

# *In situ* ARXPS Charakterisierung von tantalbasierten Barrierschichten

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur (FH)

Lukas Gerlich

geboren am 28.02.1980 in Groß Strehlitz

Gutachter: Prof. Dr. Dieter Schmeißer

Gutachter: Prof. Dr. Ehrenfried Zschech

Gutachter: Prof. Dr. Peter Kücher

Tag der mündlichen Prüfung: 16. November 2012

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Analytische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie . . . . .	4
2.1.1	Theorie . . . . .	4
2.1.1.1	Photoelektronenentstehung . . . . .	5
2.1.1.2	Peakform und Peakpositionen . . . . .	6
2.1.1.3	Wechselwirkung der Elektronen im Festkörper . . . . .	10
2.1.2	Quantifizierung des Abklingverhaltens . . . . .	10
2.2	Modell zur Auswertung von XPS-Messungen . . . . .	12
2.2.1	Winkelverteilung der Signale und Rekonstruktion . . . . .	13
2.2.1.1	Relative Tiefenprofile . . . . .	13
2.2.1.2	Rekonstruktion vom Mehrschichtenmodell . . . . .	14
2.2.1.3	Signalzuordnung zu den verschiedenen Schichten im Modell . . . . .	15
2.2.2	Diskussion weiterer Rekonstruktionsmethoden . . . . .	17
2.2.2.1	Tougaard Methode . . . . .	18
2.2.2.2	Regularisierung . . . . .	18
2.3	Aufbau Messapparatur . . . . .	19
2.3.1	Röntgenquelle . . . . .	19
2.3.2	Analysesystem für die Photoelektronen . . . . .	20
2.3.2.1	Linsensystem . . . . .	20
2.3.2.2	Hemisphärischer Analysator . . . . .	21
2.3.2.3	Detektor . . . . .	21
2.4	Weitere Analyseverfahren . . . . .	22
2.4.1	Röntgenbeugung (XRD) . . . . .	22
2.4.2	Röntgenreflektometrie (XRR) . . . . .	23
2.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	24
2.4.4	Rutherford Rückstreu-Spektrometrie (RBS) . . . . .	24
2.4.5	4-Punkt Widerstandmessung . . . . .	25

<b>3</b>	<b>Eigenschaften und Herstellung von Tantal-Barrieren</b>	<b>26</b>
3.1	Barrierenmaterialien und deren technologische Bedeutung . . . . .	26
3.1.1	Technologiekonzept zur BEOL-Metallisierung . . . . .	28
3.1.2	Waferbeschaffenheit zur Barriereuntersuchung . . . . .	29
3.2	Herstellung dünner Tantalschichten . . . . .	31
3.2.1	PVD-Prozess . . . . .	31
3.2.2	Verwendete Abscheideanlagen . . . . .	32
3.2.3	Eigenschaften von Tantal und dessen Verbindungen aus der Literatur (XPS-Charakterisierung) . . . . .	37
3.2.4	Kristallstrukturausbildung und Gitterparameter von Tantalschichten .	41
3.2.5	Gesamtübersicht zu Wachstumsstudien für Tantal beziehungsweise Tan- talanitrid auf verschiedenen Substraten . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Ergebnisse zum Schichtwachstum</b>	<b>45</b>
4.1	Tantal auf Siliziumdioxid . . . . .	49
4.2	Tantal auf dichtem SiCOH . . . . .	49
4.2.1	Variation der Depositionszeit bei niedriger Leistung von Ta auf SiCOH	50
4.2.2	Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von Ta auf SiCOH . . .	50
4.2.3	Alterung der bei niedriger Leistung abgeschiedenen Schichten . . . . .	52
4.2.4	Variation der Depositionszeit bei hoher Leistung . . . . .	54
4.3	Tantal auf ULK . . . . .	57
4.3.1	Variation der Depositionszeit bei niedriger Leistung von Ta auf ULK .	57
4.3.2	Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von Ta auf ULK . . . . .	58
4.3.3	Variation der Depositionszeit bei hoher Leistung von Ta auf ULK . .	58
4.4	Tantalnitrid auf Siliziumdioxid . . . . .	59
4.4.1	Variation der Depositionszeit bei hoher Leistung . . . . .	61
4.4.1.1	Niedriger Stickstofffluss . . . . .	61
4.4.1.2	Hoher Stickstofffluss . . . . .	61
4.4.2	Auswertung der winkelaufgelösten Messungen . . . . .	62
4.5	Tantalnitrid auf dichtem SiCOH . . . . .	64
4.5.1	Variation der Depositionszeit bei niedriger Leistung . . . . .	64
4.5.1.1	Niedriger Stickstofffluss . . . . .	64
4.5.1.2	Hoher Stickstofffluss . . . . .	65
4.5.2	Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von TaN auf SiCOH . .	66
4.5.3	Variation der Depositionszeit bei hoher Leistung . . . . .	68
4.5.3.1	Niedriger Stickstofffluss . . . . .	68
4.5.3.2	Hoher Stickstofffluss . . . . .	69

