine weitgehend homogene, glatte Oberfläche [48].

Allgemein kann man zusammenfassen, dass die Beschleunigung der Abscheidung im Wesentlichen durch die oberflächennahe Konzentration von Cu^+ und den Additivkomplexverbindungen kontrolliert wird [48]. Der Additivgehalt im Elektrolyten ist hierbei nicht zwingend

maßgeblich für die Additivkomposition an der Substratoberfläche. Bedeutsamer sind vielmehr der Ort der Kupferabscheidung, die Stärke der Konvektion sowie die Überspannung an der Kathode [43]. Unter der Voraussetzung einer genau aufeinander abgestimmten Komposition sind alle vier Additivzusätze notwendig, um feinkristalline und glänzende Schichten zu erzeugen [43,66]. Insbesondere die Chloridionen sind von grundlegender Bedeutung für das *superfilling*. Sie bilden über CuCl_{ad} -Keime Adsorptionsstellen für den Inhibitorbarrierefilm, dienen zusammen mit dem Akzelerator als Ladungsbrücke für den Elektronentransfer und agieren selbst als Katalysator hinsichtlich der Cu^{2+} Reduktion [56].

2.5 Rekristallisation von ECD Kupferdünnschichtmetallisierungen

Jede elektrochemisch abgeschiedene Cu Schicht weist eine Vielzahl von Gitterstörungen in Form von Punktdefekten, Versetzungen und Korngrenzen auf. Diese stehen im Allgemeinen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Dennoch können sie längere Zeit beständig sein, da es eines zusätzlichen Energiebeitrages bedarf, um eine Potentialschwelle zu überwinden. Erst mit dem sich anschließenden Übergang in den Gleichgewichtszustand ist ein Energiegewinn realisierbar. Dieser Übergang kann in zwei Formen erfolgen: Erholung und Rekristallisation [67-69].

Während sich bei der Erholung Punktdefekte und Einzelversetzungen auslagern, umlagern bzw. gegenseitig annihilieren, ist die Rekristallisation im Wesentlichen durch die Bewegung von Großwinkelkorngrenzen charakterisiert. Besonders Metalle mit niedriger Stapelfehlerenergie wie Cu, Au, Co oder Ag zeigen bevorzugt eine Rekristallisation und weisen bis zum Einsetzen der Mikrogefügeumwandlung eine mehr oder weniger ausgeprägte Inkubationszeit auf. Die letztendlich resultierende Korngröße ergibt sich aus der Bilanz von Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit. Eine Unterteilung der Rekristallisation nach kinetischen und energetischen Gesichtspunkten lässt sich wie folgt vornehmen [69,70]:

1. primäre Rekristallisation,
2. sekundäre Rekristallisation und
3. tertiäre Rekristallisation

Die primäre Rekristallisation zeichnet sich durch eine Kornvergrößerung aus, die einen Energiegewinn aufgrund der Auflösung von Kristallen mit erhöhter Versetzungsdichte zur Folge hat. Das thermodynamische Gleichgewicht erreicht die Probe allerdings erst nach Beseitigung aller Korngrenzen. Die hieraus resultierende Triebkraft für das Wachstum einzelner Körner auf Kosten der peripheren Matrix wird der sekundären Rekristallisation zugesprochen. Aus morphologischer Sicht ist zudem bekannt, dass im 3-dimensionalen Raum alle Oberflächen einen 120° - und alle kristallographischen Kanten einen $\arccos(-1/3) = 109^\circ 47'$ -Winkel zueinander anstreben, um so den energetisch niedrigsten Zustand der Korngrenzenenergie zu erreichen. Im Falle eines instabilen Systems mit größeren statistischen Abweichungen vom

Gleichgewichtszustand resultiert daraus ebenfalls das Bestreben für sekundäre Rekristallisation [71,72]. Das oft beobachtete Wachstum größerer Körner bei gleichzeitiger Aufzehrung kleinerer Kristallite ist somit die Folge einer Wanderung von Korngrenzen in Richtung ihres Krümmungsmittelpunktes, um die Korngrenzenfläche und -energie zu verringern. Für eine vereinfachte 2-dimensionale Betrachtung ergibt sich analog der *Neumann-Mullins*-Beziehung ein Wachstum von Körnern mit der Anzahl $n_K > 6$ benachbarter Körner, währenddessen Körner mit $n_K < 6$ eine Aufzehrung erfahren [73]. Die tertiäre Rekristallisation beruht hingegen auf der energetischen Anisotropie der freien Probenoberfläche. Körner, deren Netzebenen parallel zur Oberflächen eine geringe Oberflächenenergie aufweisen, sind in ihrem Wachstum bevorzugt und tragen somit zur Erniedrigung der Gesamtenergie des Systems bei. Die jeweiligen energiespezifischen Beiträge für die Rekristallisation lassen sich nach [74] wie folgt beschreiben: Versetzungsenergie > Korngrenzenenergie > Oberflächenenergie.

Insbesondere die Korngrenzenmobilität ist für Rekristallisationsprozesse von entscheidender Bedeutung. Für den Fall einer ausgeprägten Fasertextur zeigt sich z. B. ein gehemmtes Kornwachstum, da eine erhöhte Anzahl an Kleinwinkelkorngrenzen mit verringerter Korngrenzenenergie und -mobilität vorzufinden ist. Doch auch Verunreinigungen können die Mobilität einer Korngrenze enorm beeinträchtigen. Dieses Phänomen wird dem *Zener*-Effekt zugeschrieben [75,76].

Für die Rekristallisation von ECD Cu Dünnschichtmetallisierungen sind die erläuterten Prozesse und Einflussparameter von entscheidender Relevanz. Detailliertere Ausführungen zu Untersuchungsergebnissen sowie zu theoretischen Modellierungsarbeiten werden diesbezüglich in Kap. 5.2 vorgestellt.

2.6 Schädigung von Kupferleitbahnen

Die Schädigung von Kupferleitbahnen bei thermoelektrischer Belastung wird dem Phänomen der Elektromigration (EM) zugesprochen. Als wesentliche Ursache ist die Impulsübertragung von Elektronen auf die Metallionen anzuführen (Elektronenwind). Bei hoher Elektronenstromdichte ergeben sich hierdurch atomare Umlagerungsprozesse nach dem Leerstellenmechanismus [77,78] mit Materialakkumulationen in Flussrichtung der Elektronen, die eine Materialabnahme an den Ursprungsstellen bewirken. Es erfolgt die Ausbildung von Loch- und Hügelstrukturen, woraus eine Widerstandserhöhung bzw. ein vollständiger Ausfall der Leiterbahnen resultieren können [2,10]. Der induzierte Massefluss J_{EM} ist über Gleichung 2.11 näher charakterisierbar.

$$\vec{J}_{EM} = \frac{D}{kT} \cdot c \cdot \nabla \mu \quad (2.11)$$

D	Diffusionskoeffizient	k	<i>Boltzmann</i> -Konstante
T	Temperatur	c	atomare Konzentration
$\nabla \mu$	Potentialgradient		

Der Potentialgradient $\nabla\mu$ ist für die Elektromigration von besonderer Bedeutung und setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen. Hierzu zählen die Gradienten des elektrischen Potentials, der Temperatur, der chemischen Zusammensetzung sowie der mechanischen Schichtspannung [79-81]. Die mittlere Lebensdauer (*mean time to failure*, MTTF) einer Leitbahn ist über die *Blacksche* Gleichung 2.12 charakterisierbar. Diese hat die Form einer *Arrhenius*-Funktion, aus der die Aktivierungsenergie Q für die Kinetik der Elektromigration ermittelt werden kann. Wichtige Einflussgrößen sind die verwendete Stromdichte j_{EM} , eine numerische Konstante n^* ($1 \leq n^* \leq 3$) und ein geometrieabhängiger Vorfaktor A^* [82,83].

$$MTTF = A^* \cdot \left(\frac{j_{EM}}{A \cdot m^{-2}} \right)^{-n^*} \exp\left(\frac{Q}{kT} \right) \quad (2.12)$$

Die Aktivierungsenergie wird durch den jeweils dominierenden Diffusionsprozess bestimmt. Für freistehende Leitbahnstrukturen sowie vergrabene Leiterbahnen ohne Passivierung ist z. B. die Oberflächendiffusion von wesentlicher Bedeutung. Dem folgen die Grenzflächendiffusion, Korngrenzendiffusion und Volumendiffusion mit jeweils abnehmender Diffusivität. Welcher dieser Mechanismen vorherrschend ist, ergibt sich aus den Materialeigenschaften der Leitbahnmetallisierung und der applizierten Temperatur. Zudem spielen geometrische Schichtparameter wie die mittlere Korngröße und die Leitbahnstruktur eine entscheidende Rolle [84-86]. Im Fall eines grenzflächendominierten Massetransportes sind insbesondere Verunreinigungen, mechanische Spannungen, Rauigkeit und Textur von Relevanz [81].

Im Zuge des induzierten Masseflusses infolge von Elektromigration entstehen Löcher durch Leerstellenakkumulation bevorzugt an Korngrenzen, Tripelpunkten oder Grenzflächen. Auch abscheidungs- und prozessbedingte Mikroporen haben entscheidenden Einfluss auf die Lochbildung. Hügelformierungen bedürfen einer kritischen Druckspannung im Material und sind im Wesentlichen für unverkapselte Leitbahnen repräsentativ [83,87,88]. Deckschichten können hingegen einer Hügelentstehung entgegenwirken und die Stabilität der Leitbahn wesentlich verbessern. Für Kupferleitbahnen eröffnen Passivierungen aus CoWP, CoSnP, Pd, Ta/TaN, ZrN oder SiN die Möglichkeit, die Aktivierungsenergie bis zu $Q = 2,19$ eV zu erhöhen. Dies entspricht einem Energiebeitrag, der für den dominierenden Prozess einer Cu Volumendiffusion aufzubringen ist [19,21,85,89-93]. Für Cu Leitbahnen ohne Passivierung werden hingegen weitaus geringere Aktivierungsenergien um $Q \approx 0,80$ eV ermittelt [8,9,94-96].

3 Analytische Methoden

3.1 Abbildende Verfahren für die Mikrogefügeanalyse

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten sowie Damascen-Leitbahnstrukturen stand ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop LEO Gemini 1530 (Fa. Zeiss) zur Verfügung. Das Prinzip dieser Technologie basiert auf einem punkweisen Rastern eines Elektronenstrahls über der Probenoberfläche. Die Elektronen treten in Wechselwirkung mit den Atomen des Festkörpers und erzeugen u.a. Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (BSE) sowie elementspezifische charakteristische Röntgenstrahlung, die als analytische Sonden dienen. Ein *Everhart-Thornley*- (SE), In-Lense- (SE) und Quadrantendetektor (BSE) ermöglichen eine material- bzw. topographiekontrastspezifische Oberflächenabbildung mit hohem Auflösungsvermögen im Sub-Mikrometerbereich. Mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgendetektors gelingt es, Information zur chemischen Zusammensetzung des angeregten Festkörpervolumens zu erhalten (EDXS). Ein EBSD System erlaubt die Analyse von Kristallorientierungen basierend auf der Detektion von *Kikuchi*-Beugungssignalen rückwärtsgestreuter Elektronen mittels Phosphorschirm, CCD Kamerasystem und rechnergestützter Indizierung.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Für die Bestimmung der Oberflächentopografie von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten wurde ein Rasterkraftmikroskop ULTRAObjective (Fa. SIS) benutzt. Es ermöglicht hochaufgelöste Messungen von Oberflächenstrukturen bis in Nanometerbereiche. Die Untersuchungen am ULTRAObjective AFM erfolgten im berührungsfreien Modus. Für diese Betriebsart werden langreichweitige Kraftwechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und AFM Biegebalkenspitze für die Charakterisierung genutzt. Die Biegefeder tastet hierzu zeilenweise über eine Fläche von maximal $26 \times 26 \mu\text{m}^2$ und mittels laserinduzierter optischer Interferometrie kann die Oberflächenstruktur bestimmt werden. Eine quantitative Beschreibung der Oberflächentopografie erfolgt in Form von gemittelten Rauheitsparametern wie dem quadratischen Mittenrauwert R_q .

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie werden Festkörper mit Elektronen durchstrahlt, abgebildet und analysiert. Hierzu bedarf es sehr dünner Proben von < 100 nm Dicke. Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein Tecnai F30 (Fa. FEI) benutzt, dessen Auflösungsvermögen im Idealfall bei 300 kV Beschleunigungsspannung 0,19 nm beträgt. Zusätzlich zur konventionellen TEM Abbildung und Elektronenbeugung im Ruhebildmodus standen eine Rastereinheit (STEM) mit Hellfeld-, Dunkelfeld- und Weitwinkeldunkelfeldringdetektor (HAADF) und ein abbildender Energiefilter (Gatan GIF 200) zur Verfügung. Die im Ruhebildmodus erzeugten Bilder werden mit einer Multiscan CCD Kamera (Gatan MSC 794) aufgezeichnet.

Beugungseffekte verursachen bei kristallinen Proben einen Kontrast zwischen unterschiedlich orientierten Körnern und ermöglichen damit deren Größenbestimmung. Inelastische Wechselwirkungen der Strahlelektronen mit der Probe führen zur Emission elementsspezifischer Röntgenstrahlung und zu charakteristischen Energieverlusten der Elektronen. Sowohl die Spektroskopie der Röntgenstrahlung (EDXS) als auch die Messung der Energieverluste (EELS) kann zur chemischen Analyse im Nanobereich genutzt werden.

Fokussierte Ionenstrahltechnologie (FIB)

Aus technologischer Sicht ähnelt die fokussierte Ionenstrahltechnologie (*focused ion beam*, FIB) dem Rasterelektronenmikroskop. Statt der Elektronen rastert ein Ga^+ Ionenstrahl über die Probe. Die hierbei in der Probe erzeugten Elektronen werden über einen SE Detektor in ein Bildsignal überführt. Da die Elektronenausbeute sehr stark von der kristallographischen Orientierung der Oberflächenkristallite zum Ionenstrahl abhängt, ergibt sich ein ausgeprägter Kornorientierungskontrast. Der Sputtereffekt des Ionenstrahles wird für die Präparation von Tiefenquerschnitten sowie Dünnschichtlamellen für die Transmissionselektronenmikroskopie genutzt. Ein Gasinjektionssystem ermöglicht die Abscheidung von Pt, W und SiO_2 auf der Probenoberfläche, um die Oberfläche vor unerwünschtem Abtrag zu schützen und die Ga-Implantation zu verringern [2]. Für die Arbeiten standen zwei FIB Apparaturen der Firmen FEI (FIB200) und Carl Zeiss (CrossBeam 1540 XB) zur Verfügung.

3.2 Verfahren für die Texturaufklärung

***Kikuchi*-Rückstreutechnik (EBSD)**

Die Aufklärung der Textur ist für eine umfassende kristallographische Charakterisierung von Kupferdünnschichtmetallisierung von entscheidender Bedeutung. Es ergeben sich unter anderem Aussagen zu Energiezuständen von Korngrenzen [72,97], Informationen zu Vorzugsorientierungen sowie Rückschlüsse auf Kornwachstumsmechanismen [98-102]. Die *Kikuchi*-Rückstreutechnik (*electron backscatter diffraction*, EBSD) repräsentiert hierzu ein ideales Verfahren zur Untersuchung von dünnen Kupferschichten und Leiterbahnen im Rasterelektronenmikroskop. Die Bestimmung der Kristallorientierung erfolgt im Submikrometerbereich mit einer lateralen Auflösung von ≥ 30 nm und einer Informationstiefe von ca. 60 nm [103].

Das Verfahren basiert auf der Beugung von quasielastisch gestreuten Elektronen an Netzebenen kristalliner Proben. Vorteilhaft ist ein Probenkippwinkel von 70° . Ein Phosphorschirm und ein CCD Kamerasystem ermöglichen die Detektion von Beugungsbildern rückwärtsgestreuter Elektronen. Rechnergestützt indiziert eine Bildverarbeitungssoftware die *Kikuchi*-Bänder im Rückstreudiagramm und ermittelt daraus die Kristallorientierung. Dazu müssen die gefundenen Bänder anhand des zuvor festgelegten Kristalltyps in Schnittwinkel und Position abgeglichen werden. Das punktweise Abrastern der Probenoberfläche erfolgt über eine Elektronenstrahlsteuerung und wird als *mapping* bezeichnet [2,95].

Für die Auswertung unter Verwendung eines rot-grün-blau Texturfarbschlüssels kam die EBSD Software Channel 5 (Fa. HKL Technology) zum Einsatz. Diese gestattet zudem die Bestimmung der Korngröße, die Darstellung von Polfiguren sowie die Berechnung von Orientierungsverteilungsfunktionen. Die entsprechende Skalierung beispielsweise in inversen Polfiguren der z-Ebene (Ebene orthogonal zur Oberflächennormalen) folgt der Häufigkeit von Messpunkten in gleicher kristallographischer Richtung (*multiples of the uniform distribution*, M.U.D.).

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktionsuntersuchungen wurden an einem Philips X'Pert Pro mit *Euler*-Wiege, $\text{CuK}\alpha$ Röntgenquelle ($\lambda = 0,15418$ nm, $U = 40$ kV, $I = 40$ mA), Graphitmonochromator und Kollimator durchgeführt. Hierbei wird sich die kohärente Beugung der Röntgenstrahlung an Netzebenen in kristallinen Festkörpern zu Nutze gemacht. Es entstehen Röntgeninterferenzen, die durch die *Bragg*'sche Gleichung beschrieben werden können [68,104].

Unter einem doppelten Winkel 2θ gegen den Primärstrahl können die gebeugten Röntgenstrahlen mit Hilfe eines Zählrohres detektiert werden. Im Falle des Diffraktometerverfahrens bewegen sich das Präparat und das Zählrohr im Verhältnis 1 : 2 radial um den Probenmittelpunkt bei feststehender Röntgenquelle. Entsprechend der *Bragg-Brentano*-Fokussierungsgeometrie registriert das Zählrohr hierbei nur Interferenzen von Netzebenen, die parallel zur

Probenoberfläche liegen und den Winkel θ mit dem Primärstrahl einschließen [105]. Für die Untersuchungen wurden entsprechende θ - 2θ Messungen zwischen 35° und 120° durchgeführt. Detailliertere Texturuntersuchungen und die Erfassung kristallographischer Vorzugsorientierungen erfolgten anhand von Polfigurschnitten wie beispielsweise am Cu {111} Reflex ($2\theta = 43,34^\circ$) im Bereich von $-90^\circ \leq \psi \leq 90^\circ$ mit $\Delta\psi = 0,5^\circ$.

Die Röntgendiffraktometrie erfasst entgegen der EBSD Methode Kristallorientierungen aus der gesamten Kupferschicht mit einer lateralen Auflösung im Millimeterbereich. Hieraus ergibt sich der Vorteil einer statistisch abgesicherten Texturinformation aus großen Probenbereichen. Im Falle einer kristallographischen Schichtdickeninhomogenität und zur Aufklärung lokaler Kristallstrukturen im Submikrometerbereich ist hingegen die *Kikuchi*-Rückstreutechnik zu bevorzugen.

3.3 Verfahren für die Elementanalytik

Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Die Sekundärionenmassenspektroskopie ist ein Verfahren für die Tiefenprofilelementanalytik mit hoher Nachweisempfindlichkeit bis zu 10^{-2} ppm. Für die Analytik von ECD Kupfermetallisierungen stellte diese Technologie eine sinnvolle Ergänzung zur GD-OES dar, insbesondere in Hinblick auf den Nachweis von S, Cl und C. Zum Einsatz kam ein PHI6300 (Fa. Physical Electronics) mit Cs^+ Primärionenquelle. Mit Hilfe der Cs^+ Ionen erfolgt ein Sputterabtrag von Molekülbruchstücken, Atomclustern, einzelnen Atomen sowie Sekundärionen. Da Nichtmetalle wie Cl, S und C bevorzugt negativ ionisieren, können diese Elemente mit einer entsprechenden Vorpolung gezielt in ein Quadrupol-Massenspektrometer überführt und sequentiell detektiert werden. Die Sekundärionenausbeute ist allerdings vom Ionisationsvermögen der Elemente sowie von den jeweiligen Sputterbedingungen abhängig, wodurch sich eine Quantifizierung schwierig gestaltet [24,106]. Eine Kooperation mit AMD Saxony bot jedoch die Möglichkeit zur Anwendung der SIMS in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-SIMS IV, Fa. ION TOF). Hierbei erfolgt eine Paralleldetektion aller Sekundärionen mit verbesserter Massenauflösung für einen weitaus größeren Massenbereich. Mit Hilfe von Implantationsstandardproben gelang eine gute Quantifizierung für H, C, O, S und Cl, die als Verunreinigungen in ECD Kupferschichten vorgefunden wurden.

Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Die optische Emissionsspektroskopie in der Glimmanregung (*glow discharge optical emission spectroscopy*, GD-OES) dient der Elementanalyse metallisch leitender und nichtleitender Festkörper. Dieses Makrobereichsverfahren mit minimal $\approx 1 \text{ mm}^2$ Analysenfläche ermöglicht die Ermittlung von Tiefenprofilen mit einer relativen Tiefenauflösung von 5 % – 10 % [107]. Für die Untersuchungen kamen die Geräte SDP 750 (Fa. Leco) mit Hochfrequenzanregung sowie GDA 750 (Fa. Spectruma) für die Glimmentladung im Gleichstrommodus zum Einsatz. Das GD-OES Verfahren basiert auf der Anwendung der *Grimmschen* Gasentladungsquelle. Hierbei wird zwischen der Probe als Kathode und der Anode ein elektrisches Feld von 250 V – 1500 V vorgespannt. Über ein zwischen den Elektroden befindliches inertes Gas (meist Argon) wird ein Plasma gezündet und die Ionen im Plasma erfahren eine Beschleunigung in Richtung der Probe. Beim Auftreffen auf der Kathodenoberfläche mit einer Energie von ca. 50 eV können Atome, Ionen sowie Sekundärelektronen des Probenmaterials durch Impulsübertragung herausgeschlagen werden (Sputterprozess). Vorwiegend neutrale Sputterteilchen werden in das Plasmagebiet überführt und erfahren dort eine energetische Anregung infolge unelastischer Stoßprozesse mit dem Sputtergas. Die hierdurch emittierten Photonen charakteristischer Wellenlänge im Bereich von 120 nm – 500 nm werden über einen Polychromator detektiert. Damit ist es möglich, eine simultane spektralanalytische Messung von bis zu 50 Elementen durchzuführen [108]. Über eine Kalibration mit zertifizierten Standardproben und bei Kenntnis der materialspezifischen Sputterrate gelingt es außerdem, quantitative Aussagen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zu erhalten. Für die Bestimmung leichter Elemente wie C, H und O ist eine mögliche Beeinflussung der Messsignale durch Oberflächenkontaminationen sowohl auf der Probenoberfläche als auch in der GD-OES Apparatur zu beachten. Um dem entgegenzuwirken, wurden vor jeder Messung verschiedene Reinigungsprozesse durchgeführt, die in Referenz [109] näher beschrieben sind.

Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf der Emission von Photoelektronen nach Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem Festkörper infolge des Photoelektrischen Effekts. Die kinetische Energie der Elektronen erlaubt hierbei Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und Art der Bindungszustände im untersuchten Festkörper. Die Informationstiefe beträgt in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie 0,5 nm bis 10 nm bei einer lateralen Auflösung von minimal $2 \mu\text{m}$ [24,106]. Die Untersuchungen erfolgten an einem Spektrometer vom Typ PHI 5600 CI (Fa. Physical Electronics) mittels $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 eV) bzw. $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV) Röntgenstrahlung (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS). Ein zwischenzeitlicher Sputterabtrag mittels Argonionen (1,5 keV Energie) ermöglichte die Aufnahme von Tiefenprofilen. Für die Spurenanalytik erwies sich dieses Verfahren mit einer Nachweisgrenze von 0,1 Masse-% allerdings als unbrauchbar.

Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Das physikalische Prinzip der *Auger*-Elektronenspektroskopie basiert auf einer strahlungslosen Rekombination in der Elektronenhülle eines durch Primärelektronen oder Röntgenstrahl-anregung ionisierten Atoms. Die Energie der emittierten *Auger*-Elektronen ist hierbei von den Energieniveaus des Atoms abhängig. Da mit zunehmender Ordnungszahl die Emission von Röntgenstrahlung dominiert, wird dieses Verfahren insbesondere für die chemische Analyse leichter Elemente mit hoher *Auger*-Elektronenausbeute genutzt. Aufgrund der geringen Reichweite von Elektronen im relevanten Energiebereich zwischen 50 eV und 3 keV repräsentiert die AES ein sehr oberflächenspezifisches Verfahren für zu analysierende Schichtdicken bis zu 10 nm. Infolge eines zwischenzeitlichen Abtrags der Probenoberfläche durch Sputtern mit Argonionen lassen sich auch sequentielle Tiefenprofile ermitteln [24,106]. Für die AES Analytik stand eine Mikrosonde PHI 660 (Fa. Physical Electronics) zur Verfügung. In Kombination mit einem Heizmodul konnten hiermit unter anderem auch thermisch induzierte Segregationsuntersuchungen von Verunreinigungen in ECD Kupferschichten durchgeführt werden.

3.4 Elektrische Messungen an Kupferdünnschichtmetallisierungen

Für die Charakterisierung elektrischer Eigenschaften an metallischen Dünnschichtsystemen existiert eine Vielzahl von Messmethoden, wovon die drei relevantesten Verfahren in Abbildung 3.1 dargestellt sind.

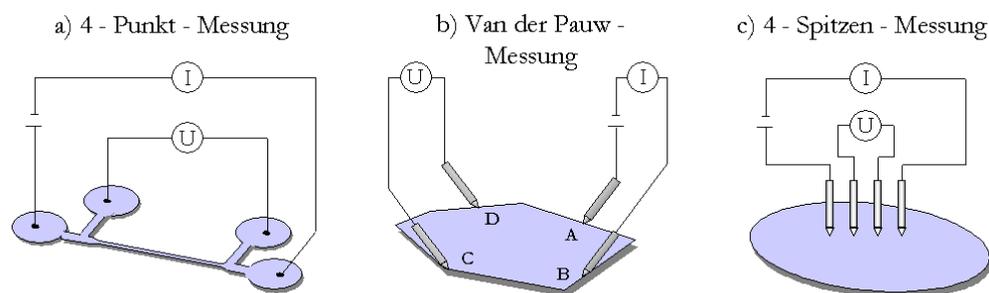


Abb. 3.1 Messmethoden für die elektrische Charakterisierung dünner Filme nach *Ohring* [110].

Die Vier-Punkt-Messung mit zwei Kontaktierungen für die Stromspeisung und zwei Anschlusselementen für die elektrische Potentialmessung stellt den allgemeinen Fall einer Viersondenmesstechnik dar (Abb. 3.1 a). Diese Methode kam unter anderem für die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (*temperature coefficient of resistivity*, TCR) und für Elektromigrationsexperimente an dünnen Kupferleitbahnen zur Anwendung.

Ein weiteres Verfahren repräsentiert die *Van der Pauw* - Messung (Abb. 3.1 b) zur Charakterisierung des spezifischen Schichtwiderstandes an dünnen metallischen Filmen mit konstanter Schichtdicke d_F und unregelmäßiger geometrischer Begrenzung. Vier Sonden werden hierzu an willkürlichen Stellen am äußeren Probenrand platziert und die zwei Widerstände R_1 und R_2 bestimmt. Der spezifische elektrische Widerstand ρ ergibt sich entsprechend Gleichung 3.1 [111,112]. Für die Untersuchungen stand ein eigenkonzipierter Messplatz zur Verfügung und die Bestimmung der Schichtdicke d_F der Kupfermetallisierungen erfolgte anhand von FIB Tiefenquerschnitten.

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot d_F}{\rho} \cdot R_1\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot d_F}{\rho} \cdot R_2\right) = 1 \quad \text{mit} \quad R_1 = \frac{U_{DC}}{I_{AB}} \quad \text{und} \quad R_2 = \frac{U_{AD}}{I_{BC}} \quad (3.1)$$

$$d_F = \frac{I}{U} \cdot \frac{\ln(2) \cdot \rho}{\pi} \quad (3.2)$$

Eine weitere Anwendung der Viersondenmesstechnik nach *Van der Pauw* stellt die Vier-Spitzen-Messung dar (Abb. 3.1 c). Bei bekanntem spezifischen elektrischen Widerstand ρ ermöglicht diese Methode, die lokale Schichtdicke sowie die Schichtdickenverteilung zu ermitteln. Hierbei tasten vier äquidistant linear angeordnete Messsonden über die Probenoberfläche. Die äußeren Sonden sind mit einer Stromquelle verbunden und die inneren Sonden messen den jeweiligen Spannungsabfall U . Die symmetrische Anordnung der Kontakte ergibt mit $R_1 = R_2$ einen Spezialfall der Messung nach *Van der Pauw*. Hieraus resultiert Gleichung 3.2, mit der es gelingt, aus den ermittelten spezifischen Widerstandmesswerten die entsprechende Schichtdicke d_F zu bestimmen. Die Untersuchungen zur Cu Schichtdickenverteilung auf 3 und 4 Zoll Wafer-substraten wurden an einem ResMap 178 (Fa. CDE) durchgeführt.

3.5 Spannungsmessung an Kupferdünnschichtmetallisierungen

Substratkrümmungsmessung

Dünne Schichten auf einem Substrat befinden sich zumeist im Zustand innerer mechanischer Spannungen. Diese setzen sich aus den zwei Anteilen thermische und intrinsische Eigenspannung zusammen. Die thermischen Spannungen resultieren aus einem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat. Hingegen hängen intrinsische Spannungen von den Beschichtungsparametern ab und rühren von strukturellen Unordnungen her. Hierbei soll insbesondere auf eingebaute Fremdatome und Schichtatome außerhalb ihres Potentialminimums verwiesen werden. Die Summe aller Spannungen äußert sich je nach Abscheidebedingung als Druck- bzw. Zugspannung, wodurch der Film versucht, sich parallel zur Oberfläche auszudehnen oder zu kontrahieren [24].

Da für einen Schicht-Substratverbund die Eigenspannungen lediglich auf einer Seite des Substrates auftreten, erfolgt eine Verkrümmung entsprechend den wirksamen Druck- oder Zugkräften in der Schicht. Der Spannungszustand kann für dünne Schichten als biaxial angenommen werden, d. h. es existieren Spannungskomponenten lediglich in der x-y-Ebene. Ist das Substrat im Vergleich zum aufgetragenen Film hinreichend dick (Schichtdickenverhältnis > 10:1), so wird der Krümmungsradius allein von den Materialeigenschaften (biaxialer E-Modul) des Substrates bestimmt. Aus diesem Krümmungsradius erschließt sich die intrinsische Spannung σ_i entsprechend der *Stoney* Beziehung (Gl. 3.3) [113,114].

$$\sigma_i = \frac{1}{6} \cdot \frac{E_s}{1-\nu_s} \cdot \frac{d_s^2}{d_F} \cdot \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (3.3)$$

$E_s/(1-\nu_s)$	biaxialer Elastizitätsmodul mit Querkontraktionszahl des Substratmaterials
d_s	Dicke des Substratmaterials
d_F	Dicke der Metallisierungsschicht
r_0	Krümmungsradius vor der Filmabscheidung
r_1	Krümmungsradius nach der Filmabscheidung

Die Bestimmung der Substratkrümmung erfolgte laseroptisch an einem FLX 2410 (Fa. Tencor Instruments) sowie einer Eigenbauanlage mit Vakuumkammer (beschrieben in [115]). Vorteile bietet diese Methode insbesondere für die Spannungsermittlung ohne Kenntnis der elastischen und plastischen Eigenschaften des Schichtmaterials. Die exakte Bestimmung der Schichtdicke anhand von FIB Tiefenquerschnitten sowie eine homogene Schichtdickenverteilung sind diesbezüglich von entscheidender Bedeutung. Auch für das Substratmaterial sollten eine laterale Schichtdickenhomogenität, Isotropie und lineare Elastizität gegeben sein [116]. Es erschließt sich die Möglichkeit der Untersuchung von Spannungs-Temperatur-Verläufen und temporalen Spannungsentwicklungen bei konstanter Temperatur. Positive Spannungswerte werden nachfolgend den Zugspannungen zugeordnet, währenddessen Druckspannungen mit negativen Vorzeichen versehen sind.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die röntgenographische Spannungsuntersuchung an dünnen Kupfermetallisierungen stellt ein Absolutmessverfahren dar. Hierbei sind Vergleichsmessungen vor und nach der Schichtabscheidung wie im Fall der Substratkrümmungsmessung insbesondere unter Verwendung von einkristallinen Substratmaterialien wie Silizium irrelevant [114]. Das Prinzip dieser Untersuchungsmethode basiert auf der Messung von rotationssymmetrischen Gitterdehnungen im Film als Folge der spannungsinduzierten Substratkrümmung. Für einen bestimmten Schichtreflex kann hierbei die Peakverschiebung $\Delta\theta$ in Abhängigkeit von $\sin^2\psi$ bestimmt werden und aus der Gitterdehnung ϵ folgt die Schichtspannung σ nach Gleichung 3.4 [105,117].

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} = \sigma \left(\frac{1}{2} s_2 \cdot \sin^2 \psi + 2s_1 \right) \quad (3.4)$$

- a Gitterkonstante
 s₁, s₂ röntgenographische Elastizitätskonstanten nach [118]
 ψ Winkel zwischen Oberflächennormale der Probe und Netzebenennormale
 der entsprechend untersuchten Netzebene

Die $\sin^2\psi$ Messungen wurden an einem Philips X'Pert Pro (analog Kapitel 3.2) durchgeführt. Zeitliche Spannungsänderungen waren mit diesem Verfahren allerdings schwer zu verfolgen, da die Röntgendiffraktometrie zur Ermittlung eines Spannungszustandes einen Zeitraum im Bereich > 10 Stunden beansprucht. Für die Untersuchungen an ECD Kupfermetallisierungen war es daher lediglich möglich, Spannungen von Schichten im stationären Zustand nach Abschluss der Rekristallisation zu bestimmen.

3.6 Korngrößenbestimmung

Aus verschiedenen Publikationen [61,119-121] ist bekannt, dass ECD Kupferschichten je nach Abscheidebedingung Anfangskorngrößen im Bereich zwischen 50 und 200 nm aufweisen. Für diese Größenordnung erwies sich die chemische Korngrenzenätzung als geeignete Methode zur Bestimmung der mittleren Korngröße. Zum Einsatz kam das Ätzmittel *Klemm III* [122], welches insbesondere für die metallographische Korngrenzenätzung von Kupfer und Kupferlegierungen prädestiniert ist. Von dementsprechend präparierten Kupfermetallisierungen konnten hochaufgelöste REM Oberflächenabbildungen aufgenommen werden. Für eine gute Bildqualität bei bis zu 60000facher Vergrößerung wurde mit geringer Beschleunigungsspannung (5 kV), geringem Arbeitsabstand (2 mm) und einem sehr oberflächensensitiven In-lens-Detektor gearbeitet. Die Ermittlung und statistische Auswertung der mittleren Abscheidekorngröße d_0 erfolgten über eine Bildverarbeitungssoftware auf der Grundlage der flächenbezogenen mittleren Sehnenlängenanalyse. Um eine gute statistischen Sicherheit zu erlangen, wurden über 1000 Körner je Probe ausgewertet. Abbildung 3.2 zeigt hierzu ein Beispiel für eine metallographisch präparierte ECD Cu Schicht kurz nach der Abscheidung und die entsprechende Korngrößenstatistik.

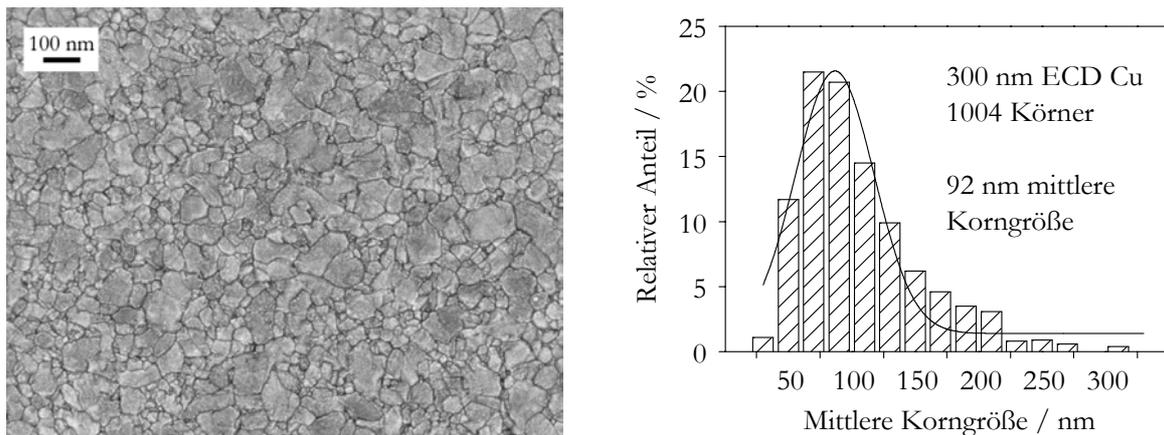


Abb. 3.2 REM Oberflächenaufnahme einer metallographisch präparierten ECD Cu Schicht (links) mit statistischer Auswertung der mittleren Abscheidungskorngröße (rechts).

Die Bestimmung der mittleren Korngröße für rekristallisierte Kupferdünnschichtmetallisierungen gelang unter Zuhilfenahme von EBSD Untersuchungen. Hierzu wurde die Textur einer $(200 \times 140) \mu\text{m}^2$ Fläche erfasst. Die Channel 5 Software (Fa. HKL Technology) ermöglichte es, aus der Summe aller indizierten Korngrenzen die kohärenten Zwillingskorngrenzen zu extrahieren. Alle verbliebenen Korngrenzen wurden in Analogie zur Anfangskorngrößenbestimmung einer computergestützten Sehnenlängenanalyse unterzogen. Auch für unpassivierten Kupferleitbahnen erwies sich das EBSD Verfahren als praktikable Methode zur Bestimmung der mittleren Korngröße. Die entsprechende Linearanalyse nach *Besser et al.* [123] wurde anhand einer Sehne entlang der Leitbahnmitte vollzogen.

3.7 Quarzmikrowaage

Die Versuche mittels Quarzmikrowaage (*quartz crystal microbalance*, QCM) wurden an einem QCA 917 (Fa. Seiko EG&G) durchgeführt. Die Quarzmikrowaage bot hierbei die Möglichkeit zur Untersuchung der Additivadsorption an der Kathodenoberfläche vor Beginn einer elektrochemischen Abscheidung. Mit diesem Verfahren konnten Massedifferenzen von einigen Nanogramm registriert werden, um Veränderungen im Mono- und Submonoschichtenbereich der Elektrodenoberfläche zu erfassen [124]. Grundlage der Methode ist der umgekehrte piezoelektrische Effekt. Piezoelektrische SiO_2 Einkristalle werden so orientiert geschnitten, dass sie bei Anlegen einer Wechselspannung Scherschwingungen an der metallisierten Oberfläche vollziehen. Infolge einer Fremdmassenbelegung an der Oberfläche ergibt sich für starre Fremdschichten eine lineare Änderung der Schwingquarzresonanzfrequenz f_0 mit der Masseänderung Δm . *Sauerbrey* [125] entwickelte für die massenabhängige Verstimmung der Resonanzfrequenz den in Gleichung 3.5 beschriebenen Ansatz.

$$\Delta f = \frac{-2 \cdot n_q \cdot f_0^2}{A_q \sqrt{\mu \cdot \rho_q}} \cdot \Delta m \quad (3.5)$$

Δf	Frequenzverstimmung
n_q	Overstone-Zahl ($n_q = 1$ nach [34,35,126])
A_q	Querschnittsfläche des Schwingquarzes
μ	Schermodul ($\mu = 2,947 \cdot 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$)
ρ_q	Schwingquarzdichte ($\rho_q = 2,648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Die Verwendung identischer Schwingquarze mit gleichbleibender Resonanzfrequenz ermöglicht die Einführung einer schwingquarzspezifischen Schichtwäageempfindlichkeit c_f . Für die hier verwendeten Quarze mit einer Eigenfrequenz $f_0 = 9,83 \text{ MHz}$ konnte ein $c_f = 2,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^2 \cdot \text{Hz} \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Entsprechend der *Sauerbrey*-Gleichung erhält man somit nach 3.6 eine vereinfachte Beziehung für die Massenänderung.

$$\Delta m = -\frac{A_q}{c_f} \cdot \Delta f \quad (3.6)$$

3.8 Zykvoltammetrie

Die Zykvoltammetrie (*cyclic voltammetric stripping*, CVS) repräsentiert eine Methode zur Charakterisierung der Prozesskinetik und der Reaktionsmechanismen von elektrochemischen Systemen. Für die Untersuchungen wird eine Dreielektrodenzelle bestehend aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode genutzt. Die Referenzelektrode bietet hierbei ein konstantes Bezugspotential, gegenüber dem die Spannung an der Arbeitselektrode abgeglichen wird. Bei der CVS Methode wird das Potential zwischen Referenz- und Arbeitselektrode zeitlich variiert, sodass beispielsweise Oxidations- und Redoxreaktionen elektrochemisch aktiver Spezies in der Lösung ermittelt werden können. Der Spannungsvorschub entspricht einer Dreiecksspannung, die von einem Funktionsgenerator erzeugt und an einen Potentiostaten übergeben wird. Letzterer vergleicht einen Sollwert mit der tatsächlich anliegenden Spannung. Für den Ausgleich einer möglichen Spannungsdifferenz generiert die Gegenelektrode ein für die zu untersuchende Spezies charakteristisches Stromsignal [28,127,128]. Die verwendete Gegenelektrode bestand aus einem dünnen Platinblech und als Arbeitselektrode dienten Wafersubstrate mit 50 nm Ta und 50 nm PVD Cu Beschichtung (analog Kap. 4.1). Zudem kam eine Kalomel-Referenzelektrode ($\text{Hg} | \text{HgCl}_2 | \text{KCl}$) zum Einsatz und es stand ein Elektroflex EF453 Potentiostat zur Verfügung. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurde auf eine konstante Temperatur von 25 °C geachtet.

4 Herstellung von ECD Cu Metallisierungen

4.1 Substratmaterial

Für die elektrochemische Kupferabscheidung standen p-dotierte Silizium-Einkristall-Scheiben (Wafer) mit (100) Orientierung zur Verfügung. Im Wesentlichen wurden Wafer mit 76 mm (3 Zoll) Durchmesser und einer Substratdicke von 375 μm verwendet. Für die Herstellung von Kupferleitbahnen erwies sich aus Gründen der Leiterbahnausbeute der Einsatz von 100 mm (4 Zoll) Si Wafern mit 525 μm Scheibendicke als günstig. Alle Siliziumsubstrate wurden von der Firma CrysTec Kristalltechnologie bezogen und wiesen eine polierte Vorderseite sowie geätzte Rückseite auf. Durch thermische Oxidation erfolgte das beidseitige Aufbringen einer 1 μm dicken, amorphen SiO_2 Schicht als Dielektrikum.

Die sich anschließenden Prozessschritte umfassten ein Ar Reinigungssputtern und die Erzeugung einer Diffusionsbarriere über Hochfrequenz-Magnetronzerstäubung. Diese Barriere verbessert die Adhäsion von ECD Cu auf dem Substratmaterial und unterbindet die Kupferdiffusion in SiO_2 bzw. Si [15,129]. Mittels Hochfrequenzzerstäubung wurden in intermittierender Form Ta und in stationärer Abscheidung TaN bzw. TaSiN aufgebracht. Die Schichtdicke aller Diffusionsbarrieren betrug vorzugsweise 50 nm. Auf SiO_2 formiert sich β -Ta in tetragonaler Kristallstruktur, währenddessen Ta auf TaN sich in kubisch raumzentrierter Struktur als α -Ta abscheidet [130]. Für die Erzeugung von krz α -Ta wurde daher ein Schichtstapelsystem hergestellt, welches sich aus 30 nm TaN gefolgt von 50 nm Ta zusammensetzte. Die eingesetzten TaN- und TaSiN-Schichten entsprachen sowohl in der Herstellung als auch in ihren Eigenschaften den von *Strehle* [6] verwendeten Ta_2N_1 - und $\text{Ta}_{56}\text{Si}_{19}\text{N}_{25}$ -Schichten. Nähere Einzelheiten zu Kristallstruktur und Zusammensetzung sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1 Übersicht zu den verwendeten Ta-basierten Diffusionsbarrieren.

Barriersystem	Zusammensetzung	Kristallsystem [22,130]
Ta	Ta	tetragonales β -Ta
TaN/Ta	$\text{Ta}_2\text{N}_1/\text{Ta}$	krz TaN gefolgt von krz α -Ta
TaN	Ta_2N_1	krz
TaSiN	$\text{Ta}_{56}\text{Si}_{19}\text{N}_{25}$	amorph

Ohne Vakuumunterbrechung folgt auf der Diffusionsbarriere eine in DC Sputtertechnik abgeschiedene Kupferkeimschicht. Ihre Kristallorientierung wird sowohl von der Abscheidetechnologie und den jeweiligen Abscheideparametern (Cu Targetreinheit 99,999 %, Substrattemperatur $T \leq 50$ °C) als auch vom Substratmaterial (Diffusionsbarriere) bestimmt. Hierbei ist der Grenzflächenenergie ein wesentlicher Einfluss zuzuschreiben [81,131-135]. Die Verwendung einer PVD Kupferkeimschicht begründet sich im geringeren spezifischen Widerstand gegenüber der Diffusionsbarriere. Für das System Ta-Cu ergibt sich z. B. eine Differenz um den Faktor 100. Die damit verbundene Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit des Wafersubstrates ist entscheidend, da der Wafer während der elektrochemischen Abscheidung als Kathode fungiert. Die Erzeugung von Diffusionsbarriere und Kupferkeimschicht ohne Vakuumunterbrechung bietet zudem eine nahezu kontaminationsfreie Grenzfläche, wodurch die Gesamadhäsion von PVD/ECD Cu auf dem Unterlagematerial begünstigt wird. Um eine stetig gleichbleibende Qualität der PVD Cu Keimschicht vor jeder Abscheidung zu gewährleisten, erfolgt eine Oberflächenkonditionierung mittels Ingopur 417 (Fa. Henkel Oberflächentechnik) und deionisiertem Wasser. Das Reinigungs- und Desoxidationsmittel Ingopur 417 auf Phosphorsäure- und Tensidbasis ist in der Leiterplattenindustrie bereits sehr verbreitet und dient der Vermeidung von lagerungsbedingten Alterungseffekten [136].

4.2 Elektrolytzusammensetzung und Stromformen

Die elektrochemische Kupferdeposition ist sowohl aus cyanidischen als auch aus schwefelsauren Elektrolyten realisierbar. In cyanidischen Bädern vollzieht sich die Abscheidung ausgehend von einwertigen Kupferionen ($\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$), währenddessen sich die schwefelsaure Depositionsform durch die Reduktion zweiwertiger Kupferionen ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) auszeichnet. Letztere repräsentiert aufgrund einer sehr guten Mikrostreufähigkeit, hohen anwendbaren Stromdichten sowie aus Umweltgesichtspunkten heraus das verbreitetste Verfahren zur Erzeugung von Kupfermetallisierungen in der Halbleiterindustrie [12].

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde hinsichtlich der dargestellten Kriterien die schwefelsaure Kupferabscheidung angewendet und intensiv charakterisiert. In Anlehnung an eine Vielzahl von Publikationen [61,62,137,138] bestand die Elektrolytlösung aus deionisiertem Wasser, Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat (67 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a., Merck KGaA) und hochkonzentrierter Schwefelsäure (170 g/l H_2SO_4 p.a., Merck KGaA). Chloridionen wurden in Form von Kaliumchlorid (50 mg/l KCl p.a., Merck KGaA) dem Elektrolyten zugegeben. Organische Additive standen als zweikomponentiges Gemisch der Firma Enthone GmbH (Cubath[®] SC MD, Cubath[®] SC LO 70/30) zur Verfügung. Die Dosierung folgte einer Enthone Ansatzvorschrift [139] und die relative Konzentration c_{add} wurde zwischen 0 und 10 variiert. Die Verwendung dieser kommerziellen Additive begründete sich aus ihrem weitverbreiteten Einsatz in der industriellen Halbleiterproduktion zur Erzeugung von Kupferleitbahnen in ULSI Technologie.