4.5.4	Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von TaN auf SiCOH . . .	69
4.6	Tantalnitrid auf ULK . . . . .	72
4.6.1	Variation der Depositionszeit bei niedriger Leistung . . . . .	72
4.6.1.1	Niedriger Stickstofffluss . . . . .	72
4.6.1.2	Hoher Stickstofffluss . . . . .	73
4.6.2	Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von TaN auf ULK . . .	74
4.7	Weitere Modifikationen tantalhaltiger Schichten . . . . .	75
4.7.1	Bias Einfluss . . . . .	75
4.7.2	Post deposition anneal . . . . .	78
4.8	TaN/Ta-Doppelschichten . . . . .	81
4.8.1	Kristallphasenmessungen . . . . .	81
4.8.2	Valenzbanduntersuchungen der Tantaldeckschichten . . . . .	84
4.8.3	TaN/Ta-Doppelschichten auf Kupfer . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>88</b>
5.1	Interpretation der Photoelektronenspektren . . . . .	89
5.1.1	Bindungsenergien . . . . .	89
5.1.1.1	Tantalabscheidung . . . . .	90
5.1.1.2	Tantalnitridabscheidung . . . . .	90
5.1.2	Winkelaufgelöste Daten und ihre Bedeutung . . . . .	92
5.1.3	Valenzbandbereich für XPS . . . . .	93
5.1.4	Alterung der Proben an Luft . . . . .	93
5.2	Trends bei Änderung der Depositionsparameter . . . . .	94
5.2.1	Veränderung der Depositionsleistung . . . . .	94
5.2.2	Veränderung des Stickstoffflusses . . . . .	94
5.2.3	Veränderung der Vorspannung (Bias) und Post deposition anneal . . .	95
5.3	Untersuchungen mittels ARXPS . . . . .	96
5.3.1	Bewertung der Ergebnisse . . . . .	96
5.3.2	Wachstum der Schichten und Vergleich mit weiteren Analytikmethoden	98
5.4	TaN/Ta Doppelschichtbarrieren . . . . .	101
5.4.1	Auswirkung auf die Kristallstruktur . . . . .	101
5.4.2	Technologische Auswirkung der Ergebnisse . . . . .	105
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>110</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>117</b>

*Inhaltsverzeichnis*

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>120</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>122</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>124</b>
<b>Anhang</b>	<b>125</b>
<b>Danksagung</b>	<b>128</b>
<b>Erklärung</b>	<b>129</b>
<b>Wissenschaftliche Beiträge</b>	<b>130</b>

# 1 Einleitung und Zielstellung

In Mikroprozessoren sorgen die Verdrahtungsebenen oberhalb der Transistoren für die Übertragung der Signale aus der Transistorebene und sind somit essentiell für die Funktionsweise eines Mikrochips. Heute wird eine Dichte von bis zu 400 Millionen Transistoren pro Quadratcentimeter erreicht mit dementsprechend kilometerlangen Verdrahtungen auf bis zu elf Ebenen. Das seit mehr als 10 Jahren in der Industrie bevorzugte Verdrahtungsmaterial ist dabei Kupfer, da es eine höhere Leitfähigkeit und Elektromigrationsstabilität im Vergleich zu Aluminium besitzt [1].

Im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung aller integrierten elektrischen Bauteile ist es nicht nur nötig die Abmessungen der Leiterbahnen zu verringern, sondern auch die Dicken der Barrieren, die das Diffundieren des Kupfers in das umliegende Dielektrikum verhindern. Die konventionellen Abscheideprozesse für Tantal und Tantalnitrid stoßen bei den kleinen Strukturen an ihre physikalischen Grenzen und somit wird das Verständnis des anfänglichen Wachstums ultradünner Barrierschichten immer wichtiger. Denn entgegen vieler Voraussagen bleibt die TaN/Ta Doppelschichtabscheidung mittels physikalischer Abscheidung aus der Gasphase (PVD, engl.: physical vapour deposition) der weltweit dominierende Prozess für die Barrieren- und Kupferkeimschichtabscheidung (engl.: barrier/seed) auch jenseits der 32-nm-Technologie, trotz der zunehmenden Problematik der unzureichenden Kantenbedeckung [2].

In Tabelle 1.1 ist die nach dem internationalen Technologieleitfaden für die Halbleiterindustrie 2011 (ITRS 2011<sup>1</sup>) prognostizierte Entwicklung für die Barrieren der ersten Metallisierungsebene bis 2017 dargestellt. Um den Anforderungen der Barriere hinsichtlich Barrierewirkung, Homogenität, Widerstand und Haftungsvermögen gerecht zu werden, müssen die Qualität des Materials optimiert und dessen Eigenschaften analytisch untersucht werden.

Die Dimensionen der Barrierschichten liegen im Nanometerbereich. Da das Barrierenmaterial sehr empfindlich gegenüber der Oxidation an Luft ist, stellt es eine Herausforderung dar, die nanoskaligen Schichten sowohl methodisch als auch präparativ in ihrem Zustand direkt nach der Abscheidung zu untersuchen und deren Einfluss auf das Gesamtsystem auf-

---

<sup>1</sup>The International Technology Roadmap for Semiconductors <http://www.itrs.net>

**Tabelle 1.1.** Barrierendickenentwicklung laut ITRS2011 Winter Meeting für die erste Metallisierungsebene. In **gelb** ist eine Lösung bekannt, aber sie ist noch nicht realisiert und für **rot** ist keine Lösung bekannt [2].