Detaillierte Informationen zur Zusammensetzung konnten nicht in Erfahrung gebracht werden. Es ist allerdings davon auszugehen, dass alle vier Additivgruppierungen aus Tabelle 2.2 in dem Enthone Additivgemisch vorlagen. Hierfür sprechen der qualitative Nachweis von SPS, einer Polymerverbindung sowie einer stickstoffhaltigen Komponente mittels XPS. Zum Teil wurden auch einzelne Additivkomponenten wie SPS (p.a., Raschig GmbH) und PEG 3000M (p.a. Merck KGaA) zum Einsatz gebracht, um deren selektiven Einfluss auf die elektrochemische Kupferabscheidung näher zu charakterisieren.

Neben den Additiven ist ebenfalls die Zeitcharakteristik des Abscheidestromes ein entscheidender Parameter für die Qualität von ECD Kupferschichten. Die Mehrzahl der elektrochemischen Abscheidungen erfolgten im Gleichstrommodus mit applizierten Stromdichten zwischen 1 und 30 mA/cm². Eine Möglichkeit der Stromvariation bietet die DC Abscheidung mit gesteuerter Pulsation (engl.: *pulse plating*) und Pulsfrequenzen zwischen 1 Hz und 1000 Hz. Hierbei gelingt durch Optimierung von Pulsstromdichte, Pulsdauer und Totzeit eine gezielte Modifikation der *Nernst*'schen Diffusionsgrenzschicht, um so die laterale Stromdichteverteilung, Schichtdickenhomogenität und das Mikrogefüge positiv zu beeinflussen [24,31,38]. Aufgrund des sehr komplexen Charakters der gepulsten Abscheidung etabliert sich diese Abscheideform nur langsam in der industriellen Produktion und spielte daher im Rahmen der Untersuchungen nur eine untergeordnete Rolle.

4.3 Abscheideanlagen

Für die elektrochemische Kupferabscheidung auf 3 und 4 Zoll Wafersubstraten stand eine IKo™ hp/220 Abscheideanlage der Firma ECSI FIBRotools (Denville, USA) zur Verfügung. Diese für Forschung und Entwicklung konzipierte Beschichtungsapparatur verfügt über ein 10 Liter Elektrolytbad. Eine Umwälzpumpe garantiert eine permanente Zirkulation der Elektrolytlösung und ein Heizelement ermöglicht die Variation der Badtemperatur.

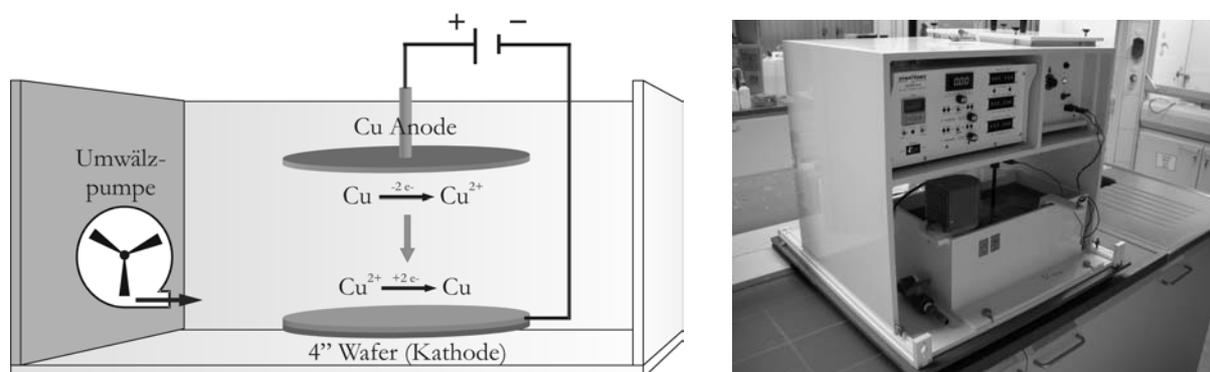


Abb. 4.1 ECSI FIBRotools Abscheideanlage in schematischer und reeller Darstellung.

Der Wafer wird in einer Kunststoffhalterung fixiert und die Kontaktierung am gesamten Waferumfang erfolgt über eingebettete Platinkontakte. Dieses Konstrukt wird in horizontaler Ausrichtung ca. 2 cm unterhalb einer 3 bzw. 4 Zoll Reinstkupferanode (99,999 % Cu) im Elektrolyten positioniert. Der Strom von bis zu 3,4 A kann über eine Dynatronix Stromversorgung sowohl im Gleichstrommodus als auch in gepulster Form appliziert werden. Die Stromkonstanz beträgt ± 1 mA und eine elektronische Zeitschalteneinheit garantiert eine korrekte Steuerung der Beschichtungsdauer. In Abb. 4.1 ist diese Abscheideanlage sowohl im schematischen Querschnitt als auch in reeller Darstellung abgebildet.

Die Untersuchungen zur elektrochemischen Kupferabscheidung erforderten den Einsatz verschiedenster Elektrolytzusammensetzungen. Aus Gründen der Kosteneffizienz und des Umweltschutzes wurde daher eine kleinere PTFE (Polytetrafluorethylen, Teflon) Abscheidezelle mit ca. 100 ml Elektrolytvolumen konzipiert und hergestellt. Ein positiver Nebeneffekt war auch der effizientere Einsatz von Substratmaterial, da für diese Form der Abscheidung Probenstücke der Größe $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ erforderlich waren. Die sich letztendlich ergebende effektive Abscheidefläche betrug 2 cm im Durchmesser. Die Anode wurde in Analogie zur ECSI FIBRotools Anlage aus 99,999 %igem Reinstkupfer gefertigt und ebenfalls ca. 2 cm oberhalb der kathodischen Substratoberfläche positioniert. Die Kontaktierung der Substratoberfläche erfolgte ringförmig an der Randzone der Abscheidefläche mit einem Platinring und ein Nitrilkautschuk-O-Ring diente der Abdichtung. Von einer Elektrolytzirkulation wurde abgesehen, da diese aufgrund der kleinen Zellengeometrie einen Schichtdickengradienten zwischen Mitte und Rand erzeugte. Einzelheiten der PTFE Abscheidezelle sind in Abb. 4.2 illustriert.

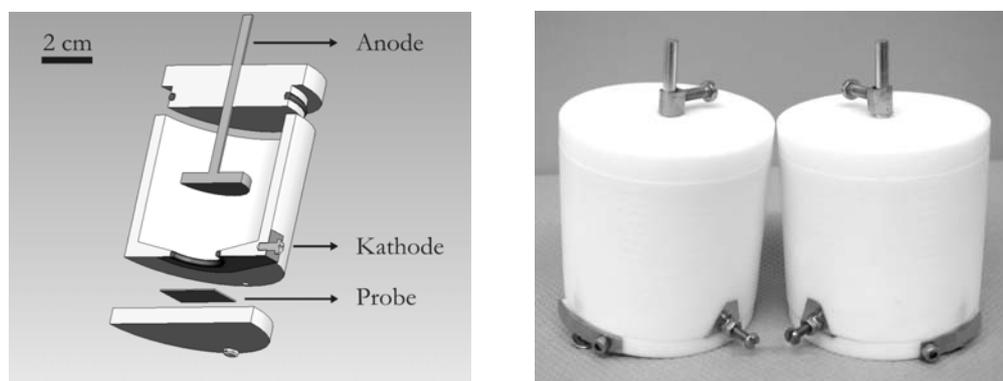


Abb. 4.2 PTFE Abscheidezelle in schematischer und reeller Darstellung.

Ein entscheidender Parameter zur qualitativen Bewertung der elektrochemischen Abscheidung ist die Schichtdickenhomogenität. Mögliche Inhomogenitäten ergeben sich aus Stromdichteveränderungen in Abhängigkeit von der Geometrie der Abscheidezelle. Für kleine Abmessungen wie im Falle der PTFE Abscheidezelle konnte eine konstante Schichtdicke auf der gesamten Abscheidefläche erzeugt werden. Hingegen zeigte die Kupferabscheidung auf 3 und 4 Zoll Substraten eine erhöhte Deposition im äußeren Waferbereich. Eine Simulation² der Potential-

² Software Cell-Design 2000, L-Chem Inc. (www.l-chem.com)

und Stromdichteverteilung ermöglichte eine detailliertere Charakterisierung der Abscheidebedingungen. Abbildung 4.3 zeigt hierzu die elektrische Potentialverteilung für die Kupferabscheidung auf 4 Zoll Wafersubstraten.

Nominell ergab sich eine um bis zu 25 % erhöhte theoretische Abscheiderate in der Randzone der Kathode. Mittels widerstandsabhängiger Schichtdickenuntersuchungen konnte allerdings eine reale Schichtdickendifferenz $|\Delta d_F|$ von ca. 8 % bestimmt werden (Abb. 4.4). Dies ist unter anderem auf den einebnenden Effekt der Badadditive zurückzuführen. Zudem ist eine gänzlich homogene Schichtdicke für Substratdurchmesser ≥ 3 Zoll nahezu ausgeschlossen, da stets der sogenannte *terminal effect* zum Tragen kommt [14,40,129,140]. Dieser folgt aus einem Spannungsabfall zwischen dem Waferzentrum und den elektrischen Kontaktierungen im Waferrandbereich aufgrund erhöhter Schichtwiderstände von Barriere und Kupferkeimschicht. Hieraus resultiert eine erhöhte Flächenstromdichte und Cu Abscheiderate in der Peripherie des Wafersubstrates. Zudem ergeben sich Unterschiede in der Grabenfüllung, dem Einbau von Verunreinigungen sowie der Korngröße. Mit fortschreitender Abscheidung erhöht sich allerdings die Schichtleitfähigkeit und der *terminal effect* nimmt graduell ab. Eine technologische Optimierung der Stromdichteverteilung kann über eine dynamische Stromdichtekontrolleinheit oder Verringerung der Säurekonzentration im Elektrolyten ermöglicht werden.

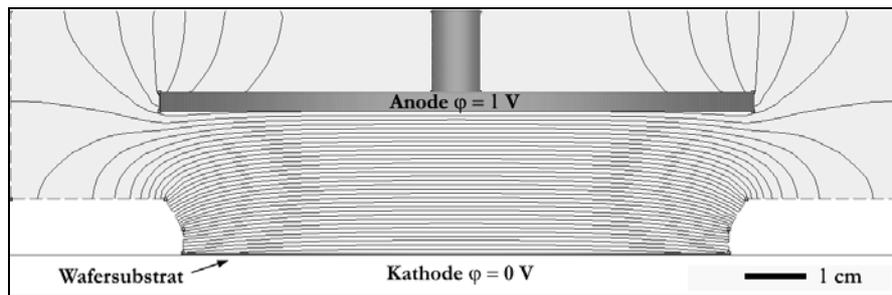


Abb. 4.3 Simulation der elektrischen Potentialverteilung für die Kupferabscheidung auf einem 4 Zoll Wafersubstrat.

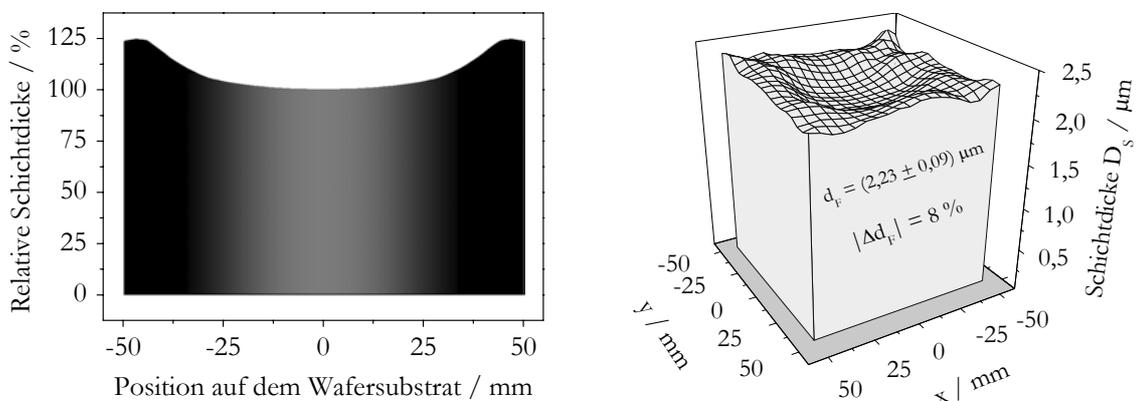


Abb. 4.4 Schichtdickenhomogenität von ECD Cu auf 4 Zoll Wafersubstraten; theoretische Simulation (links) und reelle Schichtdickenmessung mit Angabe des statistischen Fehlers (rechts).

4.4 Damaszen-Technologie für ECD Kupferleitbahnen

Die Implementierung der Damaszen-Technologie zur Erzeugung metallischer Leitbahnstrukturen in der Mikroelektronik reicht zurück bis in die 1980er Jahre. Insbesondere die Firma IBM war hierbei federführend für die Entwicklung jener Technologie verantwortlich [3]. Das bis dahin konventionelle Verfahren zur Erzeugung von Leitbahnen wurde vor allem für Al Metallisierungen benutzt. Hierbei erfolgte eine flächige Abscheidung des metallischen Films auf dem Dielektrikum. Nach dem Aufbringen einer Lackmaske wurde das freistehende Metall herausgeätzt. Dem schloss sich die Abscheidung von Dielektrikum an, um die so entstandenen Leitbahnzwischenräume zu verfüllen und eine Planarisierung rundete die Prozessfolge ab [1,21].

Die Damaszen-Technologie für Kupfermetallisierungen verfolgt hingegen eine andere Strategie, wie sie in Abb. 4.5 veranschaulicht wird. Auf das Dielektrikum wird eine Positivlackmaske aufgebracht und an den freigelegten Strukturen folgt ein Reaktives Ionenätzen (*reactive ion etching*, RIE) zur Erzeugung von Leitbahngräben. Über PVD können die Diffusionsbarriere und die Kupferkeimschicht aufgebracht werden. Dem schließt sich die Grabenfüllung mittels elektrochemischer Kupferabscheidung an und das überstehende Leitbahnmaterial wird durch eine chemisch-mechanische Planarisierung (CMP) entfernt [1,3]. Damit ergeben sich einzeln isolierte Kupferleitbahnen. Nach einer großflächigen Deposition von Dielektrikum kann die Prozessfolge wiederholt werden und durch Replikation mehrerer Zyklen gelingt es, bis zu 11 Verdrahtungsebenen zu erzeugen [2]. Zum Abschluss erfolgt das Aufbringen einer Passivierung, um insbesondere bei hoher Belastung die mechanische und thermische Stabilität der Kupferleiterbahnen zu erhöhen.

Im Zuge der Manifestierung der Damaszen-Technologie in der Mikroelektronik erlebte auch die elektrochemische Kupferabscheidung eine Renaissance. Erste erfolgreiche Versuche wurden bereits 1989 dokumentiert; die industrielle Applikation in Form einer Massenproduktion folgte im Jahr 1998 [16,17]. Insbesondere die homogene und defektfreie Füllung tiefer Grabenstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen erwies sich als besonderer Vorteil für diese Form der Kupferdeposition [21].

Mit Ausnahme der elektrochemischen Kupferabscheidung und einer nachfolgenden thermischen Behandlung bei 450 °C unter Formiergasatmosphäre (95 % Ar / 5 % H₂) wurden alle weiteren Prozessschritte zur Herstellung passivierter Kupfer-Damaszen-Leitbahnen an der TU Dresden³ durchgeführt. Mit den technologischen Mitteln, die im Rahmen der Arbeit zur Verfügung standen, war es möglich, einzeln isolierte Leiterbahnen bis zu 800 µm Länge, 800 nm Tiefe und ≥ 400 nm Leitbahnbreite zu erzeugen.

³ Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM)

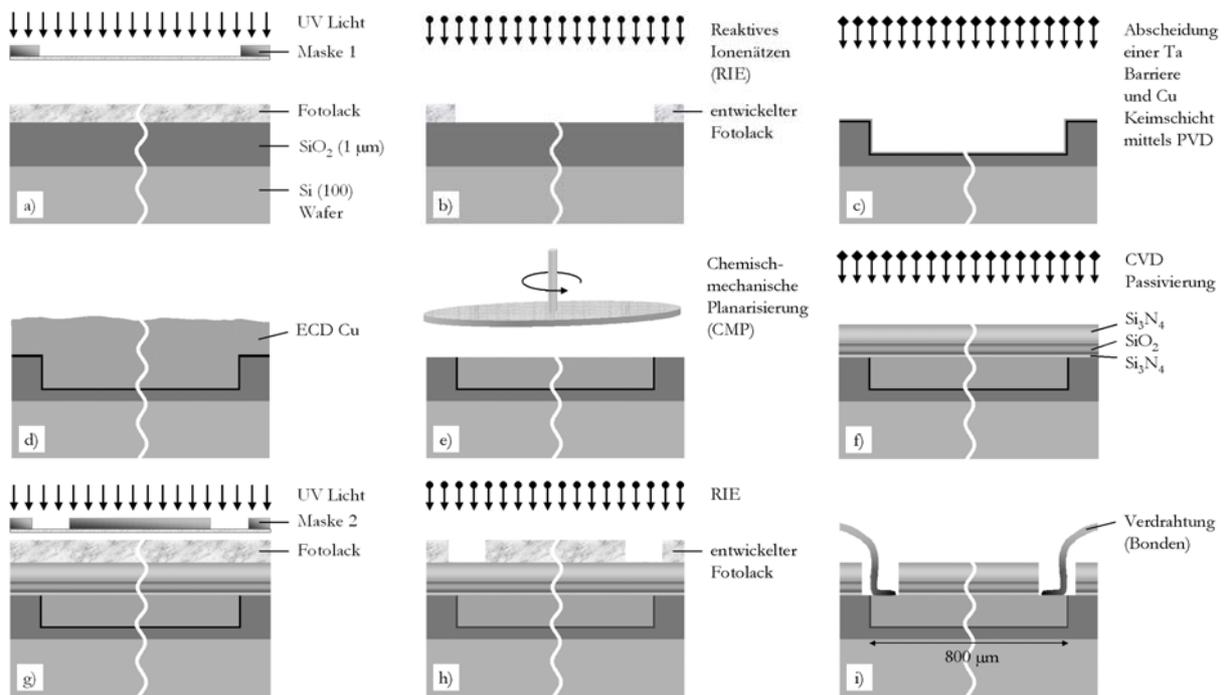


Abb. 4.5 Prozessabfolge für die Herstellung von Kupferleitbahnen in Damascen-Technologie.

Abbildung 4.6 zeigt den schematischen Aufbau und einen FIB Tiefenquerschnitt einer realen Kupferleiterbahn mit Si₃N₄/SiO₂/Si₃N₄ Passivierung. Diese Form der Passivierung ist sehr verbreitet und kommt ebenfalls bei Al Leitbahnstrukturen zum Einsatz [81,90,93,141-143]. Die Abscheidung der Deckschicht erfolgte mittels CVD. Neben ECD Cu wurden auch PVD Cu Leitbahnen erzeugt. Allerdings ergab sich für den PVD Prozess eine unvollständige Grabenfüllung ab einer Strukturbreite ≤ 1 μm. Dies bestätigt den vorteilhaften Einsatz der elektrochemischen Abscheidung für die Kupfer-Damascen-Leitbahntechnologie.

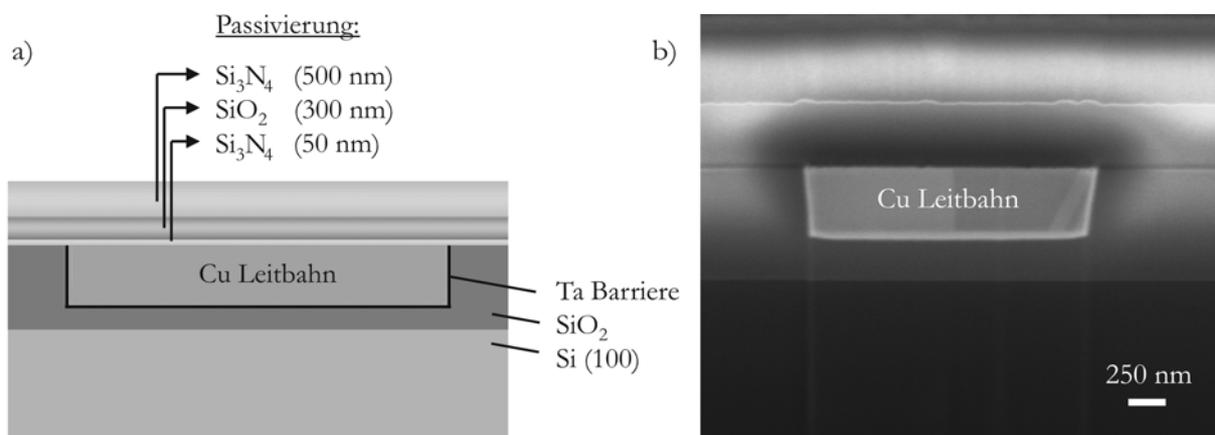


Abb. 4.6 Kupfer-Damascen-Leitbahn mit Si₃N₄/SiO₂/Si₃N₄ Passivierung als schematischer Querschnitt (a) und als REM Abbildung eines FIB Tiefenquerschnittes (b).

5 Mikrogefügecharakterisierung

5.1 ECD Cu Mikrogefüge nach der Abscheidung

5.1.1 Kornstruktur nach der Abscheidung

Die Charakterisierung der Kornstruktur von Kupfermetallisierungen unmittelbar nach der Abscheidung ist von entscheidender Bedeutung für die Aufklärung von Abscheideprozessen und Rekristallisationsmechanismen. Insbesondere Variationen der Stromdichte und der Elektrolytzusammensetzung beeinflussen das Mikrogefüge und stellen daher einen wesentlich Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit dar.

Zunächst galt es, schichtdickeabhängige Gefügevariationen frisch abgeschiedener Kupferfilme bis 2 µm Schichtdicke zu untersuchen. Abbildung 5.1 zeigt hierzu einen TEM Tiefenquerschnitt. Zu erkennen ist ein teilweise kolumnares Gefüge nahe der unteren Grenzschicht. Ein Großteil der Kupfermetallisierung ist allerdings von einer relativ homogenen Feinkornstruktur mit nachweisbaren Zwillingsformationen geprägt.

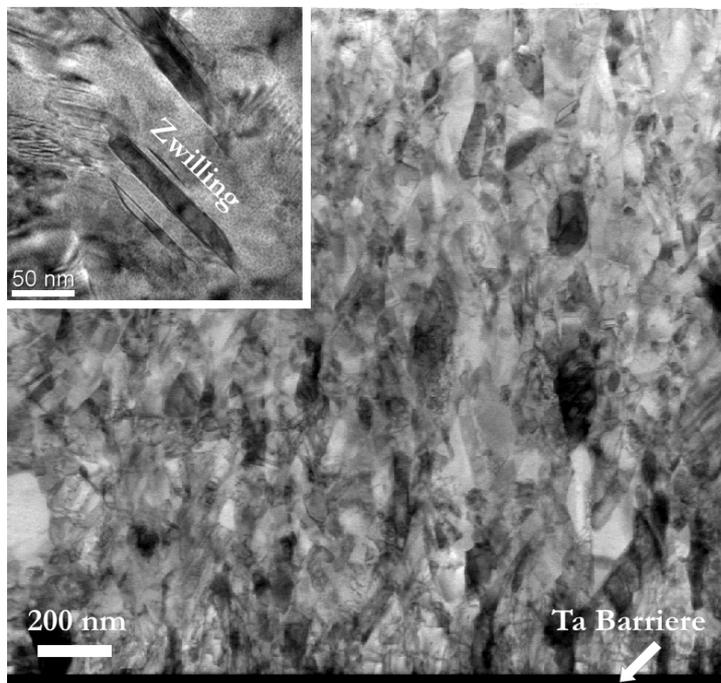


Abb. 5.1 TEM Tiefenquerschnitt einer frisch abgeschiedenen Kupfermetallisierung mit 2000 nm Schichtdicke (Abscheideparameter: $c_{\text{add}} = 1$, $j = 15 \text{ mA/cm}^2$).

Anhand dieser TEM Untersuchung wurde rechnergestützt ein mittlerer Korndurchmesser von 86 nm ermittelt. Dieser Wert ergab sich nach Messung an 100 Körnern. Um statistisch präzisere Messwerte von über 1000 Körnern zu erhalten, erfolgte die Korngrößenbestimmung über die

chemische Korngrenzenätzung (Kap. 3.6) an planaren Cu Filmen. Für 50 nm, 100 nm, 300 nm, 500 nm und 1000 nm ECD Cu Filme ($c_{\text{add}} = 1$, $j = 15 \text{ mA/cm}^2$) auf einer 50 nm PVD Cu Keimschicht ergibt sich eine schichtdickenunabhängige mittlere Abscheidekorngöße von $d_0 = 92 \text{ nm}$. Die Variation von Abscheidestromdichte j sowie relativem Additivgehalt im Elektrolyten c_{add} zeigt jedoch interessante Veränderungen. Mit zunehmendem Additivgehalt ist eine rapide Abnahme der mittleren Korngröße im Bereich $0 < c_{\text{add}} < 2$ zu verzeichnen (Abb. 5.2). Dies kann insbesondere dem Glanzbildneradditiv zugeschrieben werden, da infolge einer vermehrten Stimulation von Keimbildungsprozessen zunehmend die Kornverfeinerung dominiert [40,66]. Jenseits von $c_{\text{add}} > 2$ zeigt sich allerdings eine Stabilisierung der Korngröße mit $d_0 \approx 76 \text{ nm}$. Für die Abscheidung mit verschiedenen Einzeladditiven und Additivkompositionen ergibt sich ein sehr vielgestaltiger Gefügehäbitus. Nähere Details erschließen sich aus Referenz [62].

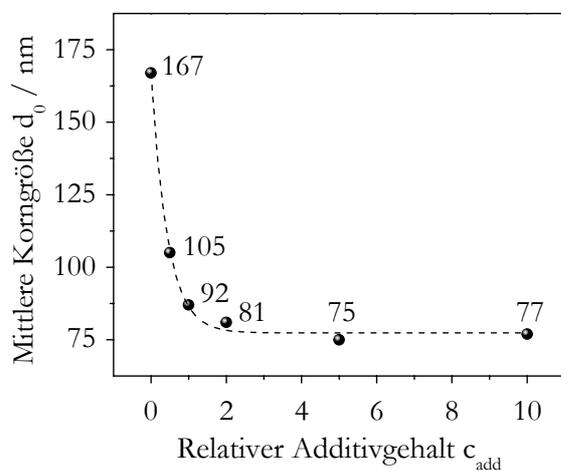


Abb. 5.2 Einfluss des Additivgehaltes c_{add} auf die mittlere Abscheidekorngöße d_0 (300 nm ECD Cu, $j = 15 \text{ mA/cm}^2$).

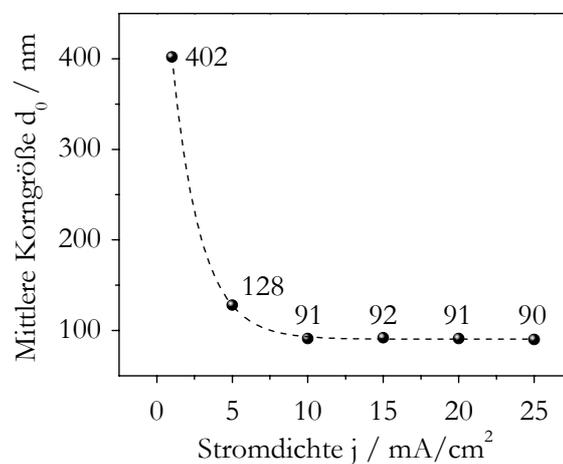


Abb. 5.3 Einfluss der Stromdichte j auf die mittlere Abscheidekorngöße d_0 (300 nm ECD Cu, $c_{\text{add}} = 1$).

Bei der Variation der Stromdichte erfährt die mittlere Abscheidekorngöße eine Verringerung mit zunehmender Erhöhung von j (Abb. 5.3). Wie im Fall von $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ bilden sich für sehr geringe Abscheideraten relativ große Einzelkristallite und die Oberflächenrauigkeit nimmt entsprechend zu. Aus REM und AFM Untersuchungen ist ersichtlich, dass mit ansteigender Stromdichte bis zu 25 mA/cm^2 wesentlich glattere ($R_q = (7 \pm 1) \text{ nm}$) und daher glänzendere Oberflächen erzeugt werden. Die Gefügestruktur von ECD Cu Metallisierungen wandelt sich jedoch gänzlich bei Überschreitung einer Grenzstromdichte. So bildet sich oberhalb von $j = 25 \text{ mA/cm}^2$ für das hier angewendete Elektrolytsystem ein inhomogener, poröser Cu Film. Dieser Effekt wird unter anderem bei der Herstellung von Cu Pulver mit hohem Reinheitsgrad ausgenutzt [144]. Insbesondere *Ibl* [145,146] widmete sich dieser Thematik und führt die Entstehung polydispers dendritischer Cu Strukturen auf eine drastische Verringerung der Kationenkonzentration in der kathodischen Diffusionsgrenzschicht zurück. Hierbei sind auch die Hydrodynamik sowie den Stofftransport beeinflussende Zusätze im Elektrolyten von

entscheidender Bedeutung. Diese Variationen der Oberflächentopografie in Abhängigkeit von der Stromdichte wurde am Beispiel von 1000 nm ECD Cu Schichten für sehr niedrige, mittlere und hohe Stromdichten mittels REM untersucht (Abb. 5.4). An exponierten Erhebungen oder leitfähigen Schmutzpartikeln auf dem Substrat können lokal überhöhte Stromdichten auftreten, die ebenfalls eine erhöhte Oberflächenrauheit hervorrufen [147].

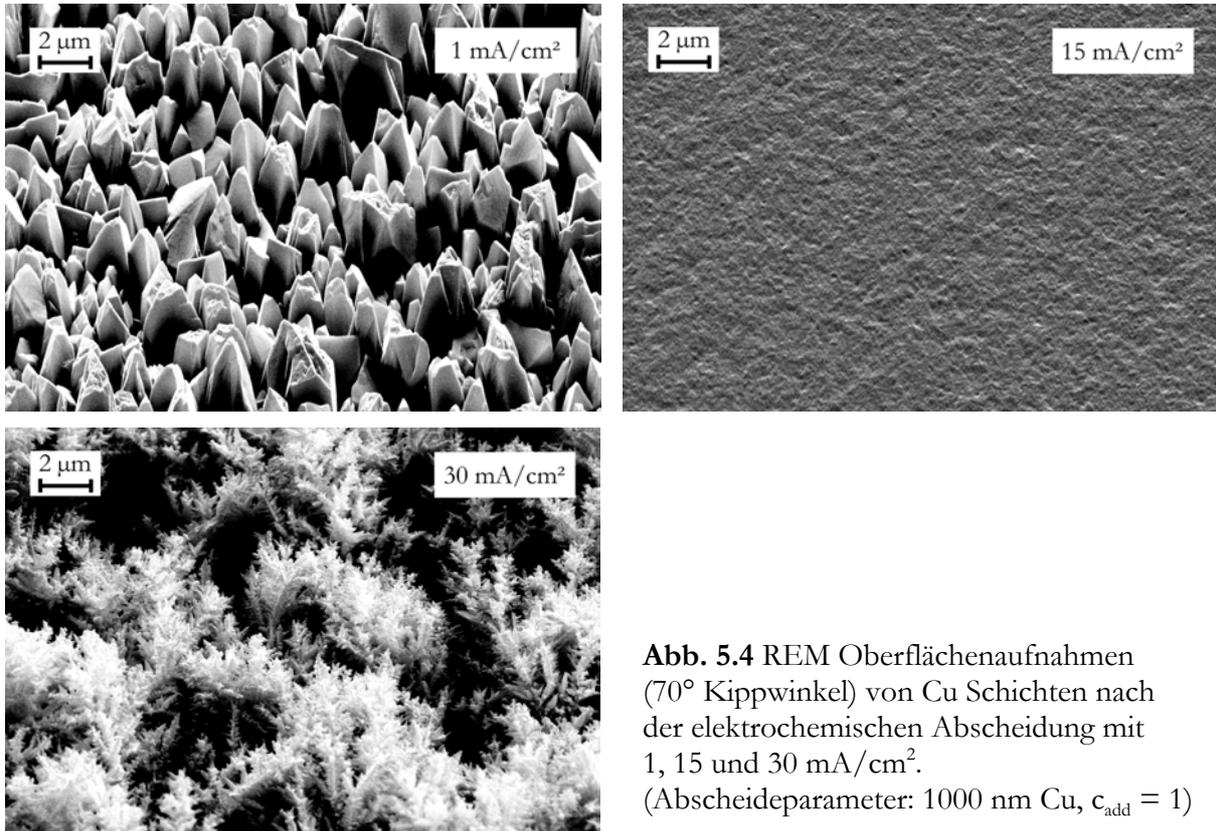


Abb. 5.4 REM Oberflächenaufnahmen (70° Kippwinkel) von Cu Schichten nach der elektrochemischen Abscheidung mit 1, 15 und 30 mA/cm². (Abscheideparameter: 1000 nm Cu, $c_{\text{add}} = 1$)

5.1.2 Textur nach der Abscheidung

Die bevorzugte Kristallorientierung in elektrochemisch abgeschiedenen Metallen wird wesentlich von drei Einflussfaktoren geprägt [144,148-151]:

1. Substrat (Material, Oberflächenstruktur)
2. Abscheidematerial (Kristallstruktur, Inhibitorempfindlichkeit)
3. Elektrolytzusammensetzung und Abscheidebedingungen (Stromdichte, Temperatur, pH-Wert, Inhibitoren, Badzirkulation, Überspannung, ...)

Besonders das Zusammenspiel von Stromstärke und Inhibitorintensität bestimmt die Ausbildung verschiedener Wachstumsstrukturen [152]. Nach *Fischer* [144,153] lassen sich diese in 5 Gefügetypen entsprechend ihrer Wachstumsrichtung und Inhibitorempfindlichkeit einteilen:

- FI - Feldorientierter Isolationstyp
- BR - Basisorientierter Reproduktionstyp
- Z - Zwillingen-Übergangstyp
- FT - Feldorientierter Texturtyp
- UD - Unorientierter Dispersionstyp

EBSD Untersuchungen zur Anfangstextur von ECD Cu Metallisierungen belegen die schichtdickenabhängige Formation von BR, Z und FT Kristalliten (Abb. 5.5). Für eine reguläre Abscheidung mit $c_{\text{add}} = 1$ und $j = 15 \text{ mA/cm}^2$ ist im Bereich der ersten 250 nm eine ausgeprägte $\{111\}$ Fasertextur nachweisbar. Da auch die PVD Cu Keimschicht mit darunterliegender Ta Barriere eine derartige Textur zeigt, kann für das ECD Cu von einem BR Gefüge ausgegangen werden. Anhand der inversen Polfigur für die 250 nm Cu Schicht ist die Bildung von $\{511\}$ Zwillingen der $\{111\}$ Komponente zu erkennen. Dies lässt auf einen Zwillingenübergangstyp (Z) schließen. Mit weiter ansteigender ECD Cu Schichtdicke verschwindet die $\{111\}$ Fasertextur vollständig und es dominieren zunehmend $\{110\}$, $\{411\}$ und $\{311\}$ Texturanteile. Deshalb ist von einem Übergang zum feldorientierten Texturtyp auszugehen. Ein Modell zum strukturellen Aufbau dieses Schichtsystems ist in Abb. 5.6 schematisch dargestellt.

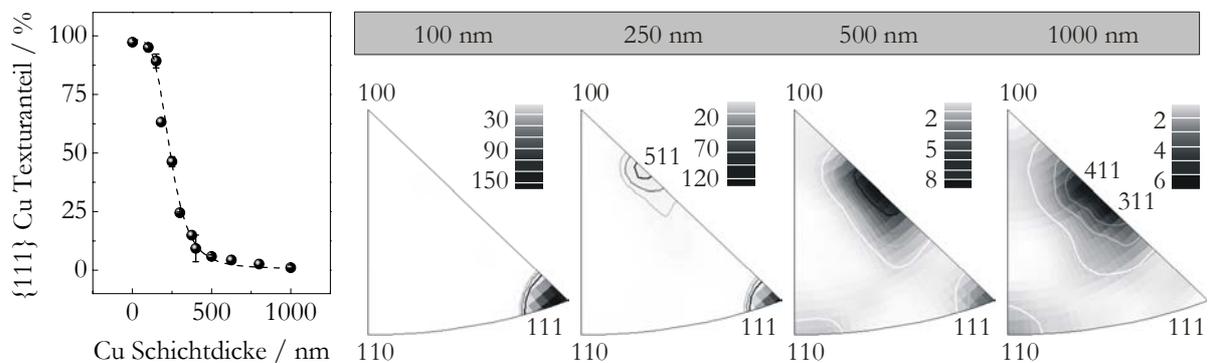


Abb. 5.5 $\{111\}$ Texturanteil und inverse Polfiguren der z-Ebene aus EBSD Untersuchungen für ECD Cu Metallisierungen bis zu 1000 nm Schichtdicke auf 50 nm PVD Cu und 50 nm Ta Barriere ($j = 15 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 1$).

Die Annahme eines feldorientierten Texturtyps stützt sich auf Erkenntnisse zur Bildung spezifischer Vorzugsorientierungen in Abhängigkeit von den Abscheideüberspannungen η [151,154]. Nach der Keimwachstumstheorie kann je nach Gittertyp für einen 2-dimensionalen Keim die aufzuwendende Keimbildungsarbeit W_{hkl} berechnet werden. Die wechselseitige Beziehung zwischen W_{hkl} und η für ein kubisch-flächenzentriertes Kristallsystem ist aus Abb. 5.7 ersichtlich. Hierbei fördern bestimmte Überspannungsbereiche die bevorzugte Ausbildung von

Kristalliten mit der niedrigsten Keimbildungsarbeit. Demnach entstehen beispielsweise $\{110\}$ und $\{311\}$ Kristallite bei nahezu gleichen Überspannungen. Exakt diese Orientierungen werden durch EBSD Untersuchungen nachgewiesen (Abb. 5.5), wobei die zusätzliche $\{411\}$ Texturkomponente lediglich den Zwilling der $\{110\}$ Komponente darstellt [66,147].

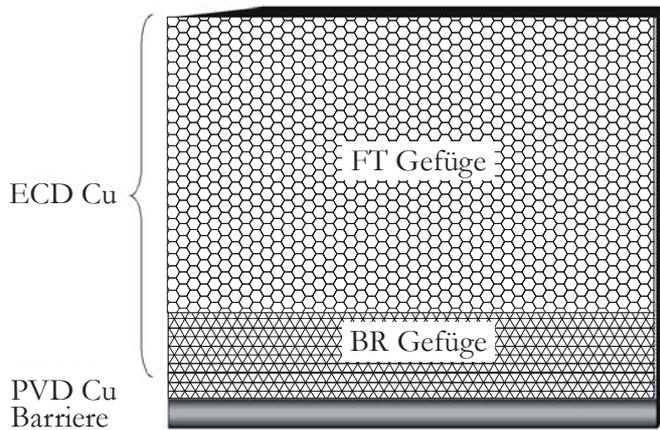


Abb. 5.6 Schematischer Schichtaufbau mit Ausbildung eines BR sowie FT Gefüges für ECD Cu auf PVD Cu Keimschicht und Barriere.

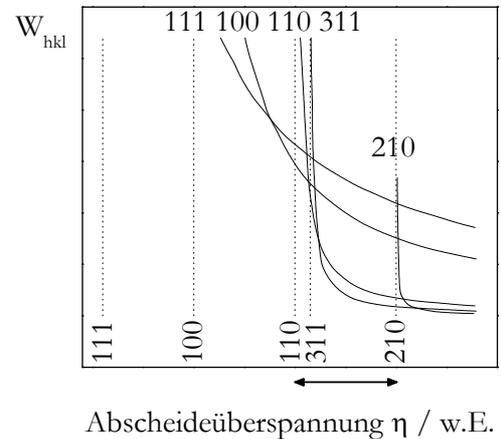


Abb. 5.7 Keimbildungsarbeit als Funktion der Überspannung nach Pangarov [151].

Der Zusammenhang zwischen Textur und Abscheideüberspannung wird allerdings noch kontrovers diskutiert. So existiert eine weitere Annahme, dass vielmehr das Verhältnis der Keimwachstumsgeschwindigkeiten in verschiedene kristallographische Richtungen durch die Elektrolysebedingungen bestimmt wird. Im Detail wären die Elektrolyttemperatur und die mit den Additivzusätzen verbundenen Merkmale physikalische Adsorption, Chemisorption oder Komplexbildung von entscheidender Bedeutung [66]. Besonders die Glanzbildner sollen durch nichtreversible Adsorptionprozesse komplexer funktioneller Gruppen sowie durch den Einbau von Schwefelatomen im Kristallgitter die Bildung thermodynamisch ungünstigerer, hoch-indizierter Orientierungen stabilisieren. Diese Hypothese wird ebenfalls durch EBSD Untersuchungen gestützt. Für den schichtdickenabhängigen Cu $\{111\}$ Texturanteil ist ersichtlich, dass eine erhöhte Additivkonzentration im Bad den Übergang vom BR zum FT Gefüge wesentlich beschleunigt (Abb. 5.8). Röntgenographische Ergebnisse bestätigen diese additivinduzierte Schwächung der $\{111\}$ Vorzugsorientierung [155]. Variationen der Stromdichte im Bereich zwischen 5 mA/cm^2 und 20 mA/cm^2 lassen dagegen keine Unterschiede erkennen (Abb. 5.9). Lediglich die Abscheidung mit $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ bewirkt eine andere Gefügetextur mit sehr großen Kristalliten aufgrund stark veränderter Schichtwachstumsprozesse.

Inverse Polfiguren für 1000 nm ECD Cu Schichten zeigen für weite Bereiche der Additiv- und Stromdichteveriation nur marginale Unterschiede. Es bilden sich bevorzugt $\{110\}$, $\{411\}$ und $\{311\}$ orientierte Kristallite mit geringen Intensitätsunterschieden. Nur für sehr geringe Abscheideraten und sehr geringe Additivgehalte im Elektrolyten wird eine ausgeprägte $\{111\}$ Fasertextur mit einzelnen Nebenkomponenten erfasst. Diese Ergebnisse sind aus Abb. 5.10 ersichtlich.

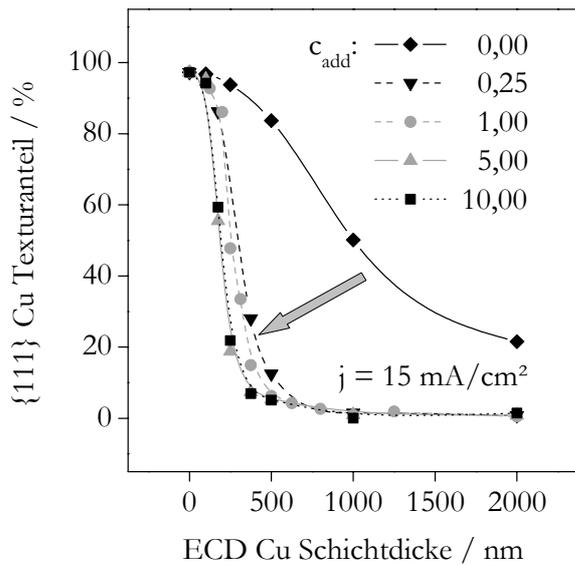


Abb. 5.8 Einfluss der Badadditive auf den schichtdickenabhängigen {111} Cu Texturanteil.

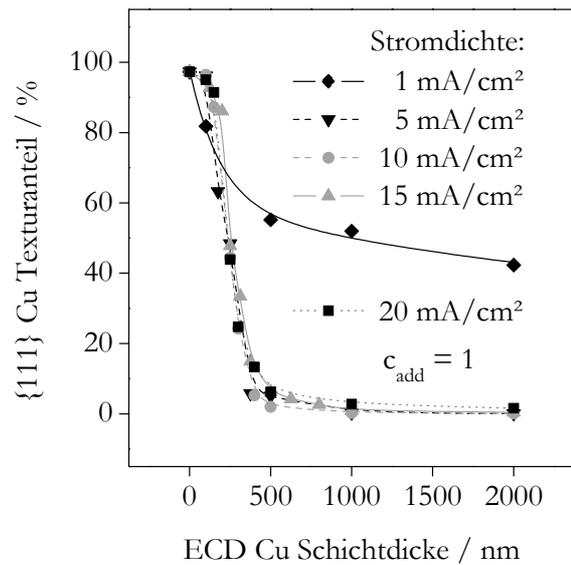


Abb. 5.9 Einfluss der Stromdichte auf den schichtdickenabhängigen {111} Cu Texturanteil.

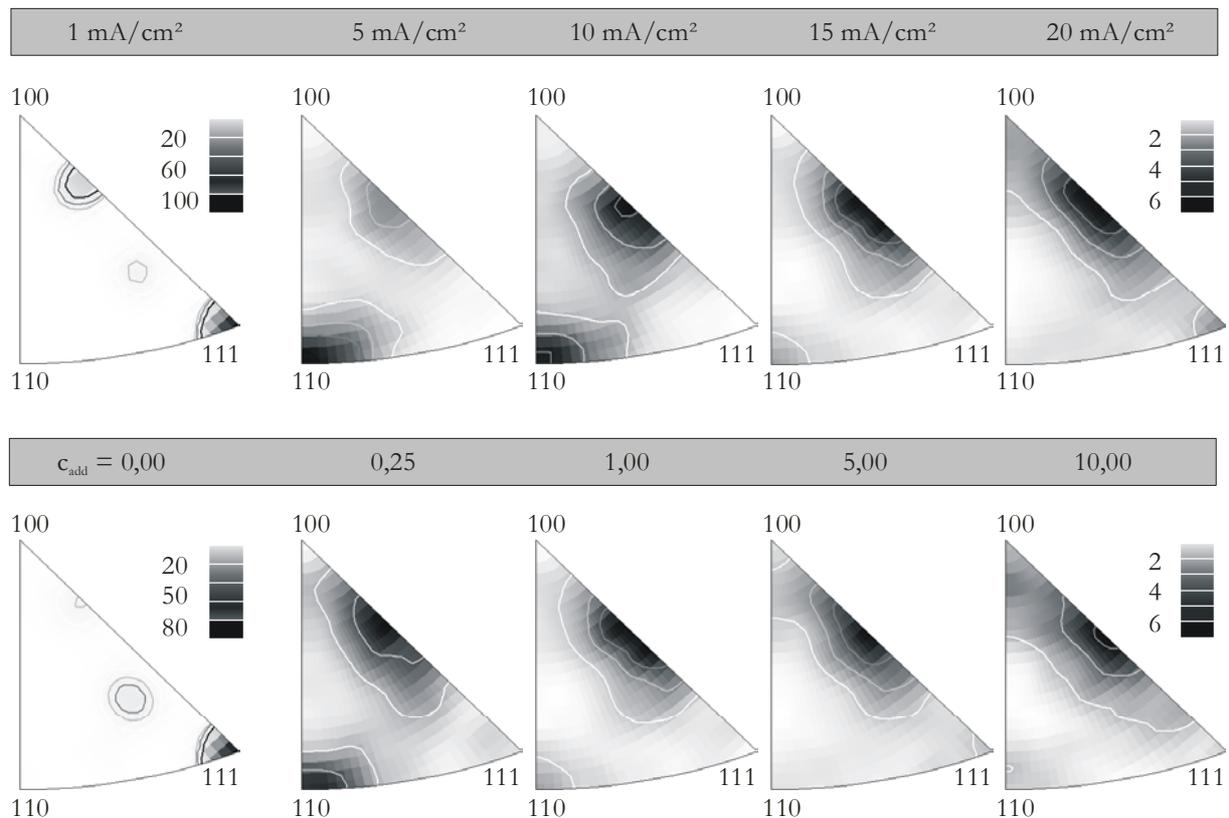


Abb. 5.10 Inverse Polfiguren der z-Ebene von 1000 nm ECD Cu Schichten unmittelbar nach der Abscheidung mit verschiedenen Stromdichten (oben mit $c_{\text{add}} = 1$) und verschiedenen Additivgehalten im Elektrolyten (unten mit $j = 15 \text{ mA/cm}^2$).

5.2 Rekristallisation von ECD Cu Metallisierungen

5.2.1 Charakterisierung der Mikrogefügeentwicklung

Die Rekristallisation dünner Cu Metallisierungen wird in einer Vielzahl von Publikationen sowohl für ECD als auch für PVD Schichten beschrieben [74,100,121,156-158]. Im Fall von ECD Cu zeigt sich hierbei bereits bei Raumtemperatur eine selbstinduzierte Umwandlung vom Feinkorngefüge zum Grobkorngefüge. Die Korndurchmesser nach der Rekristallisation erreichen mittlere Werte von einigen Mikrometern, können aber auch vereinzelt mehrere 10 μm erreichen [5,159]. Die durchschnittliche Aktivierungsenergie für diese Mikrogefügeentwicklung wurde zwischen 0,7 eV und 1,0 eV bestimmt [74,160-164]. Entsprechend den Vorstellungen zu thermisch aktivierten Prozessen ist es möglich, das Kornwachstum mittels Kühlung beispielsweise auf -78°C zu unterdrücken [165].

In der Fachliteratur wird die Rekristallisation von ECD Cu Metallisierungen als *self-annealing* bezeichnet. Der gute FIB Kornorientierungskontrast durch ionenausgelöste Sekundärelektronen gestattet eine gute Dokumentation der Umwandlung vom Feinkorn- zum Grobkorngefüge. Aber auch EBSD, Widerstands- und Schichtspannungsuntersuchungen ermöglichen eine detaillierte Charakterisierung, wie dies Abb. 5.11 am Beispiel einer 2500 nm ECD Cu Schicht veranschaulicht.

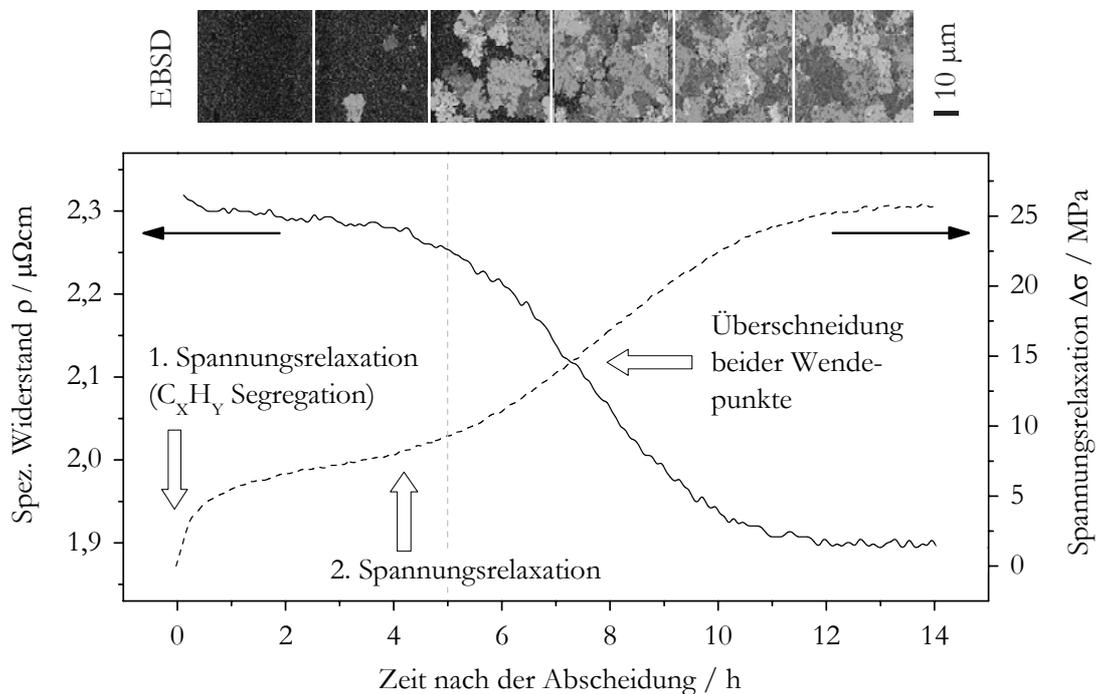


Abb. 5.11 Charakterisierung der Rekristallisation anhand von EBSD (oben) und elektrischen Widerstands- sowie mechanischen Schichtspannungsmessungen (unten) an einer 2500 nm ECD Cu Metallisierung auf 50 nm PVD Cu Keimschicht und 50 nm Ta Diffusionsbarriere (Abscheidung mit $j = 15 \text{ mA/cm}^2$ und $c_{\text{add}} = 1$).

Innerhalb der ersten Stunde nach der Abscheidung sind keinerlei strukturelle Veränderungen des Feinkorngefüges nachweisbar. Das Schichtsystem befindet sich unter Druckspannung und zeigt eine signifikante Spannungsrelaxation, die auf eine Segregation von Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist [109,166] (siehe Kap. 6.5). Erst nach einer Inkubationszeit von ca. 5 Stunden scheint die Keimbildung von Subkörnern soweit fortgeschritten zu sein, dass ein forciertes Kornwachstum beobachtet wird [75]. Entsprechend der *Ostwald*-Reifung sind hierbei größere Kristallite thermodynamisch bevorzugt. Ausgehend vom thermodynamischen Standpunkt erscheint der Zusammenschluss vieler kleiner Kristalle geeignet, um ein günstigeres Oberflächen-Volumen-Verhältnis und damit einen niedrigeren Energiezustand zu erreichen [68,70,110,119]. Abbildung 5.12 zeigt einen Gefügequerschnitt durch ein wachsendes Korn innerhalb einer feinkristallinen ECD Cu Matrix während der Rekristallisation. Als Folge einer verringerten Elektronenstreuung an den Korngrenzen korreliert der rapide Abfall des spezifischen Widerstandes mit dem beschriebenen Kornwachstum [119,167]. Die Auflösung von Defekten im Metallverbund induziert eine Materialverdichtung [121,168-170], durch die Zugspannungen erzeugt werden. Hieraus ergibt sich eine zweite Spannungsrelaxation parallel zur Widerstandsabnahme. 12 Stunden nach der Abscheidung erreicht das Schichtsystem schließlich einen stationären Endzustand. Der mittlere spezifische Widerstandswert erfüllt mit $1,9 \mu\Omega\text{cm}$ das geforderte Kriterium der ITRS ($\rho \leq 2,2 \mu\Omega\text{cm}$) und das Gefüge ist nahezu spannungsfrei ($\pm 10 \text{ MPa}$).

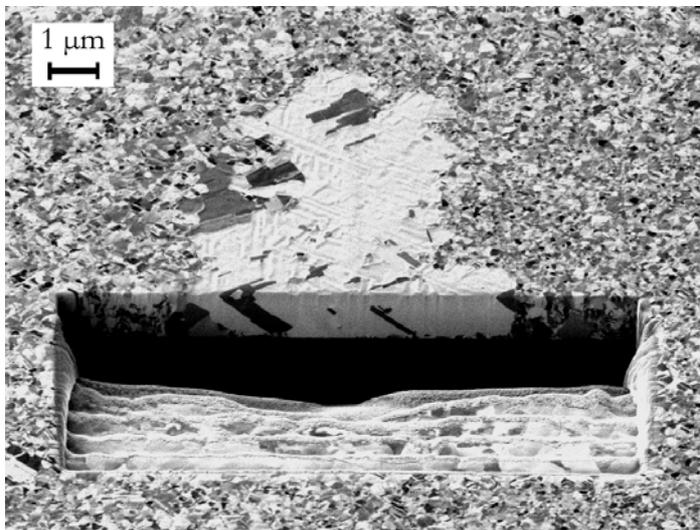


Abb. 5.12 FIB Querschnitt durch ein wachsendes Korn innerhalb einer feinkristallinen ECD Cu Matrix während der Rekristallisation.

Eine nähere Betrachtung der Orientierungsverteilungen vor und nach der Gefügetransformation offenbart interessante Aspekte zu möglichen Rekristallisationsmechanismen. Obwohl EBSD lediglich die Texturinformation der oberflächennahen Bereiche (60 nm) wiedergibt, beschreiben die inversen Polfiguren die Gesamtkupferschicht. Diese Annahme stützt sich auf den 89 %igen FT Gefügeanteil für 2500 nm ECD Cu nach der Abscheidung und die kolumnare Gefügestruktur für ECD Cu nach der Rekristallisation. Für den Zustand nach der Abscheidung belegt Abbildung 5.13 a die Existenz der zuvor diskutierten FT Vorzugsorientierungen $\{110\}$, $\{411\}$ und $\{311\}$.

Während der Mikrogefügeumwandlung dominiert das Wachstum von $\{111\}$ und $\{331\}$ Kristalliten (Abb. 5.13 b). Unter Betrachtung der von *Sundquist* [171] ermittelten Orientierungsabhängigkeit der relativen Oberflächenenergie für kfz Metalle lässt sich ein eindeutiger Trend in Richtung eines Zustandes mit verringerter Oberflächenenergie nachvollziehen (Abb. 5.13 c). Diese rekristallisationsbedingte Texturtransformation deutet daher auf einen Prozess der Oberflächen- und Grenzflächenenergieminimierung hin, wie er bereits für die Rekristallisation von PVD Cu beschrieben wurde [100,102,172,173].

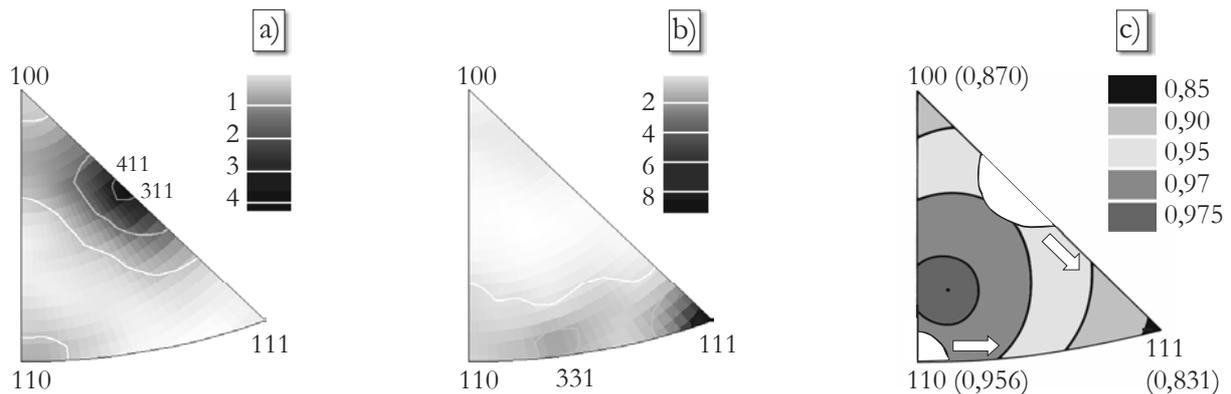


Abb. 5.13 Inverse Polfiguren der z-Ebene für
 a) 2500 nm ECD Cu nach der Abscheidung,
 b) 2500 nm ECD Cu nach der Rekristallisation und
 c) kfz Metalle mit Indizierung der relativen Oberflächenenergien nach *Sundquist* [171].

5.2.2 Bestimmung signifikanter Rekristallisationskenngrößen

ECD Cu Metallisierungen zeigen ein unterschiedliches Rekristallisationsverhalten (*self-annealing*) in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen und den Gefügeparametern wie Versetzungsdichte oder mittlere Abscheidekorngröße. Die Bestimmung signifikanter, temporaler Größen ist hinsichtlich einer Charakterisierung des Cu *self-annealings* von wesentlicher Bedeutung. Für die Auswertung wird der experimentell ermittelte Widerstandswerte ρ bezüglich des Ausgangswiderstandes ρ_0 normiert, wodurch sich die Funktion $\rho_n = \rho/\rho_0$ ergibt. Nach der Abscheidung zeigt sich eine Phase des gehemmten Kornwachstums. Während dieser Inkubationszeit t_i ist ein geringer Widerstandsabfall zu verzeichnen, dessen zeitliche Veränderung in normierter Form Gleichung 5.1 zum Ausdruck bringt. Auch der rapide Widerstandsabfall im Zuge des sich anschließenden forcierten Kornwachstumsprozesses kann über einen weiten Bereich hinweg als lineare Abhängigkeit angenommen werden. Die Schnittpunkte dieser zwei Funktionen liefern sehr gut reproduzierbare Werte für die Inkubationszeit.

$$\rho_{n,i} = 0,9939 - 0,0043 \cdot \ln(t/h) \quad (\text{für } t \leq 0,25 \text{ h}) \quad (5.1)$$

Die Anwendung der Schnittpunktmethode für die Bestimmung der Rekristallisationszeit erweist sich aufgrund der sehr undefinierten Übergänge in den stationären Endzustand nach Vollendung der Gefügeumwandlung als unpraktikabel. Analog zu anderen Publikationen [119,156] wird daher die Zeit bis zum Erreichen des halben Widerstandabfalles als Parameter favorisiert. Jene Zeit t_{50} repräsentiert eine scheinbar 50%ige Rekristallisation des Kupfergefüges und ist aus messtechnischer Sicht ebenfalls gut reproduzierbar. Abbildung 5.14 a illustriert die Widerstandsentwicklung von 1000 nm ECD Cu Schichten nach der Abscheidung mit verschiedenen Stromdichten. Infolge einer Umformung zum rekristallisierten Gefügeanteil X als Funktion der Zeit ist t_{50} sehr einfach zu bestimmen (Abb. 5.14 b).

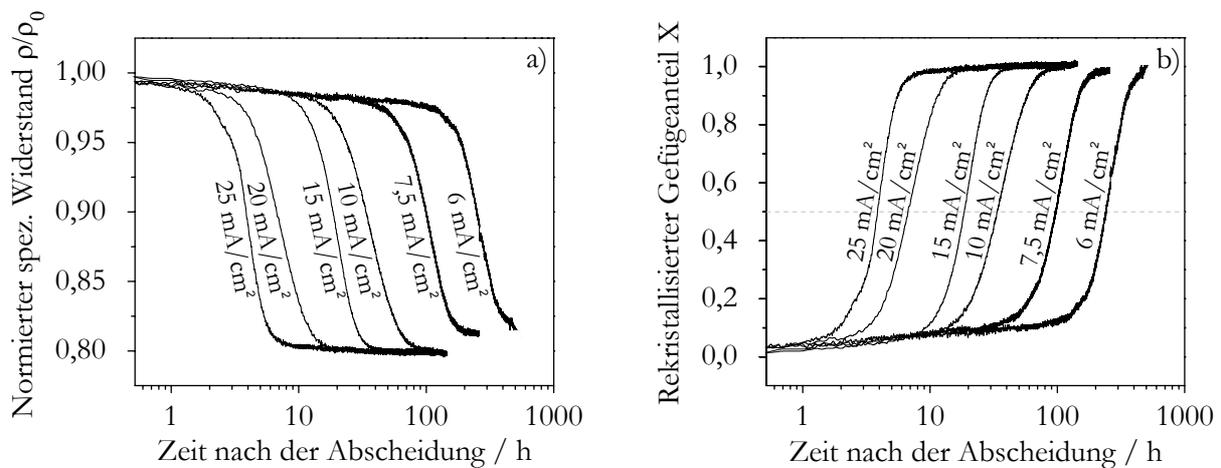


Abb. 5.14 Rekristallisation von 1000 nm ECD Cu Schichten nach der Abscheidung mit verschiedenen Stromdichten ($c_{add} = 1$); Entwicklung des spezifischen Widerstandes (a) und des rekristallisierten Gefügeanteils (b).

Militzer et al. [174,175] entwickelten einen weiteren Ansatz unter Betrachtung hochleitfähiger Pfade zwischen einzelnen benachbarten Grobkornstrukturen im Metallgefüge. Mit zunehmendem Anteil großer Körner soll hierdurch eine Inkonsistenz zwischen der schnelleren Abnahme des Widerstandes gegenüber der tatsächlich langsameren Rekristallisation Berücksichtigung finden. Die Wahrscheinlichkeit, dass innerhalb einer zufälligen Verteilung ein großes Korn ein großes Nachbarkorn besitzt, wird mit $P = X^2$ angenommen. Die Gleichungen 5.2 und 5.3 verbinden die normierten Widerstandswerte $\rho_{n,i}$ und $\rho_{n,\infty}$ mit der mittleren Wahrscheinlichkeit P. Im Vergleich zur einfachen Korrelation von Widerstandsabnahme und Gefügeentwicklung ergibt sich hieraus für jeden experimentellen Widerstandswert ρ_n ein geringerer rekristallisierter Gefügeanteil X je Zeitintervall t. Diese Form zur Bestimmung von X findet insbesondere bei den nachfolgend dargestellten Simulationsrechnungen (Kap. 5.2.4) ihre Anwendung.

$$\rho_{n,mix} = \rho_{n,\infty} X + (1 - X) \rho_{n,i} \quad \text{mit} \quad \rho_{n,\infty} = 1 - \Delta \rho_n \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{\rho_n} = \frac{1 - P}{\rho_{n,mix}} + \frac{P}{\rho_{n,\infty}} = \frac{1 - X^2}{\rho_{n,\infty} X + (1 - X) \rho_{n,i}} + \frac{X^2}{\rho_{n,\infty}} \quad (5.3)$$

5.2.3 Einflussparameter für die ECD Cu Rekristallisation

Das Rekristallisationsverhalten elektrochemisch abgeschiedener Cu Metallisierungen wird grundsätzlich durch drei abscheidungsbedingte Einflussfaktoren geprägt:

1. ECD Cu Schichtdicke,
2. Abscheidestromdichte und
3. Additivgehalt im Elektrolyten

Die Abhängigkeit von der Schichtdicke wurde bereits in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben [74,119,157,176-178]. So zeigt sich eine Geschwindigkeitsabnahme der Mikrogefügeentwicklung für zunehmend kleinere Schichtdicken und für $d_F < 500$ nm erreichen die Rekristallisationszeiten t_{50} nahezu unendliche Werte (Abb. 5.15 a). Dieser Effekt wird der schichtdickenabhängigen Textur zugeschrieben [158,179] und kann direkt mit den BR orientierten Kristalliten in Verbindung gebracht werden. Als Schlussfolgerung aus Abb. 5.16 a ist eine verstärkte Hemmung der Cu Rekristallisation für BR Gefügeanteile ≥ 50 % abzuleiten. Eine mögliche Ursache ist die erhöhte Anzahl von Kleinwinkelkorngrenzen im stark $\{111\}$ orientierten Gefüge. Diese besitzen eine niedrigere Korngrenzenenergie und -mobilität gegenüber den Großwinkelkorngrenzen [75]. Mit der damit einhergehenden geringeren Variation der Korngrenzenenergie [72] ist eine signifikante Verringerung der Rekristallisationstriebkraft nachvollziehbar. Weitere Einflussgrößen können anhand der Darstellungen in Abb. 5.16 a ausgeschlossen werden.

Einflussgrößen für die ECD Cu Rekristallisation:

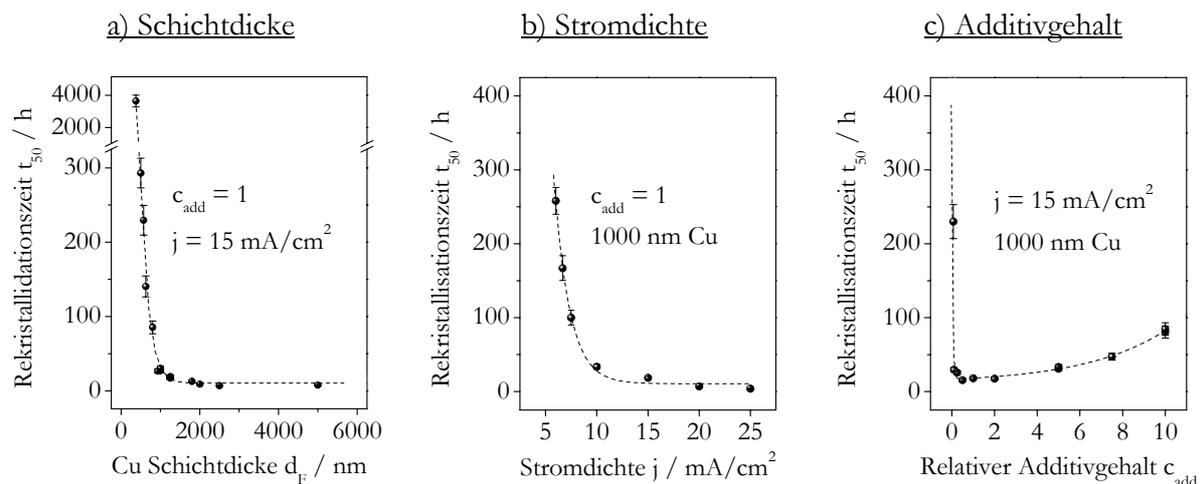


Abb. 5.15 Bestimmung der Rekristallisationszeit t_{50} in Abhängigkeit von
 a) der ECD Cu Schichtdicke, b) der Abscheidestromdichte und
 c) des relativen Additivgehaltes im Elektrolyten.

Der Einfluss der Abscheidestromdichte auf das Cu *self-annealing* ist bereits aus Abb. 5.14 ersichtlich. Die Rekristallisationszeit t_{50} als Funktion von j illustriert Abb. 5.15 b. Im Bereich von 6 A/cm^2 bis 25 A/cm^2 ist eine eindeutige Hemmung der Rekristallisation mit abnehmender Stromdichte zu verzeichnen. Nach Untersuchungen von Lee et al. [120,180] liegt diesem Effekt die Abhängigkeit zwischen verringerter Abscheiderate und verminderter Generation von Gitterdefekten zugrunde. Diese Defekte in Form von Stapelfehlern, Versetzungen bzw. Versetzungsschleifen beeinflussen die Defektenergie in der Kupferschicht. Eine größere Defektdichte erhöht die Defektenergie im Material, welche das Kornwachstum beschleunigt. Mit zunehmender Gitterdefektdichte erhöht sich damit die Triebkraft für die Cu Rekristallisation [74,169,181]. Für Stromdichten $< 10 \text{ mA/cm}^2$ führen weitere Beiträge zu einer zusätzlichen Verringerung der Kornwachstumskinetik. Hierzu zählen neben einem geringfügig vermehrten Eintrag an Verunreinigung auch eine Zunahme der mittleren Abscheidekorngröße (Abb. 5.16 b). Die daraus resultierende Hemmung der Rekristallisation folgt übereinstimmenden Erkenntnissen eines theoretischen Rekristallisationsmodells von Zurob et al. [182].

Auch die Additivvariation im Elektrolyten gibt signifikante Veränderungen für das Cu *self-annealing* wieder (Abb. 5.15 c). Ohne Badadditive offenbart sich ein sehr grobkristallines Gefüge und die Rekristallisation wird vollkommen unterdrückt. Eine Erhöhung des Additivgehaltes auf $c_{\text{add}} = 2$ führt zu einer deutlichen Reduktion der mittleren Abscheidekorngröße und des BR Gefügeanteils, wodurch das Kornwachstum eine relativ starke Beschleunigung erfährt. Für $2 \leq c_{\text{add}} \leq 10$ ist trotz nahezu identischem Mikrogefüge hinsichtlich Korngröße und BR Textur eine zunehmende Verringerung der Kornwachstumskinetik zu verzeichnen. Es ist allerdings ersichtlich, dass diese verlangsamte Rekristallisation linear mit dem vermehrten Einbau von Verunreinigungen korreliert (Abb. 5.16 c). Detavernier [74] schreibt jenen Effekt der Besetzung von Korngrenzen mit Fremdpartikeln zu und quantifizierte hieraus die bedeutsamste Gegentriebkraft für das Cu *self-annealing*. Es wird angenommen, dass die Verunreinigungen die Korngrenzenmobilität beschränken und somit das Kornwachstum hemmen. Dies entspricht der Theorie des Zener-Modells [70,75,76,119,183,184].

Quellenangabe

Die in Abb. 5.16 dargestellten Abhängigkeiten entstammen verschiedenen Quellen. Die Ermittlung der Abscheidekorngröße d_0 wurde bereits in Kap. 5.1.1 beschrieben. Die Erkenntnisse zur Defektdichte in ECD Cu Dünnschichtmetallisierungen sind vorwiegend den Publikationen von Lee et al. [120,180] entnommen. SIMS Untersuchungen erbrachten die Resultate zu Cu Verunreinigungen. Nähere Erläuterungen insbesondere zu Cl und S Kontaminationen werden im Kap. 6.3.2 beschrieben. Für die Bestimmung der BR Schichtdicke erfolgte eine Vielzahl an EBSD Untersuchungen, wie sie bereits in Kap. 5.1.2 dargestellt wurden.

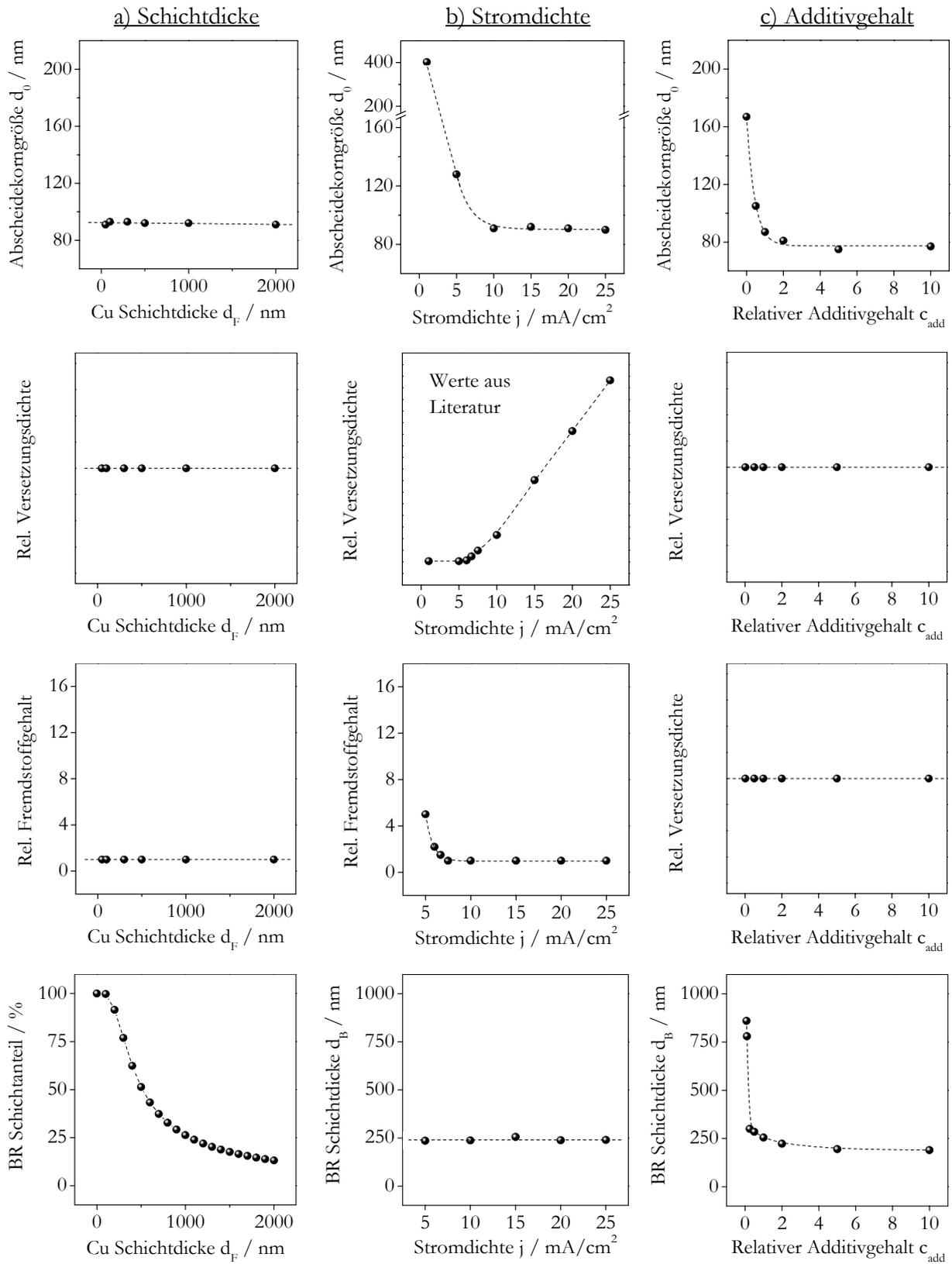


Abb. 5.16 Mittlere Abscheidekorngröße, relative Versetzungsdichte, relativer Verunreinigungsgehalt und BR Schichtdicke bzw. BR Schichtanteil in Abhängigkeit von a) der ECD Cu Schichtdicke (mit $j = 15$ mA/cm², $c_{add} = 1$), b) der Abscheidestromdichte (mit $d_F = 1000$ nm, $c_{add} = 1$) und c) des relativen Additivgehaltes (mit $d_F = 1000$ nm, $j = 15$ mA/cm²).

5.2.4 Modellierung der ECD Cu Rekristallisation

Die physikalischen Grundlagen für die Modellierung der Rekristallisation von elektrochemisch abgeschiedenen Cu Filme orientieren sich an drei Veröffentlichungen von *Zurob et al.* [182,185,186]. Hierin werden entscheidende Einflussparameter sowie grundlegende Gleichungen für die Inkubations- und Rekristallisationszeit beschrieben. Abbildung 5.17 schematisiert diesbezüglich den Zusammenhang zwischen der volumenbezogenen Mikrogefügeumwandlung und den zwei temporalen Größen t_i und t_{50} .

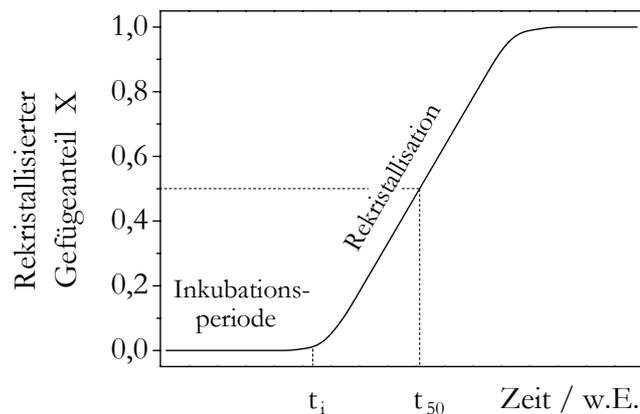


Abb. 5.17 Zeitabhängige Mikrogefügeumwandlung im Verlauf der Rekristallisation.

Die Zielsetzung der Modellierungsarbeiten beinhaltet eine theoretische Voraussage der Rekristallisationskinetik in Abhängigkeit von den drei ECD Beschichtungsparametern Cu Filmdicke d_F , Abscheidestromdichte j und Additivgehalt im Elektrolyten c_{add} . Diese Einflussgrößen sind allerdings nicht primär für die Rekristallisation entscheidend. Daher orientieren sich die verwendeten Modelle an realen Gefügeparametern wie die Versetzungsdichte ρ_V , den Verunreinigungsanteil c , die mittlere Abscheidekorngröße d_0 und der BR Schichtdicke d_B . In Anlehnung an Kap. 5.2.3 repräsentieren die Gleichungen 5.4 bis 5.9 experimentell bestimmte Abhängigkeiten des Anfangsgefüges als Funktion der Beschichtungsgrößen j und c_{add} .

$$\rho_V = f_1(j) \quad \rho_V = \beta \cdot j \quad (5 - 25) \text{ mA/cm}^2 \quad [j] = \text{mA/cm}^2 \quad (5.4)$$

$$d_B = f_2(c_{add}) \quad d_{B,cadd} = 132 \cdot \exp(-c_{add}/1,45) + 190 \quad [c_{add}] = \text{ohne Einheit} \quad (5.5)$$

$$d_0 = f_3(j) \quad d_{0,j} = 1120 \cdot \exp(-j/1,51) + 92 \quad [j] = \text{mA/cm}^2 \quad (5.6)$$

$$d_0 = f_4(c_{add}) \quad x_1 = 0,91 \cdot \exp(-c_{add}/0,62) + 0,815 \quad [c_{add}] = \text{ohne Einheit} \quad (5.7)$$

$$c = f_5(j) \quad z_1 = 13860 \cdot \exp(-j/0,64) + 1 \quad [j] = \text{mA/cm}^2 \quad (5.8)$$

$$c = f_6(c_{add}) \quad z_2 = 21,81 \cdot \exp(-c_{add}/0,10) + 1 \quad [c_{add}] = \text{ohne Einheit} \quad (5.9)$$

Bestimmung der Inkubationszeit

Die Inkubationszeit repräsentiert eine Keimbildungsperiode [71,75]. Die Theorie beschreibt hierzu das Wachstum kleinster Subkörner, die ab einer signifikanten Subkorngröße und -anzahl den Rekristallisationsprozess initiieren. *Zurob* et al. [182] entwickelten eine analytische Beziehung (Gl. 5.10) für die Inkubationszeit t_i von kaltgewalztem Cu. Diese ist auch für ECD Cu anwendbar und beinhaltet die Funktionsparameter Anfangssubkornradius r^* , Korngrenzenmobilität M , effektive Triebkraft G_{eff} , mittlere Energie der Korngrenzen γ sowie maximale normierte Subkorngröße χ_{max} .

$$t_i = \frac{r^*}{MG_{\text{eff}}} \left(\frac{2\gamma}{r^* G_{\text{eff}} \chi_{\text{max}}} - 1 \right) \quad (5.10)$$

Für die Korngrenzenmobilität muss der *Zener*-Effekt berücksichtigt werden. *Zurob* et al. [186] beschreiben hierzu einen Zusammenhang zu Verunreinigungen im Metallgefüge, deren Flächenbelegung an den Korngrenzen c_{KG} sich aus dem gemessenen Volumenanteil c über $c_{\text{KG}} \cdot d_0^2 = c \cdot d_0^3$ berechnen lässt. In Kap. 5.2.3 wurde zudem bereits angesprochen, dass die große Anzahl an Kleinwinkelkorngrenzen im BR Gefüge eine sehr geringe Korngrenzenmobilität zur Folge hat. Gleichung 5.11 berücksichtigt beide angesprochenen Aspekt unter der vereinfachten Annahme $M_{\text{BR}} \approx 0$. Des Weiteren zeigt Gl. 5.12 in Übereinstimmung mit Abb. 5.16 b, Gl. 5.4 und [120,185,186], dass für $j \geq 5 \text{ mA/cm}^2$ die effektive Triebkraft G_{eff} linear mit der Versetzungsdichte ρ_V bzw. Stromdichte j verknüpft werden kann. Die Parameter α , α^* , β und β^* wurden als unbekannte Proportionalitätsfaktoren eingeführt.

$$M = \left[\frac{1}{M_0} + \alpha c d_0 \right]^{-1} \cdot \left[1 - \frac{\alpha^* d_B}{d_F} \right] \quad (5.11)$$

$$G_{\text{eff}} = \beta^* \rho_V = \beta \beta^* j \quad (5.12)$$

Durch die dargestellten Beziehungen für M und G_{eff} kann die t_i Funktion entsprechend Gl. 5.13 und Gl 5.14 modifiziert werden.

$$t_i = r^* \cdot \left[\frac{1}{M_0} + \alpha c d_0 \right] \cdot \left[1 - \frac{\alpha^* d_B}{d_F} \right]^{-1} \cdot \left(\frac{2\gamma}{r^* \beta \beta^* j \chi_{\text{max}}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\beta \beta^* j} \quad (5.13)$$

$$t_i = \left[\frac{r^*}{\beta \beta^* M_0} + \frac{r^* \alpha c d_0}{\beta \beta^*} \right] \cdot \left[1 - \frac{\alpha^* d_B}{d_F} \right]^{-1} \cdot \left(\frac{2\gamma}{r^* \beta \beta^* j \chi_{\text{max}}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{j} \quad (5.14)$$

Da neben α , α^* , β und β^* auch r^* , M_0 , γ und χ_{max} unbekannte Größen sind, erweist sich die Einführung der Parameter a_1 , a_2 , a_3 und a_4 unter Betrachtung der Gefügeeigenschaften bzw. \tilde{a}_1 , \tilde{a}_2 , \tilde{a}_3 und \tilde{a}_4 unter Berücksichtigung der Abscheidebedingungen als günstig. Diese repräsentieren die ersten Parameter für die Anpassung der zu modellierenden Rekristallisation von dünnen ECD Cu Schichten.

$$\tilde{a}_1 = \frac{r^*}{\beta\beta^*M_0} \quad \tilde{a}_2 = \frac{r^*\alpha}{\beta\beta^*} \quad \tilde{a}_3 = \alpha^* \quad \tilde{a}_4 = \frac{2\gamma}{r^*\beta\beta^*\chi_{\max}}$$

$$\tilde{a}_1 = \frac{a_1}{\beta} \quad \tilde{a}_2 = \frac{a_2}{\beta} \quad \tilde{a}_3 = a_3 \quad \tilde{a}_4 = \frac{a_4}{\beta}$$

Die sich letztendlich ergebenden Funktionen für t_i in Abhängigkeit von den Beschichtungs- bzw. Gefügeparametern sind den Gl. 5.15 und 5.16 zu entnehmen.

$$t_i = \left[\tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 (z_1 z_2 c_{\text{add}}) x_1 d_{0,j} \right] \cdot \left[1 - \tilde{a}_3 \left(\frac{d_{B,\text{cadd}}}{d_F} \right) \right]^{-1} \cdot \left(\frac{\tilde{a}_4 - 1}{j} \right) \cdot \frac{1}{j} \quad (\text{Beschichtungsparameter}) \quad (5.15)$$

$$t_i = \left[a_1 + a_2 c d_0 \right] \cdot \left[1 - a_3 \left(\frac{d_B}{d_F} \right) \right]^{-1} \cdot \left(\frac{a_4 - 1}{\rho_V} \right) \cdot \frac{1}{\rho_V} \quad (\text{Gefügeparameter}) \quad (5.16)$$

Bestimmung der Rekristallisationszeit

Die *Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow*-Beziehung (JMAK) ermöglicht eine Charakterisierung isothermer Gefügeumwandlungen. Sie beschreibt sowohl die Nukleationsrate als auch die Wachstumsgeschwindigkeit. Gleichung 5.17 veranschaulicht die JMAK Exponentialfunktion mit dem rekristallisierten Gefügeanteil X , der Geschwindigkeitskonstante b , der Zeit t sowie dem nukleationsformabhängigen Exponenten n_{JMAK} [71,75]. Für die Rekristallisation von ECD Cu Metallisierungen wird eine diskrete Keimbildung an den Korngrenzen unmittelbar nach der Abscheidung angenommen, wodurch sich ein theoretischer n_{JMAK} -Wert von 3 ergeben sollte. Bei Betrachtung einer 50 %igen Mikrogefügeumwandlung und unter Einbeziehung von t_i und t_{50} kann Gl. 5.17 in Gl. 5.18 umgeformt werden.

$$X = 1 - \exp(-bt^{n_{\text{JMAK}}}) \quad (5.17)$$

$$0,5 = 1 - \exp(-b(t_{50} - t_i)^3) \quad (5.18)$$

Die Geschwindigkeitskonstante b ist nunmehr der einzig unbekannte Faktor. Da b mit der volumenbezogenen Keimanzahl N sowie $(M \cdot G_{\text{eff}})^3$ verknüpft werden kann [186], ist eine weitere Umformung zu Gl. 5.19 möglich.

$$b = \frac{-\ln 0,5}{(t_{50} - t_i)^3} = N \cdot (M \cdot G_{\text{eff}})^3 \quad (5.19)$$

Für M und G_{eff} werden die bekannten Beziehungen aus Gl. 5.11 und 5.12 herangezogen. Die Keimanzahl N wird nach [186] mit einer Konstante K_0 , der quadratischen effektiven Triebkraft $(G_{\text{eff}})^2$ sowie der mittleren Korngrenzfläche pro Volumen d_0^2/d_0^3 verknüpft (Gl. 5.20). Dies ermöglicht es, eine weitere Modifikation von Gl. 5.19 zu Gl. 5.21 zu vollziehen.

$$N = \frac{K_0}{d_0} G_{\text{eff}}^2 = \frac{K_0}{d_0} (\beta^* \rho_V)^2 \quad (5.20)$$

$$b = \frac{K_0 M_0^3}{d_0} \cdot [1 + M_0 \alpha c d_0]^{-3} \cdot \left[1 - \frac{\alpha^* d_B}{d_F}\right]^3 \cdot (\beta^* \rho_V)^5 \quad (5.21)$$

Da wiederum eine Vielzahl an Größen wie α , α^* , β , β^* , K_0 und M_0 unbekannter Natur sind, müssen die Parameter a_1 , a_2 , a_3 und a_5 bzw. \tilde{a}_1 , \tilde{a}_2 , \tilde{a}_3 und \tilde{a}_5 eingeführt werden. Allerdings entsprechen a_1 , a_2 und a_3 sowie \tilde{a}_1 , \tilde{a}_2 und \tilde{a}_3 bereits den Parametern für die Modellierung der Inkubationszeit t_i , sodass sich lediglich a_5 bzw. \tilde{a}_5 als neue Größen ergeben. Dies verdeutlicht die Konsistenz der zwei Modelle für die Charakterisierung der ECD Cu Rekristallisation.

$$\frac{\tilde{a}_2}{\tilde{a}_1} = M_0 \alpha \quad \tilde{a}_3 = \alpha^* \quad \tilde{a}_5 = K_0 M_0^3 \beta^5 \beta^{*5}$$

$$\frac{\tilde{a}_2}{\tilde{a}_1} = \frac{a_2}{a_1} \quad \tilde{a}_3 = a_3 \quad \tilde{a}_5 = a_5 \cdot \beta^5$$

Die entsprechenden Beziehungen für b in Abhängigkeit von den Beschichtungs- bzw. Gefügeparametern werden aus den nachfolgend dargestellten Funktionsgleichungen 5.22 und 5.23 ersichtlich.

$$b = \frac{\tilde{a}_5}{x_1 d_{0,j}} \cdot \left[1 + \frac{\tilde{a}_2}{\tilde{a}_1} (z_1 z_2 c_{\text{add}}) x_1 d_{0,j}\right]^{-3} \cdot \left[1 - \tilde{a}_3 \left(\frac{d_{B,\text{cadd}}}{d_F}\right)\right]^3 \cdot j^5 \quad (\text{Beschichtungsparameter}) \quad (5.22)$$

$$b = \frac{a_5}{d_0} \cdot \left[1 + \frac{a_2}{a_1} c d_0\right]^{-3} \cdot \left[1 - a_3 \left(\frac{d_B}{d_F}\right)\right]^3 \cdot \rho_V^5 \quad (\text{Gefügeparameter}) \quad (5.23)$$

Die Berechnung der Rekristallisationszeit t_{50} abzüglich der Inkubationszeit t_i erschließt sich aus Gl. 5.24 unter Einbeziehung von Gl. 5.19.

$$t_{50} - t_i = \sqrt[3]{\frac{-\ln 0,5 \cdot \left[1 + \frac{\tilde{a}_2}{\tilde{a}_1} (z_1 z_2 c_{\text{add}}) x_1 d_{0,j}\right]^3 \cdot x_1 d_{0,j}}{\tilde{a}_5 \cdot \left[1 - \tilde{a}_3 \left(\frac{d_{B,\text{cadd}}}{d_F}\right)\right]^3 \cdot j^5}} \quad (\text{Beschichtungsparameter}) \quad (5.24)$$

Simulation der ECD Cu Rekristallisation

Die dargestellten Funktionen für die Beschreibung von t_i (Gl. 5.15) und t_{50} (Gl. 5.24) unter Verwendung der Eingangsgrößen d_F , j und c_{add} bieten die Möglichkeit zur Bestimmung der Parameter \tilde{a}_1 , \tilde{a}_2 , \tilde{a}_3 , \tilde{a}_4 und \tilde{a}_5 (Tab. 5.1). Neben den bisher rein qualitativen Erläuterungen zum Rekristallisationsprozess von ECD Cu Dünnschichtmetallisierungen ergibt sich hierdurch eine umfassende Charakterisierung auf der Basis physikalischer Modelle.

Tab. 5.1 Anpassungsparameter für die Modellierung der ECD Cu Rekristallisation

Parameter	Wert	Einheit
\tilde{a}_1	10,8	As·m ⁻²
\tilde{a}_2	0,5	As·m ⁻³
\tilde{a}_3	2,514	ohne Einheit
\tilde{a}_4	35,0	A·m ⁻²
\tilde{a}_5	1,2·10 ⁻⁴	m ¹¹ ·A ⁻⁵ ·s ⁻³

Für die bisherigen Betrachtungen wurde eine diskrete Keimbildung zu Beginn der Rekristallisation an den Korngrenzen angenommen, woraus ein η_{JMAK} -Wert von 3 resultieren sollte. Eine exakte Bestimmung von η_{JMAK} aus den experimentellen Daten ergab allerdings kleinere Werte. Hinsichtlich der Variation von Stromdichte und Additivgehalt für 1000 nm ECD Cu Schichten wurde ein durchschnittliches $\eta_{JMAK} \approx 1,6$ ermittelt (Tab. 3.2). Dies spricht für eine vergleichbare Rekristallisationskinetik. Allerdings zeigte sich eine tendenzielle Verringerung von η_{JMAK} mit abnehmender Cu Schichtdicke. Hierfür kann als Begründung ein Übergang vom 3-dimensionalen zum 2-dimensionalen Kornwachstum in Betracht gezogen werden [75].

Tab. 5.2 Experimentell bestimmte η_{JMAK} -Werte für die Variation der ECD Cu Schichtdicke, Stromdichte und Additivgehalt (Abscheideparameter analog Abb. 5.18).

ECD Cu Schichtdicke d_F / nm	η_{JMAK}	Abscheide-stromdichte j / mA/cm ²	η_{JMAK}	Additivgehalt c_{add} / ohne Einheit	η_{JMAK}
625	1,4	6	1,7	0,25	1,7
750	1,4	7,5	1,7	0,5	1,7
930	1,6	10	1,5	1	1,6
1000	1,7	15	1,7	2	1,6
2000	1,9	20	1,5	5	1,5
2500	1,8	25	1,6	10	1,8
Mittelwert:	---	Mittelwert:	1,6	Mittelwert:	1,6

Um die geringeren experimentellen n_{JMAK} -Werte gegenüber $n_{\text{JMAK}} = 3$ nachzuvollziehen, erläutern *Chen* und *van der Zwaag* [187] mögliche Einflüsse konkurrierender Erholungsprozesse bzw. eine Varianz der gespeicherten Energie im Material. Im Fall von Cu ist aufgrund der geringen Stapelfehlerenergie eine Erholung nahezu auszuschließen. Daher liegt es nahe, nicht eine diskrete Triebkraft sondern eine Triebkraftverteilung mehrerer G_i anzunehmen. Für diesen Fall erfolgt die Einführung einer Lognormalverteilung der Form

$$f(G_i) = \frac{J \cdot \text{m}^{-3}}{G_i} \cdot \frac{1}{\sigma_v \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma_v^{-2} \cdot \left(\ln \frac{G_i}{J \cdot \text{m}^{-3}} - \mu_v\right)^2\right). \quad (5.25)$$

Hierbei beschreibt μ_v den mittleren Erwartungswert ($\ln[G_{\text{eff}}/(J \cdot \text{m}^{-3})]$) und σ_v die Varianz der Verteilung. Mit $\sigma_v = 0,53$ konnte der experimentell bestimmt n_{JMAK} -Wert mit 1,6 reproduziert werden. Auf dieser Grundlage erfolgte die Simulation der Rekristallisationskinetik für verschiedene Schichtdicken, Stromdichten und Additivgehalte. Es zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen modellierten und experimentellen Ergebnissen wie dies Abb. 5.18 beispielhaft für die Mikrostrukturumwandlung von ECD Cu Schichten nach der Abscheidung mit verschiedenen Stromdichten verdeutlicht. Neben der zeitabhängigen Entwicklung des rekristallisierten Gefügeanteils X ist hierbei auch eine Rücktransformation auf die ursprünglichen Eingangsmesswerte des normierten spezifischen Widerstandes möglich.

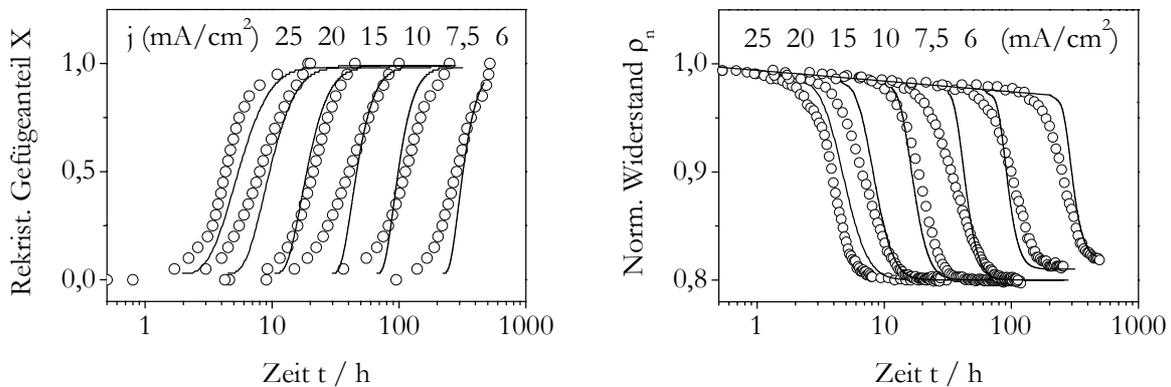


Abb. 5.18 Vergleich der experimentellen und simulierten Zeitverläufe des rekristallisierten Gefügeanteils (links) und des normierten Widerstandes (rechts) im Verlauf der ECD Cu Rekristallisation nach der Abscheidung mit verschiedenen Stromdichten (o experimentelle Werte, — simulierte Werte).