Produktionsjahr	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
<b>Metal 1: 1/2 Pitch (nm)</b>	38	32	27	24	18,9	16,9	15,0
<b>Barrierendicke (nm)</b>	2,9	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5
<b>Leiterbahnenwiderstand (<math>\mu\Omega\text{cm}</math>)</b>	4,48	5,0	5,63	6,0	6,61	6,96	7,48

zuzeigen. Als Analytikmethoden kommen speziell für dünne Schichten Techniken in Frage, die entweder *in situ* eingesetzt werden oder unabhängig von Kontamination und Oxidation anwendbar sind.

Insbesondere für dünne Schichten sind destruktive Methoden wie die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) aufgrund von Ionenmisch-Phänomenen problematisch [3, 4]. Des Weiteren liefern Ionenstrahltechnologien in der Regel keine Informationen über die chemischen Bindungen der Elemente. Dafür sind photoelektronenspektroskopische Methoden sehr gut geeignet und liefern sowohl Bindungsinformationen durch die Verschiebung der Bindungsenergien als auch Tiefeninformationen. Letzteres kann sowohl durch Veränderung der mittleren freien Weglänge mittels Variation der Anregungsenergie als auch durch Veränderung des Abnahmewinkels für die Photoelektronen geschehen.

Zielsetzung der Forschungsarbeit am Fraunhofer-Center Nanoelektronische Technologien, Dresden (CNT) war daher, an einer großindustriell eingesetzten Sputteranlage 300 mm Wafer mit Barrierenmaterial zu beschichten und anschließend *in situ* mittels winkelaufgelöster Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ARXPS, engl.: angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy) zu untersuchen. Von Standardrezepten ausgehend wurden für die Abscheidung verschiedene Depositionsparameter variiert und diese auf unterschiedliche industriell genutzten Substrate angewendet. Neben der Abscheidung von Einzelschichten war es auch von Interesse Doppelschichten aus Tantalnitrid und Tantal abzuscheiden. Anschließend wurden diese auf ihre Zusammensetzung und Kristallstruktur untersucht, da die genauen Wachstumsmechanismen, die für die Ausbildung der verschiedenen Tantalphasen verantwortlich sind, nicht eindeutig geklärt sind [5, 6]. Für dicke Tantaldeckschichten konnten dafür auch *ex situ* Methoden wie die Röntgenbeugung oder Widerstandsmessung angewendet werden.

---

Weitergehend wurde die Machbarkeit der *in situ* Schichtprofilierung dünner Barriere-schichten mittels winkelaufgelöster XPS untersucht und sowohl deren Vorteile als auch deren Grenzen aufgezeigt. Dem Verständnis der verschiedenen Abscheideregimes und dem Interpretieren der Spektren wurde dabei ein besonderes Augenmerk gewidmet. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu ergründen, in wie fern man durch die Ergebnisse der Studie und mit Hilfe erweiterter XPS-Analytik das Wachstum der Tantalschichten beeinflussen und optimieren kann. Dazu wurde das komplexe Zusammenspiel zwischen dem Substrat, dem PVD-Prozess und den Nukleierungsmechanismen mit einbezogen.

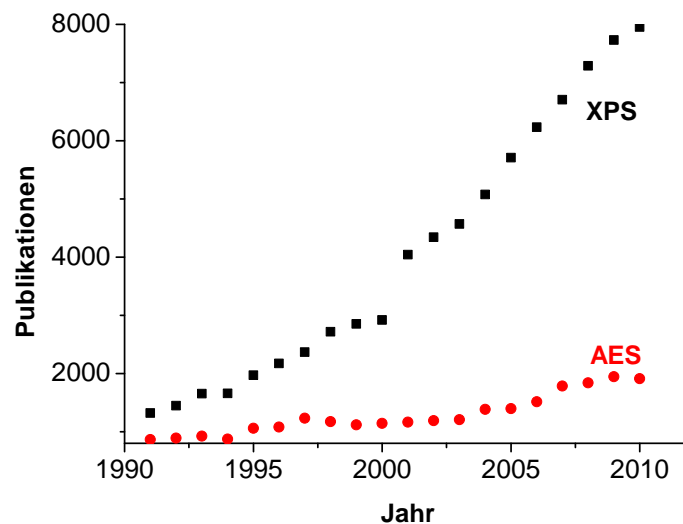


## 2 Analytische Grundlagen

### 2.1 Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie

#### 2.1.1 Theorie

Als eine der herausragendsten Oberflächenuntersuchungsmethoden der letzten 30 Jahre hat die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) auch in der Halbleiteranalytik eine wichtige Rolle eingenommen. Die Grundzüge für das Verständnis und die Anwendung des zu Grunde liegenden photoelektrischen Effekts wurden gelegt, als Alexandre Edmond Becquerel 1839 zum ersten Mal ein Experiment durchführte, in dem Photoelektronen freigesetzt wurden und als Heinrich Hertz und sein Assistent Wilhelm Halwachs dies dann systematisch untersuchten. Albert Einstein konnte den photoelektrischen Effekt 1905 quantenphysikalisch deuten wofür er 1921 den Nobelpreis verliehen bekam [7]. Das Einsatzgebiet von XPS er-



**Abbildung 2.1.** Anzahl Veröffentlichungen von 1991 bis 2010 über XPS und AES, ermittelt durch deren Schlüsselwörter und Abkürzung im ISI Web of Science<sup>SM</sup> im Januar 2012 [8].

streckt sich von der Werkstoffanalyse, über Polymerforschung bis hin zur Bioanalytik. Der

Anstieg der Veröffentlichungen in den letzten Jahrzehnten, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, spiegelt die steigende Bedeutung von XPS wider. Es werden jedoch trotz der langen Verwendungszeit noch immer Herausforderungen der Methode sowohl hinsichtlich der praktischen Anwendung als auch der analytischen Grundlagen diskutiert [9, 10].

### 2.1.1.1 Photoelektronenentstehung

Bestrahlt man einen lateral homogenen Festkörper mit Photonen einer Mindestenergie, die durch das Produkt der Planckschen Wirkungskonstante und der Frequenz  $h \cdot \nu$  charakterisiert werden kann, werden Photoelektronen aus den Orbitalen der einzelnen Atome emittiert (Abbildung 2.2). Die Photoelektronen besitzen, je nachdem aus welchem Orbital sie kommen und welche elektrischen Wechselwirkungen das betreffende Atom mit seiner Umgebung eingeht, charakteristische kinetische Energien  $E_K$ . Nach der photoelektrischen Formel 2.1 kann so durch die Messung von  $E_K$  die Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronen in den spezifischen Orbitalen ermittelt werden. Die Photonenenergie  $h \cdot \nu$  ergibt sich aus der Art der Strahlungsquelle. Die Austrittsarbeit  $\phi$  wird bei leitenden Proben durch das Spektrometer ausgeglichen und eingestellt.

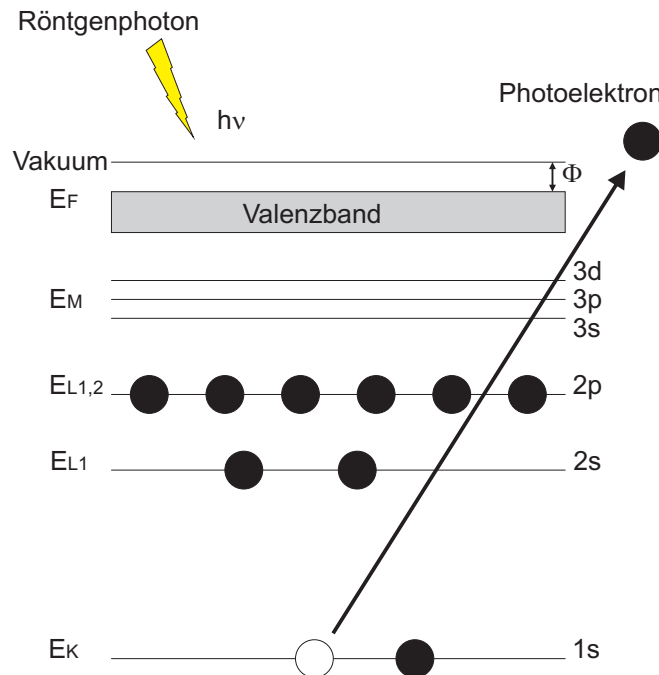


Abbildung 2.2. Energiediagramm für den XPS-Emissionsprozess.

$$E_K = h \cdot \nu - E_B - \phi, \quad (2.1)$$

Im Zusammenhang mit der XPS Messung spricht man auch oft vom 3-Stufenmodell [11]. In der ersten Stufe werden die Photoelektronen ausgelöst. Die zweite Stufe beinhaltet den Transport des Photoelektrons durch das Material zur Oberfläche und die dritte Stufe führt dazu, dass das Photoelektron die Oberfläche in das Vakuum verlässt. Die Intensität ist nach einem gewissen Schwellenwert nahezu unabhängig von der Anregungsenergie und hängt vor allem von der Menge der zur Verfügung gestellten Photonen ab. Direkt am Atom wird die Anfangsintensität  $\Delta I_A$  nach der Formel 2.2 bestimmt [12].

$$\Delta I_A = J_0 \frac{d\sigma_A(\gamma)}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega \cdot N_A(t) \Delta t. \quad (2.2)$$

$J_0$  bezeichnet die Anzahl der ankommenden Photonen,  $\frac{d\sigma_A(\gamma)}{d\Omega}$  den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Photoelektronen,  $\Delta\Omega$  das infinitesimale Raumwinkelelement und  $N(t)$  die Konzentration der Atome des Elements A in der Tiefe  $t$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Wechselwirkung zwischen dem Photon und den Elektronen der Orbitale zustande kommt, bezeichnet man als differentiellen Wirkungsquerschnitt. Dieser lässt sich wie folgt schreiben:

$$\frac{d\sigma_A(\gamma)}{d\Omega} = \sigma_A(h\nu) \cdot L_A(\gamma, \beta). \quad (2.3)$$