Die Anwendbarkeit der Parameter \tilde{a}_1 , \tilde{a}_2 , \tilde{a}_3 , \tilde{a}_4 und \tilde{a}_5 erstreckt sich über weite Varianzbereiche der Beschichtungsgrößen. Abbildung 5.19 illustriert hierzu den sehr akkuraten Abgleich zwischen experimentellen und simulierten Inkubations- und Rekristallisationszeiten (t_i , t_{50} , t_{80}) für die Variation der Schichtdicke, der Stromdichte sowie der Additivkonzentration. Geringe Abweichungen des Modells von experimentell ermittelten Messwerten deuten darauf hin, dass als konstant angenommene Faktoren zum Teil einer Inkonsistenz unterliegen. Zudem könnten mögliche Einflussfaktoren bisher unberücksichtigt sein, wodurch eine fortführende Optimierung

des Modells notwendig wäre. Probleme zeigen sich beispielsweise hinsichtlich $d_F \leq 750$ nm als mögliche Folge eines Überganges vom 3-dimensionalen zum 2-dimensionalen Kornwachstum. Auch kleine Additivgehalte $c_{\text{add}} \leq 0,25$ ermöglichen keine adäquate Modellierung aufgrund des veränderten Mikrogefüges. Des Weiteren ist für Stromdichten $j \geq 20$ mA/cm² eine zeitliche Differenz der t_{50} - und t_{80} -Werte ersichtlich, da das Modell hier eine zu schnelle Rekrystallisationskinetik beschreibt.

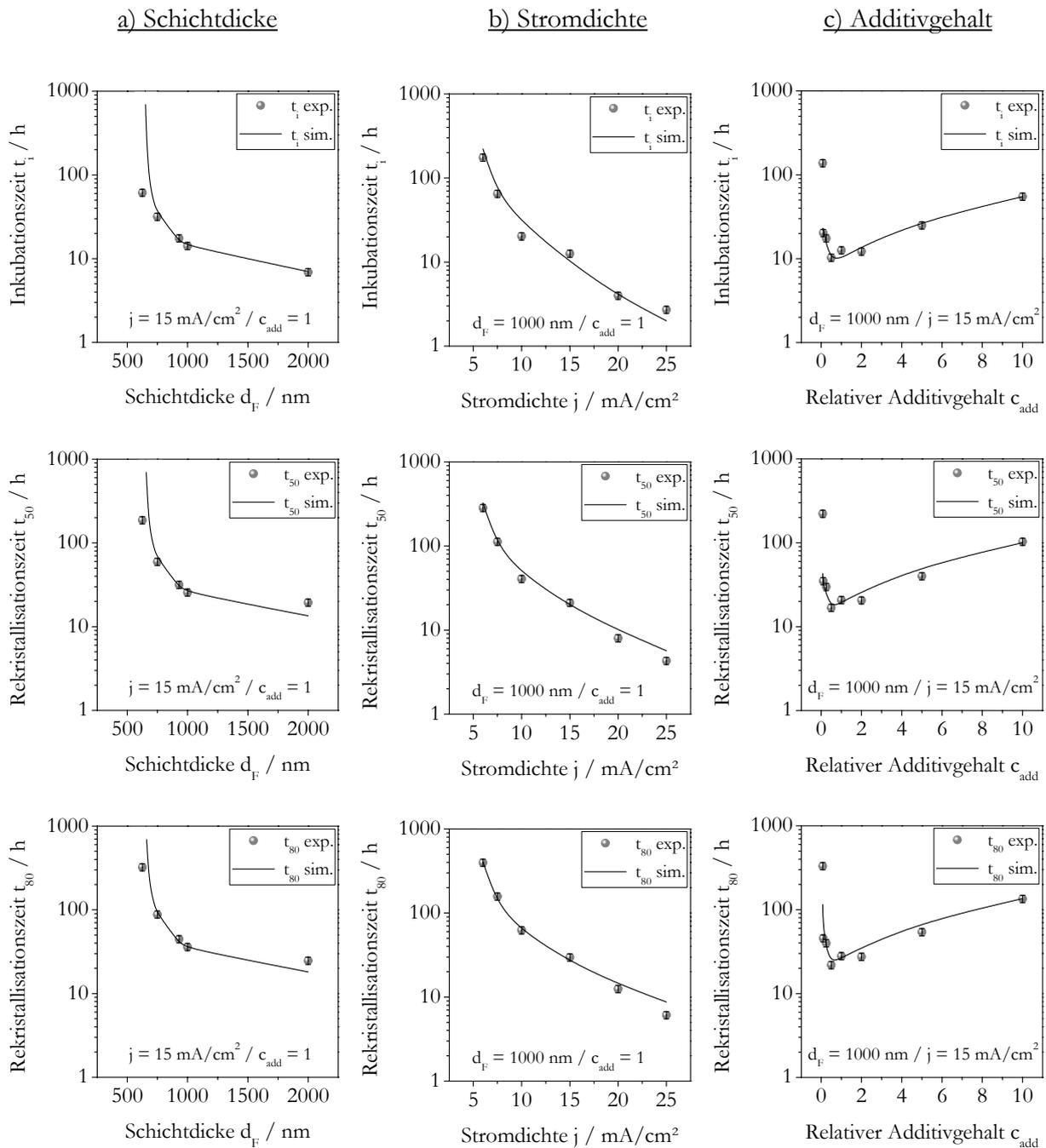


Abb. 5.19 Experimentell ermittelte und simulierte Inkubations- und Rekrystallisationszeiten für verschiedene a) Schichtdicken, a) Stromdichten- und c) relative Additivgehalte.

5.3 Mikrogefüge rekristallisierter ECD Cu Metallisierungen

5.3.1 Planare ECD Cu Schichten

Die Mikrostruktur planarer, unstrukturierter Cu Filme nach vollendeter Rekristallisation zeigt für die Variation der Abscheidestromdichte im Bereich zwischen 10 mA/cm^2 und 25 mA/cm^2 keine relevanten Unterschiede für das Gefüge. Bezüglich der Schichtdicke sowie des Additivgehaltes im Elektrolyten ergeben sich hingegen einige Abhängigkeiten. Für verschiedene Additivkonzentrationen im Elektrolyten ist eine relative Zunahme der mittleren Korngröße und deren Verteilungsbreite mit steigendem Additivgehalt c_{add} zu verzeichnen (Abb. 5.20). Bei vergleichbarer Schichtdicke sind hierbei allerdings keine Texturunterschiede nachweisbar.

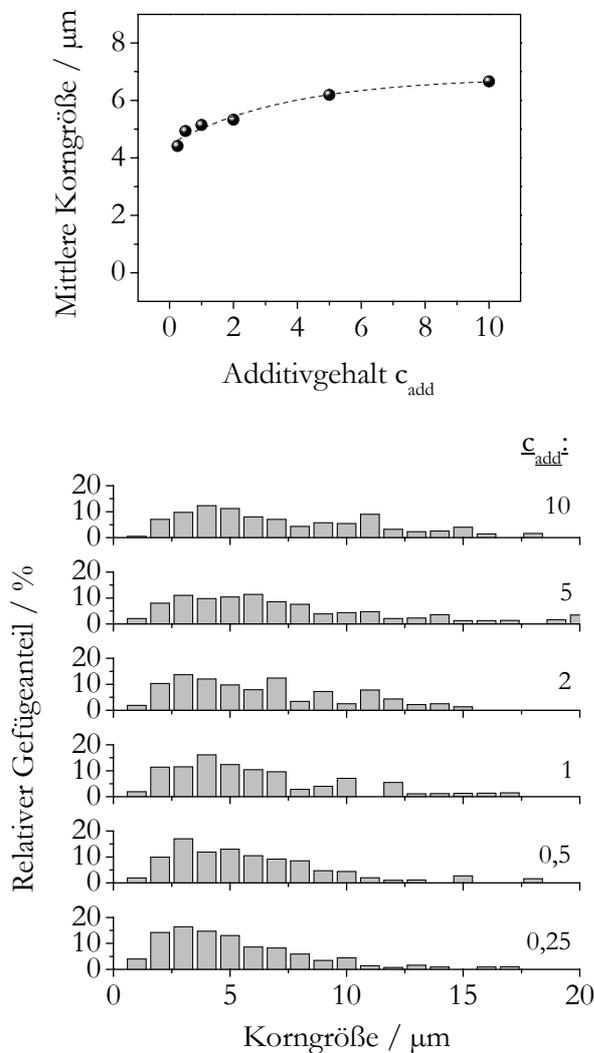


Abb. 5.20 Mittlere laterale Korngröße und Korngrößenverteilungen in Abhängigkeit vom Additivgehalt im Elektrolyten ($d_{\text{F}} = 1000 \text{ nm}$, $j = 15 \text{ mA/cm}^2$)

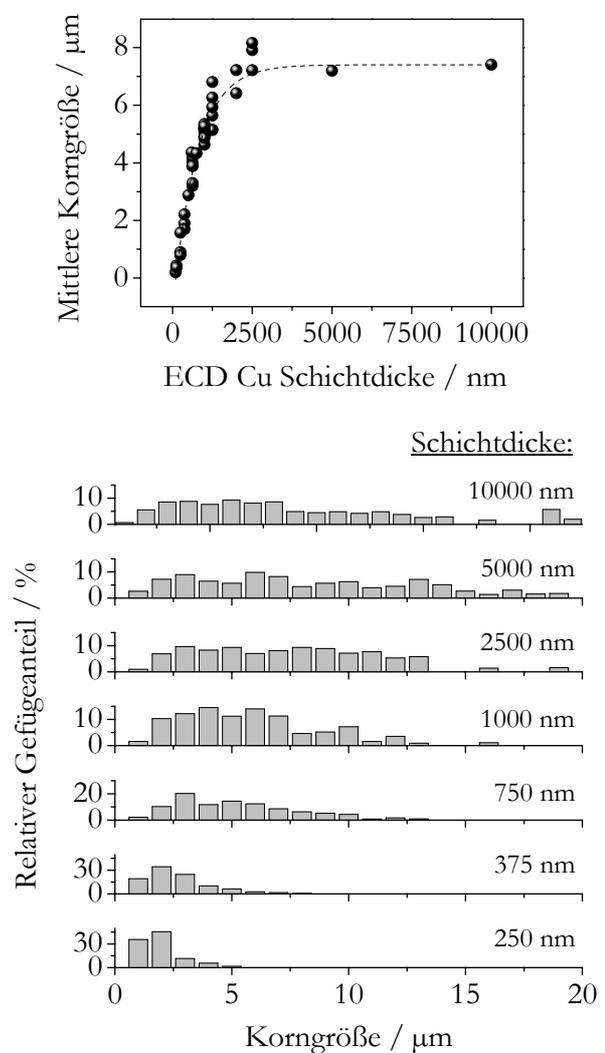


Abb. 5.21 Mittlere laterale Korngröße und Korngrößenverteilungen in Abhängigkeit von der ECD Cu Schichtdicke ($j = 15 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 1$)

Nach Abb. 5.21 ist für ansteigende Schichtdicken zwischen 100 nm und 2500 nm ein nahezu linearer Zuwachs der mittleren Korngröße zu verzeichnen. Dies korreliert mit dem begünstigteren *self-annealing* für Metallisierungen mit reduziertem BR Volumenanteil im Gefüge (siehe Kap. 5.2.3). Aber auch der Probendickeneffekt kann hier zum Tragen kommen. Dieser beschreibt eine Hemmung des Kornwachstums, wenn der Durchmesser des wachsenden Korns die Cu Filmdicke erreicht. Infolge des Überganges vom 3-dimensionalen zum 2-dimensionalen Kornwachstum verringert sich hierdurch die Triebkraft G und die Rekristallisation kommt schnell zum Erliegen [68,172]. Für dünne Schichten lässt sich damit die Entstehung kleinerer Kornstrukturen nachvollziehen.

Da ECD Cu Schichten mit $d_f \leq 500$ nm ein stark gehemmtes *self-annealing* zeigen, wurden diese Metallisierungen einer thermischen Behandlung bei 450 °C in Formiergasatmosphäre (95 % Ar / 5 % H₂) unterzogen. Die zugeführte thermische Energie nutzt das System vorrangig zur Überwindung einer Potentialschwelle, sodass eine Initiierung der Rekristallisation erfolgt. Es ergeben sich daher auch kaum Unterschiede der Gefügestruktur und Textur nach der Rekristallisation bei Raumtemperatur bzw. 450 °C. Dies bestätigen Untersuchungen an 500 nm ECD Cu Filmen. Anhand von REM und EBSD Untersuchungen wurden lediglich mehr gerundete Kornstrukturen, Furchenbildung an den Korngrenzen und eine geringere Anzahl an Zwillingen im Gefüge nachgewiesen. Hieraus resultiert die Annahme, dass die thermische Behandlung keinen entscheidenden Einfluss auf das Mikrogefüge besitzt, da ein zusätzliches Kornwachstum durch den Spannungsabbau über die Furchenbildung an den Korngrenzen unterdrückt wird [123,188-190]. Es ist allerdings erwiesen, dass sich kleinere benachbarte Kornstrukturen vereinigen können und sich somit stabilere Körner mit geringer Grenzflächen- und Korngrenzenenergie formieren [191]. Untersuchungen zum Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Texturentwicklung von ECD Cu Schichten belegen nahezu keine Unterschiede gegenüber der Raumtemperaturrekristallisation [81,123].

Hinsichtlich der Korngrößenverteilung ergibt sich mit zunehmender Schichtdicke bis 10 µm eine Verbreiterung der Verteilungsfunktion. Für $d_f > 2500$ nm zeigen sich nahezu keine Unterschiede in der Kornstruktur und Textur der rekristallisierten Cu Schichten. Für kleinere Schichtdicken offenbart sich hingegen die Ausbildung einer {111} Vorzugsorientierung, insbesondere für Metallisierungen mit hohem BR Volumenanteil. Dies verdeutlichen neben EBSD Untersuchungen auch XRD Ergebnisse wie in Abb. 5.22.

Die bereits erwähnten Zwillingsformationen in ECD Cu Metallisierungen repräsentieren ein charakteristisches Merkmal für Spannungsabbaumechanismen sowie Rekristallisationsprozesse [68]. Zwillinge werden den planaren Defekten zugeordnet und entstehen bevorzugt in Metallen mit geringer Stapelfehlerenergie. Durch eine lokale, kristallographische Umorientierung entwickelt sich z. B. durch einfache Zwillingsbildung in Cu {111} Kristalliten eine {511} Komponente mit kohärenter $\Sigma 3$ Korngrenze. Die mehrfache Zwillingsbildung ergibt weitere Komponenten wie {112}, {5713} und {225}. Diese Vielzahl an Kristallorientierungen zeigen signifikante Peaks in röntgenographischen {111} Polfiguren und ermöglichen eine Quantifizierung des Volumenanteils von Zwillingen [101,192].

Eine derartige Bestimmung der Zwillinganteile wurde für ECD Cu Metallisierungen nach Vollendung des *self-annealings* durchgeführt. Abbildung 5.23 illustriert hierzu den sukzessiven Zuwachs an Zwillingen im Cu Gefüge bis zu 8 % mit ansteigender Schichtdicke zwischen 100 nm und 2000 nm. Dieses Ergebnis korreliert mit Resultaten von *Park* und *Field* [100], die für PVD Cu neben einer Schichtdickenabhängigkeit auch den Einfluss der Rekristallisationstemperatur auf die Zwillingsbildung nachweisen konnten.

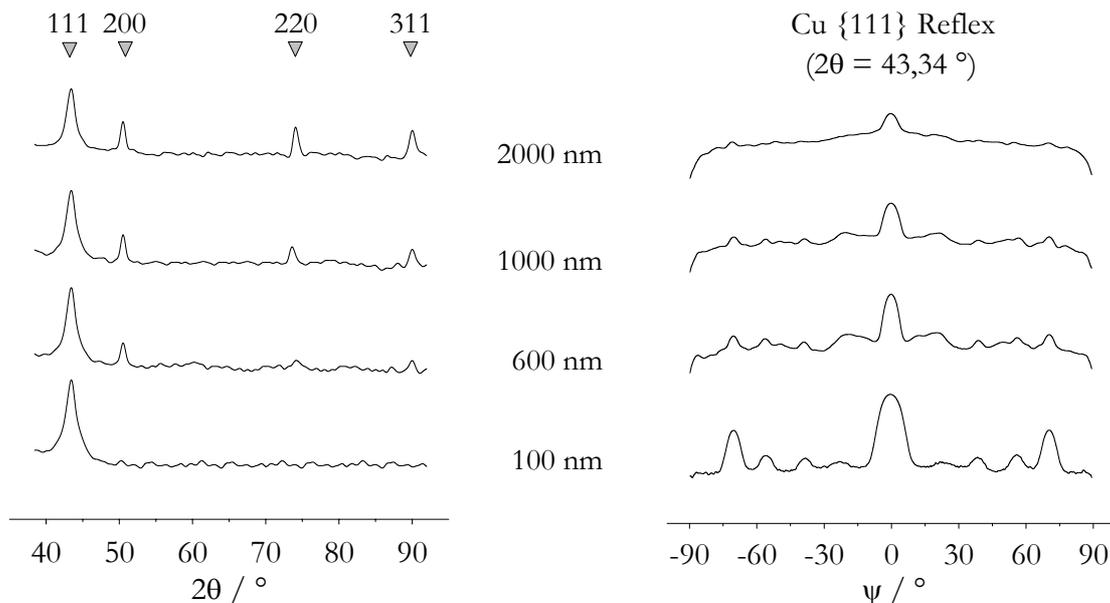


Abb. 5.22 XRD θ - 2θ Messungen und Cu {111} Polfigurenschnitte an ECD Cu Dünnschichtmetallisierungen mit 100 nm, 600 nm, 1000 nm und 2000 nm Schichtdicke nach der Rekristallisation (Intensitäten in w.E.).

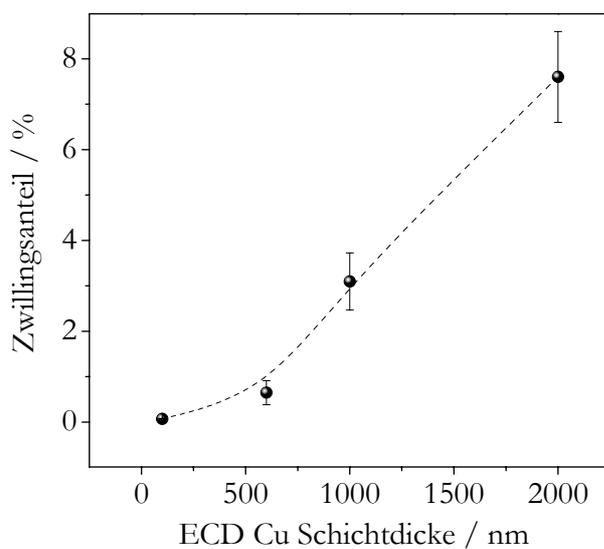


Abb. 5.23 Quantifizierter Volumenanteil von {111} Zwillingskristallen im rekristallisierten ECD Cu Gefüge für verschiedene Schichtdicken.

5.3.2 Kupferleitbahnmetallisierungen

Die gewonnenen Erkenntnisse zur Mikrogefügeentwicklung planarer ECD Cu Filme lassen sich auch mehrheitlich auf Cu Leitbahnmetallisierungen übertragen. Wesentliche Einflussfaktoren sind daher [123,131]:

- a) Substratmaterial (Barriere, Cu Keimschicht)
- b) Badzusammensetzung
- c) Cu Abscheideparameter (Schichtdicke, Stromdichte)
- d) Rekristallisationsbedingungen (Temperatur, Zeit)
- e) Legierungsgehalte bzw. Verunreinigungen

Einen zusätzlichen Parameter stellt die Leitbahngeometrie dar. So ist bekannt, dass die im Regelfall lognormalverteilte Korngröße stark von den lateralen Höhe/Breite Dimensionen (Aspektverhältnis AR, engl.: *aspect ratio*) beeinflusst wird. Für schmale Strukturen mit $AR > 1$ korreliert z. B. die mittlere Korngröße mit der Leitbahnbreite [191,193]. Die Rekristallisation unterscheidet sich hierbei von dem Kornwachstum in planaren Cu Filmen. Für Cu Leitbahnen mit < 350 nm Strukturbreite beginnt die Nukleation vorwiegend an den inneren Grabenflächen. Hieraus resultiert eine Unabhängigkeit der Rekristallisationsprozesse in der Leitbahn bezüglich der überstehenden Cu Schicht [81,123]. Leitbahnstrukturen mit größerer Grabenbreite zeigen hingegen, dass sich Körner aus der oberen Metallisierung im Verlauf des *self-annealings* in die Grabenmetallisierung ausdehnen. Die Initiierung der Rekristallisation erfolgt dabei bevorzugt an den oberen Kanten der Leitbahnstrukturen. *Lingke* et al. [165] vermuten für diese Keimbildungsstellen erhöhte mechanische Spannungen oder eine erhöhte Defektdichte. Abbildung 5.24 veranschaulicht zusammenfassend die möglichen Initiationspunkte für die Cu Leitbahnrekristallisation.

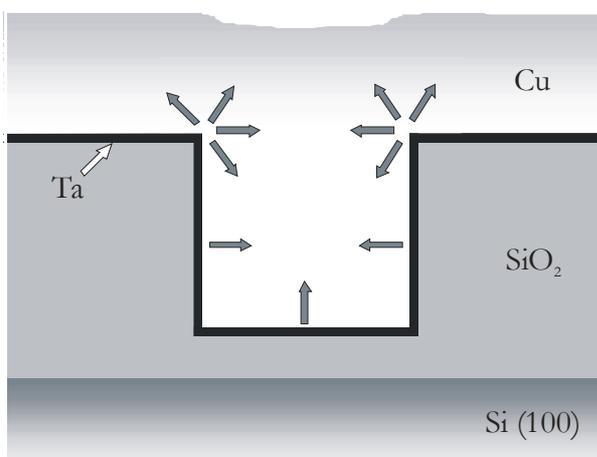


Abb. 5.24 Initiationspunkte für die Cu Rekristallisation in Leitbahnstrukturen nach *Besser, Lingke* und *Zschech* [81,123,165].

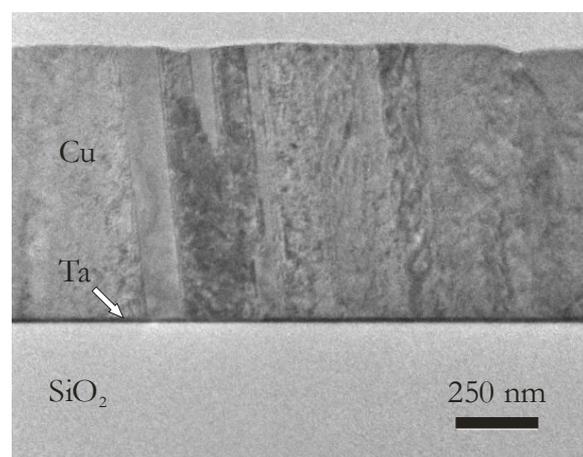


Abb. 5.25 TEM-Abbildung einer rekristallisierten Cu-Metallisierung ohne erkennbare Cu-PVD-Schicht.

Nach Abschluss der Mikrogefügeumwandlung zeigen TEM Untersuchungen keinerlei Mikrogefügeunterschiede an der vormaligen Grenzfläche ECD/PVD Cu (Abb. 5.25). Diese vollständige Rekristallisation von ECD und PVD Cu Metallisierungen ist sowohl für planare Schichten als auch für Leitbahnstrukturen nachweisbar.

Hinsichtlich der geplanten Elektromigrationsuntersuchungen kam der Aufklärungen der Kornstruktur und Textur von Cu Leitbahnmetallisierungen eine wesentliche Bedeutung zu. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit fokussierten sich auf Strukturen mit $0,6 \mu\text{m}$ bis $4 \mu\text{m}$ Leitbahnbreite und einem Aspektverhältnis von $0,2 \leq AR \leq 1,3$. Mittels EBSD wurden für verschiedene Abscheidebedingungen ($c_{\text{add}} = 1$; $c_{\text{add}} = 10$; gepulste und ungepulste ECD; Anschlaggalvanisierung) nur geringfügige Unterschiede nachgewiesen. Unabhängig von der Leitbahnbreite zeigt sich eine $\{111\}$ Vorzugsorientierung zusammen mit einer etwas schwächeren $\{100\}$ Komponente (Abb. 5.26). Für alle Cu Strukturen sind Zwillingsformationen nachweisbar, deren Entstehung von der Leitbahngeometrie unbeeinflusst ist [191]. Die Körner im Gefüge erstrecken sich meist über den gesamten Leitbahnquerschnitt und bilden eine bambusförmige Kornstruktur. Diese Gefügeform ist besonders favorisiert, da ihr ein hoher Elektromigrationswiderstand zugesprochen wird [2,84,85,194,195]. Der mittlere Korndurchmesser beträgt für $2 \mu\text{m}$ und $4 \mu\text{m}$ breite ECD Cu Strukturen ca. $3 \mu\text{m}$ und verringerte sich für kleinere Leitbahnbreiten auf $2 \mu\text{m}$. PVD Cu mit einer sehr ausgeprägten $\{111\}$ Fasertextur sowohl nach der Abscheidung [196] als auch nach der Rekristallisation bildet hingegen kleinere Kornstrukturen (Abb. 5.27).

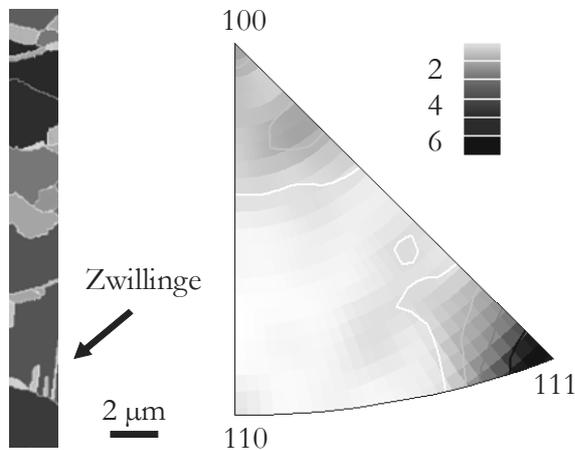


Abb. 5.26 EBSD Untersuchung an ECD Cu Leitbahnstrukturen nach der Rekristallisation (*mapping* und repräsentative inverse Polfigur).

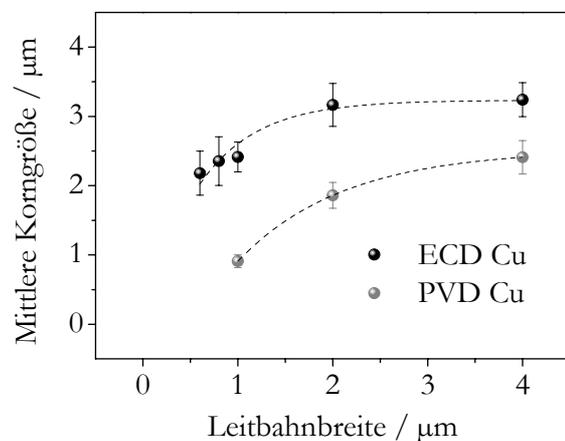


Abb. 5.27 Strukturbreitenabhängige mittlere Korngröße rekristallisierter ECD und PVD Cu Leitbahnen.

5.4 Variation der Diffusionsbarriere

Im Kapitel 5.1.2 wurde bereits die schichtdickenabhängige Inhomogenität der ECD Cu Mikrostruktur beschrieben. Hierbei zeigt das BR Gefüge eine ausgeprägte $\{111\}$ Fasertextur, der ein enormer Einfluss auf die Rekristallisation zugesprochen wird. Die $\{111\}$ Fasertextur ist der PVD Cu Keimschicht zuzuschreiben, da BR Kristallite die Mikrostruktur des Substratmaterials reproduzieren. Wie einige Publikationen bereits zeigten, beeinflusst das Unterlagematerial diese PVD Cu Textur [81,131-135,170]. Demzufolge ist zu vermuten, dass eine Variation des Unterlagematerials das Mikrogefüge des PVD Cu verändert und sich dadurch auch das ECD Cu Abscheidegefüge sowie die nachfolgende Rekristallisation abwandeln können. Diesen Aspekt galt es näher zu beleuchten.

Als Substrat für das PVD Cu dient die Diffusionsbarriere. Die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen beschränkten sich auf Ta-basierte Barriersysteme, gleichwohl in der Mikroelektronik eine Vielzahl an weiteren Barrierematerialien zum Einsatz kommt. Mittels Hochfrequenz-Magnetronzerstäubung wurden jeweils 50 nm dünne α -Ta, β -Ta, TaSiN sowie TaN Schichten erzeugt (siehe Kap. 4.1). Die Texturbestimmung der darauf aufgebrachtten 50 nm Cu Keimschichten belegt für Metallisierungen mit α -Ta und β -Ta Barriere jeweils eine strenge $\{111\}$ Vorzugsorientierung. EBSD Messungen indizieren nahezu 97 % $\{111\}$ orientierte Kristallite. Hingegen ergibt sich für PVD Cu auf TaSiN bzw. TaN Barriere eine Abnahme der $\{111\}$ Komponente im Gefüge. Der $\{111\}$ Anteil beläuft sich für TaSiN-basierte Systeme auf ca. 50 % und sinkt für TaN-Diffusionsbarrieren auf 19 %. Abbildung 5.28 verdeutlicht, dass die EBSD Ergebnisse durch XRD Polfigurenschnitte qualitativ bestätigt werden. Mit abnehmender $\{111\}$ Vorzugsorientierung formieren sich verstärkt $\{511\}$ Zwillinge und andere regellose Kristallite. Ioneninduzierte Elektronenraster-Abbildungen mittels FIB ermöglichen den visuellen Nachweis dieser Texturunterschiede für PVD Cu. Hierbei kommt vor allem der starke Kornorientierungskontrast zum Tragen, der mit zunehmender kristallographischer Regellosigkeit vermehrte Kontrastunterschiede wiedergibt (Abb. 5.29).

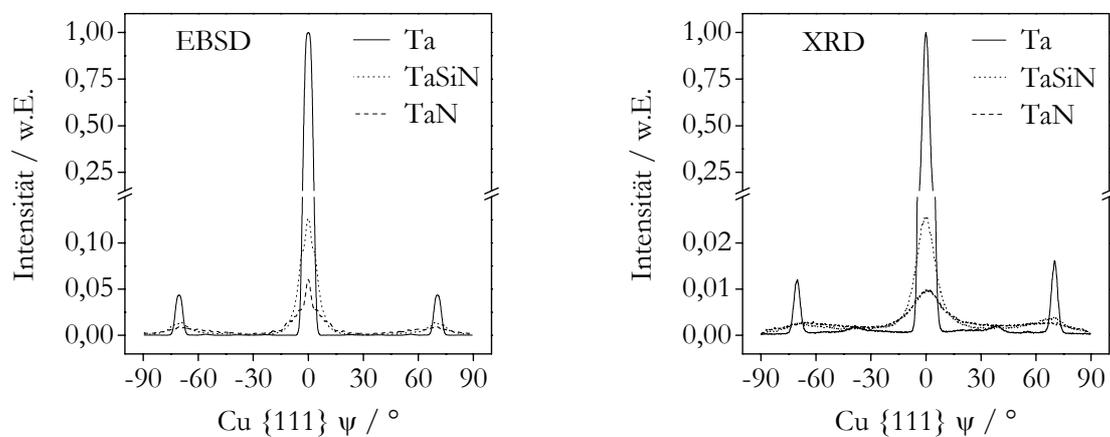


Abb. 5.28 Normierte EBSD und XRD Cu $\{111\}$ Polfigurenschnitte für 50 nm PVD Cu auf Ta, TaSiN bzw. TaN Diffusionsbarriere.

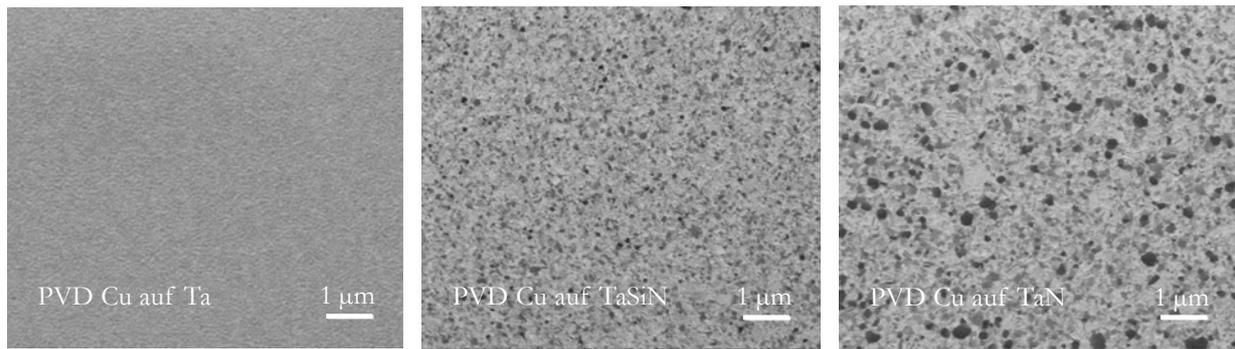


Abb. 5.29 Ionenausgelöste Elektronenraster-Oberflächenaufnahmen mittels FIB von 50 nm PVD Cu Schichten auf Ta, TaSiN bzw. TaN-Diffusionsbarriere.

Eine Beeinflussung der PVD Cu Textur durch das Unterlagematerial führen *Lee et al.* [134] auf unterschiedliche Grenzflächenenergiezustände zurück. Diese Annahme wird durch die Theorie zur heterogenen Nukleation fester Filme auf planaren Substraten gestützt [110]. Für das Schichtwachstum während der PVD Cu Abscheidung zeigt sich hierbei eine starke Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften der einbezogenen Materialien. Unter Betrachtung des vergleichbaren Mikrogefüges für die Cu Keimschicht auf α -Ta und β -Ta ist diese Theorie nachvollziehbar, da die charakteristische Cu/Ta Grenzflächenenergie weitgehend identisch ist und eine unterschiedliche Cu/Barriere Gitterfehlpassung (*misfit*) ohne Relevanz zu sein scheint. Insbesondere die Ausbildung einer strengen $\{111\}$ Textur wird einer verbesserten Grenzflächenbenetzung und -adhäsion zugesprochen [134]. Für die verwendeten Cu/Barriersysteme ergibt sich demzufolge die Grenzflächenbindungsstärke zu $\text{Ta} > \text{TaSiN} > \text{TaN}$. Theoretische Berechnungen bekräftigen diese Annahme und bestimmen eine 20 % erhöhte chemische Oberflächenaffinität für Cu/Ta gegenüber Cu/TaN [23]. Da zudem Si eine 2/3 geringere Oberflächenenergie als Ta aufweist [197], ist dies als Indiz für eine mittlere Bindungsstärke der Grenzfläche Cu/TaSiN zu betrachten.

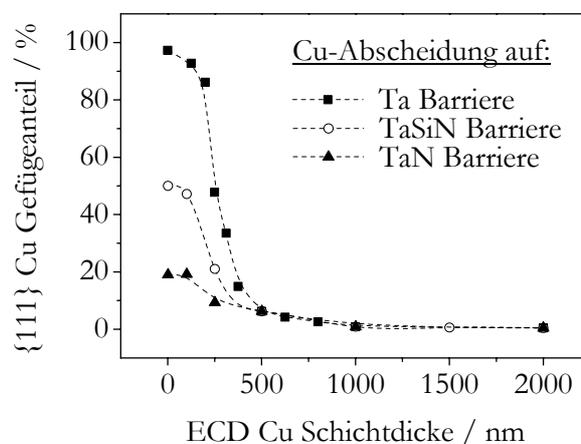


Abb. 5.30 Cu $\{111\}$ Gefügeanteil in Abhängigkeit der Schichtdicke für ECD Cu Filme auf 50 nm PVD Cu und 50 nm Diffusionsbarriere in Form von Ta, TaSiN sowie TaN.

Die Unterschiede der PVD Cu Keimschicht in Abhängigkeit von der verwendeten Barriere beeinflussen auch die ECD Cu Metallisierung. Abbildung 5.30 illustriert den $\{111\}$ Gefügeanteil in Abhängigkeit von der ECD Schichtdicke. Die EBSD Messungen geben für alle Schichtsysteme einen vergleichbaren Umschwung vom BR zum FT Texturtyp wieder. Das BR Gefüge weist für die verschiedenen Cu/Barriere-Paarungen unterschiedlich stark ausgeprägte Vorzugsorientierungen auf. Hieraus resultieren Veränderungen des ECD Cu Rekristallisationsverhaltens, da die Mikrogefügeumwandlung stark mit dem BR Gefüge verknüpft ist (siehe Kap. 5.2). Für 2000 nm ECD Cu Filme zeigt sich beispielsweise ein beschleunigtes *self-annealing* entsprechend der Reihenfolge: TaN- > TaSiN- > Ta-basierte Metallisierung. Aus Abb. 5.31 wird ersichtlich, dass Schichtsysteme mit TaN-Barriere eine vollständige Umwandlung des Cu Gefüges innerhalb von 2,5 h erkennen lassen. Hingegen benötigen TaSiN-basierte Metallisierungen 6 h und Ta-basierte Systeme 15 h. Die Messungen zum Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes und der Schichtdruckspannung lassen einen jeweils korrelierenden Abfall beider Parameter erkennen. Die maximalen Werte für die Druckspannungen kurze Zeit nach der Abscheidung erscheinen ebenfalls in der Reihenfolge TaN- > TaSiN- > Ta-basierte Metallisierungen. Da die höchsten Druckspannungen eine Übereinstimmung mit der schnellsten Rekristallisationskinetik aufzeigen, könnten mechanische Schichtspannungen einen Einfluss auf das *self-annealing* haben. Auch die Aussagen von Doerner [168] deuten auf eine mögliche Initiierung von Kornwachstumsprozessen durch Druckspannungen hin. Diesen Einflussfaktor gilt es daher in einer fortzuführenden Optimierung des Rekristallisationsmodells für ECD Cu aus Kap. 5.2.4 mit einzubeziehen. Eine Begründung für die Differenzen der Spannungszustände erschließt sich beispielsweise aus den mikrostrukturellen Unterschieden (Abb. 5.30) [144]. Zielinski et al. [173] schlussfolgern zudem anhand der großen Anisotropie der elastischen Konstanten für Cu, dass Körner unterschiedlicher Orientierung verschiedene Dehnungsenergie-dichten und somit unterschiedliche Spannungszustände besitzen können.

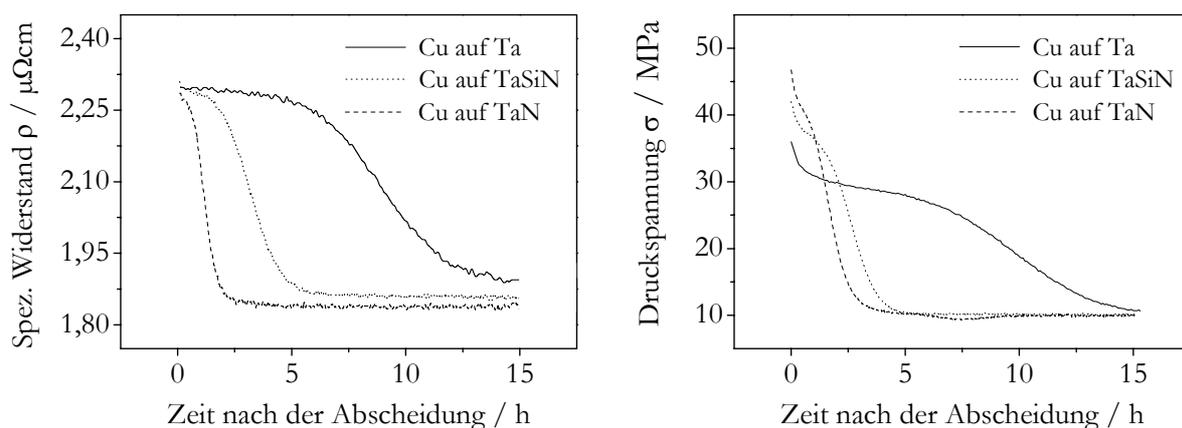


Abb. 5.31 Spezifische Widerstand- und mechanische Schichtspannungsmessungen an 2000 nm ECD Cu Schichten ($j = 15 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 1$) auf 50 nm PVD Cu und Ta, TaSiN bzw. TaN Diffusionsbarriere.

Tab. 5.3 Mittlere Rekristallisationszeit, Rekristallisationskorngröße und inverse Polfiguren für 2000 nm ECD Cu Metallisierungen auf 50 nm PVD Cu und Ta, TaSiN bzw. TaN Barriere.

Barriere material	Ta	TaSiN	TaN
Gesamtzeit für die ECD Cu Rekristallisation / h	15	6	2,5
Mittlere Korngröße nach der Rekristallisation / μm	5,1	3,9	3,4
Inverse EBSD Polfiguren der z-Ebene nach der Rekristallisation			

Nach Abschluss der Rekristallisation ergeben sich interessante Zusammenhänge zwischen dem Mikrogefüge und der vorangegangenen Rekristallisationskinetik. EBSD Untersuchungen zeigen für 2000 nm ECD Cu Schichten auf Ta, TaSiN bzw. TaN mit zunehmend beschleunigter Mikrogefügeumwandlung eine Verringerung der letztendlichen Gefügekorngröße (Tab. 5.1). Entsprechend der Keimbildungs- und Keimwachstumstheorie in Schmelzen ist dies durchaus nachvollziehbar, da ein schnelleres Kornwachstum eine höhere Anzahl an zeitgleich wachsenden Keimen voraussetzt und hieraus ein feinkörnigeres Gefüge resultiert [69,198]. Zudem lässt sich übereinstimmend mit *Hara et al.* [199] schlussfolgern, dass eine gezielte Verringerung der Schichtspannungen unter Verwendung ausgesuchter Barriere materialien das Potential bietet, grobkörnigere Cu Metallisierungen zu erzeugen. Hinsichtlich der inversen Polfiguren in Tab. 5.2 lassen sich keine Tendenzen im Zusammenhang mit der Barrierenvariation und der Kornwachstumskinetik ergründen.

5.5 Elektrolytalterung

Um eine gleichbleibend gute Filmqualität von elektrochemisch abgeschiedenen Cu Schichten zu erzielen, ist eine ständige Überwachung der Badzusammensetzung von großer Bedeutung. Dies macht sich erforderlich, da insbesondere organische Additive einer Konzentrationsabnahme unterliegen. Hierfür gibt es drei wesentliche Ursachen [38,49]:

1. Additiveinbau in die ECD Cu Matrix,
2. Oberflächenadsorption am Wafer bei dessen Entfernung aus dem Bad und
3. chemischer Abbau in Zersetzungsprodukte.

Die chemische Instabilität ist vor allem für glanzbildende Additive wie SPS oder MPS charakteristisch und resultiert aus Säurehydrolyse- bzw. anodischen Abbauprozessen. Insbesondere gelöster Sauerstoff im Elektrolyten ermöglicht eine einfache Oxidation von Cu^+ -Thiolat-Komplexverbindungen zu elektrochemisch inaktiven Reaktionsprodukten. Carrier-Additive wie PEG sind hingegen stabiler und dominieren damit zunehmend den Abscheidungsprozess im gealterten Bad [56,200-202]. Als Ergebnis der gestörten Additivwechselwirkungen ergibt sich eine schlechtere Filmqualität. Die Cu Abscheidung erscheint weniger glänzend und erhält visuell einen Grauschleier. Aus Abb. 5.32 erschließt sich, dass dieser Effekt der Formation pyramidaler Erhebungen auf der Filmoberfläche zuzuschreiben ist. Diese entstehen während der Cu Abscheidung durch die vermehrte Adsorption von PEG an den Kanten von Makrostufen und der damit verbundenen lokalen Hemmung des lateralen Filmwachstums [203,204]. Für einen gealterten Cu Elektrolyten mit $9 \text{ A}\cdot\text{min}/\text{L}$ zeigt sich diesbezüglich mit jeder Abscheidung eine stetige Erhöhung der Oberflächenrauheit (Abb. 5.33). Erst nach einer ansatzkonformen Zusatzdosierung des glanzbildenden Additivzusatzes Enthone Cubath[®] SC MD sind die regulären ECD Cu Rauheitswerte $R_q = (7 \pm 1) \text{ nm}$ wieder erreichbar. Alle Cu Filme erlangen damit wiederum hohe Reflektivität ohne jegliche Oberflächendefekte.

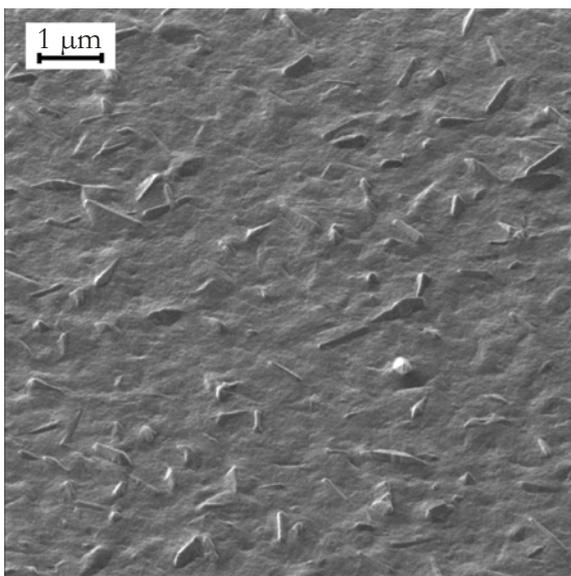


Abb. 5.32 REM Oberflächenabbildung einer $1 \mu\text{m}$ ECD Cu Schicht (Abscheidung mit $9 \text{ A}\cdot\text{min}/\text{L}$ gealtertem Elektrolyt).

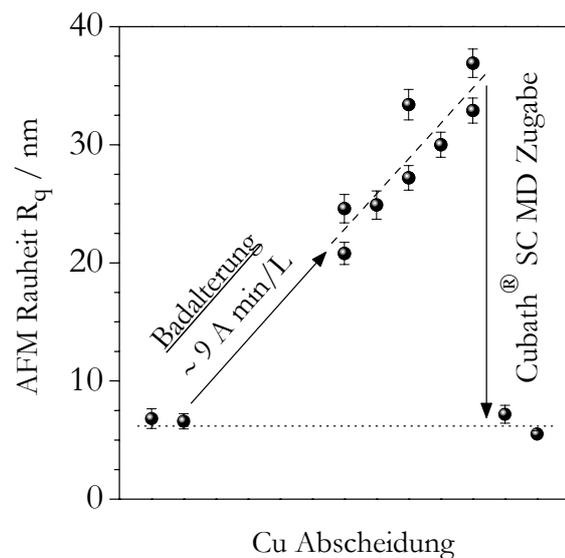


Abb. 5.33 AFM Oberflächenrauigkeit von ECD Cu Schichten ($9 \text{ A}\cdot\text{min}/\text{L}$ gealterter Elektrolyt und Cubath[®] SC MD Zudosierung).

Auch die Mikrogefügeumwandlung nach der Cu Abscheidung wird von der Elektrolytalterung beeinflusst. Der Vergleich eines neuen und gealterten Elektrolyten offenbart diesbezüglich enorme Unterschiede für die Rekristallisationskinetik von 2500 nm ECD Cu Metallisierungen. Abbildung 5.34 lässt im Falle des gealterten Bades eine verzögerte (Faktor 2,5) und weniger ausgeprägte Abnahme des spezifischen Widerstandes erkennen. Zeitgleich ergeben sich auch geringere Schichtspannungsrelaxationen, wobei interessanterweise im Vergleich zum neuen

Elektrolyten die Anfangsdruckspannungen ca. 2,5fach geringer ausfallen. Hieraus erschließt sich wiederum ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen den Spannungszuständen im Werkstoff und dem ECD Cu Rekristallisationsverhalten. Als wesentliche Ursache für die gestörte Mikrogefügeumwandlung ermittelten *Kob et al.* [202] erhöhte Schwefelverunreinigungen im ECD Cu nach der Applikation gealterter Elektrolyte. Durch den *Zener*-Effekt ergeben sich neben längeren Rekristallisationszeiten auch feinkörnigere Gefüge. FIB Querschnittspräparationen veranschaulichen dies (Abb. 5.35) und lassen zudem für strukturierte Wafersubstrate erkennen, dass die additivunterstützte Einebnung der Cu Abscheidung gestört zu sein scheint.

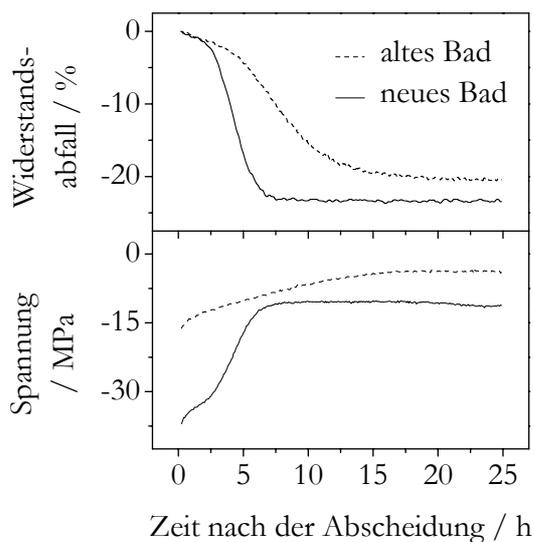


Abb. 5.34 ECD Cu Rekristallisation nach der Abscheidung mit einem gealtertem bzw. neuem Elektrolyten.

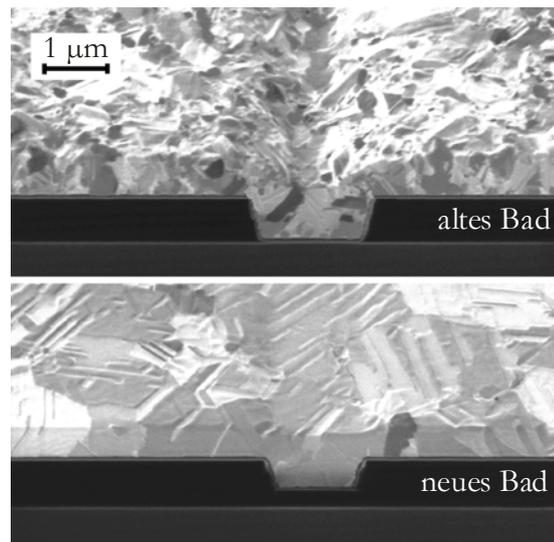


Abb. 5.35 FIB Querschnittspräparation an ECD Cu Metallisierungen (Abscheidung mit einem gealtertem bzw. neuem Elektrolyten).

Das relativ feinkörnige Rekristallisationsgefüge für ECD Cu Schichten aus einem gealterten Elektrolyten kann teilweise durch eine Wärmebehandlung (z. B. 0,5 h bei 450 °C unter Formiergasatmosphäre) nachträglich verändert werden. Abbildung 5.36 lässt eine deutliche Kornvergrößerung durch die sogenannte Temperung erkennen. Allerdings können keine vergleichbaren mittleren Korndurchmesser wie für reguläre Cu Abscheidungen aus einem neu angesetzten Bad erreicht werden. Dies unterstreicht die Notwendigkeit zur stetigen Kontrolle der Elektrolytzusammensetzung, um Metallisierungen mit gleichbleibend guter Qualität zu erzeugen. Für die automatisierte Badanalyse werden daher in der Praxis zahlreiche Untersuchungsmethoden kombiniert zur Anwendung gebracht. Hierzu zählen unter anderem die Titration (Potentiometrie, Kolorimetrie), Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC), Röntgenfluoreszenz (XRF), elektroanalytische Messungen, Massenspektrometrie, Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Leitfähigkeitsbestimmung, Spektrophotometrie und einiges mehr [14,128].

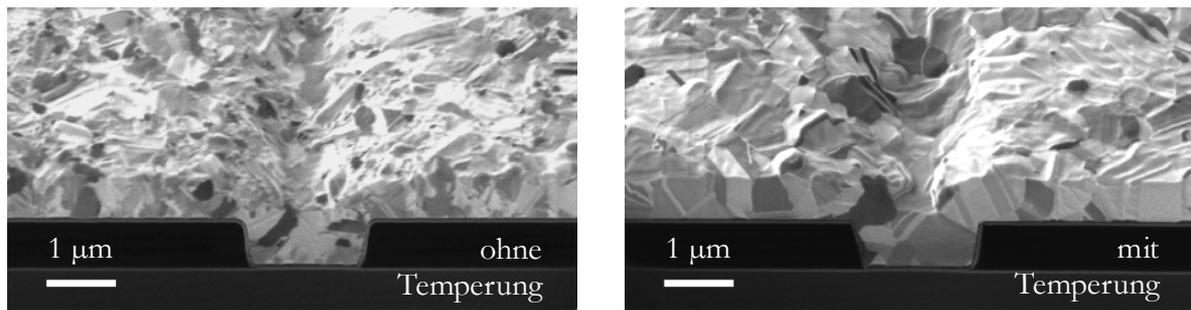


Abb. 5.36 ECD Cu Metallisierung aus einem gealterten Elektrolyten nach der Rekristallisation bei Raumtemperatur (links) und nach thermischer Behandlung (rechts).

Ein direkter Nachweis zur Beeinflussung der Cu Rekristallisation durch Verunreinigungen gelang durch gezielte Ga^+ Ionenimplantation mittels FIB. Kurze Zeit nach der Abscheidung wurde diesbezüglich eine Oberfläche von $(30 \times 30) \mu\text{m}^2$ für ca. 30 s mit einem 6 nA Ga^+ Strahlstrom bei 30 keV beschossen. Eine FIB Querschnittspräparation nach Abschluss des regulären Cu *self-annealing*s zeigte für den oberflächennahen Bereich ein sehr feinkristallines Gefüge währenddessen das darunterliegende Cu eine rekristallisierte Grobkornstruktur aufwies (Abb. 5.37). Dies führt zu der Annahme, dass mögliche erhöhte Ga Verunreinigungen in der obersten Schicht die Mikrogefügeumwandlung unterdrücken. Die Schichtdicke dieser gestörten Zone beträgt ca. 180 nm.

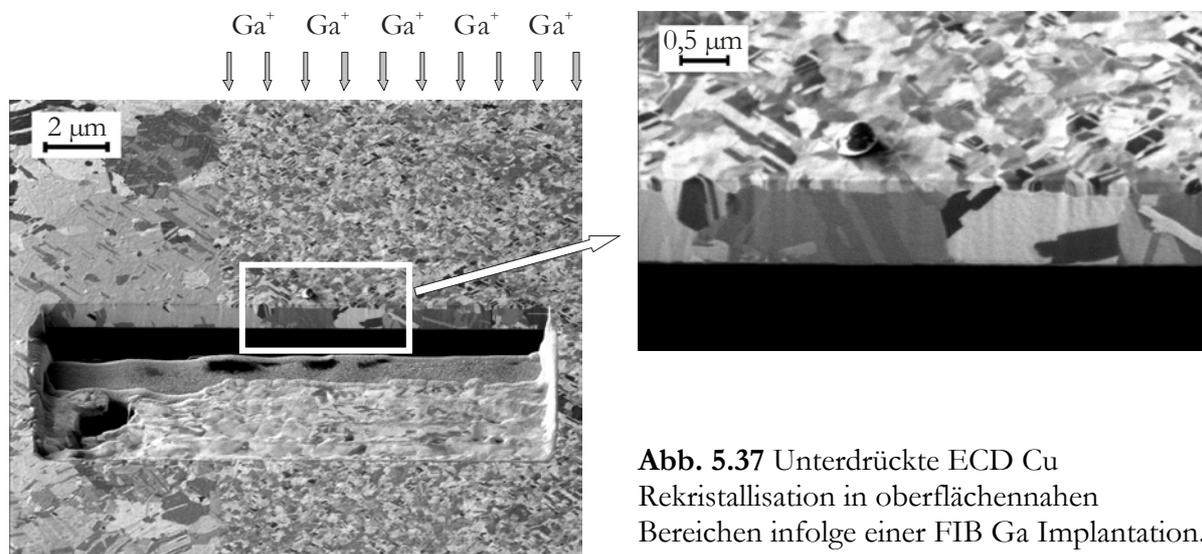


Abb. 5.37 Unterdrückte ECD Cu Rekristallisation in oberflächennahen Bereichen infolge einer FIB Ga Implantation.

Theoretische Simulationsrechnungen⁴ zur Ga Implantation im massiven Cu konnten dies allerdings nicht nachvollziehen und ermittelten eine maximale Eindringtiefe von ca. 30 nm (Abb. 5.38). Das Modell setzt jedoch ein amorphes Material voraus, wodurch eventuelle *channeling*-Effekte vernachlässigt werden.

⁴ SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter
Monte Carlo Ionenimplantationssimulation, Version SRIM-2003.26 (www.SRIM.org)

Detaillierte Untersuchungen von *Park* et al. [205] zeigen experimentell, dass Ga Ionen bei vergleichbaren FIB Bedingungen bis zu einer Tiefe von mehr als 160 nm in massive kristalline Materialien (NiFe) eindringen (Abb. 5.39). Die auch hierbei festgestellte Diskrepanz zwischen Simulation und Experiment wird dem dynamischen FIB Ätzprozess zugesprochen. Dieser beinhaltet neben dem Oberflächenabtrag auch Stoßprozesse mit bereits implantierten Ga Ionen. Letztere werden so durch eine Reihe von Ionenkollisionen sukzessive in das massive Kupfer vorangetrieben und erreichen dementsprechend tiefergelegene Bereiche.

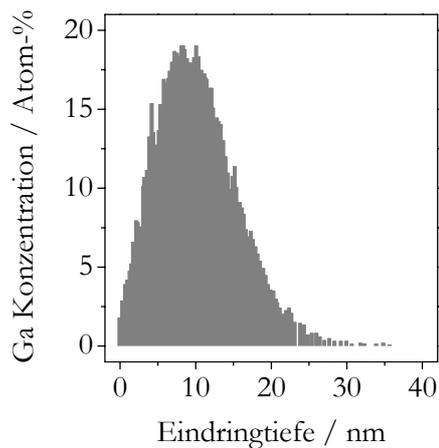


Abb. 5.38 SRIM Simulation der Ga Ionen Eindringtiefe in Cu (Parameter: 30 keV, $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Dosis, 0° Auftreffwinkel).

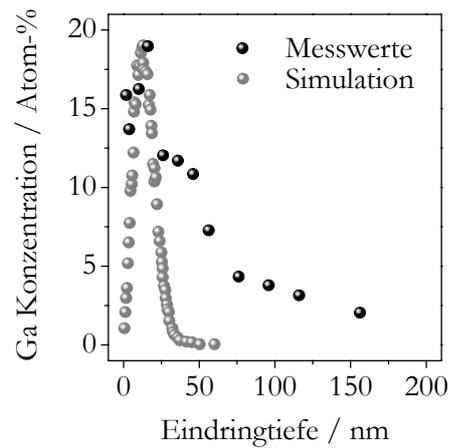


Abb. 5.39 SRIM Simulation und reale Messwerte der Ga Ionen Eindringtiefe in kristallines NiFe nach *Park* et al. [205].

6 Verunreinigungen in ECD Cu Metallisierungen

6.1 Nachweis von Fremdstoffen im ECD Cu

Die Mitabscheidung nichtmetallischer Fremdstoffe im kathodischen Metallniederschlag ist bereits schon länger bekannt. *Fischer* [144] beschreibt hierzu Abhängigkeiten von der jeweiligen Badzusammensetzung und den Elektrolysebedingungen. Demnach können sowohl organische als auch anorganische Substanzen sowie Produkte elektrochemischer Reaktionen an der Kathodengrenzfläche in die Metallabscheidung eingebaut werden. Als mögliche Ursache sind die folgenden vier Vorgänge in Betracht zu ziehen:

1. Adsorption der Fremdstoff,
2. elektrostatische Anziehung von Fremdstoffen mit positiver Ladung,
3. Entladung komplexer Ionen aus Metall und Fremdstoff und
4. mechanischer Einschluss des Fremdstoffes im Niederschlag

Ein derartiger Einbau von nichtmetallischen Verunreinigungen in ECD Cu Filme kann bevorzugt mittels SIMS Untersuchungen nachgewiesen werden. Hierbei ist die besonders hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Methode von Relevanz, da beispielsweise Abschätzungen von *Moffat et al.* [51] die potentialabhängige Einlagerung von Schwefel mit ≥ 4 ppm beziffern.

Abbildung 6.1 a veranschaulicht ein repräsentatives SIMS Tiefenprofil einer regulär abgeschiedenen ECD Cu Schicht ($d_f = 1000$ nm, $j = 15$ mA/cm², $c_{add} = 1$). Zu erkennen ist ein niedriger Gehalt an Fremdstoffen wie Cl, S und C in der Schichtmitte. Hingegen zeigen sich erhöhte Gehalte dieser Verunreinigungen im Bereich nahe der Oberfläche, die auf oberflächlich adsorbierter Additive zurückzuführen sind. An der unteren Grenzfläche ECD/PVD Cu können ebenfalls erhöhte Kontaminationen nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass die kathodische Substratoberfläche im Elektrolyten vor Beginn der Abscheidung stark durch Additive belegt wird [41]. Diese Additive bzw. ihre Reaktionsprodukte lagern sich vermehrt in die ersten Monolagen des metallischen Cu Niederschlages ein. Der inhomogene Schichtabtrag für die SIMS Tiefenprofilierung lässt diesen Kontaminationsbereich allerdings ausgedehnter erscheinen. Während der Abscheidung steht hingegen nicht genügend Zeit für die Oberflächenadsorption zur Verfügung, woraus sich ein entsprechend geringerer Fremdstoffeinbau und damit niedrigere Gehalte an Cl, S und C in der Schicht ergeben.

Diese Annahmen bestätigen sich durch Untersuchungen an gepulst abgeschiedenen Cu Filmen (Abb. 6.1 b). Der Pulsvorgang repräsentiert hierbei eine sukzessive Abfolge von 100 ms ECD und nachfolgender 100 ms Unterbrechung. Eine begünstigte Additivadsorption während der

kurzen Unterbrechungsphasen hat einen vermehrten Eintrag an Verunreinigungen in der gesamten Cu Schicht zur Folge.

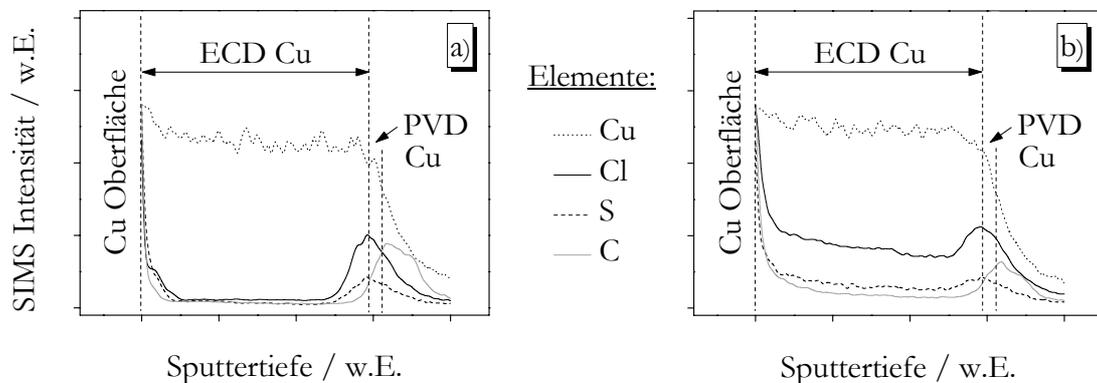


Abb. 6.1 SIMS Tiefenprofile von 1000 nm ECD Cu Schichten auf 50 nm PVD Cu (Abscheidungsbedingungen: $j = 15 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 1$);
a) normale Abscheidung und b) gepulste Abscheidung (100 ms ECD/100 ms Pause).

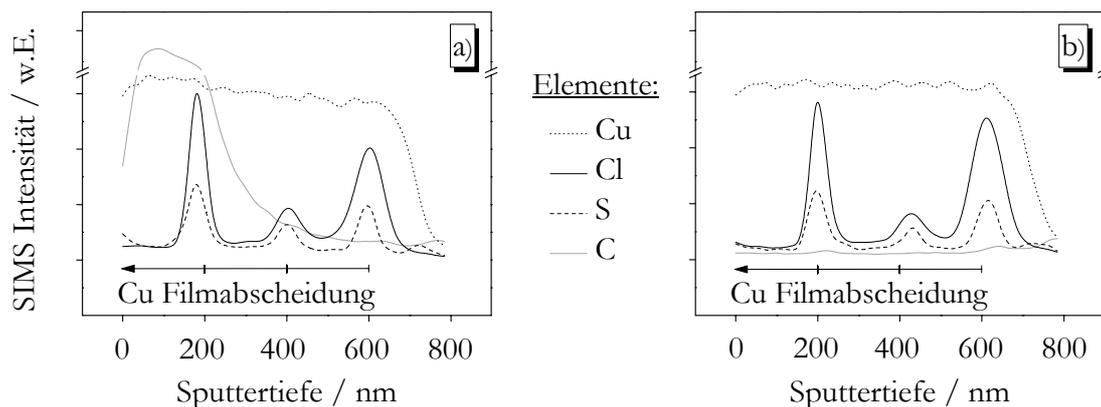


Abb. 6.2 SIMS Tiefenprofile einer 600 nm ECD Cu Schicht auf 50 nm PVD Cu (Abscheidungsbedingungen: $d_F = 3 \times 200 \text{ nm}$, $j = 15 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 1$);
a) kurz nach der Abscheidung und b) nach 40 Tagen.

Ein eindeutiger Nachweis für den selektiven Einbau von Cl und S zu Beginn der Cu Abscheidung ist aus Abb. 6.2 ersichtlich. Hierbei handelt es sich um einen 600 nm ECD Cu Film. Die Metalldeposition wurde nach 200 nm für 30 s unterbrochen und nach weiteren 200 nm erfolgte der Austausch der kompletten Elektrolytlösung. Die entsprechenden SIMS Untersuchungen lassen 3 äquidistant erhöhte Signale für Cl und S mit jedem Start der Abscheidung erkennen. Allerdings gibt es Unterschiede hinsichtlich der jeweiligen Gehalte, die auf eine verschieden starke Additivadsorption hindeuten. Ein Vergleich der SIMS Tiefenprofile dieses dreilagigen Cu Filmes kurze Zeit nach der Abscheidung und nach 40 Tagen offenbart für die Lagerung bei Raumtemperatur im Fall von Cl und S eine eindeutige Immobilität. Währenddessen gibt es anscheinend für C bzw. C-Verbindungen die Möglichkeit, in Richtung der Oberfläche aus der Cu Matrix zu segregieren. Trotz erhöhter Kontaminationen konnte für diese Cu Schicht ein regulärer Rekristallisationsprozess nachgewiesen werden.

6.2 Einbauplätze für Fremdstoffe im ECD Cu

SIMS Untersuchungen hatten eindeutig eine Einlagerung nichtmetallischer Verunreinigungen wie Cl, S, C bzw. molekularer Verbindungen dieser Elemente aus organischen Bestandteilen der Badadditive nachweisen können. Für H und O im ECD Cu erweist sich die SIMS Methode als zu unempfindlich. Allerdings hatten beispielsweise *Kang* und *Gewirth* [203] die reale Präsenz von O verifiziert. Ein signifikanter Einbau von Stickstoff ist hingegen sicher auszuschließen, da es nie gelang diesen zu detektieren.

Die Bildung von Austauschmischkristallen mit Cu kann für Nichtmetallelemente wie Cl, S, O, C und H ausgeschlossen werden. Dafür gibt es nach der *Hume-Rothery*-Regel mehrere Gründe [68]:

1. eine Nichtkonformität der Gittertypen,
2. die Atomradien unterscheiden sich um $\geq 15\%$ (siehe Tab. 6.1) und
3. eine hohe chemische Affinität der Atome insbesondere für die Cu-Cl und Cu-S Paarungen.

Wahrscheinlicher ist hingegen die Entstehung von Einlagerungsmischkristallen. Hierbei bauen sich kleine Nichtmetallatome (NM) in Lücken des Metallgitters ein. Die Übergangsmetalle wie Cu sind hierfür besonders prädestiniert. Als günstig erweist sich eine geringe Löslichkeit bei Raumtemperatur wie beispielsweise im Fall von Cu-S, Cu-O und auch Cu-H [206-208]. Ein möglicher Einbau von S-Atomen im ECD Cu wird unter anderem detailliert von *Rashkov* und *Stoichev* [66] beschrieben. Allerdings sollte das Verhältnis der Atomradien $r_{\text{NM}}/r_{\text{Cu}} \leq 0,59$ betragen, was nur für H durch Tab. 6.1 eindeutig belegt werden kann.

Tab. 6.1 Atomradien und Atomradienverhältnisse [209].

Element	Atomradius $r / 10^{-12} \text{ m}$	r / r_{Cu}
Cu	128	1,00
H	37	0,29
C	77	0,60
S	104	0,81
Cl	99	0,77

Am ehesten nachvollziehbar ist daher die Annahme einer bevorzugten Einlagerung großer Mengen von Verunreinigungen an den Korngrenzen. Diese freien Volumina im ECD Cu Gefüge bieten genügend Platz für einzelne Fremdatome als auch für kleine organische Moleküle. Zudem wird vermutet, dass im Zuge der Rekristallisation gelöste Verunreinigungen im Metallgitter an die Korngrenzen segregieren und die dort befindlichen Moleküle in einen atomaren Zustand übergehen [119,161,176,210]. Ein indirekter Nachweis von Fremdstoffen an Korngrenzen zeigt sich für ECD Cu Schichten nach der Abscheidung mit sehr geringer Depositionsrate. Es ist bekannt, dass die Applikation niedriger Stromdichten einen erhöhten Einbau von

Verunreinigungen zur Folge hat [160,211,212]. Derart hohe Fremdstoffgehalte im ECD Cu ermöglichen eine bessere tiefenselektive Elementbestimmung mittels SIMS. Abbildung 6.3 veranschaulicht die repräsentative SIMS Messung einer 2000 nm Cu Metallisierung kurze Zeit nach der Abscheidung mit $j = 5 \text{ mA/cm}^2$. Insbesondere für die ersten 700 nm nahe der Oberfläche zeigt sich eine charakteristische Oszillation der Cl, S, und C Signale. Der mittlere Abstand zwischen den Intensitätsmaxima beträgt $\Delta x \approx 130 \text{ nm}$. Dieser Wert korreliert mit der mittleren Abscheidekorngroße von $d_0 = 128 \text{ nm}$ (siehe Abb. 5.3). Es ist daher ein regelmäßiger Gefügeaufbau in Form von makroskopisch definierten Kristallitlagen anzunehmen. In den vermutlich lateral ausdehnten Korngrenzniveaus parallel zur ECD Cu Oberfläche sind die hohen Gehalte an Fremdstoffen besonders gut nachweisbar. Mit zunehmender Sputtertiefe verschwinden allerdings die oszillierenden Signale aufgrund vermehrt inhomogener Zerstäubungsprozesse.

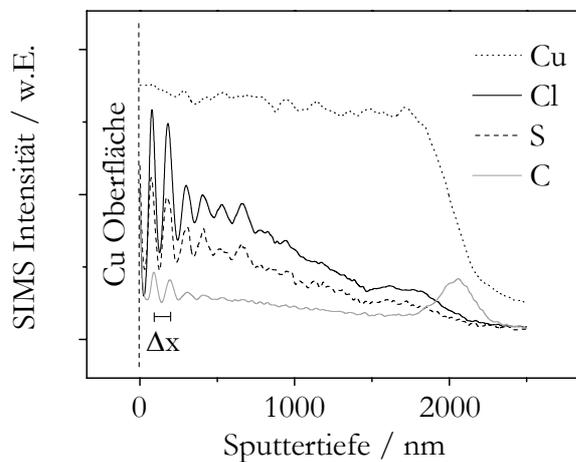


Abb. 6.3 SIMS Untersuchung an einer 2000 nm ECD Cu Metallisierung ($j = 5 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 1$) mit oszillierenden Verunreinigungsgehalten im Abstand $\Delta x \approx 130 \text{ nm}$.

6.3 Einbaumechanismen für Fremdstoffe in ECD Cu

6.3.1 Additivadsorption an der Substratoberfläche

Bereits in Kap. 2.4.3 wurde beschrieben, dass die Formierung von Cu^+ für die Komplexbildung mit den Badadditiven von entscheidender Bedeutung ist. Während der Abscheidung stehen hierbei für die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ (Gl. 2.3) Elektronen an der Kathode zur Verfügung. Im stromlosen Zustand greifen hingegen andere chemische Mechanismen wie Synproportionierungsprozesse (Gl. 6.1) oder einfache Säurekorrosion an der PVD Cu Substratoberfläche (Gl. 6.2) [48,60].



Es besteht die Annahme, dass die Badadditive beim Platzieren des Wafers im Elektrolyten schnellstmöglich an der Substratoberfläche adsorbieren und mit den Cu^+ Ionen einen Komplex bilden (siehe Kap. 2.4). Der Einbau von Verunreinigungen in die ersten ECD Cu Monolagen zu Beginn der Abscheidung wird mit der oberflächennahen Formation dieser Cu^+ -Additiv-Komplexe in Verbindung gebracht. Für die Aufklärung der Einbaumechanismen sind daher Untersuchungen zur Adsorptionskinetik verschiedener Einzeladditive von großer Relevanz.

Adsorptionsexperimente erfolgten mittels Quarzmikrowaage (QCMB) an kupferbeschichteten Paltinelektroden. Um eine stetige Säurekorrosion der Cu Schicht zu verhindern, wurde der CuSO_4 -Elektrolyt durch deionisiertes und entgastes Wasser (18 M Ω , Seral, Ransbach-Baumbach) ersetzt. Für die Charakterisierung der Einzeladditive erfolgte die Herstellung von Lösungen mit jeweils 1 g/L SPS, PEG, Cl⁻ in Form von KCl und einer Mischung aus SPS, PEG und Cl⁻. Während der ersten 60 s befand sich der beschichtete Quarzkristall im Reinstwasser, um die Stabilität der Messung zu prüfen. Nachfolgend wurde der Quarzkristall in die Additivlösung überführt und die Messsignale für 600 s aufgezeichnet. Repräsentative Ergebnisse der zeitabhängigen Oberflächenakkumulation verschiedener Additive sind Abb. 6.4 zu entnehmen.

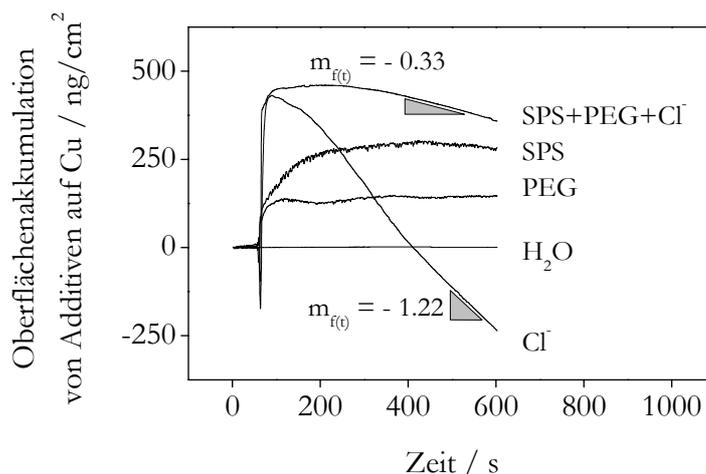


Abb. 6.4 QCMB Untersuchungen zur zeitabhängigen Oberflächenakkumulation verschiedener Additive auf Cu.

SPS und PEG erreichen demnach nahezu konstante Werte nach jeweils spezifischen Zeiten. Die langsamere Massezunahme im Fall der SPS-Lösung innerhalb der ersten 120 s deutet auf einen komplexen Adsorptionsprozess hin. Hierbei ist davon auszugehen, dass lediglich die sulfidischen Bestandteile dieses langkettigen Moleküls $(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na})_2$ eine starke Affinität zu Cu aufzeigen, wie dies unter anderem auch für Thiolharnstoff bekannt ist [213]. Speziell für MPS konnte bereits gezeigt werden, dass sich so auf metallischen Oberflächen schräg aufrechtstehende Strukturen in Form von geordneten, selbstarrangierenden Monolagen ausbilden (*self-assembled monolayer*, SAM) [214,215].

Chlorid-Ionen und die Additivlösung bestehend aus SPS, PEG und Cl^- lassen den höchsten Massezuwachs innerhalb kürzester Zeit erkennen. 70 % des maximalen Akkumulationswertes werden in weniger als 0,5 s erreicht. Nach dem Passieren des Maximalwertes belegen die Untersuchungen allerdings einen konstanten Masseverlust. Dieses Phänomen kann der Cu Auflösung bei hohen Cl^- Konzentrationen zugeschrieben werden. Hierbei formieren sich komplexe Spezies wie CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} oder CuCl_4^{3-} [216,217]. Dieser Reaktionsmechanismus bestätigt sich durch den konstanten negativen Anstieg $m_{f(t)}$ für die Cl^- Lösung sowohl oberhalb als auch unterhalb der ursprünglichen Anfangsmasse. Zudem zeigt die Mixtur SPS+PEG+ Cl^- mit ihrem 3fach geringeren Cl^- Gehalt ein 3,7fach kleineres $m_{f(t)}$ im Vergleich zur 1 g/L Cl^- Lösung für einen vergleichbaren pH-Wert von 5,3.

Die maximale Oberflächenakkumulation kann für die jeweiligen Additive mit der theoretisch möglichen Akkumulation in Beziehung gesetzt werden. Hierzu ist von einer defektfreien und planaren Cu Oberfläche auszugehen, auf der jedes einzelne Atom einen potentiellen Adsorptionsplatz repräsentiert. Die Zahl der maximalen Adsorptionsplätze N_{Cu} beträgt demnach $1,9 \cdot 10^{15}$ Atome/cm². Damit folgt die theoretische Oberflächenakkumulation für eine Additivmonolage der Beziehung

$$a_{\text{Additiv}} = \frac{N_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Additiv}}}{N_A} \quad (6.3)$$

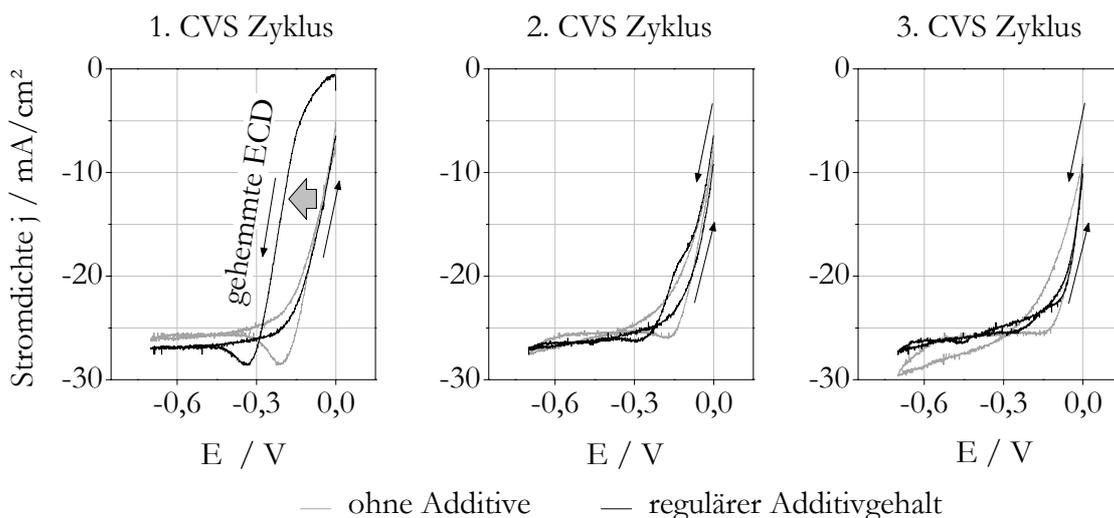
a_{Additiv} additivspezifische Oberflächenakkumulation
 M_{Additiv} molare Masse des Ions bzw. des Moleküls
 N_A *Avogadro*-Konstante

Der Quotient aus realer und theoretischer Belegung der Cu Oberfläche mit den Additiven beschreibt den Grad der Oberflächenbedeckung θ_{Additiv} . Aus Tab. 6.2 wird ersichtlich, dass für PEG unter Berücksichtigung der Moleküleinzelfragmente $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ eine Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Akkumulation zu verzeichnen ist, woraus sich die Formation einer vollständigen PEG Monolage erschließt. SPS mit seinen 2 Sulfidgruppen benötigt 2 Adsorptionsplätze, woraus ein Bedeckungsgrad von 0,6 resultiert. Dieser Wert entspricht den publizierten Resultaten von Alkanthiol SAM mit einer durchschnittlichen Bedeckung von $\theta_{\text{Additiv}} = 0,5 - 0,7$ [51,218,219]. Für Lösungen mit Cl^- Bestandteilen ist die Bildung eines CuCl_2^- Oberflächenkomplexes mit bis zu 96 %iger Bedeckung anzunehmen [62]. Als Resultat ergibt sich eine gute Korrelation zwischen experimentellen und theoretische Werten. Den Berechnungen für das SPS+PEG+ Cl^- System wird eine Flächenbelegung von 1/3 je Einzeladditiv zugrundegelegt, da jeweils 0,33 g/L SPS, PEG sowie Cl^- zum Einsatz kamen. Der Bedeckungsgrad $\theta_{\text{Additiv}} = 1,3$ lässt allerdings eine mögliche Abweichung von dieser theoretischen Annahme erkennen. Unter Berücksichtigung möglicher Komplexbildungen zwischen den Additiven ist auch die Ausbildung eines diffus, komplexen Adsorbatfilmes nachvollziehbar.

Tab. 6.2 Akkumulation und Oberflächenbedeckungsgrad von PEG, SPS, Cl⁻ und SPS+PEG+Cl⁻ auf Cu.

Additive	pH Wert	Molare Masse [g/mol]	Maximale QCMB Akkumulation [ng/cm ²]	Theoretische Akkumulation [ng/cm ²]	Bedeckungsgrad θ_{Additiv}
PEG	7,4	44,05	140	141	1
SPS	6,0	308,42	300	494	0,6
Cl ⁻	5,3	35,45	430	114	3,8
CuCl ₂ ⁻	5,3	134,45	430	430	1
SPS+PEG+Cl ⁻	5,3	---	460	249	1,8
SPS+PEG+CuCl ₂ ⁻	5,3	---	460	355	1,3

Es wurde bereits vermutet, dass der adsorbierte Additivfilm auf der Substratoberfläche den Beginn der elektrochemischen Cu Abscheidung wesentlich beeinflusst, sodass sich hierbei vermehrt Fremdstoffe in die Metallmatrix einlagern. Dies konnte mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie näher charakterisiert werden. Abbildung 6.5 illustriert CVS Diagramme eines CuSO₄ Elektrolyten mit und ohne reguläre Additivzusätze nach Kap. 4.2. Im Fall der additivhaltigen Lösung belegt der 1. CVS Zyklus eine charakteristische Hysterese, die eine signifikante Hemmung des Abscheideprozesses wiedergibt. Für die nachfolgenden Zyklen kann kein derartiges Verhalten dokumentiert werden. Diese Erscheinung zu Beginn der Abscheidung ist eindeutig dem oberflächlich adsorbierten Additivfilm anzulasten, da im vergleichbaren Fall des additivfreien Elektrolyten keine Störung im 1. CVS Zyklus zu beobachten ist.

**Abb. 6.5** CVS Untersuchung zur Cu Abscheidung aus einem CuSO₄ Elektrolyten mit und ohne Additive (Potentialvorschub 10 mV/s).

6.3.2 Abhängigkeiten für den Additiveinbau

Der Adsorbatfilm auf der kathodischen Substratoberfläche bestehend aus Cu^+ , SPS, PEG und Cl ist von sehr komplexer Struktur. Daher gibt es eine Vielzahl von Abhängigkeiten für den Einbau von Fremdstoffen in ECD Cu. Für die Cu Abscheidung aus einem chlorhaltigen Elektrolyten ohne organische Additive zeigt sich beispielsweise ein hoher Cl Einbau. S und C sind hingegen nahezu nicht nachweisbar (Abb. 6.6). Dies belegt eindeutig, dass die organischen Additive mit dem Einbau von S und C verknüpft sind und beispielsweise Sulfatbestandteile im Bad für die S Einlagerung in Cu ausgeschlossen werden können. Infolge der Komplexbildung von SPS, PEG und Cl ist auch das Konzentrationsverhältnis der Additive zueinander von entscheidender Bedeutung. Abbildung 6.7 veranschaulicht für verschiedene SPS : PEG Verhältniswerte den jeweiligen Cl bzw. S Einbau. Mit zunehmend hohen SPS Anteilen gegenüber PEG ergibt sich hierbei ein erhöhter Eintrag an Verunreinigungen im ECD Cu. Daher kann dem SPS Additiv eine entscheidende Rolle für den Fremdstoffeinbau zugesprochen werden. Dies kongruiert mit vergleichbaren Ergebnissen anderweitiger SIMS Untersuchungen [203]. Eine nähere chemische Charakterisierung der S Einlagerung erbrachte den Nachweis von Cu_xS [220,221].

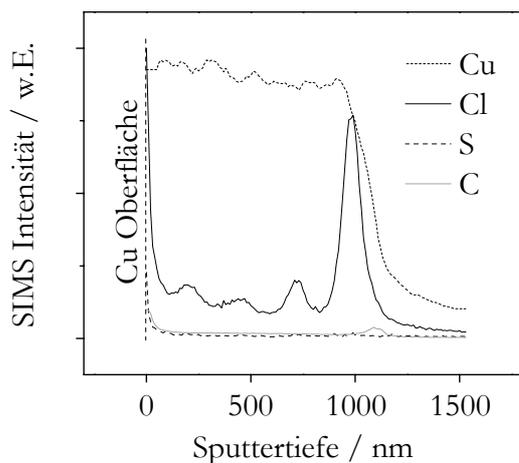


Abb. 6.6 SIMS Tiefenprofil einer $4 \times 250 \text{ nm}$ ECD Cu Schicht ($j = 15 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 1$) aus einem chlorhaltigen Elektrolyten ohne organische Additivzusätze.

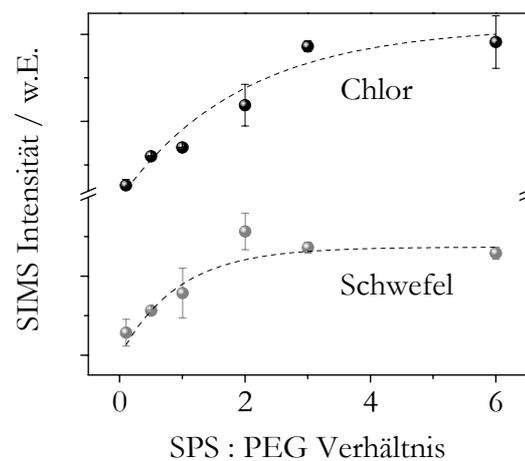


Abb. 6.7 Einlagerung von S und Cl an der ECD/PVD Cu Grenzfläche in Abhängigkeit vom SPS:PEG Verhältnis im Elektrolyten ($j = 15 \text{ mA/cm}^2$).

Die relative Konzentration der organischen Additive c_{add} im Elektrolyten ist für den Einbau von Fremdstoffen während der elektrochemischen Cu Abscheidung ebenfalls von Relevanz. So ergibt sich für Cl, S und C ein nachweisbar erhöhter Eintrag mit steigender Additivkonzentration (Abb. 6.8). Dies könnte das Resultat einer verstärkten Oberflächenadsorption sein, wodurch sich vermehrt Verunreinigungen in der gesamten Kupferschicht wiederfinden. Hingegen erscheint die Applikation verschiedener Stromdichten lediglich für den Einlagerungsprozess zu Beginn der Abscheidung eine Relevanz zu besitzen. An der Grenzfläche ECD/PVD Cu zeigen sich mit

zunehmender Stromdichte erhöhte Cl und S Verunreinigungen (Abb. 6.9), währenddessen im Cu Volumen nahezu keine Unterschiede nachweisbar sind. Dies belegen auch Ergebnisse von *Chen* et al. [222], die eine Abhängigkeit zwischen der Abscheideüberspannung und dem Einbau von Fremdstoffen im ECD Cu nachweisen konnten. Erhöhte Überspannungen resultieren unter anderem aus einer Cu^{2+} Verarmung des Elektrolyten nahe der Kathode infolge einer Zunahme der Abscheiderate. Es spielen aber auch mögliche Schichtdickenunterschiede der Kupferkeimschicht insbesondere in Leitbahngräben [129] bzw. verstärkt abscheidungshemmende Oberflächenadsorbatfilme (wie im Beispiel der Additivvariation Abb. 6.8) eine wesentliche Rolle. Für $j \leq 5 \text{ mA/cm}^2$ zeigen sich allerdings auch in der Cu Matrix leicht erhöhte Cl Verunreinigungen, da vermutlich die verringerte Abscheiderate eine Adsorption von Cl während der Abscheidung begünstigt. Des Weiteren sei an dieser Stelle auch noch einmal auf die erhöhte S Einlagerung in ECD Cu für die Applikation stark gealterter Elektrolyte verwiesen (Kap. 5.5). Hierbei scheint die temporale Instabilität von SPS im sauer-wässrigen Milieu Abbauprodukte zu erzeugen, die sehr gut in der ECD Cu Matrix integrierbar sind.

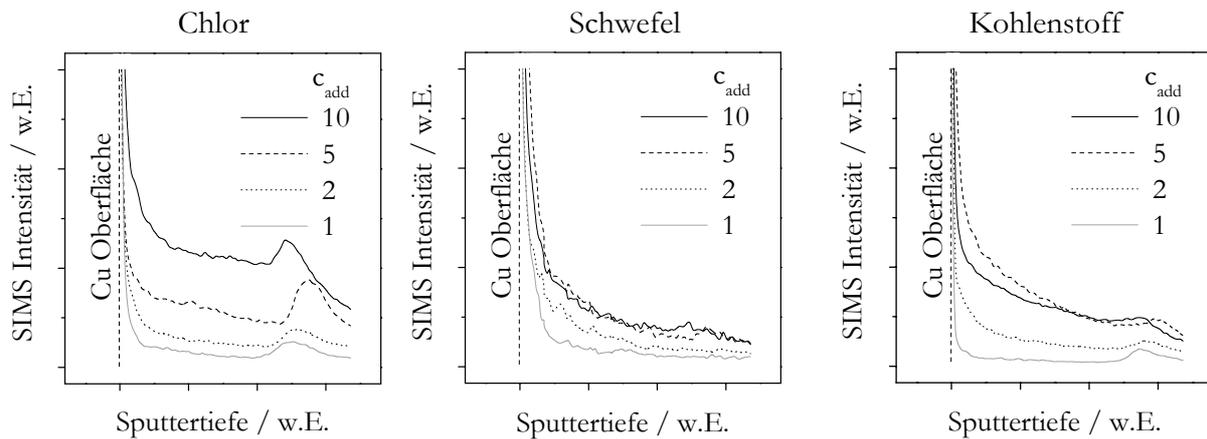


Abb. 6.8 SIMS Tiefenprofile von 1000 nm ECD Cu Schichten ($j = 15 \text{ mA/cm}^2$) nach der Variation der organischen Additivkonzentration c_{add} im Elektrolyten.

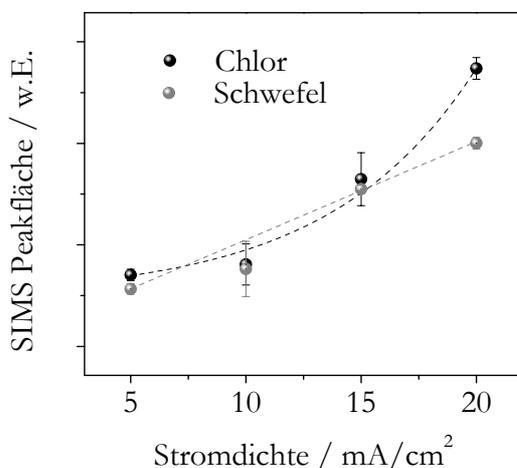


Abb. 6.9 Integration der SIMS Signale für Cl und S Verunreinigungen an der ECD/PVD Cu Grenzfläche ($c_{\text{add}} = 10$).

6.4 Verringerung des Fremdstoffeinbaus durch Anschlaggalvanisierung

Neben der Aufklärung von Mechanismen zum Einbau von Verunreinigungen in ECD Cu bestand auch das Ziel, Möglichkeiten für eine Verringerung von Fremdstoffen zu eruieren. Insbesondere die Kenntnisse zur Oberflächenadsorption der Badadditive auf dem Wafersubstrat bei dessen Platzierung im Elektrolyten erwiesen sich hierbei als sehr hilfreich. Es wurde daher eine Modifizierung des Abscheideprozesses angedacht, um eine verringerte Einlagerung von Fremdstoffen zu Beginn jeder Abscheidung zu ermöglichen. Im Mittelpunkt stand der Aspekt einer weitgehenden Unterdrückung der Additivadsorption. Dies gelang durch Implementierung der Anschlaggalvanisierung, welche auch unter dem Begriff *flash plating* beispielsweise für die Goldbeschichtung auf Pd-Ni Kontakten zur Anwendung kommt [223].

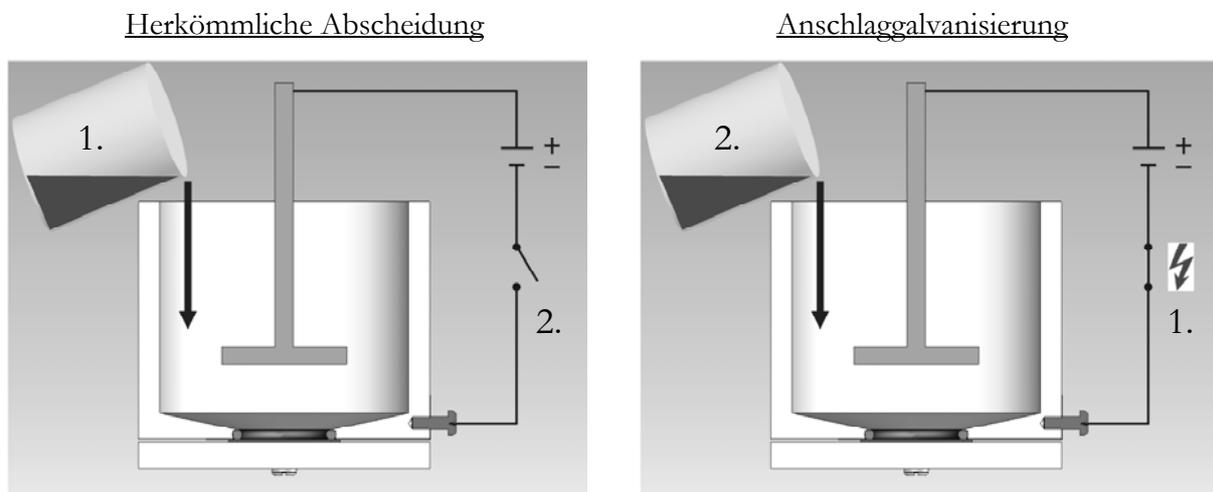


Abb. 6.10 Schematischer Vergleich zwischen herkömmlicher Abscheidung und der Anschlaggalvanisierung am Beispiel der PTFE Zelle.

Das Grundprinzip basiert auf dem schnellstmöglichen Start der elektrochemischen Abscheidung, um eine Adsorption von Additiven auf der Cu Keimschicht weitgehend zu unterdrücken. Diesbezüglich sollte ein gewünschtes Potential zwischen Anode und Kathode anliegen, bevor die Elektrolytlösung zwischen beide Elektroden eingebracht wird. Schematisch illustriert dies Abb. 6.10 und veranschaulicht für die PTFE Zelle einen Vergleich dieser Methode mit der herkömmlichen Abscheidung. Für die Anwendung der Anschlaggalvanisierung zur Beschichtung von 3 und 4 Zoll Wafersubstraten wurde hingegen eine Waferhalterung mit festplatzierter Kupferanode konzipiert. Ein zügiges Eintauchen dieser Konstruktion in das Abscheidebad ermöglicht ebenfalls eine praktikable Umsetzung der Anschlaggalvanisierung (Abb. 6.11).

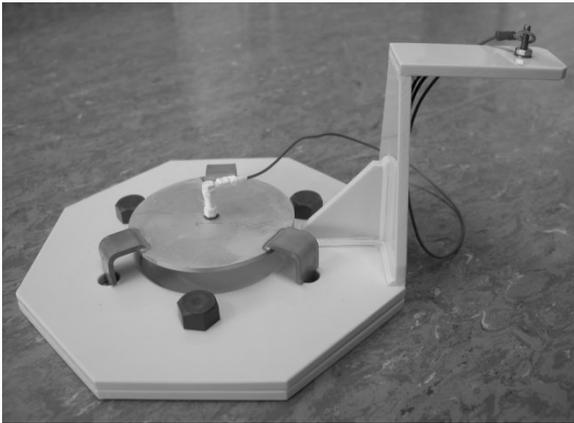


Abb. 6.11 4 Zoll Waferhalter mit festplatzierter Kupferanode für die Anschlaggalvanisierung.