$\sigma(h\nu)$  ist der totale Wirkungsquerschnitt, als Maß für die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung von Photoelektronen durch Photonen der Energie  $h\nu$ , und  $L_A(\gamma, \beta)$  beschreibt die Winkelverteilung der Photoelektronen relativ zum einfallenden Photon [13, 14, 15]. Die Formel

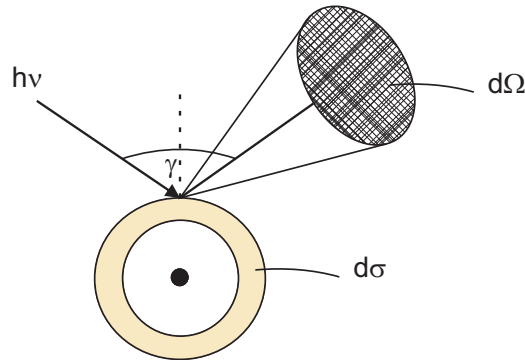
$$\sigma_A(h\nu) \cdot L_A(\gamma, \beta) = \sigma_A(h\nu) \cdot \left[ 1 - \frac{\beta}{4}(3\cos^2\gamma - 1) \right]. \quad (2.4)$$

zeigt die Abhängigkeit von  $L_A(\gamma, \beta)$  vom Winkel  $\gamma$  zwischen der Anregungsrichtung und der Photoelektronenemission und vom Asymmetrieparameter  $\beta$ . Die Wirkungsquerschnitte werden als atomare Sensitivitätsfaktoren ausgedrückt und relativ zum Kohlenstoff 1s (C1s) Orbital normiert. Für diese Arbeit wurden die von Scofield nach der Hartree-Slater-Methode für Mg-K $\alpha$  und Al-K $\alpha$  Röntgenquellen berechneten und tabellarisch erfassten Werte verwendet [16].

Der Asymmetrieparameter  $\beta$  ist orbital- und elementabhängig und nimmt Werte zwischen 0 und 2 an [17].

### 2.1.1.2 Peakform und Peakpositionen

In den aufgenommenen Spektren lassen sich die einzelnen Peaks als Funktionen ausdrücken [18]. Dabei können die Elementpeaks sowohl als Multiplett, wie ein Dublett oder als Einzelinie in Erscheinung treten.



**Abbildung 2.3.** Differentieller Wirkungsquerschnitt  $d\sigma$  und Raumwinkelement  $d\Omega$ .

- Peakform

Die Form der Peaks lässt sich grundsätzlich als Lorentzfunktion beschreiben, die auf die begrenzte Lebensdauer der Elektronenlöcher zurückzuführen ist [11]. Zusätzlich kommt ein gaußförmiger Anteil hinzu, der sich auf die röntgeninduzierte Anregung und die Energieauflösung im Spektrometer gründet. Weitergehend tragen sowohl Inhomogenitäten in der chemischen und elektronischen Umgebung als auch thermische Einflüsse zur Bildung der Gaußform bei. Die Lorentzfunktion

$$f(x) = \left\{ 1 + \left[ \frac{(E - E_0)}{\beta} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2.5)$$

kann man mit der Gaußfunktion

$$f(x) = \exp \left\{ -\ln 2 \frac{(E - E_0)^2}{\beta^2} \right\} \quad (2.6)$$

verbinden, so dass man die Voigtfunktion mit dem Anteilparameter  $M$  nach Gleichung 2.7 erhält [19, 20].

$$f(x) = \frac{C}{[1 + M(E - E_0)^2/\beta^2] \exp \{(1 - M) \ln 2 (E - E_0)^2/\beta^2\}} \quad (2.7)$$

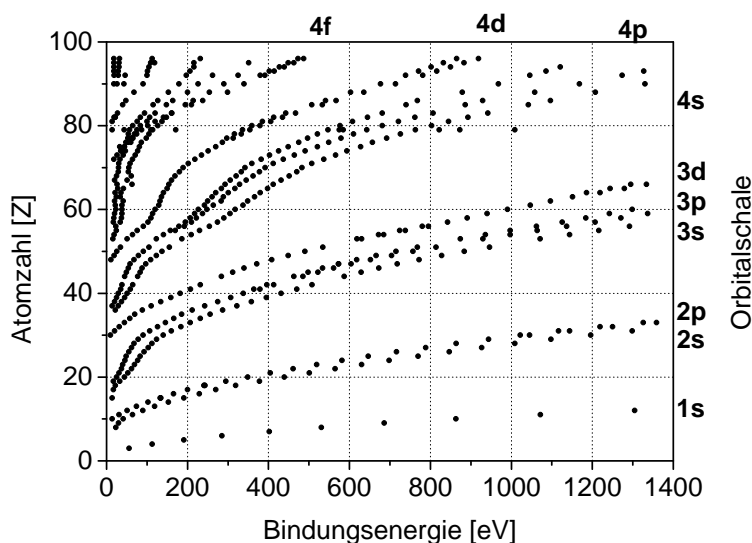
- Peakposition

Die Peakposition im Photoelektronenspektrum setzt sich zum einen aus der globalen Position, die sich aus dem Orbital eines bestimmten Elementes ergibt, und zum anderen aus der chemischen Verschiebung zusammen. Die inneren Rumpfelektronen sind in der Regel schwerer herauszulösen als die äußeren Elektronen. In Abbildung 2.4 sind die

einzelnen Bindungsenergien der verschiedenen Schalen der Elemente ihren Atomzahlen  $Z$  gegenübergestellt.