Der Erfolg der modifizierten Abscheidemethode konnte mittels ToF SIMS Untersuchungen eindeutig belegt werden. Abbildung 6.12 zeigt entsprechende Tiefenprofile an 100 nm ECD Cu Filmen auf 50 nm PVD Cu. Für die normale Abscheidung sind verstärkte Kontaminationen an der Grenzfläche ECD/PVD Cu nachweisbar. Die Anschlaggalvanisierung ermöglicht hingegen eine drastische Reduzierung der Fremdstoffanteile an der besagten Grenzfläche. Detaillierte Aussagen zur Effizienz der neuen Abscheidung im Vergleich zur normalen Abscheidung erschließen sich aus Abb. 6.13 und 6.14. In Abhängigkeit von der Stromdichte j und dem Additivgehalt c_{add} ist am Beispiel der Cl und S Signale eine Verringerung auf $1/20$ nachvollziehbar. Für die Variation der Stromdichte im Bereich $5 \text{ mA/cm}^2 \leq j \leq 25 \text{ mA/cm}^2$ sind nahezu keine Unterschiede zu erkennen. Allerdings lässt sich für $c_{\text{add}} \leq 1$ eine Schwächung der Effizienz hinsichtlich des Cl Einbaus erfassen. Es ist zu vermuten, dass verringerte Gehalte organischer Additive im Bad eine schnellere Cl Adsorption begünstigen (siehe auch Abb. 6.4).

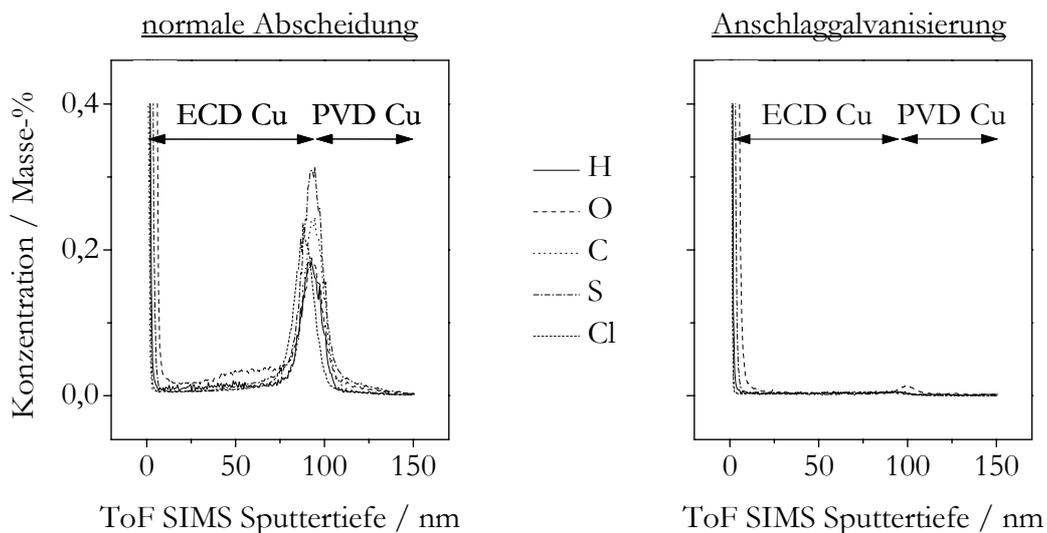


Abb. 6.12 ToF SIMS Untersuchungen an 100 nm ECD Cu Filmen ($j = 15 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 10$) auf 50 nm PVD Cu zum Vergleich von normaler Abscheidung und Anschlaggalvanisierung.

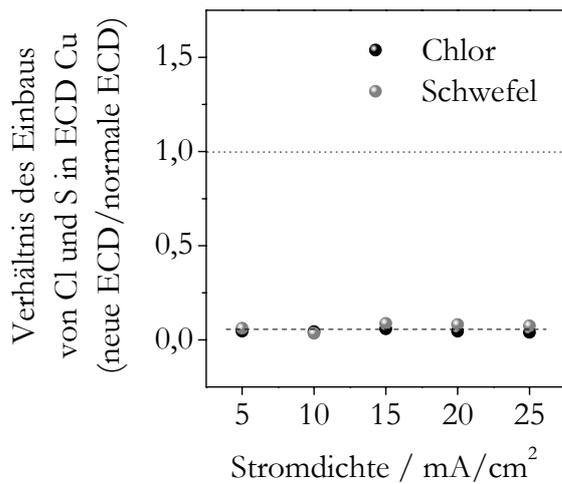


Abb. 6.13 Stromdichteabhängiger Vergleich von neue ECD/normale ECD hinsichtlich des Cl und S Einbaus an der ECD/PVD Cu Grenzfläche ($c_{\text{add}} = 10$).

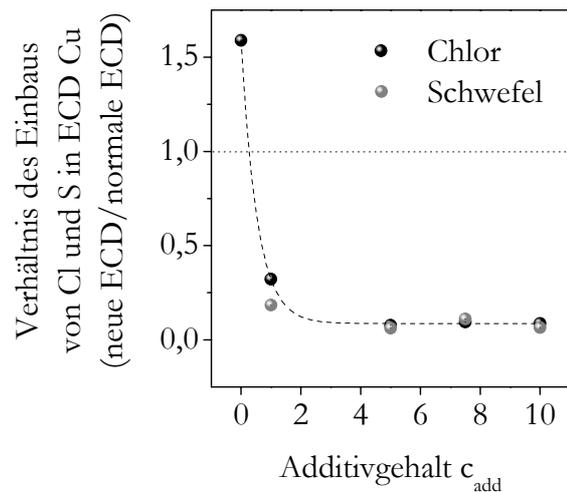


Abb. 6.14 Additivgehaltabhängiger Vergleich von neue ECD/normale ECD hinsichtlich des Cl und S Einbaus an der ECD/PVD Cu Grenzfläche ($j = 15 \text{ mA/cm}^2$).

Die Anwendung der Anschlaggalvanisierung ermöglicht eine enorme Verringerung von Fremdstoffen an der ECD/PVD Cu Grenzfläche. Dies ist besonders für Grabenstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen von Relevanz, da aufgrund des Oberfläche-Volumen-Verhältnisses in zunehmend dünneren Leitbahnen vermehrt Verunreinigungen vorzufinden sind [53]. Zudem bieten sich äußerst günstige Rahmenbedingungen für die industrielle Implementierung. So können die herkömmlichen Elektrolyte und Additive beibehalten werden und die Funktion der Additive hinsichtlich einer homogenen, defektfreien Grabenfüllung bleibt unverändert. Zudem ergeben sich keine Veränderungen für die Abscheidparameter wie applizierte Stromdichte, Temperatur oder Badzirkulation. Bereits seit 2001 besteht ein Patent zur Cu Anschlaggalvanisierung (*hot start plating*) für die Erzeugung von Leitbahnmetallisierungen in der Halbleiterindustrie [224]. Es ist damit anzunehmen, dass diese Form der Abscheidung bereits industriell zur Anwendung kommt. Allerdings sind bisher keinerlei Veröffentlichungen zur hierdurch möglichen Verringerung von Fremdstoffen in ECD Cu bekannt.

Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich das Problem einer unvollständigen Grabenfüllung bei ungenügender Badumwälzung. Dies ist auf das Anhaften und den Einschluss von Luftblasen bei der schnellen Überführung der Probe in den Elektrolyten zurückzuführen. Für sehr dünne Leitbahnstrukturen könnte die Anschlaggalvanisierung demzufolge problematisch sein. Ein alternatives Abscheidungsverfahren⁵ mit der Applikation eines kurzen anodischen Strompulses zur Anlösung des Additivadsorbatfilmes auf der PVD Cu Oberfläche müsste allerdings noch im Detail untersucht werden.

⁵ Persönliche Information von Prof. D. Bizzotto, Electrochemistry and in-situ surface analysis laboratory (ECISAL), University of British Columbia, Vancouver/Kanada, April 2007.

6.5 Verhalten von Fremdstoffen im ECD Cu bei Raumtemperatur

Bereits die Ausführungen in Kap. 6.1 (Abb. 6.2) belegen, dass insbesondere Cl und S Kontaminationen bei Raumtemperatur (RT) sehr ortsstabil im ECD Cu vorliegen. Selbst nach Abschluss der Rekrystallisation gibt es keine Hinweise auf Umlagerungsprozesse innerhalb der Cu Matrix. Hingegen kann aus SIMS Kohlenstoffsignalen auf eine selbstinduzierte Segregation organischer Verunreinigungen in Richtung der Metallisierungsoberfläche geschlossen werden. Um dieses Phänomen näher zu charakterisieren, bot sich die Anwendung der GD-OES Methode an.

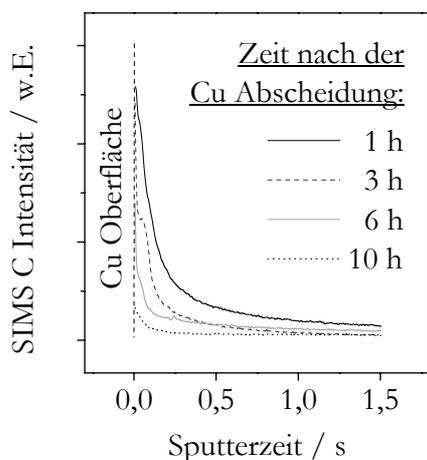


Abb. 6.15 GD-OES C Tiefenprofile einer 1000 nm ECD Cu Schicht zu verschiedenen Zeiten nach der Abscheidung.

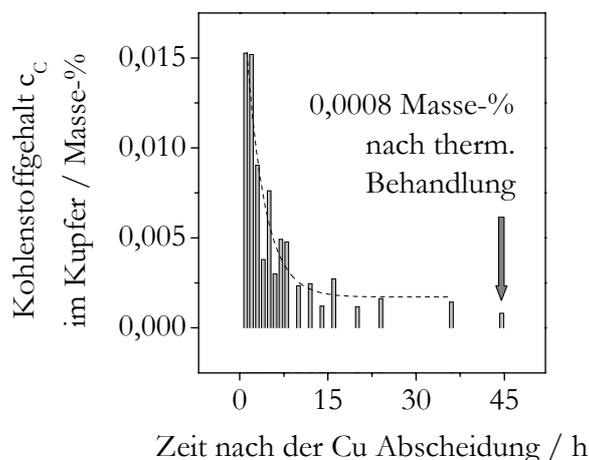


Abb. 6.16 Quantifizierter Kohlenstoffanteil im Gesamtvolumen einer 1000 nm ECD Cu Schicht nach der Abscheidung und nach thermischer Behandlung (0,5 h bei 450 °C in Formiergas).

Ein Beispiel für C Tiefenprofile an einer 1000 nm ECD Schicht veranschaulicht Abb. 6.15. Dargestellt sind 4 GD-OES Messungen zwischen 1 und 10 Stunden nach der elektrochemischen Abscheidung. Ein signifikanter C Gradient in Richtung der Cu Oberfläche sowie eine beachtliche Verringerung der C Signale innerhalb der 10-stündigen Periode bekräftigen die Hypothese einer Auslagerung organischer Spezies bei Raumtemperatur. Die prägnant ausgebildete Schulter der C Tiefenprofile nahe der Oberfläche belegt die Existenz von diffusionslimitierenden Prozessen beim Austritt von C Verbindungen aus der Cu Matrix. Da GD-OES Untersuchungen selbst kurz nach der Abscheidung keine homogene C Verteilung nachweisen konnten, ist von einer sofortigen Initiierung der Segregation schon während der Cu Deposition auszugehen. SIMS Messungen an vergleichbaren Proben bestätigen qualitativ die GD-OES Ergebnisse [225]. Zudem gelang eine Quantifizierung der C Anteile im Gesamtvolumen der Cu Matrix. Die hierfür durchgeführte Kalibrierung mittels eisenbasierter NIST (*National Institute of Standards and Technology*) Standardproben wird in [109] näher beschrieben. Abbildung 6.16 zeigt für eine 1000 nm ECD Cu Metallisierung die entsprechenden Resultate zu verschiedenen Zeiten nach der elektrochemischen Abscheidung. Innerhalb der ersten ca. 20 h ist hierdurch eine drastische Abnahme (Faktor 10)

der C Konzentration von anfänglich 0,0150 Masse-% auf durchschnittlich 0,0015 Masse-% zu verzeichnen. Eine zusätzliche thermische Behandlung (0,5 h bei 450 °C in Formiergasatmosphäre) verringert den C Anteil auf 0,0008 Masse-%, was auf eine Unterstützung der C Auslagerung durch hohe Temperaturen schließen lässt.

GD-OES Tiefenprofile für C und H belegen, dass es sich tatsächlich nicht um elementaren Kohlenstoff sondern um Kohlenwasserstoffverbindungen (C_xH_y) handeln muss. Dies wird aus dem Vergleich der C und H Signale einer 600 nm ECD Cu Schicht innerhalb der ersten 60 h nach der Abscheidung ersichtlich (Abb. 6.17). Es ist eine relativ gute Korrelation der jeweiligen Tiefenprofile für C und H erkennbar, aus dem sich eine simultane Migration in Richtung der Cu Oberfläche erschließt. Eine Konstanz der GD-OES Signale jenseits von 30 h markiert den Abschluss der C_xH_y Segregation. Die zeitgleiche Migration von elementarem C und H ist auszuschließen, da der halb so große Wasserstoff im Bezug zum C Atom (Tab. 6.1) einen wesentlich größeren Diffusionskoeffizient besitzen sollte. Allerdings sind für C keine genauen Daten bekannt, währenddessen für H in Cu bei Raumtemperatur ein Diffusionskoeffizient um $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden konnte [226]. Andere Elemente wie N konnten im ECD Cu mittels GD-OES nicht nachgewiesen werden oder zeigen wie im Fall von O keine korrelierenden Tiefenprofile.

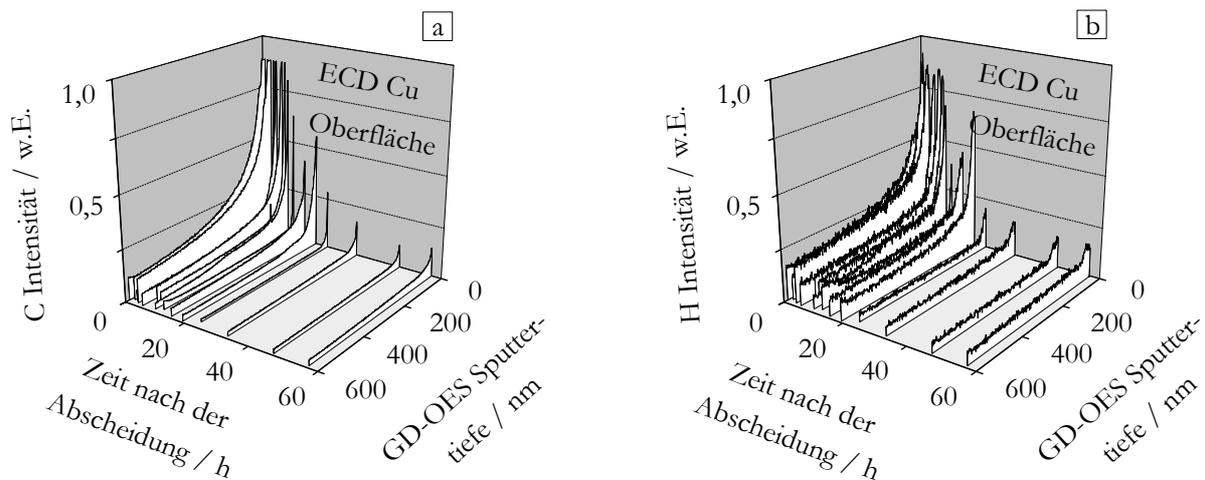


Abb. 6.17 GD-OES Tiefenprofile einer 600 nm ECD Cu Schicht innerhalb einer Periode von 60 h für a) Kohlenstoff und b) Wasserstoff.

Eine präzisere Betrachtung der C und H Signale aus den ermittelten GD-OES Tiefenprofilen führt zu weiteren Erkenntnissen. So ist 1 h nach der Abscheidung aus dem C zu H Verhältnissen einer 600 nm ECD Cu Schicht (Abb. 6.18) die Akkumulation kohlenstoffreicher und damit komplexerer C_xH_y Moleküle nahe der Oberfläche erkennbar. Zudem liegt eine Fragmentierung unterschiedlich aufgebauter C_xH_y vor, da über den Schichtquerschnitt hinweg kein konstantes C : H Verhältnis belegbar ist. Es wird vermutet, dass diese Fragmentierung eine Folge des Einbaus unterschiedlich langer organischer Moleküle ist oder sich im Verlauf der Segregation entlang der Korngrenzen vollzieht [210]. Während des Segregationsprozesses (10 h bzw. 30 h

nach der Abscheidung) verlassen nahezu alle C_xH_y Moleküle die Cu Matrix und C als auch H erreichen ein stabiles Niveau nahe der Nachweisgrenze.

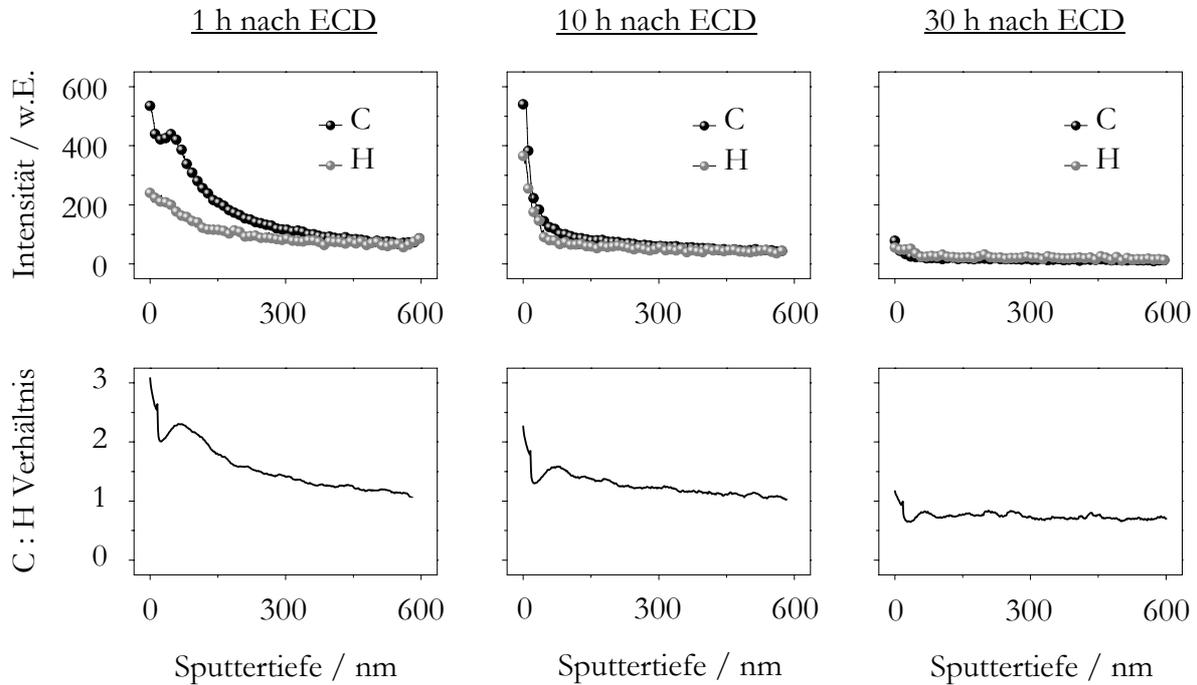


Abb. 6.18 GD-OES Tiefenprofile für C und H in einer 600 nm ECD Cu Schicht und entsprechende C : H Verhältnisse für verschiedene Zeiten nach der Abscheidung.

Als mögliche Ursache für die Segregation von C_xH_y aus ECD Cu Filmen bei Raumtemperatur kann der *Gorski*-Effekt angeführt werden. Dieser repräsentiert einen langreichweitigen Diffusionsprozess unabhängig von Prozessen an der Oberfläche. Es handelt sich um das Phänomen einer nichtelastischen Materialrelaxation, die für Metalle mit mobilen Dilatationsdefekten wie eingelagerten H beobachtet wird. Die Applikation eines Dilatationsgradienten beispielsweise durch eine uniaxiale Materialdehnung erzeugt einen makroskopischen Gradienten für das chemische Potential der Defekte. Um eine Relaxation zu induzieren, erfolgt eine weiträumige Diffusion der Defekte entlang dieses Gradienten von der Kompressionsseite in Richtung der Gitterdehnungen [227-231]. Es ist vorstellbar, dass auch kleine C_xH_y Moleküle an den Korngrenzen im ECD Cu diesem *Gorski*-Effekt unterliegen. Hierbei spielt die Druckspannung, der alle ECD Cu Metallisierungen kurz nach der Abscheidung unterliegen, eine wesentliche Rolle. Diese mechanische Schichtspannung kann sowohl durch Verunreinigungen an Zwischengitterplätzen als auch an Korngrenzen erzeugt werden, wie dies im Fall von O Einlagerungen in Cr, Fe und Al bereits bekannt ist [169]. Jene Druckspannung sollte eine gerichtete Migration von C_xH_y entlang der Korngrenzen in Richtung der zunehmenden Gitterdehnung und damit der Cu Oberfläche hervorrufen. Abbildung 6.19 illustriert das beschriebene Phänomen, das auch als Quasi-Bergaufdiffusion beschrieben werden kann [232,233].

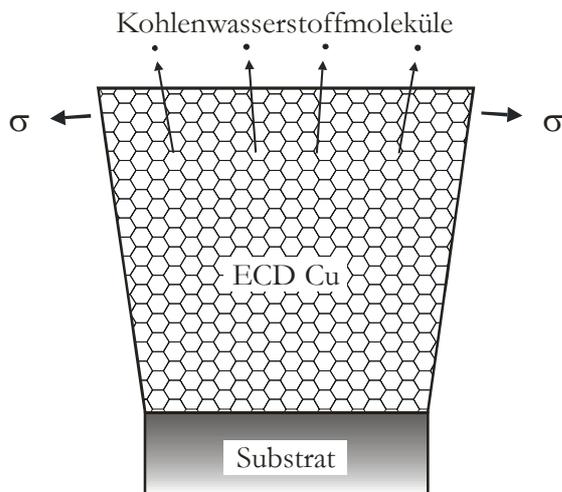


Abb. 6.19 Schematische Darstellung der Kohlenwasserstoffsegregation nach dem Modell des *Gorski*-Effektes in ECD Cu Filmen unter Druckspannung.

Da sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke unterschiedlich hohe Druckspannungen ergeben, hat dies auch Auswirkungen auf den jeweiligen Segregationsprozess der C_xH_y . Für ECD Cu Filme mit 600 nm, 1000 nm und 2000 nm Schichtdicke zeigt dies Tab. 6.3. Die Halbwertszeiten HWZ orientieren sich an den Ergebnissen zur C Quantifizierung für verschiedene Zeiten nach der Abscheidung, die auch in Abb. 6.20 a dargestellt sind. Für die Berechnung der C_xH_y Diffusionskoeffizienten D wurde Gl. 6.4 angewendet. Entscheidende Einflussgrößen sind die Anfangskonzentration c_0 und die mittlere Konzentration $\bar{c}(t)$ zum Zeitpunkt t . Hiermit kann die Diffusion aus einer Platte der Dicke $h = d_f$ abgeschätzt werden und für die Halbwertszeit, in der der C_xH_y Gehalt auf $1/e$ abgesunken ist, ergibt sich die Näherungsgleichung 6.5 [228,234]. Hinsichtlich einer größenmäßigen Einordnung der Diffusionskoeffizienten sei erwähnt, dass die Cu Selbstdiffusion entlang der Korngrenzen in einem polykristallinen Gefüge mit $D = 4,8 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ beziffert wird.

$$D = -\frac{d_f^2}{\pi^2 t} \ln \left(\frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{\bar{c}(t)}{c_0} \right). \quad (6.4)$$

$$\text{HWZ} = \frac{d_f^2}{D \cdot \pi^2}. \quad (6.5)$$

Durch die Zunahme der Druckspannungen mit erhöhter Schichtdicke wird eine schnellere C_xH_y Segregation gefördert. Auch der Rekristallisationsprozess scheint von den Kohlenwasserstoffen beeinflusst zu werden. Abbildung 6.20 vergleicht hierzu die C Gehalte in der ECD Cu Schicht mit der Relaxation der Schichtspannungen und der rekristallisationsbedingten Widerstandsabnahme. Mit der Auslagerung von organischen Spezies vollzieht sich eine Verringerung der Druckspannungen, deren Unabhängigkeit von der Relaxation infolge von Kornwachstumsprozessen Abb. 5.11 verdeutlicht. Zudem wird offensichtlich, dass eine Segregation von C_xH_y für die Initiierung der Rekristallisation von großer Bedeutung ist. So setzt eine forcierte Widerstandsabnahme erst dann ein, wenn bereits ein Großteil an C_xH_y die Cu Matrix verlassen hat. Eine Erklärung erschließt sich aus der Kornwachstumstheorie nach *Thompson* [172]. Dieser beschreibt den möglichen Beginn eines Kornwachstums in hochreinen metallischen Filmen für

Temperaturen $T \geq 0,2 \cdot T_s$ (T_s = Schmelztemperatur des Reinstmetalls). Diese Eigenschaft ist eng mit der stark temperaturabhängigen Mobilität der Korngrenzen verknüpft. Als Schlussfolgerung ist eine Rekristallisation von sehr reinen ECD Cu Schichten um ca. 273 K anzunehmen. Dies bekräftigt die Notwendigkeit einer nahezu vollständigen Segregation von C_xH_y , um die Voraussetzung für eine Mikrogefügemwandlung im reinen Metallfilm bei Raumtemperatur zu schaffen.

Tab. 6.3 Anfangsspannungen nach der Abscheidung sowie Halbwertszeit und Diffusionskoeffizient für die C_xH_y Auslagerung aus ECD Cu Metallisierungen mit 600 nm, 1000 nm und 2000 nm Schichtdicke.

ECD Cu Schichtdicke d_F / nm	Anfangsspannung nach der Cu ECD / MPa	Halbwertszeit für die C_xH_y Auslagerung / h	Diffusionskoeffizient D / $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
600	-5	7,6	0,1
1000	-17	3,5	0,8
2000	-25	0,5	22,3

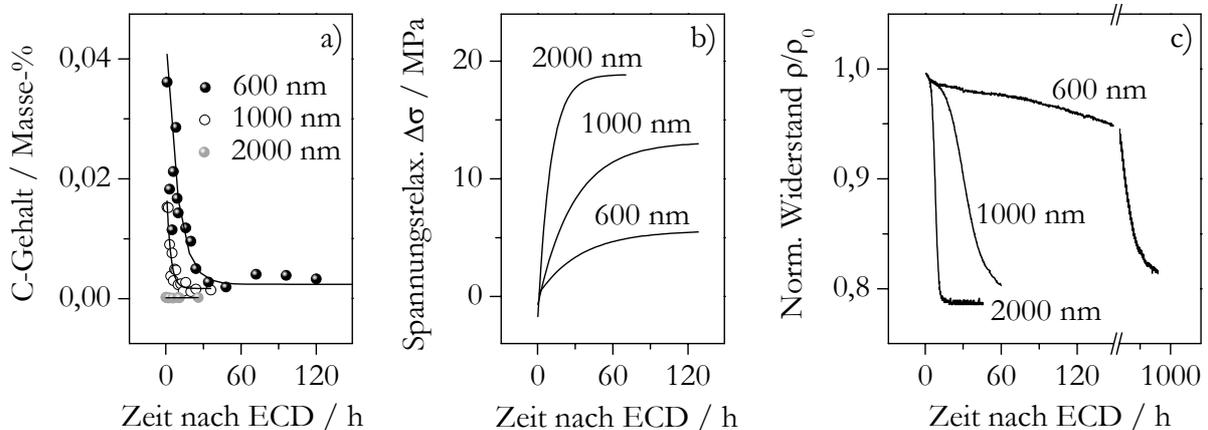


Abb. 6.20 Kohlenstoffgehalte in der Cu Matrix, Schichtspannungsrelaxationen und normierter Widerstand von ECD Cu Metallisierungen mit 600 nm, 1000 nm und 2000 nm Schichtdicke.

6.6 Verhalten von Fremdstoffen im ECD Cu bei erhöhten Temperaturen

Die Untersuchungen zur Mikrogefügecharakterisierung von ECD Cu Filmen zeigten, wie vorteilhaft sich eine Wärmebehandlung auf das Cu Gefüge auswirken kann. Daher lag es nahe, auch die Auswirkungen auf Verunreinigungen im ECD Cu näher zu studieren. Hierzu wurde eine Probe mit hohem Fremdstoffgehalt einer Temperung für 0,5 h bei 450 °C in einer Formiergasatmosphäre unterzogen. Aus Abb. 6.21 wird ersichtlich, dass insbesondere der Gehalt an S und C im ECD Cu absinkt. Die SIMS Tiefenprofile belegen für S und C einen eindeutigen Segregationsprozess, der auch in anderen Publikationen bestätigt werden konnte [53,176,235]. Hingegen verbleibt Cl zum Großteil in der Cu Matrix, woraus sich eine hohe chemische Stabilität und Immobilität von Cl im Metallgefüge erschließt.

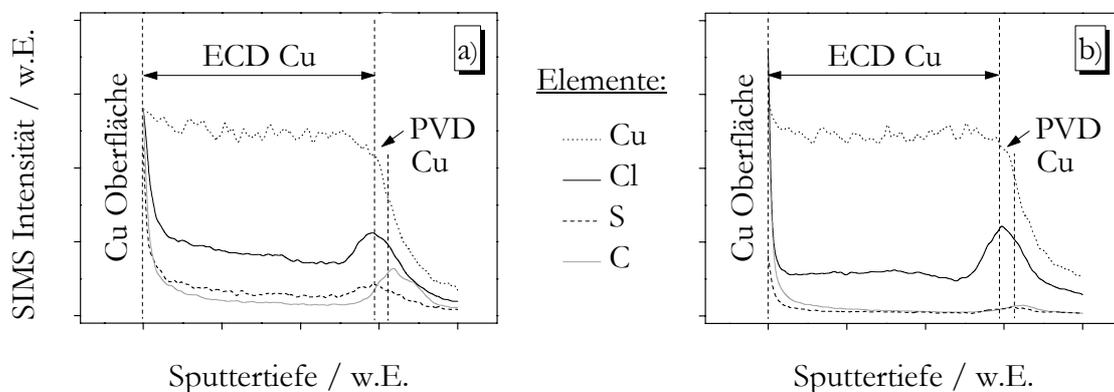


Abb. 6.21 SIMS Tiefenprofile von 1000 nm ECD Cu Schichten auf 50 nm PVD Cu (Abscheidebedingungen: $j = 15 \text{ mA/cm}^2$, $c_{\text{add}} = 1$, Pulsintervall 100 ms ECD/100 ms Pause); a) kurz nach der Abscheidung und b) nach thermischer Behandlung.

Wie bereits Kap. 6.2 beschreibt, ist zu vermuten, dass gelöste Fremdatome im Kristallgitter an die Korngrenzen segregieren und nachfolgend entlang der Korngrenzen an die Oberfläche gelangen [160,161,210]. Die Segregation über die Korngrenzen ist besonders bevorzugt, da diese 2-dimensionalen Defekte Transportpfade hoher Diffusion repräsentieren [230]. Hierfür verantwortlich ist die weitaus höhere Sprungfrequenz der Atome an der Korngrenze im Gegensatz zum Kristallgitter. Die Bewegung im Kristallgitter folgt dem Leerstellenmechanismus und die Segregation wird durch eine geringe Löslichkeit und geringe Atomradien der jeweiligen Fremdatome im Cu begünstigt [68,227,236,237]. Die Löslichkeiten für S, O und H sind im unteren ppm Bereich vorzufinden [206-208].

AES Untersuchungen ermöglichten einen direkten Nachweis der Segregation von S und C aus ECD Cu bei 400 °C (Abb. 6.22). Für die Berechnung der Oberflächenbedeckung wurde ein Monolagenmodell verwendet. Die linearen Anstiege für S und C über $t^{0,5}$ indizieren eine eindeutige Segregationskinetik [106]. Hingegen wurden für O keine Veränderungen der Oberflächenbedeckung erfasst und Cl war nicht auffindbar.

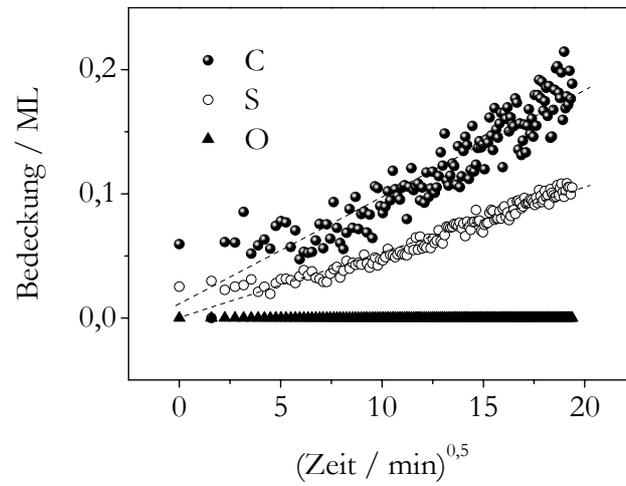


Abb. 6.22 AES Segregationsuntersuchungen an einer ECD Cu Schicht; zeitabhängige Monolagenbedeckung von C, S und O bei 400 °C.

7 Elektromigrationsuntersuchungen

7.1 Messsystem

Die Experimente zur Lebensdauerbeständigkeit von Kupferleitbahnmetallisierungen erfolgten in einer eigenkonzipierten Messeinrichtung. Für jeden Versuch konnten 2 x 6 Leitbahnen bei zwei verschiedenen Temperaturen entsprechenden Belastungstests unterzogen werden. Basierend auf der Regel von *Matthiessen* [238] erfolgte die exakte Bestimmung der Leitbahntemperatur aus der proportionalen Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur. Hierzu wurde im Vorfeld ein TCR (*temperature coefficient of resistivity*) von $3,68 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ermittelt. Die maximal applizierte Temperatur für die Lebensdauermessungen betrug $510 \text{ }^\circ\text{C}$. Ein automatischer Temperatur- und Prozessregler (Eurotherm 2416) ermöglichte eine aktive Steuerung der Heizleistung, sodass auch infolge von strominduzierten Leitbahnerwärmungen konstante thermische Bedingungen garantiert werden konnten. Die aufgeprägten Stromdichten j_{EM} bis zu 10 MA/cm^2 mussten mit der Probertemperatur abgestimmt werden, um einen Schädigungsprozess in experimentell vertretbaren Zeiten zu initiieren. Insgesamt wurden ca. 300 Leiterbahnen EM Belastungstests unterzogen. Alle Experimente erfolgten unter Hochvakuumbedingungen (bis zu $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$), sodass eine starke Oxidation von freien Kupferoberflächen vermieden werden konnte. Infolge einer unterdrückten Wärmekonvektion gelang es zudem, im Vakuum mit vergleichbaren Heizleistungen gegenüber Normaldruckbedingungen höhere Temperaturen von $\Delta T = +130 \text{ K}$ zu erzielen. Abbildung 7.1 zeigt das Messsystem für Elektromigrationsexperimente und den darin platzierten Probenstisch mit 2 separat ansteuerbaren Heizvorrichtungen.

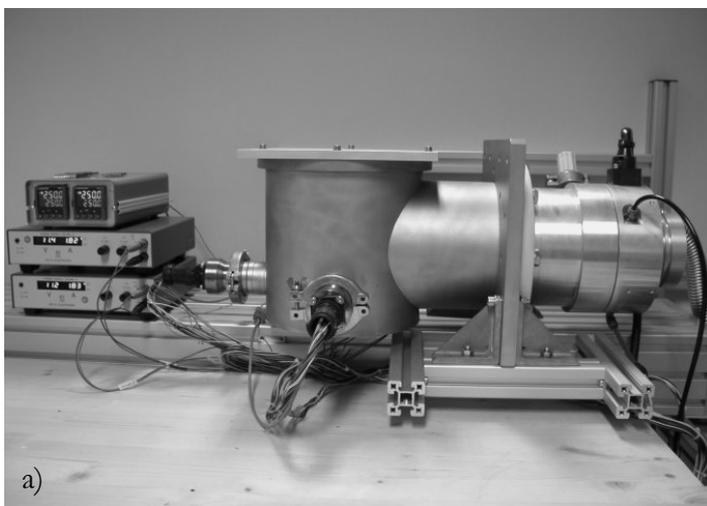


Abb. 7.1 Messapparatur (a) und darin platzierter Probenstisch mit 2 Heizvorrichtung (b) für Elektromigrationsexperimente.

Nach Durchlaufen sämtlicher Damaschen-Prozessschritte (siehe Kapitel 4.4) wurden die vereinzelt Probenstücke eines Wafers mit einem zweikomponentigen Keramikkleber in einem keramischen Probenaufnehmer (Abb. 7.2) fixiert. Dieser Probenaufnehmer (Spectrum, USA) mit hoher Temperaturstabilität verfügte über 24 Goldkontaktierungen und die Verdrahtung zu den Leitbahnen erfolgte mittels Al-Si 1% Ultraschall-Bonding.

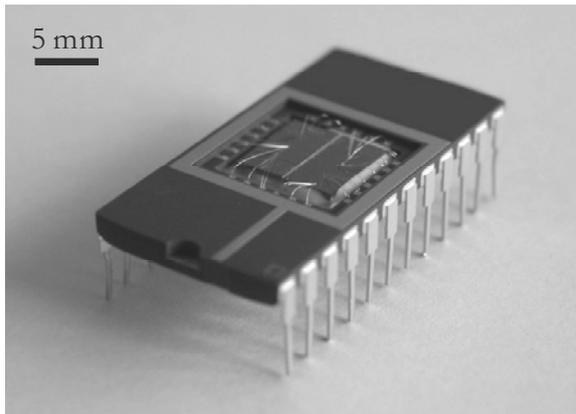


Abb. 7.2 Probenaufnehmer mit verdrahteten Leitbahnstrukturen.

7.2 Leitbahngeometrie

Das Layout von Kupfer-Damaschen-Leitbahnen folgte der Geometrie von sogenannten NIST-Strukturen, wie sie auch bei vorangegangenen Elektromigrationsexperimenten Anwendung fanden [6,95]. Abbildung 7.3 illustriert hierzu die Oberflächenaufnahme einer unpassivierten Leitbahnstruktur im Rasterelektronenmikroskop. Die 2fach verdrahteten äußeren Kontaktflächen dienen der Stromeinspeisung und die Kontaktflächen seitlich der Leitbahnstruktur waren für die Potentialmessung vorgesehen. Die Leitbahn war zudem von metallischen Abschirmflächen umgeben, um eine Probenaufladung bei der Abbildung und bei Gefügeuntersuchungen im REM weitgehend zu unterdrücken.

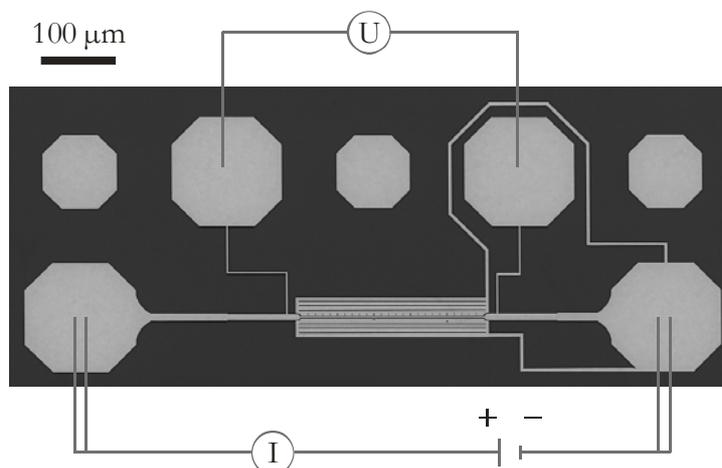


Abb. 7.3 REM Abbildung einer NIST-Teststruktur für Elektromigrationsexperimente.

Die Abmessungen der Teststrukturen variierten in ihrer Leitbahnlänge zwischen 100 μm und 800 μm . Da kurze Strukturen eine erhöhte Lebensdauer besitzen, wurden bevorzugt 800 μm Leiterbahnen verwendet, sodass adäquate Ausfallzeiten realisierbar waren. Als Ursache für die verbesserte Elektromigrationsresistenz kürzerer Leitbahnen ist ein mechanischer Spannungsgradient zu nennen, der dem strominduzierten Massefluss entgegenwirkt. Dieser sogenannte *back stress* resultiert aus einem Druckspannungsaufbau infolge von Materialakkumulationen an der Anode und steigt mit abnehmender Strukturlänge an [141,239,240].

Hinsichtlich der Leitbahnbreite wurden vorwiegend 2 μm breite Strukturen verwendet, um konforme Messungen analog *Kötter* [95] und *Strehle* [6] durchzuführen. Für die verwendeten Leitbahnsysteme betrug der mittlere Korndurchmesser $\sim 3 \mu\text{m}$ (siehe Kap. 5), sodass davon auszugehen war, dass der Leitbahnwiderstand möglichst wenig durch die Struktur- und Korngröße beeinflusst wird. Dies ist insbesondere für Leitbahnbreiten $> 500 \text{ nm}$ gegeben. Unterhalb 500 nm entspricht die mittlere Korngröße der Strukturbreite [191,193] und es zeigt sich der sogenannte *size effect*. Dieser beschreibt eine deutliche Widerstandserhöhung infolge vermehrter Elektronenstreuungen an Korngrenzen sowie an umgebenden Grenzflächen. Die Korngrenzenstreuung folgt hierbei der Theorie des *Mayadas-Shatzkes-Modells* (MS) und die Wechselwirkung von Elektronen mit den Leitbahngrenzflächen kann über das *Fuchs-Sondheimer-Modell* nachvollzogen werden [167,193,241-243]. Abbildung 7.4 veranschaulicht diese Modelle und zeigt ihre Auswirkung auf den spezifischen Widerstand einer Kupfer-Damaszen-Leitbahn. Insbesondere für kleine Strukturbreiten unterhalb der mittleren freien Weglänge λ für Elektronen oder Phononen ($\lambda_{\text{Cu}} = 39 \text{ nm}$) ergibt sich eine drastische Widerstandserhöhung [244]. Dies hat auch Auswirkungen auf einen frühzeitigeren Leitbahnausfall bei vergleichbaren Belastungsbedingungen mit zunehmender Verringerung der Leitbahnbreite [245].

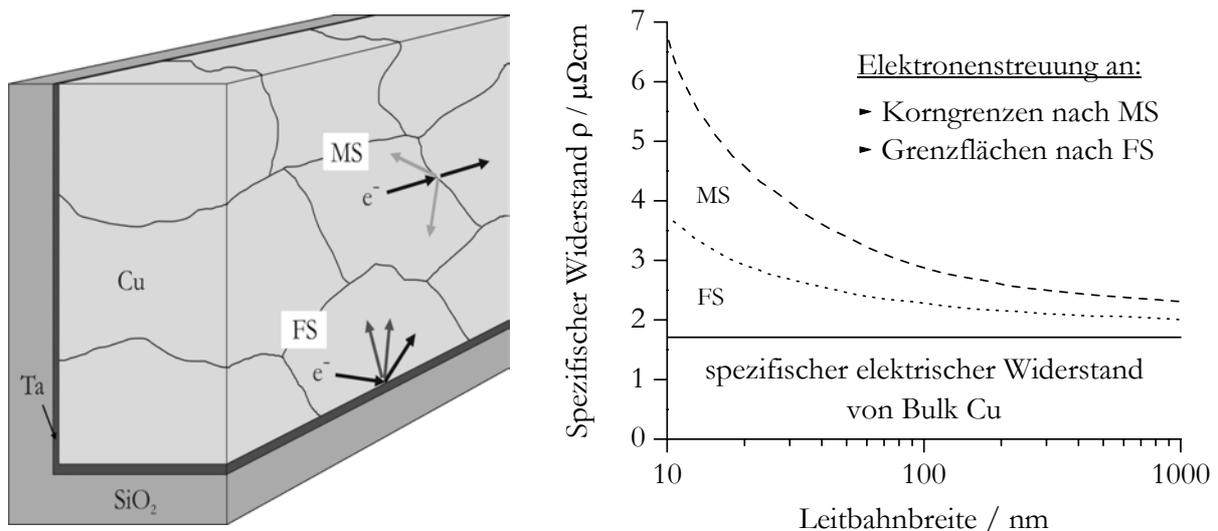


Abb. 7.4 Widerstandserhöhung infolge von Elektronenstreuungsprozessen an Korngrenzen (MS – *Mayadas-Schatzkes-Modell*) und an umgebenden Grenzflächen (FS – *Fuchs-Sondheimer-Modell*) einer Kupfer-Damaszen-Leitbahn nach *Steinboegl et al.* [243,246,247].

Zudem ist bekannt, dass das verwendete Barrierematerial die Lebensdauer von EM Teststrukturen beeinflusst. *Lee et al.* [134] beschreiben hierzu für Strukturen < 500 nm eine Abhängigkeit der Elektromigrationsresistenz von der Barriere infolge verstärkt dominierender Grenzflächentransportprozesse. Für Leitbahnbreiten von $2 \mu\text{m}$ sind allerdings keine Unterschiede nachweisbar.

7.3 Leitbahnschädigung

Das Ausfallverhalten von Leitbahnstrukturen infolge von Elektromigrationsschädigungen wurde sowohl an unpassivierten Proben als auch an Proben mit $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ Deckschicht detailliert untersucht. Abbildung 7.5 veranschaulicht dazu den zeitabhängigen Verlauf der relativen Widerstandserhöhung von strombelasteten Cu Leitbahnen. Ein sprunghafter Anstieg zu unendlich großen Widerstandswerten ist hierbei mit einem Totalausfall der Leitbahn zu erklären. Für vergleichbare Belastungsbedingungen bei einer Stromdichte $j_{\text{EM}} = 2 \text{ MA/cm}^2$ ist eine enorme Verbesserung der Elektromigrationsbeständigkeit vollgekapselter Leitbahnen erkennbar. Als Begründung kann die Unterdrückung eines Materialtransportes über Oberflächendifusionsprozesse herangezogen werden [94,194,248]. Zudem ist eine verbesserte Wärmeableitung über die Passivierungsschicht denkbar. Für jene passivierte Strukturen konnte selbst nach 1000 h eine nur sehr geringe Widerstandserhöhung von weniger als 1,5 % nachgewiesen werden. Daher wurden darauffolgende EM Belastungstests mit $j_{\text{EM}} = 6 \text{ MA/cm}^2$ durchgeführt, sodass experimentell vertretbare Ausfallzeiten zu erwarten waren.

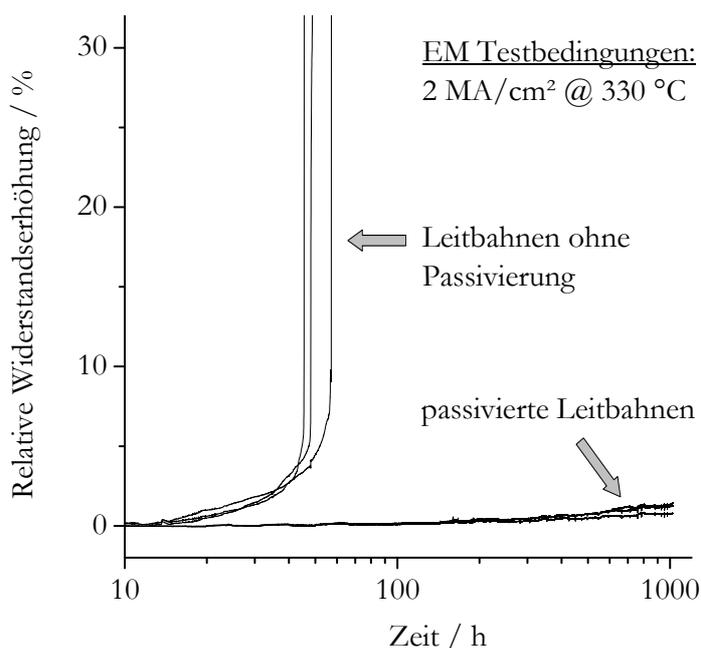


Abb. 7.5 Widerstandserhöhung passivierter und unpassivierter Leitbahn während einer Belastung mit 2 MA/cm^2 bei $330 \text{ }^\circ\text{C}$.

Eine Leitbahnschädigung durch hohe elektrische und thermische Belastungen wird vorwiegend an der schwächsten Grenzfläche zwischen Cu und Passivierungsschicht initiiert [81,89,91,142,240,248,249]. Hierbei spielen unter anderem verringerte Adhäsionskräfte durch mögliche Verunreinigungen sowie CMP induzierte Defekte und Gefügestörungen eine Rolle. Weitaus bedeutsamer sind allerdings die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) α_{therm} , welche für metallische Leiter höhere Werte aufweisen als für Si oder Si-basierte Dielektrika bzw. Passivierungen. Im Detail ergibt sich für die Cu-Ta-Materialpaarung ein TAK Verhältnis von 2,5 ($\alpha_{\text{therm}}(\text{Cu}) = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [209] und $\alpha_{\text{therm}}(\text{Ta}) = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [206,209]), während sich Cu und Si_3N_4 um den Faktor 6,6 unterscheiden ($\alpha_{\text{therm}}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [209,250]). Bei erhöhten Temperaturen resultieren hieraus kritische thermische Spannungszustände insbesondere für die Cu/ Si_3N_4 Grenzfläche. Ein Spannungsabbau kann lediglich über Lochbildung und -wachstum bevorzugt an Korngrenzen erfolgen [83,249]. Mobile Defekte und Verunreinigungen im ECD Cu sind hierbei primär für den Massetransport verantwortlich [236]. Die Lochausbreitung innerhalb der Leitbahn von oben nach unten führt zu einer Verringerung des Leitbahnquerschnittes. Dies hat eine lokale Erhöhung der Stromdichte zur Folge, wodurch die Schädigung bis zur vollständigen Leitbahnunterbrechung vorangetrieben wird. Aus Abb. 7.6 ist dieser Prozess für eine passivierte Kupfer-Damaszen-Leitbahn nachvollziehbar. Im FIB Tiefenquerschnitt zeigt sich nach einer Belastung mit $j_{\text{EM}} = 6 \text{ MA/cm}^2$ bei 330°C ein beginnendes Lochwachstum an der Grenzfläche Cu/ Si_3N_4 (links) sowie ein unterbrochener Leitbahnabschnitt (rechts), der zum Totalausfall führte.

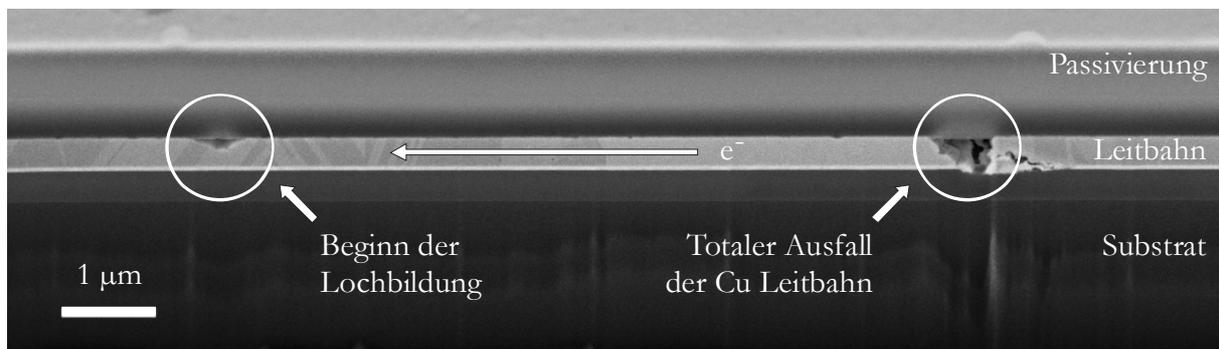


Abb. 7.6 FIB Tiefenquerschnitt entlang einer passivierten Cu Leitbahn nach Abschluss eines Lebensdauerexperimentes mit 6 MA/cm^2 bei 330°C ; beginnendes Lochwachstum an Cu/ Si_3N_4 Grenzfläche (links) und vollkommene Leitbahnunterbrechung (rechts).

Allerdings ist die Cu/Passivierungs-Grenzfläche nicht zwangsläufig als einzige Schwachstelle anzusehen. *Sukharev* und *Zschech* [249] zeigten beispielsweise, dass die Grenzflächenadhäsion durch den Einsatz einer CoWP Deckschicht eine enorme Verstärkung erfährt. Hieraus resultiert eine EM bedingte Lochentstehung bevorzugt am Übergang zwischen Cu und Diffusionsbarriere. Da dort zu Beginn einer regulären elektrochemischen Abscheidung erhöhte Fremdstoffe eingebaut werden, können diese Verunreinigungen eine Lochbildung zusätzlich begünstigen.

Insbesondere Hohlraumformationen in Leitbahnstrukturen fördern die Akkumulation von Leerstellen und damit das Lochwachstum. Diese Defekte sind anhand von FIB Querschnittsuntersuchungen (Abb. 7.7) im massiven Cu bevorzugt an Korngrenzen nachweisbar. Sie resultieren aus dem Cu Kornwachstumsprozess nach der Abscheidung und der damit verbundenen Auflösung von Korngrenzen. Eine weitere Form von Hohlräumen wurde im oberen Grenzflächenbereich nahe der Ta Barriere ermittelt. Hierbei ist von einer lokalen Cu Überätzung während der chemisch-mechanischen Planarisierung auszugehen [251].

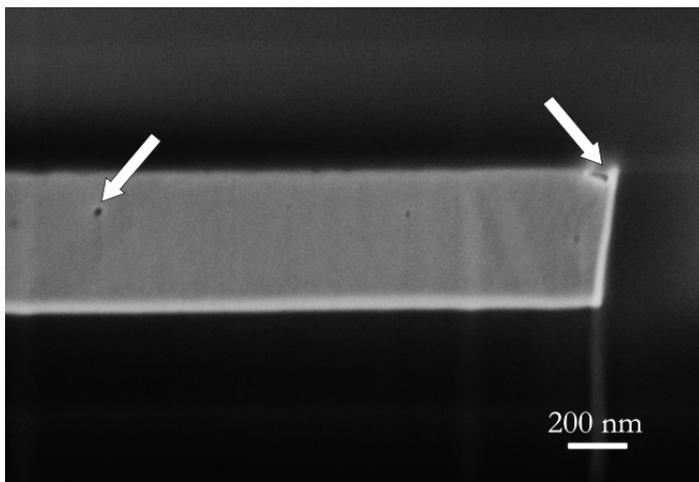


Abb. 7.7 FIB Untersuchung an einer Leitbahnstruktur vor einem Lebensdauerexperiment; Hohlraumformationen sind sowohl im massiven Cu als auch im Übergangsbereich von Cu/Barriere/Si₃N₄ nachweisbar.

7.4 Einfluss von Verunreinigungen auf Elektromigrationsprozesse

Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 1 können metallische Zusätze die Elektromigrationsbeständigkeit kupferbasierter Leiterbahnen positiv beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte hingegen der Einfluss von Verunreinigungen in Form von Cl, S und C verifiziert werden. Die Rolle nichtmetallischer Legierungsbestandteile wird in der Literatur bisher sehr kontrovers diskutiert. So beschreiben *Surbolt* und *Herzig* [237] eine mögliche Erhöhung der Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion durch vermehrte S Verunreinigungen im Cu. Als Hintergrund wird eine S Segregation an die Korngrenzen und die dortige Formierung einer Cu-S Verbindung mit verringerter Diffusivität gegenüber Cu-Cu oder S-S Bindungen angeführt. Auch *Glickman* und *Molotskii* [252] schreiben den an Korngrenzen positionierten Verunreinigungen mit großer Elektronegativität wie S, O oder Cl ein hohes Potential für die Kompensation des Elektronenwindes zu. Für Cu Leitbahnen mit einem bambusförmigen Mikrogefüge erscheinen diese Korngrenzenmodifizierungen allerdings weniger ausschlaggebend, da die strominduzierte Schädigung vorwiegend an den Grenzflächen initiiert werden sollte.

Hinsichtlich möglicher Mechanismen für die EM Lochbildung gibt es eine Vielzahl an Theorien. So erörtern *Korzhanyi* et al. [220] z. B. eine starke Affinität zwischen S Verunreinigungen und Kristalldefekten im Kupfergefüge. Der sich formierende Verbundkomplex von S und Leerstelle ist energetisch sehr stabil und zeigt eine hohe Mobilität innerhalb der Cu Matrix. Jedes an eine Korngrenze oder Grenzfläche segregierende S Atom führt daher eine Leerstelle mit sich und erhöht die Defektdichte im Akkumulationsgebiet. Letztendlich folgt die Bildung von Cu_2S und eines Loches. Daher sollte ein erhöhter S Anteil im Cu Gefüge die EM Resistenz herabsetzen. *Zebe* [253] betrachtete hingegen den Aspekt einer Lochformierung in Abhängigkeit von Elektronenkonfigurationszuständen. Auf der Grundlage einer Spinkompensation sollte demnach die Entstehung von EM Löchern unterdrückt werden, wenn die Summe der Valenzelektronen von Matrixatom und eingelagertem Legierungselement eine ungerade Zahl ergibt. Dies wäre im Fall von Cu $4s^1$ und S $3p^4$ gegeben. Die Theorie geht davon aus, dass ein ungepaartes Elektron die effektive Ladung einer benachbarten Leerstelle erhöht. *Coulombsche* Abstoßungskräfte würden hierdurch einer Koaleszenz von Leerstellen entgegenwirken. Für eine Materialpaarung bestehend aus Cu $4s^1$ und Cl $3p^5$ wäre dies nicht gegeben, wodurch eine EM induzierte Leitbahnschädigung durch Leerstellendiffusion und -akkumulation wesentlich begünstigt werden könnte.

Diesen theoretischen Betrachtungen sollten experimentell ermittelte Daten gegenübergestellt werden. Hierzu erfolgten EM Untersuchungen an passivierten Leitbahnstrukturen mit zwei unterschiedlichen Verunreinigungsgehalten an Cl, S und C. In Abb. 7.8 sind die jeweiligen SIMS Tiefenprofile für die Kupfermetallisierungen A und B dargestellt. Zu erkennen ist ein wesentlich erhöhter Anteil nichtmetallischer Verunreinigungen in Metallisierung B im Vergleich zu A. Insbesondere die untere Grenzfläche Cu/Barriere zeigt eine vermehrte Einlagerung von Cl und S. Aber auch innerhalb der Cu Metallisierung lassen sich verstärkt C, Cl und S nachweisen, die in Richtung der Leitbahnoberfläche eine graduelle Zunahme erfahren.

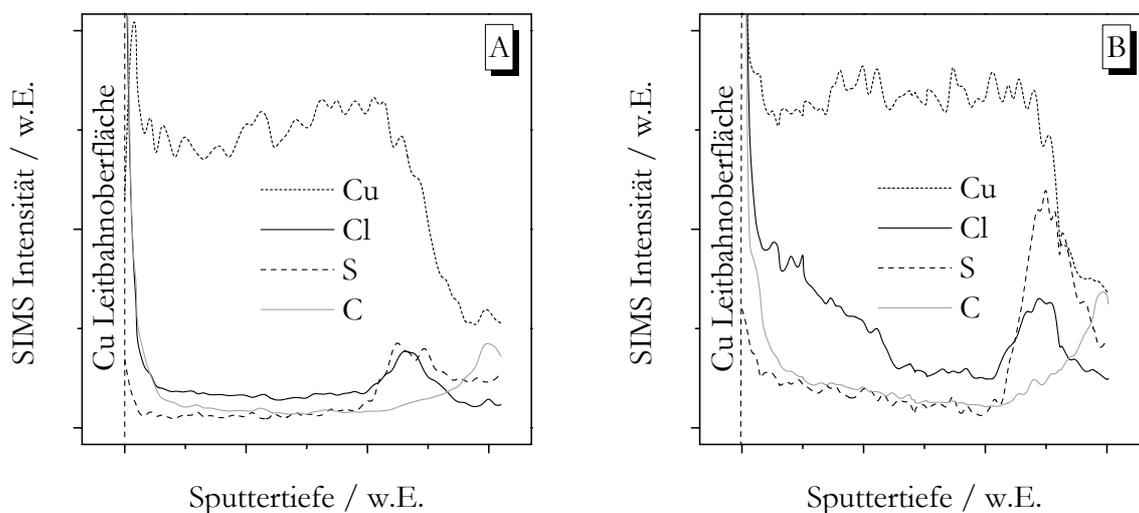


Abb. 7.8 SIMS Tiefenprofile für Kupfer-Damaszen-Leitbahnen mit unterschiedlichen Gehalten an Cl, S und C Verunreinigungen.

Um den Einfluss dieser unterschiedlichen Verunreinigungszustände für die Lebensdauer von Kupferleitbahnen zu verifizieren, wurden Elektromigrationsexperimente mit $j_{EM} = 6 \text{ MA/cm}^2$ im Temperaturbereich zwischen $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $510 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Als Ausfallkriterium wurde eine Widerstandserhöhung von 20 % gewählt. Anhand der ermittelten Aktivierungsenergien lässt sich ableiten, dass weniger verunreinigte Metallisierungen eine wesentlich erhöhte Elektromigrationsresistenz aufweisen (Abb. 7.9). Im Detail zeigt sich z. B. für vergleichbare mittlere Ausfallzeiten beider Metallisierungen A und B eine Temperaturdifferenz von $\Delta T > 200 \text{ K}$. Die Aktivierungsenergie von $Q_A = (1,00 \pm 0,06) \text{ eV}$ für Kupferleitbahnen mit geringen Verunreinigungen entspricht den Ergebnissen, die bereits in zahlreichen Publikationen [90,93,94] für Cu mit SiN Passivierung beschrieben werden ($Q_{\text{Literatur}} = (1,00 \pm 0,10) \text{ eV}$).

Höhere Anteile nichtmetallischer Verunreinigungen in Cu Leitbahnen reduzieren die Aktivierungsenergie für Elektromigration. Es wird ein Wert $Q_B = (0,65 \pm 0,03) \text{ eV}$ ermittelt, der mit Metallisierungen aus Al [254] oder Cu(Ag) [6] vergleichbar ist. Hierdurch bestätigt es sich, dass für eine erhöhte Lebensdauer von Kupferleitbahnen ein möglichst hoher Reinheitsgrad hinsichtlich abscheidungsbedingter nichtmetallischer Verunreinigungen anzustreben ist.

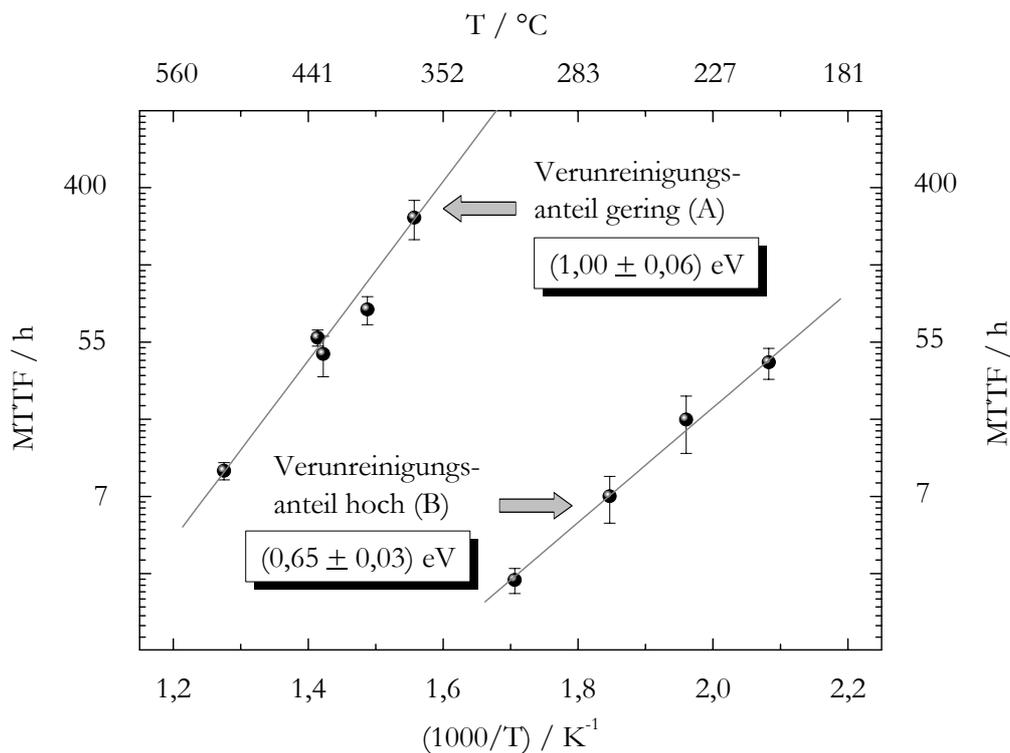


Abb. 7.9 Lebensdaueruntersuchungen sowie daraus extrahierte Aktivierungsenergien für Elektromigration von Cu Leitbahnen mit geringen (A) und hohen Gehalten (B) an Cl, S und C Verunreinigungen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung der Mikroelektronik wird durch eine fortschreitende Miniaturisierung der Bauelemente geprägt. Infolge einer Reduzierung der Querschnittflächen von Leitbahnstrukturen erhöht sich die elektrische Leistungsdichte und die Übertragungsgeschwindigkeiten werden zunehmend durch das Leitbahnmaterial bestimmt. In modernen höchstintegrierten Schaltkreisen repräsentiert Kupfer das verbreitetste Leitbahnmaterial, welches vorwiegend mittels elektrochemischer Abscheidung (ECD) in vergrabene Damaschen-Strukturen eingebracht wird. Bisher fehlten allerdings zusammenhängende Untersuchungen zu Depositionsmechanismen, zum Mikrogefüge, zur Mikrogefügeumwandlung, zum Einbau von Fremdstoffen und zum Elektromigrationsverhalten von Kupfer-Damaschen-Leitbahnen in Abhängigkeit vom Verunreinigungsgrad. Diese Arbeit hatte sich jener Thematik angenommen, um elektrochemisch abgeschiedene Kupfermetallisierungen für Leitbahnapplikationen detailliert zu charakterisieren.

Für die elektrochemische Kupferabscheidung stand eine kommerzielle Anlage zur Beschichtung von 3 und 4 Zoll Wafersubstraten zur Verfügung. Des Weiteren gestattete eine eigenkonzipierte PTFE Abscheidenzelle die Kupferdeposition auf $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ Probenstücken. Dies ermöglichte einen effektiven Materialeinsatz und eine umfangreiche Variation der Abscheidebedingungen. Als Substrat kamen thermisch oxidierte Silizium-Einkristall-Scheiben mit einer Ta-basierten Diffusionsbarriere und einer 50 nm PVD Cu Keimschicht zum Einsatz. Der Elektrolyt bestand aus einer schwefelsauren CuSO_4 Lösung, dem geringe Anteile an organischen und anorganischen Additiven zugesetzt wurden.

Die Untersuchungen zum ECD Cu Mikrogefüge unmittelbar nach der Abscheidung zeigen die Schichtdickenunabhängigkeit der mittleren Abscheidekorngröße. Variationen des Additivgehaltes im Elektrolyten bzw. der Abscheidestromdichte belegen hingegen eine Korngrößenzunahme mit Verringerung des jeweiligen Abscheideparameters. Hinsichtlich der Kristallitorientierung ist eine Inhomogenität mit zunehmender Schichtdicke nachweisbar. So sind die ersten Kristalllagen im ECD Cu einem basisorientierten (BR) Gefüge zuzuordnen, welches die Textur des Unterlagematerials, in diesem Falle der PVD Cu Keimschicht, reproduziert. Für Schichtdicken um 250 nm erfolgt eine rapide Transformation zum feldorientierten (FI) Gefüge, dass vorwiegend von den Abscheidebedingungen bestimmt wird.

Zusammen mit weiteren Erkenntnissen zum Einbau von Fremdstoffen und zur Versetzungsdichte konnten entscheidende Einflussfaktoren für die ECD Cu Rekristallisation eruiert werden. Diese stellt eine Mikrogefügeumwandlung bei Raumtemperatur dar und zeigt eine kinetische Abhängigkeit von den drei Abscheideparametern ECD Cu Schichtdicke, Stromdichte

und relativer Additivkonzentration im Elektrolyten. Das selbstinduzierte Kornwachstum resultiert aus einer Verringerung der Versetzungsdichte, der Korngrenzenenergie sowie der Oberflächen- und Grenzflächenenergie. Diese unabhängigen Einzelprozesse werden der primären, sekundären bzw. tertiären Rekristallisation zugesprochen und sind in ihrer Summe als Triebkraft für das Wachstum einzelner bevorzugter Kristallite anzusehen (Abb. 8.1).

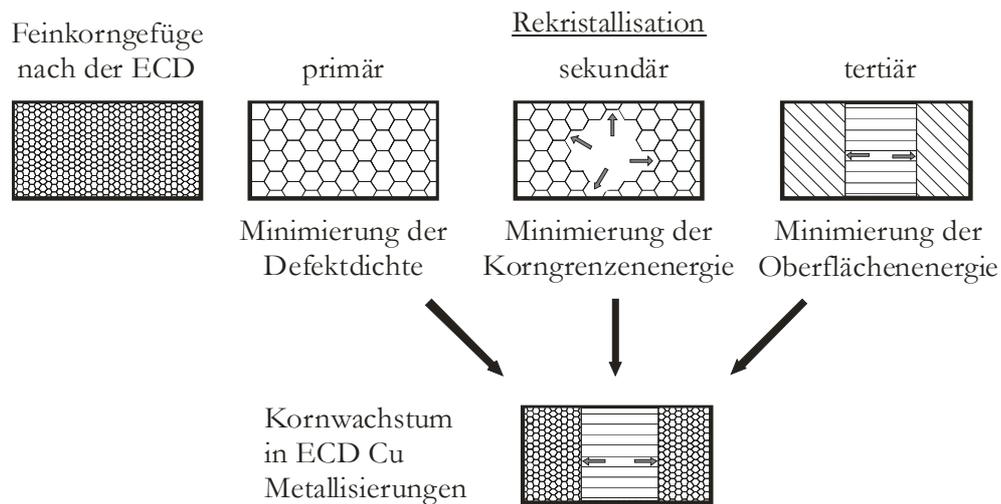


Abb. 8.1 Schematische Darstellung zur primären, sekundären und tertiären Rekristallisation in ECD Cu Metallisierungen.

Theoretische Modellierungen ermöglichen eine gute Simulation der experimentell bestimmten Inkubations- und Rekristallisationszeiten in Abhängigkeit von verschiedenen Abscheidebedingungen. Hierdurch eröffnet sich eine umfassende Charakterisierung der ECD Cu Rekristallisation auf der Basis physikalischer Modelle. Zudem gelingt die Evaluierung von Einflussgrößen in Form von Beschichtungs- und Gefügeparametern hinsichtlich ihrer Gewichtung. Beispielsweise verringert ein hoher BR Gefügeanteil mit ausgeprägter Fasertextur die Kornwachstumskinetik und induziert eine vollständige Hemmung der Rekristallisation für sehr dünne ECD Cu Metallisierungen < 500 nm auf einer Ta Diffusionsbarriere.

Die Variation des Barrierematerials ermöglicht eine Modifikation der BR Textur. Dies ist auf eine Veränderung der PVD Cu Kristallitorientierung infolge unterschiedlicher Grenzflächenenergiezustände zurückzuführen. Liegt demnach ein vermehrt regellos orientiertes BR Gefüge vor, so ist eine drastische Beschleunigung der Rekristallisation zu verzeichnen. Entsprechend der Keimbildungs- und Keimwachstumstheorie fördert ein schnelles Kornwachstum die Entstehung von Mikrogefügen mit vermindertem mittleren Korndurchmesser. Im Einzelnen wurde die Applikation von Ta, TaSiN und TaN als Barrierematerialien untersucht. Insbesondere im Falle der Cu/Ta Paarung gibt es Anzeichen für eine sehr gute Grenzflächenadhäsion und während der vergleichsweise langsamen Mikrogefügeumwandlung entwickeln sich die größten Kornstrukturen. Daher stand dieses Metallisierungssystem im Fokus der Untersuchungen und wurde ebenfalls für die Elektromigration-Damaszen-Leitbahnen verwendet.

Rekristallisierte ECD Cu Schichten zeigen die Ausbildung kolumnarer Körner ohne Indizien auf eine vormalige ECD/PVD Cu Grenzfläche. Mit ansteigender Schichtdicke entwickeln sich vermehrt Zwillinge und eine Textur mit verringerten $\{111\}$ Anteil. Zudem besteht eine starke Schichtdickenabhängigkeit und eine schwache Abhängigkeit zwischen der Additivkonzentration und der mittleren Korngröße nach vollendeter Mikrogefügeumwandlung. Für die Rekristallisation gibt es Hinweise einer positiven Beeinflussung durch mechanische Druckspannungen. Eine zusätzliche thermische Behandlung fördert keine gravierenden Veränderungen der Kornstruktur und die Textur bleibt vollkommen unbeeinflusst.

Auch ECD Cu Fremdstoffe wie Cl, S, C bzw. C_xH_y (Kohlenwasserstoffe) beeinflussen die Rekristallisation. Dies ist insbesondere für die Elektrolytalterung von Relevanz. Hierbei zeigen glanzbildende Additive wie SPS eine chemische Instabilität, sodass vermehrte Verunreinigungen in die ECD Cu Schicht eingebaut werden. Infolge einer dadurch verminderten Rekristallisationstriebkraft formieren sich kleinere Kornstrukturen, die selbst durch eine zusätzliche Wärmebehandlung keine vergleichbaren Korngrößen wie im Fall von frisch angesetzten Elektrolytbädern erreichen.

Die Initiierung der Mikrogefügeumwandlung setzt die selbstinduzierte Segregation eines Großteils an eingebauten C_xH_y bei Raumtemperatur aus der Cu Schicht voraus. Dies konnte durch GD-OES und SIMS Messungen belegt werden. Die Metallisierung erreicht damit einen höheren Reinheitsgrad und die Korngrenzen eine verbesserte Mobilität. Für hohe Temperaturen bei 400 °C segregieren neben C-Verbindungen auch S bzw. S-Verbindungen an die Cu Oberfläche. Cl verbleibt hingegen zum Großteil sehr ortsstabil in der ECD Cu Matrix.

Der Einbau dieser Fremdstoffe ist eindeutig auf die organischen und anorganischen Additive im Elektrolyten zurückzuführen. Ausschlaggebend ist hierbei die Adsorption von Additiven auf der kathodischen Substratoberfläche. Von besonderer Relevanz ist dies für die Platzierung des Wafers im Bad vor dem Start der Beschichtung. Daher ist vorwiegend zu Beginn der Abscheidung ein erhöhter Fremdstoffeinbau in die ersten ECD Cu Monolagen nachweisbar. Erhöhte Additivgehalte im Elektrolyten oder gepulste Abscheidungen fördern zudem einen vermehrten Fremdstoffeintrag in die gesamte Kupferschicht. Entscheidend sind die Konzentration der Akzelerator-Additive sowie die Überspannungsverhältnisse während der Abscheidung. Der überwiegende Teil an Verunreinigungen ist an den Korngrenzen im Gefüge vorzufinden.

Neben der Aufklärung von Mechanismen zum Einbau von Fremdstoffen in elektrochemisch abgeschiedenen Cu Metallisierungen bestand auch das Ziel, Möglichkeiten für eine Verringerung dieser Verunreinigungen zu ermitteln. Eine Alternative stellt die Anschlaggalvanisierung dar. Hierbei liegt an Anode und Kathode bereits ein Potential an, bevor der Elektrolyt schnellstmöglich zwischen beide Elektroden eingebracht wird. Dadurch ist es möglich, die Additivadsorption auf dem Wafersubstrat weitgehend zu verhindern und somit den Fremdstoffeinbau an der ECD/PVD Cu Grenzfläche nahezu vollständig zu unterbinden.

Für zukünftige Arbeiten sollte aber auch die Desorption des Oberflächenadditivfilmes auf dem Wafersubstrat durch einen anodischen Umkehrpuls unmittelbar vor dem Beginn der Cu Abscheidung näher charakterisiert werden.

In einem abschließenden Forschungsschwerpunkt galt es, den Einfluss von Verunreinigungen in ECD Cu Leitbahnmetallisierungen auf die Elektromigrationsbeständigkeit zu untersuchen. Hierzu wurden vergrabene NIST Strukturen in Damaszen-Technologie mit Ta Diffusionsbarriere hergestellt. Alle Leitbahnen wurden einer Wärmebehandlung unterzogen, um eine vollständige Rekristallisation zu gewährleisten. Die bevorzugte Leitbahnbreite von $2\ \mu\text{m}$ sollte einen möglichen Einfluss des Barrierematerials sowie des *size-effects* auf die Lebensdauer ausschließen. Für die thermoelektrischen Belastungstests kam eine eigenkonzipierte Messeinrichtung für simultane EM Untersuchungen an bis zu 12 Leitbahnen zum Einsatz. Alle Experimente erfolgten unter Hochvakuumbedingungen im Temperaturbereich zwischen $200\ \text{°C}$ und $510\ \text{°C}$. Die Applikation einer $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ Deckschicht zeigte eine enorme Verbesserung der EM Beständigkeit bei $2\ \text{MA}/\text{cm}^2$. Daher wurde allen passivierten Cu Leitbahnen eine Stromdichte von $6\ \text{MA}/\text{cm}^2$ aufgeprägt, sodass experimentell vertretbare Ausfallzeiten ermittelt werden konnten.

Die Initiierung des Schädigungsprozesses erfolgt an der Grenzfläche zwischen Cu und Passivierung. Als Ursache werden erhöhte thermische Spannungen infolge stark unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Cu und Si_3N_4 angenommen. Die Lochentstehung induziert eine lokal erhöhte Stromdichte durch die Querschnittsverringerung der Cu Leitbahn. Dies fördert eine fortschreitende Lochausbreitung bis zur vollständigen Leitbahnunterbrechung.

Eine derartige Schädigung repräsentiert einen thermisch aktivierten Prozess und ermöglicht das Auftragen der mittleren Ausfallzeit in Abhängigkeit von der Temperatur als *Arrhenius*-Funktion. Für ECD Cu Leitbahnen mit geringem Fremdstoffgehalt an Cl, S und C wird hieraus eine Aktivierungsenergie von $Q = (1,00 \pm 0,06)\ \text{eV}$ ermittelt. Anderweitig publizierte Ergebnisse zu Cu/SiN Metallisierungssystemen decken sich mit diesem Resultat. Ein erhöhter Anteil an Verunreinigungen im Cu fördert hingegen einen frühzeitigeren Ausfall der Leitbahnen. Im Detail ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $Q = (0,65 \pm 0,03)\ \text{eV}$, die der für Al und Cu(Ag) Metallisierungen vergleichbar ist. Eine positive Beeinflussung der Elektromigrationsresistenz durch abscheidungsbedingte nichtmetallische Fremdstoffe im ECD Cu kann daher ausgeschlossen werden. Es sollte ein möglichst hoher Reinheitsgrad angestrebt werden, der auch den ITRS Vorgaben hinsichtlich der geforderten geringen Leitbahnwiderstände entgegenkommt.

Insbesondere mobile Fremdstoffe wie S können unter einer Paarbildung mit Leerstellen im Cu Gefüge an die Grenzflächen segregieren und diese schwächen. Die Cu/Passivierungsgrenzfläche repräsentiert allerdings nicht zwangsläufig die einzige Schwachstelle. Im Falle einer adhäsionsverstärkenden Deckschicht wie CoWP zeigt sich beispielsweise eine elektromigrationsbedingte Lochentstehung bevorzugt am Übergang zwischen Cu und Diffusionsbarriere. Es ist

anzunehmen, dass verringerte Verunreinigungen durch die Anwendung der Anschlaggalvanisierung zu einer Erhöhung der Leitbahnbeständigkeit für Cu Metallisierungen mit CoWP Passivierung beitragen. Dies könnte ein Schwerpunkt für weitere Untersuchungen sein.

Die dargestellten Erkenntnisse zum ECD Cu Mikrogefüge, zur Mikrogefügeumwandlung sowie zum abscheidungsbedingten Einbau von Fremdstoffen repräsentieren einen wichtigen Beitrag für die BEOL Prozessoptimierung. Dies ist insbesondere für die zunehmende Verringerung der Strukturweite von Relevanz, um die Leistungsbeständigkeit höchstintegrierter Schaltkreise zu verbessern. Die gewonnenen Resultate können jedoch auch auf andere Bereiche der Mikroelektronik wie beispielsweise die Herstellung von SAW (*surface acoustic wave*) Bauelementen übertragen werden [255,256]. Hinsichtlich der Elektromigrationsresistenz in Abhängigkeit von nichtmetallischen Verunreinigungen wie Cl, S und C im ECD Cu bestätigt sich in erster Näherung die Maxime „*The purer copper is the better copper*“. Fortführend sollte jedoch auch der individuelle Einfluss jener nichtmetallischen Verunreinigungen auf die Elektromigrationsbeständigkeit von ECD Cu Leitbahnen charakterisiert werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Zantye, P.B.; Kumar, A.; Sikder, A.K.: *Chemical mechanical planarization for microelectronics applications*, Mater. Sci. Eng. R 45 (2004) S. 89-220.
- [2] Wetzig, K.; Schneider, C.M.: *Metal Based Thin Films for Electronics*, WILEY-VCH, 2. Auflage (2006).
- [3] Muraka, S.P.; Verner, I.V.; Gutmann, R.J.: *Copper - Fundamental Mechanisms for Microelectronic Applications*, WILEY (2000).
- [4] International Technology Roadmap for Semiconductors (2004), <http://public.itrs.net>.
- [5] Brongersma, S.H.; Beyer, G.; Maex, K.: *Sowing the seeds for larger Cu grains in narrow Cu wires*, Future Fab Intl. 18 (2005), <http://www.future-fab.com>.
- [6] Strehle, S.: *Cu(Ag)-Legierungsschichten als Werkstoff für Leiterbahnen höchstintegrierter Schaltkreise*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2007).
- [7] Glickman, E.; Nathan, M.: *On the unusual electromigration behavior of copper interconnects*, J. Appl. Phys. 80 (1996) Nr. 7, S. 3782-3791.
- [8] Park, C.W.; Vook, R.W.: *Electromigration-resistant Cu-Pd alloy films*, Thin Solid Films 226 (1993) Nr. 2, S. 238-247.
- [9] Hu, C.-K.; Luther, B.; Kaufman, F.B.; Hummel, J.; Uzoh, C.; Pearson, D.J.: *Copper interconnection integration and reliability*, Thin Solid Films 262 (1995) Nr. 1-2, S. 84-92.
- [10] Tu, K.N.: *Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects*, J. Appl. Phys. 94 (2003) Nr. 9, S. 5451-5473.
- [11] Murarka, S.P.: *Multilevel interconnections for ULSI and GSI era*, Mater. Sci. Eng. R 19 (1997) Nr. 3-4, S. 87-151.
- [12] Kanani, N.: *Kupferschichten – Abscheidung, Eigenschaften, Anwendung*, Eugen G. Leuze Verlag, 1. Auflage (2000).
- [13] Nogami, T.; Preusse, A.; Dubin, V.: *Apparatus for forming a copper interconnect*, Patent Nr. US 6106680 A (2000).
- [14] Ritzdorf, T.; Wilson, G.J.; McHugh, P.R.; Woodruff, D.J.; Hanson, K.M.; Fulton, D.: *Design and modeling of equipment used in electrochemical processes for microelectronics*, IBM J. Res. Develop. 49 (2005) Nr. 1, S. 65-76.
- [15] Bohr, M.T.: *Technology development strategies for the 21st century*, Appl. Surf. Sci. 100-101 (1996) S. 534-540.

- [16] Andricacos, P.C.; Uzoh, C.; Dukovic, J.O.; Horkans, J.; Deligianni, H.: *Damascene copper electroplating for chip interconnections*, Electrochem. Microfab. 42 (1998) Nr. 5, S. 567-574.
- [17] Andricacos, P.C.; Uzoh, C.; Dukovic, J.O.; Horkans, J.; Deligianni, H.: *Damascene copper electroplating for chip interconnections*, IBM J. Res. Develop. 42 (1998) Nr. 5, S. 567-574.
- [18] Murarka, S.P.; Gutmann, R.J.; Kaloyeros, A.E.; Lanford, W.A.: *Advanced multilayer metallization schemes with copper as interconnection metal*, Thin Solid Films 236 (1993) Nr. 1-2, S. 257-266.
- [19] Lanford, W.A.; Ding, P.J.; Wang, W.; Hymes, S.; Murarka, S.P.: *Alloying of copper for use in microelectronic metallization*, Mater. Chem. Phys. 41 (1995) Nr. 3, S. 192-198.
- [20] Hilleringmann, U.: *Silizium-Halbleitertechnologie*, Teubner Verlag, 4. Auflage (2004).
- [21] Gutmann, R.J.; Chow, T.P.; Kaloyeros, A.E.; Lanford, W.A.; Murarka, S.P.: *Thermal stability of on-chip copper interconnect structures*, Thin Solid Films 262 (1995) Nr. 1-2, S. 177-186.
- [22] Hübner, R.: *Dünne tantalbasierte Diffusionsbarrieren für die Kupfer-Leitbahntechnologie: Thermische Stabilität, Ausfallmechanismen und Einfluss auf die Mikrostruktur des Metallisierungsmaterials*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2004).
- [23] Simka, H.; Shankar, S.; Duran, C.; Haverty, M.: *Fundamentals of Cu/barrier-layer adhesion in microelectronic processing*, Mater. Res. Soc. Symp. Tagungsband 863 (2005) S. 283-288.
- [24] Haefler, R.: *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie - Teil I: Beschichtung von Oberflächen*, Springer, 5. Auflage (1987).
- [25] Atkins, P.W.; De Paula, J.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 8. Auflage (2006).
- [26] Forker, W.: *Elektrochemische Kinetik*, Akademie-Verlag (1966).
- [27] Bart, H.J.: *Reactive extraction*, Springer, 1. Auflage (2001).
- [28] Hamann, C.H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie*, WILEY-VCH, 4. Auflage (2005).
- [29] Kim, G.S.; Merchant, T.; D'Urso, J.; Gochberg, L.A.; Jensen, K.F.: *Systematic study of surface chemistry and comprehensive two-dimensional tertiary current distribution model for copper electrochemical deposition*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) Nr. 11, S. C761-C772.
- [30] Wildberger, A.: *Zum Stoffübergang bei der Flüssig-Flüssig Extraktion im elektrischen Hochspannungsfeld*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern (2004).
- [31] Purushothaman, B.K.; Morrison, P.W.; Landau, U.: *Reducing mass-transport limitations by application of special pulsed current modes*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) Nr. 4, S. J33-J39.
- [32] Ibl, N.: *Stofftransport bei der Elektrolyse mit Gasrührung*, Chemie-Ingenieur-Technik 43 (1971) Nr. 4, S. 202-215.
- [33] Landolt, D.: *Mechanistische Gesichtspunkte der elektrochemischen Metallbearbeitung*, Chemie-Ingenieur-Technik 45 (1973) Nr. 3, S. 188-193.

- [34] Krause, A.: *Elektrokristallisation von Kobalt und Kupfer unter Einwirkung homogener Magnetfelder*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2006).
- [35] Krause, A.: *Elektrokristallisation von Kobalt und Kupfer unter Einwirkung homogener Magnetfelder*, Sierke Verlag (2006).
- [36] Lorenz, W.J.: *Initialvorgänge der kathodischen Metallabscheidung*, Chemie-Ingenieur-Technik 45 (1973) Nr. 4, S. 175-178.
- [37] Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, VCH, 2. Auflage (1990).
- [38] Schlesinger, M.; Paunovic, M.: *Modern Electroplating*, Wiley, 4. Auflage (2000).
- [39] Andricacos, P.C.: *Copper on-chip interconnections*, Electrochem. Soc. Interface 8 (1999) Nr. 1, S. 32-37.
- [40] Landau, U.: *Copper metallization of semiconductor interconnects - issues and prospects*, The Electrochemical Society Meeting Tagungsband (2000) .
- [41] Bonou, L.; Eyraud, M.; Denoyel, R.; Massiani, Y.: *Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements*, Electrochim. Acta 47 (2002) S. 4139-4148.
- [42] Cao, Y.; Taephaisitphongse, P.; Chalupa, R.; West, A.C.: *Three-Additive Model of Superfilling of Copper*, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) Nr. 7, S. C466-C472.
- [43] Dow, W.P.; Huang, H.S.; Yen, M.Y.; Huang, H.C.: *Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) Nr. 6, S. C425-C434.
- [44] Farndon, E.E.; Walsh, F.C.; Campbell, S.A.: *Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions*, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) S. 574-583.
- [45] Moffat, T.P.; Benovich, J.E.; Huber, W.H.; Stanishevsky, A.; Kelly, D.R.; Stafford, G.R.; Jossell, D.: *Superconformal Electrodeposition of Copper in 500-90 nm Features*, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) Nr. 12, S. 4524-4535.
- [46] Moffat, T.P.; Wheeler, D.; Huber, W.H.; Jossell, D.: *Superconformal Electrodeposition of Copper*, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) Nr. 4, S. C26-C29.
- [47] Tan, M.; Harb, J.N.: *Additive behavior during copper electrodeposition in solutions containing Cl⁻, PEG, and SPS*, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) Nr. 6, S. C420-C425.
- [48] Vereecken, P.M.; Binstead, R.A.; Deligianni, H.; Andricacos, P.C.: *The chemistry of additives in damascene copper plating*, IBM J. Res. Develop. 49 (2005) Nr. 1, S. 3-18.
- [49] West, M.; McDonald, R.; Anderson, M.; Kingston, S.; Mui, R.: *Controlling Copper Electrochemical Deposition (ECD)*, International Conference on Characterization and Metrology for ULSI Technology Tagungsband 683 (2003) S. 504-513.

- [50] Kim, S.-K.; Kim, J.J.: *Superfilling Evolution in Cu Electrodeposition*, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) Nr. 9, S. C98-C100.
- [51] Moffat, T.P.; Wheeler, D.; Edelstein, M.D.; Jossell, D.: *Superconformal film growth: Mechanism and quantification*, IBM J. Res. Develop. 49 (2005) Nr. 1, S. 19-36.
- [52] West, A.C.; Mayer, S.; Reid, J.: *A superfilling model that predicts bump formation*, Electrochem. Solid State Lett. 4 (2001) Nr. 7, S. C50-C53.
- [53] Zhang, W.; Brongersma, S.H.; Conard, T.; Wu, W.; Van Hove, M.; Vandervorst, W.; Maex, K.: *Impurity incorporation during copper electrodeposition in the curvature-enhanced accelerator coverage regime*, Electrochem. Solid State Lett. 8 (2005) Nr. 7, S. C95-C97, 173.
- [54] Josell, D.; Wheeler, D.; Huber, W.H.; Bonevich, J.E.; Moffat, T.P.: *A simple equation for predicting superconformal electrodeposition in submicrometer trenches*, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) Nr. 12, S. C767-C773.
- [55] Wheeler, D.; Josell, D.; Moffat, T.P.: *Modeling superconformal electrodeposition using the level set method*, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) Nr. 5, S. C302-C310.
- [56] Dow, W.P.; Huang, H.S.; Yen, M.Y.; Chen, H.H.: *Roles of chloride ion in microvia filling by copper electrodeposition - II. Studies using EPR and galvanostatic measurements*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) Nr. 2, S. C77-C88.
- [57] Akolkar, R.; Landau, U.: *A time-dependent transport-kinetics model for additive interactions in copper interconnect metallization*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) Nr. 11, S. C702-C711.
- [58] Dubin, V.M.; Brewer, R.R.; Simka, H.; Shankar, S.: *Characterization and Control of Cu Electroplating Chemistries for On-chip Metallization*, Future Fab Intl. 13 (2002) S. 244-251, <http://www.future-fab.com>.
- [59] Nagy, Z.; Blaudeau, J.P.; Hung, N.C.; Curtiss, L.A.; Zurawski, D.J.: *Chloride Ion Catalysis of the Copper Deposition Reaction*, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) Nr. 6, S. L87-L89.
- [60] Yoon, S.; Schwartz, M.; Nobe, K.: *Rotating Ring-disk Electrode Studies of Copper Electrodeposition: Effect of Chloride Ions and Organic Additives*, Plat. Surf. Fin. 81 (1994) S. 65-74.
- [61] Militzer, M.; Freundlich, P.; Bizzotto, D.: *Abnormal grain growth in electrochemically deposited Cu films*, Mat. Sci. Forum 467-470 (2004) S. 1339-1344.
- [62] Gabrielli, C.; Mocoteguy, P.; Perrot, H.; Nieto-Sanz, D.; Zdunek, A.: *A model for copper deposition in the damascene process*, Electrochim. Acta 51 (2006) Nr. 8-9, S. 1462-1472.
- [63] Feng, Z.V.; Li, X.; Gewirth, A.A.: *Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: A surface-enhanced Raman study*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) Nr. 35, S. 9415-9423.
- [64] Hebert, K.R.; Adhikari, S.; Houser, J.E.: *Chemical mechanism of suppression of copper electrodeposition by poly (ethylene glycol)*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) Nr. 5, S. C324-C329.

- [65] Hebert, K.R.: *Role of chloride ions in suppression of copper electrodeposition by polyethylene glycol*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) Nr. 5, S. C283-C287.
- [66] Rashkov, S.; Stoichev, D.S.: *Über die elektrolytische Abscheidung, das Wachstum und die Struktur von Kupferüberzügen aus sauren Elektrolyten*, Surf. Technol. 6 (1978) S. 155-177.
- [67] Paufler, P.; Schulze, G.E.R.: *Physikalische Grundlagen mechanischer Festkörpereigenschaften II*, Akademie-Verlag, 1. Auflage (1978).
- [68] Schatt, W.; Worch, H.: *Werkstoffwissenschaft*, WILEY-VCH, 9. Auflage (2003).
- [69] Schulze, G.E.R.: *Metallphysik*, Akademie-Verlag, 2. Auflage (1974).
- [70] Gottstein, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, 2. Auflage (2001).
- [71] Christian, J.W.: *The theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon Press, 1. Auflage (1965).
- [72] Paik, J.M.; Park, Y.J.; Yoon, M.S.; Lee, J.H.; Joo, Y.C.: *Anisotropy of grain boundary energies as cause of abnormal grain growth in electroplated copper films*, Scr. Mater. 48 (2003) S. 683-688.
- [73] Molodov, D.A.; Konijnenberg, P.J.; Barrales-Mora, L.A.; Mohles, V.: *Magnetically controlled microstructure evolution in non-ferromagnetic metals*, Journal of Materials Science 41 (2006) Nr. 23, S. 7853-7861.
- [74] Detavernier, C.; Rossnagel, S.; Noyan, C.; Guha, S.; Cabral, C.; Lavoie, C.: *Thermodynamics and kinetics of room-temperature microstructural evolution in copper films*, J. Appl. Phys. 94 (2003) Nr. 5, S. 2874-2881.
- [75] Humphreys, F.J.; Hatherly, M.: *Recrystallization and related annealing phenomena*, Elsevier Science Ltd, 1. Auflage (1996).
- [76] Smith, C.S.: *Grains, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure*, Trans. AIME 175 (1948) S. 15-51.
- [77] Neidhardt, A.; Reinhold, U.; Krauthem, G.; Zehe, A.: *Porenbildung beim Elektrotransport*, Wiss. Beiträge d. IH Zwickau 6 (1980) Nr. 4, S. 101-106.
- [78] Schulze, G.E.R.: *Diffusion in metallischen Werkstoffen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1 (1970).
- [79] Basaran, C.; Lin, M.: *Damage mechanics of electromigration induced failure*, Mech. Mater. 40 (2008) Nr. 1-2, S. 66-79.
- [80] Lin, M.H.; Basaran, C.: *Electromigration induced stress analysis using fully coupled mechanical-diffusion equations with nonlinear material properties*, Comp. Mater. Sci. 34 (2005) Nr. 1, S. 82-98.
- [81] Zschech, E.; Blum, W.; Zienert, I.; Besser, P.R.: *Effect of copper line geometry and process parameters on interconnect microstructure and degradation processes*, Z. Metallkunde 92 (2001) Nr. 7, S. 803-809.