$$E_B = E_{B-Element} + \Delta E_{Chem} + \Delta E_{Madelung} + \Delta E_{relax} \quad (2.8)$$

Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{Chem}$  ist dabei der wichtigste Einflussfaktor für die Bestimmung des chemischen Fingerabdrucks einer Verbindung [21]. Die äußeren Elektronen, die für die chemischen Bindungen mit den Partneratomen verantwortlich sind, werden dabei von dem elektronegativeren Partner angezogen. Die geringere Abschirmung durch die nun weniger negativ geladene Elektronenaußenschale führt zu einer höheren Bindungsenergie der Rumpfelektronen. Diese Verschiebung kann, je nach Element und Bindungspartner, von wenigen 100 meV bis zu 10 eV und mehr reichen und verhält sich nach Formel 2.8. Der Madelungterm  $\Delta E_{Madelung}$  beinhaltet den Einfluss des übernächsten Partners und der Relaxationsterm  $\Delta E_{relax}$  weitere sekundäre und Mehrelektroneneffekte, die durch die Photoanregung stattfinden.



**Abbildung 2.4.** Elektronenbindungsenergien nach der Atomzahl  $Z$  und den dazugehörigen Orbitalen aufgetragen. (Quelle: XPS-Datenbank Thermo Fisher Scientific [22].)

- **Mehrfachpeaks**  
Für die p-, d- und f-Orbitale werden aufgrund der Spin-Bahn Aufspaltung jeweils zwei Peaks pro Spezies, also Dubletts, festgestellt. Die Doppelpeaks eines bestimmten Orbitals besitzen meist unabhängig von den Bindungspartnern einen charakteristischen

Bindungsenergieabstand. Die Intensitätsanteile im Dublett besitzen für die drei verschiedenen Orbitalarten ein jeweils festes Verhältnis und sind nach D. Briggs und J.C. Rivière in Tabelle 2.1 dargestellt [23].

**Tabelle 2.1.** Dublettaufspaltung.

Orbital	l	j	Intensitätsverhältnisse
s	0	1/2	-
p	1	3/2, 1/2	1:2
d	2	5/2, 3/2	2:3
f	3	7/2, 5/2	3:4

- Peakuntergrund

Für die Subtraktion des Peakuntergrunds gibt es mehrere Modelle [24]. Das einfachste geht von einem linearen Untergrund aus, dies entspricht jedoch nicht den physikalischen Grundlagen [9]. Da es ab dem Augenblick der Photoelektronenerzeugung eine Abschwächung der kinetischen Energie durch inelastische und Mehrfachstreuungsprozesse auf dem Weg zum Spektrometer geben kann, führt dies bei höheren Bindungsenergien zu einer Erhöhung des Untergrunds. Eine weit verbreitete Methode des Untergrundabzugs ist die empirische Shirley-Methode [25]. Hierbei wird angenommen, dass der Energieverlust der Elektronen beim Durchgang durch die Materie innerhalb eines kleinen Energiefensters proportional zur Höhe des Peaks ist. Dieser Sachverhalt ist in Formel 2.9 dargestellt.

$$F_{s^n}(E) = J(E) - k_n \sum_{j=E+\Delta E}^{E_{max}} F_{s^{n-1}}(j)\Delta E \quad (2.9)$$

$J(E)$  stellt die jeweilige Intensität der Bindungsenergie  $E$  und  $F_s$  den resultierenden untergrundkorrigierten Wert dar. Eine weitere Möglichkeit den Untergrund zu berechnen beruht auf dem physikalisch fundierteren Tougaardverfahren, das ursprünglich vor allem bei Übergangsmetallen verwendet wurde [26]. Hier werden eine universelle Verlustfunktion, die mit zwei empirisch ermittelten Konstanten verrechnet ist, und die inelastische freie Weglänge gemittelt. Der Nachteil der Methode ist, dass man einen Bereich im Energiefenster abdecken muss, der bis zu 50 eV höher als der Peak liegt. Dafür ist die Methode unabhängig von der Auswahl des Endpunktes des Untergrundabzugs [23].

### 2.1.1.3 Wechselwirkung der Elektronen im Festkörper

Eine rein inelastische Abschwächung wird als inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP, engl.: inelastic mean free path) beschrieben und ist nichts anderes als der mittlere Abstand, den ein Elektron einer bestimmten Energie zurücklegt, bevor es zu einem inelastischen Stoß kommt und damit Energie verliert [27]. Im rein elastischen Fall nähert sich das Elektron dem Atomkern und wird durch dessen Coulombfeld abgelenkt, ohne dass es zu einem Energieverlust führt. Die Stärke des Effekts ist vor allem von der Bahn des Elektrons, dessen kinetischer Energie und der Ladungszahl  $Z$  des Atomkerns abhängig.