- [82] Black, J.R.: *Electromigration - A Brief Survey and Some Recent Results*, Ieee Trans. Electr. Devices ED16 (1969) Nr. 4, S. 338.
- [83] Lloyd, J.R.: *Electromigration and mechanical stress*, Microelectron. Eng. 49 (1999) Nr. 1-2, S. 51-64.
- [84] Arzt, E.; Kraft, O.; Spolenak, R.; Joo, Y.C.: *Physical metallurgy of electromigration: Failure mechanisms in miniaturized conductor*, Z. Metallkunde 87 (1996) Nr. 11, S. 934-942.
- [85] Hau-Riege, C.S.: *An introduction to Cu electromigration*, Microelectron. Reliab. 44 (2004) S. 195-205.
- [86] Lloyd, J.R.: *Electromigration in integrated circuit conductors*, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) Nr. 17, S. R109-R118.
- [87] Arzt, E.; Kraft, O.; Möckl, U.E.: *Electromigration damage in conductor lines: Recent progress in microscopic observation and mechanistic modelling*, Mater.Res.Soc.Symp. Tagungsband 338 (1994) S. 397-408.
- [88] Gan, Z.; Shao, W.; Mhaisalkar, S.G.; Chen, Z.; Li, H.: *The influence of temperature and dielectric materials on stress induced voiding in Cu dual damascene interconnects*, Thin Solid Films 504 (2006) Nr. 1-2, S. 161-165.
- [89] Hu, C.K.; Gignac, L.; Rosenberg, R.; Liniger, E.; Rubino, J.; Sambucetti, C.; Domenicucci, A.; Chen, X.; Stamper, A.K.: *Reduced electromigration of Cu wires by surface coating*, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) Nr. 10, S. 1782-1784.
- [90] Hu, C.K.; Gignac, L.M.; Rosenberg, R.; Herbst, B.; Smith, S.; Rubino, J.; Canaperi, D.; Chen, S.T.; Seo, S.C.; Restaino, D.: *Atom motion of Cu and Co in Cu damascene lines with a CoWP cap*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) Nr. 24, S. 4986-4988.
- [91] Hu, C.K.; Gignac, L.; Rosenberg, R.: *Electromigration of Cu/low dielectric constant interconnects*, Microelectron. Reliab. 46 (2006) Nr. 2-4, S. 213-231.
- [92] Krautheim, G.; Neidhardt, A.; Reinhold, U.; Zehe, A.: *Non-Arrhenius Behaviour and Divacancy Contribution in Self-Diffusion of ⁶⁴Cu in Cu*, Kristall und Technik 14 (1979) Nr. 12, S. 1491-1500.
- [93] Zschech, E.; Engelmann, H.J.; Meyer, M.A.; Kahlert, V.; Vairagar, A.V.; Mhaisalkar, S.G.; Krishnamoorthy, A.; Yan, M.Y.; Tu, K.N.; Sukharev, V.: *Effect of interface strength on electromigration-induced inlaid copper interconnect degradation: Experiment and simulation*, Z. Metallkunde 96 (2005) Nr. 9, S. 966-971.
- [94] Hu, C.K.; Gignac, L.; Liniger, E.; Herbst, B.; Rath, D.L.; Chen, S.T.; Kaldor, S.; Simon, A.; Tseng, W.T.: *Comparison of Cu electromigration lifetime in Cu interconnects coated with various caps*, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) Nr. 5, S. 869-871.
- [95] Kötter, T.: *Gefügeinfluss auf das Elektromigrationsverhalten von Kupferleitbahnen für höchstintegrierte Schaltungen*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2002).

- [96] Park, C.W.; Vook, R.W.: *Activation-Energy for Electromigration in Cu Films*, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) Nr. 2, S. 175-177.
- [97] Yang, C.-C.; Rollett, A.D.; Mullins, W.W.: *Measuring relative grain boundary energies and mobilities in an aluminum foil from triple junction geometry*, Scr. Mater. 44 (2001) Nr. 12, S. 2735-2740.
- [98] Lingk, C.; Gross, M.E.; Brown, W.L.: *Texture development of blanket electroplated copper films*, J. Appl. Phys. 87 (2000) Nr. 5, S. 2232-2236.
- [99] Mirpuri, K.; Wendrock, H.; Menzel, S.; Wetzig, K.; Szpunar, J.: *Texture evolution in Copper film at high temperature studied in situ by electron back-scatter diffraction*, Thin Solid Films 496 (2006) Nr. 2, S. 703-717.
- [100] Park, N.J.; Field, D.P.: *Predicting thickness dependent twin boundary formation in sputtered Cu films*, Scr. Mater. 54 (2006) Nr. 6, S. 999-1003.
- [101] Pérez-Prado, M.T.; Vlassak, J.J.: *Microstructural evolution in electroplated Cu thin films*, Scr. Mater. 47 (2002) S. 817-823.
- [102] Thompson, C.V.; Carel, R.: *Stress and grain growth in thin films*, J. Mech. Phys. Solids 44 (1996) Nr. 5, S. 657-673.
- [103] Wendrock, H.; Menzel, S.; Rauser, D.; Wetzig, K.: *Analysis of microstructure and texture of thin films by coupled use of EBSD and other scanning techniques*, Microscopy and Microanalysis 9 (2003) Nr. S03, S. 128-129.
- [104] Allmann, R.: *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Verlag Sven von Loga, 1 (1994).
- [105] Meyer, D.C.; Paufler, P.: *X-Ray Characterization of Nanolayers*, Encyclopedia Nanosci. Nanotechno. 10 (2004) S. 655-680.
- [106] Briggs, D.; Seah, M.P.: *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons / Salle und Sauerländer, 2. Auflage, 1 (1990).
- [107] Angeli, J.; Kaltenbrunner, T.; Androsch, F.M.: *Quantitative Depth-Profiling with GDOES: Application to ZnNi-Electrogalvanized Steel Sheets*, Fresenius J. Anal. Chem. (1991) Nr. 341, S. 140-144.
- [108] Hunger, H.-J.: *Werkstoffanalytische Verfahren*, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1. Auflage (1995).
- [109] Stangl, M.; Acker, J.; Dittel, V.; Gruner, W.; Hoffmann, V.; Wetzig, K.: *Characterization of electroplated copper self-annealing with investigations focused on incorporated impurities*, Microelectron. Eng. 82 (2005) Nr. 2, S. 182-195.
- [110] Ohring, M.: *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc. (1992).
- [111] Van der Pauw, L.J.: *Messung des spezifischen Widerstandes und des HALL-Koeffizienten an Scheibchen beliebiger Form*, Philips' Technische Rundschau 20 (1959) Nr. 8, S. 230-234.

- [112] Van der Pauw, L.J.: *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae or arbitrary shape*, Philips' Technical Review 20 (1959) Nr. 8, S. 220-224.
- [113] Klein, C.A.: *How accurate are Stoney's equation and recent modifications*, J. Appl. Phys. 88 (2000) Nr. 9, S. 5487-5489.
- [114] Nix, W.D.: *Mechanical properties of thin films*, Metall. Trans. A 20 (1989) S. 2217-2245.
- [115] Brückner, W.; Griessmann, H.: *Apparatus for the laser-optical measurement of stress in thin films: Results on CuNi*, Rev. Sci. Instrum. 69 (1998) Nr. 10, S. 3662-3665.
- [116] Freund, L.B.: *Substrate curvature due to thin film mismatch strain in the nonlinear deformation range*, J. Mech. Phys. Solids 48 (2000) Nr. 6-7, S. 1159-1174.
- [117] Eigenmann, B.; Macherauch, E.: *Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen (Teil I)*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 26 (1995) Nr. 3, S. 148-160.
- [118] Eigenmann, B.; Macherauch, E.: *Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen (Teil II)*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 26 (1995) Nr. 4, S. 199-216.
- [119] Harper, J.M.E.; Cabral, C.; Andricacos, P.C.; Gignac, L.; Noyan, I.C.; Rodbell, K.P.: *Mechanisms for microstructure evolution in electroplated copper thin films near room temperature*, J. Appl. Phys. 86 (1999) Nr. 5, S. 2516-2525.
- [120] Lee, H.; Nix, W.D.; Wong, S.S.: *Studies of the driving force for room-temperature microstructure evolution in electroplated copper films*, J. Vac. Sci. Technol. B 22 (2004) Nr. 5, S. 2369-2374.
- [121] Wendrock, H.; Brueckner, W.; Hecker, M.; Kötter, T.; Schloerb, H.: *Room temperature grain growth in electroplated copper thin films*, Microelectron. Reliab. 40 (2000) S. 1301-1304.
- [122] Petzow, G.: *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*, Gebrüder Borntraeger, 6. Auflage (1994).
- [123] Besser, P.R.; Zschech, E.; Blum, W.; Winter, D.; Ortega, R.; Rose, S.; Herrick, M.; Gall, M.; Thrasher, S.; Tiner, M.; Baker, B.; Braeckelmann, G.; Zhao, L.; Simpson, C.; Capasso, C.; Kawasaki, H.; Weitzman, E.: *Microstructural characterization of inlaid copper interconnect lines*, Journal of Electronic Materials 30 (2001) Nr. 4, S. 320-330.
- [124] Schumacher, R.: *Mikrowägung an 1b Metalloberflächen (Cu, Ag, Au) in elektrochemischen Experimenten*, Dechema-Monographien 102 (1986) S. 107-122.
- [125] Sauerbrey, G.: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Zeitschrift für Physik 155 (1959) S. 206-222.
- [126] Krause, A.; Uhlemann, M.; Gebert, A.; Schultz, L.: *The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt*, Electrochim. Acta 49 (2004) S. 4127-4134.
- [127] Brett, C.M.A.; Brett, A.M.O.: *Electrochemistry - Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, 4. Auflage (1998).

- [128] Solodkova, L.; Kudryavtsev, V.; Hauser, R.: *CVS-Methode zur Bestimmung der organischen Zusätze im schwefelsauren Kupferelektrolyten*, Galvanotechnik 92 (2001) Nr. 7-8, S. 1820-1824 (Teil 1) und 2080-2087 (Teil 2).
- [129] Broadbent, E.K.; McInerney, E.J.; Gochberg, L.A.; Jackson, R.L.: *Experimental and analytical study of seed layer resistance for copper damascene electroplating*, J. Vac. Sci. Technol. B 17 (1999) Nr. 6, S. 2584-2595.
- [130] Traving, M.; Zienert, I.; Zschech, E.; Schindler, G.; Steinhögl, W.; Engelhardt, M.: *Phase analysis of TaN/Ta barrier layers in sub-micrometer trench structures for Cu interconnects*, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) Nr. 1, S. 11-17.
- [131] Field, D.P.; Sanchez, J.E.; Park, N.J.; Besser, P.R.: *Texture evolution in thin Cu films and lines*, Mat. Sci. Forum 495-497 (2005) S. 1323-1331.
- [132] Fong, D.D.: *Stresses in Cu thin films and Ag/Ni multilayers*, Dissertation, Harvard University USA (2001).
- [133] Kuschke, W.M.; Kretschmann, A.; Keller, R.M.; Vinci, R.P.; Kaufmann, C.; Arzt, E.: *Textures of thin copper films*, J. Mater. Res. 13 (1998) Nr. 10, S. 2962-2968.
- [134] Lee, H.; Lopatin, S.D.: *The influence of barrier types on the microstructure and electromigration characteristics of electroplated copper*, Thin Solid Films 492 (2005) Nr. 1-2, S. 279-284.
- [135] Vinci, R.P.: *Thermal strains and stresses in copper thin films and microelectronic interconnect structures*, Dissertation, Stanford University USA (1994).
- [136] Brunoldi, G.; Guerrieri, S.; Alberici, S.G.; Ravizza, E.; Tallarida, G.; Wiemer, C.; Marangon, T.: *Self-annealing and aging effect characterization on copper seed thin films*, Microelectron. Eng. 82 (2005) S. 289-295.
- [137] Miura, S.; Honma, H.: *Advanced copper electroplating for application of electronics*, Surf. Coat. Technol. 169-170 (2003) S. 91-95.
- [138] Moffat, T.P.; Wheeler, D.; Jossell, D.: *Electrodeposition of Copper in the SPS-PEG-Cl Additive System*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) Nr. 4, S. C262-C271.
- [139] Enthone Inc., Technisches Datenblatt: *CUBATH SC - Acid Copper Electroplating Process for Semiconductor Application* (2001).
- [140] Drews, T.O.; Krishnan, S.; Alameda, J.C.; Gannon, D.; Braatz, R.D.; Alkire, R.C.: *Multiscale simulations of copper electrodeposition onto a resistive substrate*, IBM J. Res. Develop. 49 (2005) Nr. 1, S. 49-63.
- [141] Blech, I.A.: *Electromigration in Thin Aluminum Films on Titanium Nitride*, J. Appl. Phys. 47 (1976) Nr. 4, S. 1203-1208.
- [142] Lane, M.W.; Liniger, E.G.; Lloyd, J.R.: *Relationship between interfacial adhesion and electromigration in Cu metallization*, J. Appl. Phys. 93 (2003) Nr. 3, S. 1417-1421.

- [143] Michael, N.L.; Kim, C.U.; Jiang, Q.T.; Augur, R.A.; Gillespie, P.: *Mechanism of electromigration failure in submicron Cu interconnects*, J. Electron. Mater. 31 (2002) Nr. 10, S. 1004-1008.
- [144] Fischer, H.: *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer (1954).
- [145] Ibl, N.: *Elektrolytische Metallpulver*, Chemie-Ingenieur-Technik 36 (1964) Nr. 6, S. 601-607.
- [146] Ibl, N.; Braun, M.: *Die Rolle des Stofftransports bei der Elektrolyse von Metallen*, Chemie-Ingenieur-Technik 45 (1973) Nr. 4, S. 182-187.
- [147] Schmidt, C.: *Struktur und Eigenschaften von Kupferschichten bei der Abscheidung mit hoher Stromdichten*, Galvanotechnik 82 (1991) Nr. 11, S. 3800-3818.
- [148] Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W.J.: *Electrochemical phase formation and growth*, VCH (1996).
- [149] Finch, G.I.: *Zur Struktur elektrolytischer Metallniederschläge*, Z. Elektrochemie 56 (1950) Nr. 6, S. 457-458.
- [150] Handreg, I.: *Anwendung der quantitativen röntgenografischen Texturanalyse zur Untersuchung von Prozeß-Gefüge-Korrelationen bei der galvanischen Abscheidung von Cu-Schichten*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 1. Auflage, Freiburger Forschungshefte B 285 (1998).
- [151] Pangarov, N.A.: *Preferred orientations in electro-deposited metals*, J. Electroanal. Chem. 9 (1965) S. 70-85.
- [152] Winand, R.: *Electrocrystallization - theory and applications*, Hydrometallurgy 29 (1992) S. 567-598.
- [153] Fischer, H.: *Zusammenhänge zwischen Form und Abscheidungsbedingungen elektrolytisch gewachsener Metallkristalle*, Z. Elektrochemie 54 (1950) Nr. 6, S. 459-477.
- [154] Pangarov, N.A.: *On the crystal orientation of electrodeposition metals*, Electrochim. Acta 9 (1964) S. 721-726.
- [155] Vicenzo, A.; Cavallotti, P.L.: *Copper electrodeposition from a pH 3 sulfate electrolyte*, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) Nr. 7, S. 743-753.
- [156] Brongersma, S.H.; Richard, E.; Vervoort, I.; Bender, H.; Vandervorst, W.; Lagrange, S.; Beyer, G.; Maex, K.: *Two-step room temperature grain growth in electroplated copper*, J. Appl. Phys. 86 (1999) Nr. 7, S. 3642-3645.
- [157] Lagrange, S.; Brongersma, S.H.; Judelewicz, M.; Saerens, A.; Vervoort, I.; Richard, E.; Palmans, R.; Maex, K.: *Self-annealing characterization of electroplated copper films*, Microelectron. Eng. 50 (2000) S. 449-457.
- [158] Pantleon, K.; Somers, M.A.J.: *X-ray diffraction investigation of self-annealing in nanocrystalline copper electrodeposits*, Scr. Mater. 55 (2006) Nr. 4, S. 283-286.

- [159] Brongersma, S.H.; Vanstreels, K.; Demuyne, S.; D'Haen, J.; De Ceuninck, W.; D'Olieslaeger, M.; Maex, K.: *Super secondary grain growth in the barrier/seedlayer system*, AMC Advanced Metallization Conference Tagungsband (2004) S. 327-331.
- [160] Brongersma, S.H.; Kerr, E.; Vervoort, I.; Maex, K.: *Grain structure evolution during annealing of electroplated copper*, Sixth International Workshop on Stress-Induced Phenomena in Metallization, AIP Conference Tagungsband 612 (2002) S. 229-234.
- [161] Hau-Riege, S.P.; Thompson, C.V.: *In situ transmission electron microscope studies of the kinetics of abnormal grain growth in electroplated copper films*, Appl. Phys. Letters 76 (2000) Nr. 3, S. 309-311.
- [162] Jiang, Q.T.; Thomas, M.E.: *Recrystallization effects in Cu electrodeposits used in fine line damascene structures*, J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) Nr. 3, S. 762-766.
- [163] Wang, T.; Lindquist, P.; Erdemli, S.; Basol, E.C.; Zhang, R.; Uzoh, C.E.; Basol, B.M.: *Characterization of copper layers grown by electrochemical mechanical deposition technique*, Thin Solid Films 478 (2005) Nr. 1-2, S. 345-351.
- [164] Yin, K.B.; Xia, Y.D.; Chan, C.Y.; Zhang, W.Q.; Wang, Q.J.; Zhao, X.N.; Li, A.D.; Liu, Z.G.; Bayes, M.W.; Yee, K.W.: *The kinetics and mechanism of room-temperature microstructural evolution in electroplated copper foils*, Scr. Mater. 58 (2008) Nr. 1, S. 65-68.
- [165] Lingk, C.; Gross, M.E.: *Recrystallization kinetics of electroplated Cu in damascene trenches at room temperature*, J. Appl. Phys. 84 (1998) Nr. 10, S. 5547-5553.
- [166] Stangl, M.; Dittel, V.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Gruner, W.; Strehle, S.; Wetzig, K.: *Investigation of organic impurities adsorbed on and incorporated into electroplated copper layers*, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) Nr. 1, S. 158-161.
- [167] Mayadas, A.F.; Shatzkes, M.: *Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces*, Phys. Rev. B 1 (1970) Nr. 4, S. 1382-1389.
- [168] Doerner, M.F.; Nix, W.D.: *Stresses and deformation processes in thin films on substrates*, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 14 (1988) Nr. 3, S. 225-267.
- [169] Koch, R.: *The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films*, J. Phys. : Condens. Matter 6 (1994) S. 9519-9550.
- [170] Ueno, K.; Ritzdorf, T.; Grace, S.: *Seed layer dependence of room-temperature recrystallization in electroplated copper films*, J. Appl. Phys. 86 (1999) Nr. 9, S. 4930-4935.
- [171] Sundquist, B.E.: *A direct determination of the anisotropy of the surface free energy of solid gold, silver, copper, nickel, and alpha and gamma iron*, Acta Metall. 12 (1964) S. 67-86.
- [172] Thompson, C.V.: *Grain growth in thin films*, Annu. Rev. Mater. Sci. 20 (1990) S. 245-268.
- [173] Zielinski, E.M.; Vinci, R.P.; Bravman, J.C.: *Effects of Barrier Layer and Annealing on Abnormal Grain-Growth in Copper Thin-Films*, J. Appl. Phys. 76 (1994) Nr. 8, S. 4516-4522.

- [174] Freundlich, P.; Militzer, M.; Bizzotto, D.: *Effects of Additives on Self-annealing of Electrochemically Deposited Copper Films*, unveröffentlichte Arbeit (2005).
- [175] Stangl, M.; Militzer, M.: *Modeling self-annealing kinetics in electroplated Cu thin films*, J. Appl. Phys. 103 (2008) Nr. 11, 113521.
- [176] Brongersma, S.H.; Kerr, E.; Vervoort, I.; Saerens, A.; Maex, K.: *Grain growth, stress, and impurities in electroplated copper*, J. Mater. Res. 17 (2002) Nr. 3, S. 582-589.
- [177] Freundlich, P.; Militzer, M.; Bizzotto, D.: *Room Temperature Microstructure Evolution in Electroplated Copper Films*, Copper Interconnects, New Contact Metallurgies, and Low-k Interlevel Dielectrics; ESC Tagungsband (2003) S. 76-83.
- [178] Teh, W.H.; Koh, L.T.; Chen, S.M.; XIE, J.; Li, C.Y.; Foo, P.D.: *Study of microstructure and resistivity evolution for electroplated copper films at near-room temperature*, Microelectron. J. 32 (2001) S. 579-585.
- [179] Pantleon, K.; Somers, M.A.J.: *In situ investigation of the microstructure evolution in nanocrystalline copper electrodeposits at room temperature*, J. Appl. Phys. 100 (2006) Nr. 11, 114319.
- [180] Lee, H.; Lopatin, S.D.; Marshall, A.F.; Wong, S.S.: *Evidence of dislocation loops as a driving force for self-annealing in electroplated Cu films*, International Interconnect Technology Conference IEEE Tagungsband (2001) S. 236-238.
- [181] Lee, D.N.; Lee, H.J.: *Effect of Stresses on the Evolution of annealing Textures in Cu and Al Interconnects*, J. Electron. Mater. 32 (2003) Nr. 10, S. 1012-1022.
- [182] Zurob, H.S.; Brechet, Y.; Dunlop, J.: *Quantitative criterion for recrystallization nucleation in single-phase alloys: Prediction of critical strains and incubation times*, Acta Mater. 54 (2006) Nr. 15, S. 3983-3990.
- [183] Haessner, F.: *Recrystallization of Metallic Materials*, Dr. Riederer Verlag (1978).
- [184] Huang, Y.; Humphreys, F.J.: *The Pinning of Grain Boundaries During the Recrystallization of an Al-0.3Mn-0.15Si Alloy*, Mat. Sci. Forum 426-432 (2003) S. 501-506.
- [185] Zurob, H.S.; Brechet, Y.; Purdy, G.: *A model for the competition of precipitation and recrystallization in deformed austenite*, Acta Mater. 49 (2001) Nr. 20, S. 4183-4190.
- [186] Zurob, H.S.; Hutchinson, C.R.; Brechet, Y.; Purdy, G.: *Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization*, Acta Mater. 50 (2002) Nr. 12, S. 3075-3092.
- [187] Chen, S.P.; Van der Zwaag, S.: *A single-grain approach applied to the modeling of recrystallization kinetics for cold-rolled single-phase metals*, Metall. Mater. Trans. A 35A (2004) Nr. 3, S. 741-749.
- [188] Gao, H.; Zhang, L.; Nix, W.D.; Thompson, C.V.; Arzt, E.: *Crack-like grain-boundary diffusion wedges in thin metal films*, Acta Mater. 47 (1999) Nr. 10, S. 2865-2878.
- [189] Sonnweber-Ribic, P.; Gruber, P.; Dehm, G.; Arzt, E.: *Texture transition in Cu thin films: Electron backscatter diffraction vs. X-ray diffraction*, Acta Mater. 54 (2006) Nr. 15, S. 3863-3870.

- [190] Weihnacht, V.: *Besonderheiten der mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten*, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg (2001).
- [191] Steinlesberger, G.; Steinhoegl, W.; Schindler, G.; Traving, M.; Engelhardt, M.; Bertagnolli, E.: *Microstructure of Cu Damascene Nano-Interconnects*, Advanced Metallization Conference Tagungsband (2002) S. 397-401.
- [192] Hong, S.H.; Chung, K.H.; Lee, C.H.: *Effects of hot extrusion parameters on the tensile properties and microstructures of SiC_w -2124Al composites*, Mater. Sci. Eng. A 206 (1996) S. 225-232.
- [193] Wu, W.; Brongersma, S.H.; Van Hove, M.; Maex, K.: *Influence of surface and grain-boundary scattering on the resistivity of copper in reduced dimensions*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) Nr. 15, S. 2838-2840.
- [194] Hau-Riege, C.S.; Thompson, C.V.: *Electromigration in Cu interconnects with very different grain structures*, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) Nr. 22, S. 3451-3453.
- [195] Kwon, D.; Park, H.; Lee, C.: *Electromigration resistance-related microstructural change with rapid thermal annealing of electroplated copper films*, Thin Solid Films 475 (2005) S. 58-62.
- [196] Stangl, M.; Fletcher, A.; Acker, J.; Wendrock, H.; Wetzig, K.: *Influence of Ta-based Diffusion Barriers on the Microstructure of Copper Thin Films*, J. Electron. Mater. 36 (2007) Nr. 12, S. 1625-1629.
- [197] Mezey, L.Z.; Giber, J.: *The Surface Free-Energies of Solid Chemical-Elements - Calculation from Internal Free Enthalpies of Atomization*, Japan. J. Appl. Phys. 21 (1982) Nr. 11, S. 1569-1571.
- [198] Bargel, H.J.; Schulze, G.: *Werkstoffkunde*, Springer, 7. Auflage (2000).
- [199] Hara, T.; Yamasaki, T.; Kinoshita, K.: *Grain sizes in electroplated thin copper interconnection layers*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) Nr. 12, S. G1059-G1063.
- [200] Frank, A.; Bard, A.J.: *The deposition of the sulfonate additive sulfopropyl sulfonate in acid copper electroplating chemistries*, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) Nr. 4, S. C244-C250.
- [201] Healy, J.P.; Pletcher, D.; Goodenough, M.: *The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath : Part II. The instability 4,5-dithiaoctane-1,8-isulphonic acid in the bath on open circuit*, J. Electroanal. Chem. 338 (1992) S. 167-177.
- [202] Koh, L.T.; You, G.Z.; Li, C.Y.; Foo, P.D.: *Investigation of the effects of byproduct components in Cu plating for advanced interconnect metallization*, Microelectron. J. 33 (2002) S. 229-234.
- [203] Kang, M.; Gewirth, A.A.: *Influence of Additives on Copper Electrodeposition on Physical Vapor Deposited (PVD) Copper Substrates*, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) Nr. 6, S. C426-C434.
- [204] Kondo, K.; Yamakawa, N.; Tanaka, Z.; Hayashi, K.: *Copper damascene electrodeposition and additives*, J. Electroanal. Chem. 559 (2003) S. 137-142.
- [205] Park, C.M.; Bain, J.A.; Clinton, T.W.; van der Heijden, P.A.A.; Klemmer, T.J.: *Measurement of Ga implantation profiles in the sidewall and bottom of focused-ion-beam-etched structures*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) Nr. 17, S. 3331-3333.

- [206] Bever, M.B.: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Pergamon Press, 1-8 (1986).
- [207] Hansen, M.: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, 2. Auflage (1958).
- [208] Massalski, T.B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2. Auflage, 1-3 (1992).
- [209] d'Ans, J.; Lax, E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer, 4. Auflage, 3 (1998).
- [210] Yoon, M.-S.; Park, Y.-J.; Joo, Y.-C.: *Impurity redistributions in electroplated Cu films during self-annealing*, Thin Solid Films 408 (2002) S. 230-235.
- [211] Lin, C.-T.; Lin, K.-L.: *Effects of current density and deposition time on electrical resistivity of electroplated Cu layers*, J. Mat. Sci. : Mat. Electr. 15 (2004) S. 757-762.
- [212] Paunovic, M.; Schlesinger, M.: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, WILEY-Interscience (1998).
- [213] Shimizu, K.; Payling, R.; Habazaki, H.; Skeldon, P.; Thompson, G.E.: *Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004).
- [214] Petri, M.; Kolb, D.M.; Memmert, U.; Meyer, H.: *Adsorption of mercaptopropionic acid onto Au (111), Part II. Effect on copper electrodeposition*, Electrochim. Acta 49 (2003) Nr. 1, S. 183-189.
- [215] Petri, M.; Kolb, D.M.; Memmert, U.; Meyer, H.: *Adsorption of mercaptopropionic acid onto Au (111), Part I. Adlayer formation, structure and electrochemistry*, Electrochim. Acta 49 (2003) Nr. 1, S. 175-182.
- [216] Lee, H.P.; Nobe, K.: *Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media*, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) Nr. 10, S. 2035-2043.
- [217] Yoon, S.; Schwartz, M.; Nobe, K.: *Rotating Ring-Disk Studies of Cu Anodes: Effect of Chloride Ions and Organic Additives*, Plat. Surf. Fin. 82 (1995) S. 64-69.
- [218] Driver, S.M.; Woodruff, D.P.: *Methanethiolate structural phases on Cu(100) and Cu(410)*, Surf. Sci. 488 (2001) Nr. 1-2, S. 207-218.
- [219] Rieley, H.; Kendall, G.K.; Chan, A.; Jones, R.G.; Ludecke, J.; Woodruff, D.P.; Cowie, B.C.C.: *Surface adsorption structures in 1-octanethiol self-assembled on Cu(111)*, Surf. Sci. 392 (1997) Nr. 1-3, S. 143-152.
- [220] Korzhavyi, P.A.; Abrikosov, I.A.; Johansson, B.: *Theoretical investigation of sulfur solubility in pure copper and dilute copper-based alloys*, Acta Mater. 47 (1999) Nr. 5, S. 1417-1424.
- [221] Strehle, S.; Reiche, R.; Acker, J.; Menzel, S.; Gemming, T.; Wetzig, K.: *Sulfur incorporation in electroplated Cu(Ag) thin films*, Microchim. Acta 156 (2007) S. 167-172.
- [222] Chen, K.W.; Wang, Y.L.; Chang, L.; Li, F.Y.; Chang, S.C.: *Investigation of overpotential and seed thickness on damascene copper electroplating*, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) Nr. 10, S. 3112-3116.

- [223] Murata, H.; Imada, Y.; Honda, F.; Nakajima, K.: *Effect of Fretting on Electroplated Pd-Ni Contacts*, Wear 162 (1993) S. 339-346.
- [224] Tsai, M.-H.; Tsai, W.-J.; Shue, S.-L.; Yu, C.-H.: *Method for improvement of gap filling capability of electrochemical deposition of copper*, Patent Nr. US 6 224 737 B1 (2001).
- [225] Stangl, M.; Acker, J.; Dittel, V.; Gruner, W.; Hoffmann, V.; Oswald, S.; Wetzig, K.: *Verhalten organischer Verunreinigungen in elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer während des self-annealings bei Raumtemperatur*, Galvanotechnik 96 (2005) Nr. 7, S. 1576-1579.
- [226] Bakker, H.; Mehrer, H.: *Landolt-Börnstein - Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Springer, 26 (1990).
- [227] Autorenkollektiv: *Diffusion in metallischen Werkstoffen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1970).
- [228] Heumann, T.: *Diffusion in Metallen*, Springer (1992).
- [229] Lewis, F.A.; Kandasamy, K.; Tong, X.Q.: *Lattice strain gradient effects on hydrogen diffusion parameter calculations*, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) Nr. 6, S. 687-694.
- [230] Mehrer, H.: *Landolt-Börnstein - Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Springer Berlin Heidelberg, 26 (1990).
- [231] Verbruggen, A.H.; Hagen, C.W.; Griessen, R.: *Gorsky effect in concentrated α' -PdH_x*, J. Phys. F.: Met. Phys. 14 (1984) S. 1431-1444.
- [232] Merkel, M.; Thomas, K.-H.: *Taschenbuch der Werkstoffe*, Fachbuchverlag Leipzig, 4. Auflage (1994).
- [233] Zhang, W.S.; Zhang, Z.L.; Zhang, X.W.: *Effects of self-induced stress in tubular membranes during hydrogen diffusion*, J. Alloys Comp. 336 (2002) Nr. 1, S. 170-175.
- [234] Bergner, D.: *Diffusion in Metallen und Legierungen*, Grundlagen der Werkstoffwissenschaft (1990) S. 46-83.
- [235] Brongersma, S.H.; Vervoort, I.; Judelewicz, M.; Bender, H.; Conard, T.; Vandervorst, W.; Beyer, G.; Richard, E.; Palmans, R.; Lagrange, S.; Maex, K.: *Non-correlated behavior of sheet resistance and stress during self-annealing of electroplated copper*, IEEE International Interconnect Technology Conference Tagungsband (1999) S. 290-292.
- [236] Liu, C.-L.; Liu, X.-Y.; Borucki, L.J.: *Defect generation and diffusion mechanisms in Al and Al-Cu*, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) Nr. 1, S. 34-36.
- [237] Surholt, T.; Herzig, C.: *Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity*, Acta Mater. 45 (1997) Nr. 9, S. 3817-3823.
- [238] Matthiessen, A.; Vogt, C.: *Über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Legierungen*, Ann. Phys. 122 (1864) Nr. 5, S. 19-78.

- [239] Justison, P.; Ogawa, E.; Ho, P.S.; Gall, M.; Capasso, C.; Jawarani, D.; Wetzel, J.; Kawasaki, H.: *Electromigration in multilevel interconnects with polymeric low-k interlevel dielectrics*, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) Nr. 26, S. 4414-4416.
- [240] Vairagar, A.V.; Mhaisalkar, S.G.; Krishnamoorthy, A.: *Electromigration behavior of dual-damascene Cu interconnects-structure, width, and length dependences*, Microelectron. Reliab. 44 (2004) Nr. 5, S. 747-754.
- [241] Fuchs, K.: *The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals*, Cambridge Philos.Soc. Tagungsband 34 (1938) S. 100-108.
- [242] Sondheimer, E.H.: *The mean free path of electrons in metals*, Adv. Phys. 1 (1952) S. 1-42.
- [243] Steinhoegl, W.; Schindler, G.; Steinlesberger, G.; Engelhardt, M.: *Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range*, Phys. Rev. B 66 (2002) 075414.
- [244] Arzt, E.: *Overview no. 130 - Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review*, Acta Mater. 46 (1998) Nr. 16, S. 5611-5626.
- [245] Sato, H.; Ogawa, S.: *Mechanism of dependency of EM properties on linewidth in dual damascene copper interconnects*, International Interconnect Technology Conference Tagungsband (2001) S. 186-188.
- [246] Schindler, G.; Steinhoegl, W.; Steinlesberger, G.; Traving, M.; Engelhardt, M.: *Recent Advances for Nano Interconnects: Conductor Reliability and Resistivity*, Advanced Metallization Conference Tagungsband (2002) S. 13-19.
- [247] Steinhoegl, W.; Schindler, G.; Engelhardt, M.: *Unraveling the mysteries behind size effects in metallization systems*, Semiconductor Intl. (2005).
- [248] Gan, D.W.; Ho, P.S.; Huang, R.; Leu, J.; Maiz, J.; Scherban, T.: *Isothermal stress relaxation in electroplated Cu films. I. Mass transport measurements*, J. Appl. Phys. 97 (2005) Nr. 10, 103531.
- [249] Sukharev, V.; Zschech, E.: *A model for electromigration-induced degradation mechanisms in dual-inlaid copper interconnects: Effect of interface bonding strength*, J. Appl. Phys. 96 (2004) Nr. 11, S. 6337-6343.
- [250] Krauthem, G.: *Herstellung und Eigenschaften DC-reaktiv gesputterter Siliciumnitridschichten*, Habilitation, Technische Hochschule Zwickau (1991).
- [251] Menzel, S.; Reitz, D.; Kuenzelmann, U.; Albert, M.; Bartha, J.W.: *Fabrication of surface acoustic wave structures with buried copper IDTs using the copper damascene process*, International Conference on Planarization/CMP Technology (ICPI) Tagungsband (2007) S. 479-485.
- [252] Glickman, E.; Molotskii, M.: *On the effect of grain boundary segregation on electromigration driving force in thin metal films*, Mater. Lett. 26 (1996) S. 65-68.
- [253] Zehe, A.: *Prediction of electromigration-void formation in copper conductors based on the electron configuration of matrix and solute atoms*, Microelectron. Reliab. 42 (2002) S. 1849-1855.

- [254] Hu, C.-K.; Rodbell, K.P.; Sullivan, T.D.; Lee, K.Y.; Bouldin, D.P.: *Electromigration and stress-induced voiding in fine Al and Al-alloy thin-film lines*, IBM J. Res. Develop. 39 (1995) Nr. 4, S. 465-497.
- [255] Reitz, D.; Thomas, J.; Schmidt, H.; Menzel, S.; Wetzig, K.; Albert, M.; Bartha, J.W.: *Damascene technique applied to surface acoustic wave devices*, J. Vac. Sci. Technol. B 25 (2007) Nr. 1, S. 271-276.
- [256] Reitz, D.: *Herstellung und Eigenschaften von Oberflächenwellen-Strukturen in Cu-Damascenetechnologie*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2007).

Anhang

Im Rahmen der Arbeit entstandene Publikationen

Zeitschriftenartikel:

Stangl, M.; Militzer, M.: *Modeling self-annealing kinetics in electroplated Cu thin films*, J. Appl. Phys. 103 (2008) Nr. 11, 113521.

Stangl, M.; Lipták, M.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Wetzig, K.: *Thermoelektrische Schädigungsmechanismen an elektrochemisch abgeschiedenen Kupfer-Damaszen-Leitbahnen*, Jahrbuch Oberflächentechnik (Eugen G. Leuze Verlag) 64 (2008) S.287-292.

Klemm, D.; Stangl, M.; Hoffmann, V.; Wetzig, K.; Eckert, J.: *Analysis of Interface Impurities in electroplated Cu Layers by Using GD-OES and TOF-SIMS*, Surf. Interface Anal. 40 (2008) S. 418-422.

Stangl, M.; Lipták, M.; Fletcher, A.; Acker, J.; Thomas, J.; Wendrock, H.; Oswald, S.; Wetzig, K.: *Influence of initial microstructure and impurities on Cu room-temperature recrystallization (self-annealing)*, Microelectron. Eng. 85 (2008) Nr. 3, S. 534-541.

Stangl, M.; Fletcher, A.; Acker, J.; Wendrock, H.; Wetzig, K.: *Influence of Ta-based diffusion barriers on the microstructure of copper thin films*, J. Electron. Mater. 36 (2007) Nr. 12, S. 1625-1629.

Stangl, M.; Acker, J.; Oswald, S.; Uhlemann, M.; Gemming, T.; Baunack, S.; Wetzig, K.: *Incorporation of sulfur, chlorine, and carbon into electroplated Cu thin films*, Microelectron. Eng. 84 (2007) Nr. 1, S. 54-59.

Stangl, M.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Gruner, W.; Wetzig, K.: *Segregation of organic impurities in thin electroplated Cu metallizations*, Microchim. Acta 156 (2006) Nr. 1-2, S. 159-162.

Stangl, M.; Acker, J.; Dittel, V.; Gruner, W.; Hoffmann, V.; Oswald, S.; Wetzig, K.: *Verhalten organischer Verunreinigungen in elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer während des self-annealings bei Raumtemperatur*, Galvanotechnik 96 (2005) Nr. 7, S. 1576-1579.

Stangl, M.; Acker, J.; Henßge, A.; Gruner, W.; Hoffmann, V.; Wendrock, H.; Wetzig, K.: *Untersuchungen zum Einbau von Additiven in elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten*, Galvanotechnik 96 (2005) Nr. 5, S. 1084-1087.

Stangl, M.; Dittel, V.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Gruner, W.; Strehle, S.; Wetzig, K.: *Investigation of organic impurities adsorbed on and incorporated into electroplated copper layers*, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) Nr. 1, S. 158-161.

Stangl, M.; Acker, J.; Dittel, V.; Gruner, W.; Hoffmann, V.; Wetzig, K.: *Characterization of electroplated copper self-annealing with investigations focused on incorporated impurities*, Microelectron. Eng. 82 (2005) Nr. 2, S. 189-195.

Beiträge zu Tagungsbänden:

Stangl, M.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Wetzig, K.; Künzelmann, U.; Bartha, J.W.: *Application of the Copper Damascene Process for the Preparation of Electromigration Test Structures*, International Conference on Planarization/CMP Technology (ICPT) Tagungsband, VDE Verlag (2007) S. 331-336.

Stangl, M.; Acker, J.; Henßge, A.; Gruner, W.; Hoffmann, V.; Wendrock, H.; Wetzig, K.: *Untersuchungen zum Einbau von Additiven in elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten*, "Oberflächentage 2004" mit 42. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V., Tagungsband (2004) S. 185-187.

Posterbeiträge:

Stangl, M.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Wetzig, K.; Künzelmann, U.; Bartha, J.W.: *Application of the Cu Damascene Process for the Preparation of Electromigration Test Structures*, International Conference on Planarization/CMP Technology (ICPT), Dresden (2007).

Menzel, S.B.; Thomas, J.; Hampel, S.; Stangl, M.; Gemming, T.; Hoßbach, C.; Albert, M.; Adolphi, B.; Bartha, J.W.: *ALD of Ta-based adhesion layers for Cu-CNT composite films*, Materials Research Society (MRS) Spring Meeting, San Francisco (USA) (2007).

Stangl, M.; Acker, J.; Wetzig, K.: *Mikrogefügeumwandlung in elektrochemisch abgeschiedenen Cu Dünnschichtmetallisierungen*, 14. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA), Kaiserslautern (2006) 2. Posterpreis.

Baunack, S.; Dabrowa, E.; Wendrock, H.; Kaltoven, R.; Stangl, M.: *Interdiffusion and segregation of thin Ag overlayers deposited on polycrystalline Cu films*, 14. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA), Kaiserslautern (2006).

Stangl, M.; Acker, J.; Wetzig, K.: *Impurity incorporation into electroplated Cu thin films investigated by FIB*, 1. FIB Workshop „Focused Ion Beams in Research, Science, and Technology“, Dresden (2006).

Lipták, M.; Stangl, M.; Acker, J.; Wetzig, K.: *Microstructure investigation and grain size determination of electroplated copper layers*, 13th International Conference CO-MAT-TECH, Trnava (Slowakei) (2005).

Stangl, M.; Dittel, V.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Gruner, W.; Wetzig, K.: *Quantitativer Nachweis von organischen Verunreinigungen in und auf elektrochemisch abgeschiedenen Cu-Schichten mittels RF-GD-OES und TGHE*, 11. Deutsches Anwendertreffen „Analytische Glimmentladungs-Spektrometrie“, Dresden (2004).

Stangl, M.; Dittel, V.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Gruner, W.; Wetzig, K.: *Nachweis organischer Verunreinigungen auf und in elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten*, 13. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA), Dresden (2004).

Vorträge:

Stangl, M.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Wetzig, K.: *EBSD Untersuchungen zur Kristallisation elektrochemisch abgeschiedener Cu Metallisierungen*, 14. Tagung Festkörperanalytik, Wien (Österreich) (2007).

Stangl M.: *Electroplated Cu Metallizations for Interconnects in ULSI Technology*, University of British Columbia – Seminar of the Department of Physics & Astronomy, Vancouver (Kanada) (2007).

Stangl, M.: *Electroplated Cu Thin Films and Interconnects*, AMD Saxony Meeting, Dresden (2007).

Stangl, M.: *Electroplating process for SAW Cu Damascene Technology*, SAW AiF Projekttreffen, Dresden (2006).

Stangl, M.; Acker, J.; Wetzig, K.: *Erböhung des Reinheitsgrades von Cu Dünnschichtmetallisierungen mittels ‚Hot Start Plating‘*, Fachtagung Oberflächentechnologien und Mikrosysteme, Zwickau (2006).

Stangl M.: *Verunreinigungen in Cu Dünnschichtmetallisierungen*, GD-OES AiF Projekttreffen, Dresden (2006).

Stangl, M.: *Incorporation of Cl and S into electroplated Cu layers*, 4th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures (EDNANO), Dresden (2006).

Stangl, M.; Acker, J.; Hoffmann, V.; Dittel, Gruner, W.; Wetzig, K.: *Influence of organic impurities on the self-annealing process of electroplated Cu*, 13. Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz (2005).

Stangl, M.; Acker, J.; Henßge, A.; Gruner, W.; Hoffmann, V.; Wendrock, H.; Wetzig K.: *Untersuchungen zum Einbau von Additiven in elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten*, "Oberflächentage 2004" mit 42. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V., Dresden (2004).

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von Januar 2005 bis Dezember 2007 am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden angefertigt.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank ist an Herrn Prof. Dr. K. Wetzig zu richten, da er als betreuender Hochschullehrer der Technischen Universität Dresden diese Dissertation ermöglichte. Zudem bedanke ich mich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit sowie für die Übernahme eines Gutachtens.

Herrn Prof. Dr. G. Krautheim danke ich sehr für die Begleitung der Arbeit im Rahmen eines kooperativen Promotionsverfahrens seitens der Westsächsischen Hochschule Zwickau und für die Bereitschaft zur Anfertigen eines Gutachtens.

Recht herzlich möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. J. Acker (FH Lausitz, ehem. IFW Dresden) bedanken. Als Initiator und Fürsprecher hat er maßgeblich zur Entstehung des Promotionsthemas beigetragen. In einzigartiger Weise verband er eine exzellente wissenschaftliche sowie akademische Betreuung mit freundschaftlichem Vertrauen und förderndem Interesse. Sein persönliches Engagement, ausgezeichnete interdisziplinäre Kompetenzen, fachliche Diskussionen und Anregungen waren für diese Arbeit von unschätzbarem Wert. Auch für die bereitwillige Erstellung eines Gutachtens sei ihm hiermit gedankt.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. V. Hoffmann, da seine wissenschaftliche Kompetenz auf dem Gebiet der Glimmentladungsspektroskopie sowie sein unermüdlicher Einsatz im Rahmen seiner administrativen Tätigkeit als Abteilungsleiter nicht hoch genug zu bewerten sind.

Ich möchte mich weiterhin bei allen Mitarbeitern der Abteilung „Chemische Verfahren und Analytik“ am IFW Dresden für die freundliche Aufnahme, die Unterstützung und das sehr harmonischen Arbeitsklima während meiner gesamten Promotionszeit recht herzlich bedanken.

Eine Bereicherung waren ebenso Herr V. Dittel, Herr Dr. M. Lipták (Slowakei) und Herr A. Fletcher (Kanada), die als Diplomand bzw. Austauschstudenten sowohl aus ergebnisorientierter als auch sprachlicher Sicht eine enorme Bereicherung für die Arbeit darstellten.

Herrn Dr. H. Wendrock, Herrn Dr. S. Menzel, Herrn Dr. T. Gemming, Herrn Dr. J. Thomas, Herrn Dr. S. Baunack und Frau A. Weckbrodt sei für ihre Unterstützung im Rahmen von REM, FIB, TEM, AFM, AES, Spannungs- und Widerstandsmessungen sowie für eine Vielzahl an äußerst hilfreichen fachlichen Diskussionen gedankt. Des Weiteren danke ich Frau I. Dillner, Frau S. Kaschube und Herrn Dr. S. Oswald für die umfangreichen SIMS und XPS Untersuchungen.

Für die Hilfestellungen und die angenehme Kooperation auf dem Gebiet der elektrochemischen Cu Abscheidung danke ich Frau Dr. M. Uhlemann, Herrn Dr. A. Krause, Herrn C. Hanzelmann und Herrn D. Haustein.

Mein Dank richtet sich auch an Herrn R. Kaltofen, Frau I. Fiering, Frau B. Eichler, Frau S. Sieber, Herrn H.-P. Trinks sowie Herrn S. Neumann für die PVD Substratbeschichtungen, das Bonden der EM-Teststrukturen sowie die Wärmebehandlungen innerhalb des IFW Dresden.

Herrn M. Uhlemann, Herrn G. Pietzsch, Herrn M. Hermenau, Herrn Dr. H. Siegel sowie dem Bereich Forschungstechnik am IFW Dresden sei für verschiedenste Gerätekonstruktionen und den Aufbau einer EM-Testanlage gedankt. Hinsichtlich der tatkräftigen Unterstützung bei der Herstellung von EM-Teststrukturen danke ich recht herzlich Herrn A. Jahn, Herrn U. Merkel, Herrn Dr. U. Künzelmann, Herrn A. Hiess, Herrn Dr. C. Wenzel und Herrn Prof. Dr. J.-W. Bartha vom Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der TU Dresden.

Herrn Prof. Dr. M. Militzer danke ich für die Unterstützung im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes an der University of British Columbia in Vancouver (Kanada). Insbesondere die Modellierung der ECD Cu Rekristallisation wäre ohne seine Hilfestellungen undenkbar gewesen.

Ein Dankeschön gilt weiterhin Herrn D. Klemm, Herrn A. Nilsson, Herrn Dr. M. Steinert, Herrn Dr. L. Wilken, Herrn Dr. S. Strehle, Herrn Dr. D. Reitz, Herrn Dr. M. Hofmann, Frau Dr. M. Hentsche, Frau Dr. M. Pekarčíková und Herrn Dr. R. Hübner für die nette Zusammenarbeit und die zahlreichen Hilfestellungen im Rahmen unserer gemeinsamen Doktorandenzeit am IFW Dresden.

Herrn D. Klemm, Frau Y. Otto, Frau K. Jähn und besonders Herrn Dr. J. Thomas danke ich sehr herzlich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Last but not least gebührt ein überaus großes Dankeschön meiner Familie und Freundin Kristina, deren liebevoller Unterstützung ich mir während der gesamten Promotionszeit stets gewiss sein konnte.

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.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von Herrn Prof. Dr. K. Wetzig und Herrn Dr. J. Thomas erhalten. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere wurde keine Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden vom 1. Juli 2001 an.

Dresden, 10. Dezember 2007

Marcel Stangl