### 2.1.2 Quantifizierung des Abklingverhaltens

Für die Quantifizierung der XPS Signale ist es nötig, sowohl die Röntgenstrahlanregung der Elektronen, als auch die Wechselwirkungen der angeregten Photoelektronen im Festkörper zu berücksichtigen. Sowohl der elastische, als auch der inelastische Fall können durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden, in der  $P(t)$  die Wahrscheinlichkeit darstellt, dass Elektronen aus der Tiefe  $t$  die Oberfläche erreichen.

$$P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\lambda \cos\vartheta}\right) \quad (2.10)$$

In etwas abgewandelter Form ist dieser Zusammenhang auch als Lambert-Beersches Gesetz bekannt:

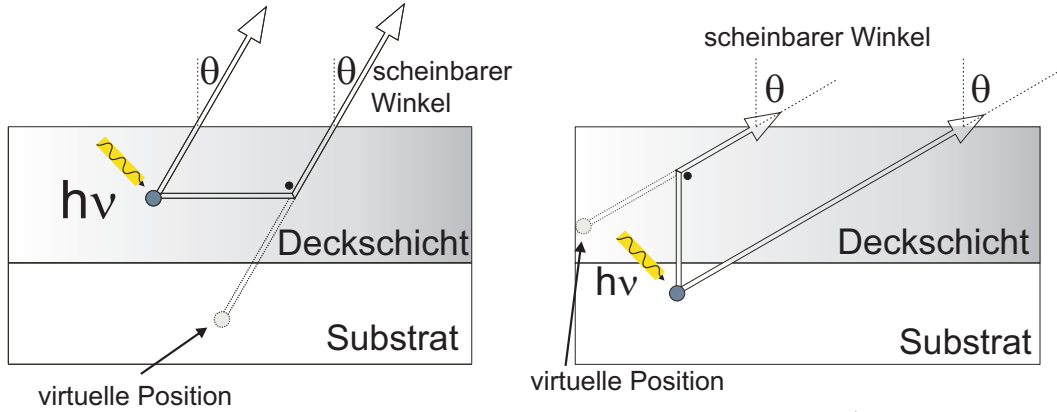
$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B) \cos\vartheta}\right) \quad (2.11)$$

$\lambda_A(E_B)$  ist die Abklinglänge eines Photoelektrons der Energie  $E_B$ , welches durch eine Schicht der Dicke  $d_A$  abgeschwächt wird. Hierbei wird für  $\lambda$  entweder der IMFP oder die effektive Abklinglänge (EAL) eingesetzt. Die Photoelektronen verlassen die Schicht unter dem Winkel  $\vartheta$  relativ zur Oberflächennormalen.

In Abbildung 2.5 sind zwei verschiedene Formen skizziert, die zur Funktion  $P(t)$  beitragen. Dabei ist der zweite Fall wahrscheinlicher, da die Photoelektronen der virtuellen Position weniger abgeschwächt die Oberfläche verlassen. So können die Signale aus größeren Tiefen als Signale aus geringeren Tiefen durch deren flachen Austrittswinkel der entsprechenden Photoelektronen missinterpretiert werden.

Die inelastische Streuung kann nach der Gleichung von Tanuma, Powell und Penn (TPP-2m) errechnet werden, die aufgrund optischer Daten gebildet wurde [28]. Theoretisch ergibt sich dadurch eine reine  $e^{t/\lambda \cos\theta}$  Beziehung und durch die Änderung des Abnahmewinkels ändert sich somit nur die vom Elektron zurückzulegende Weglänge.

Die elastische Streuung führt dazu, dass die Abhängigkeit auch den gewählten Winkel an sich betrifft. Für sehr dünne Oberflächenschichten spielt dies kaum eine Rolle. Aber für



**Abbildung 2.5.** Schematische Darstellung der elastischen Streuung von Photoelektronen. Die Elektronen sind jeweils einmal mit und einmal ohne die Auswirkung der elastischen Streuung dargestellt.

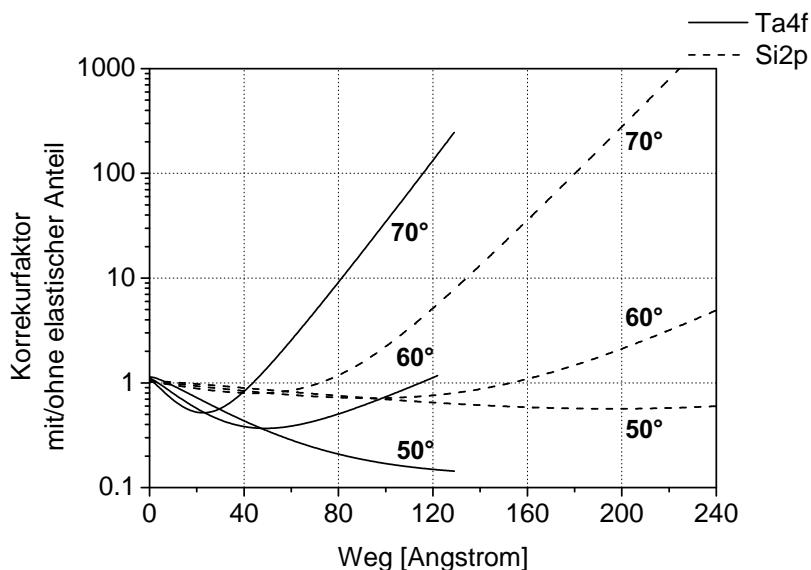
tiefere Schichten ändert sich die Tiefenverteilungsfunktion (DDF, engl.: depth distribution function), die die Wahrscheinlichkeit wiedergibt, dass ein Elektron aus der jeweiligen Tiefe den Detektor erreicht. Dies ist in Abbildung 2.6 am Beispiel der Korrekturfaktoren für den elastischen Fall einer Tantal- und einer Siliziumschicht dargestellt. Die Daten hierfür wurden aus der NIST-Datenbank [29] für effektive Abklinglängen entnommen und geben das Verhältnis der Tiefenverteilungsfunktionen unter Berücksichtigung und ohne Berücksichtigung der elastischen Streuung an.

Da die Informationen, wie dick die Schichten sind und wie deren Stöchiometrie und Reihenfolge aussieht, *a priori* nicht bekannt sind, werden in der Praxis empirische Formeln benutzt, um eine möglichst universelle Voraussage über das elastisch/inelastische Verhalten treffen zu können. Cumpson und Seah haben dafür aus Monte-Carlo Simulationen von 27 Elementen eine Formel entwickelt, die im Wesentlichen aus der Kernladungszahl  $z$ , dem mittleren Atomvolumen  $a$  und der kinetischen Energie der Elektronen  $E_k$  besteht [30].

$$\lambda_{CS2} = 0,316 \cdot a^{3/2} \cdot \left[ E_k / \left( z^{0,45} \cdot (\ln(E_k/27) + 3) \right) + 4 \right] \quad (2.12)$$

Die Genauigkeit der in der Auswertung dieser Arbeit verwendeten CS2 genannten Formel 2.12 für den Energiebereich zwischen 100 eV und 2000 eV wird dabei mit einem Fehler von 6% angegeben [30]. Für den durch die Photoelektronenreichweite begrenzten analytisch wichtigen Bereich bis 10 nm ergibt sich hier eine gute Übereinstimmung zwischen den mittels CS2 errechneten Werten und den durch die elastische Streuung korrigierten mittleren freien Weglängen.





**Abbildung 2.6.** Korrekturfaktoren für die Einrechnung des elastischen Anteils der DDF bei verschiedenen Abnahmewinkeln  $\theta$  für Tantal und Silizium

## 2.2 Modell zur Auswertung von XPS-Messungen

Um die Signalausbeute auswerten zu können, müssen sowohl die Menge der angeregten Photoelektronen am Ursprung, als auch alle Abschwächungsprozesse der Signale, die auf dem Weg bis hin zur Detektion stattfinden, berücksichtigt werden. Die Photoelektronenintensität einer homogenen Schicht der Dicke  $D$  ergibt sich somit, wenn man Gleichung 2.2 mit Gleichung 2.10 und der Detektionswahrscheinlichkeit  $T(E_A)$  multipliziert und über die Dicke integriert:

$$I_A = \overbrace{\sigma_A L_A(\gamma) J_0 N_A T(E_A) \Delta\Omega}^{I_0^A} \cdot \int_0^{D_A} \exp\left[\frac{-z}{\lambda_A(E_A) \cdot \cos\vartheta}\right] dz \quad (2.13)$$

Hier gilt die Annahme, dass der Photonenfluss  $J_0$  auf die Probe konstant ist. Der Ausdruck  $T(E_A)$  beinhaltet sowohl die Transmissionsfunktion der Elektronenoptik und des Spektrometers, als auch die Effizienz der *Micro Channel Plate*. Geht man von einer „Magic Angle“-Konstellation aus, bei der der Asymmetrieparameter  $\beta$  aus Formel 2.3 den Wert 1 einnimmt, so hängen nur  $\sigma_A$ ,  $\lambda(E_A)$ ,  $T(E_A)$  und  $N_A$  vom Element ab [31].

Eine Überlagerung der Signale aus den verschiedenen Schichten führt zu einer Überbestimmung der Signale der obersten Lagen, beziehungsweise Dämpfung der Signale der unteren Lagen, die aus dem im Kapitel 2.1.2 genannten Gesetz nach Lambert-Beer resultiert. Aus diesem Grund kann nicht unbedingt nach den Signalen, die im Standardlinsenmodus aufgenommen wurden, auf die Zusammensetzung des Schichtstapels geschlossen werden. Bei

mehreren Abnahmewinkeln ist es möglich, durch die Variation der begrenzten Detektionstiefe den Schichtstapel zu rekonstruieren. Dabei reichen die Signale aus flachen Winkeln nicht tief in die Schicht und sind oberflächensensitiv, während Signale aus steilen Winkeln tief in die Schicht hinein reichen und somit tiefensensitiv sind. Diese Vorstellung kann jedoch durch die Rauheit der Schichten begrenzt sein.

### 2.2.1 Winkelverteilung der Signale und Rekonstruktion

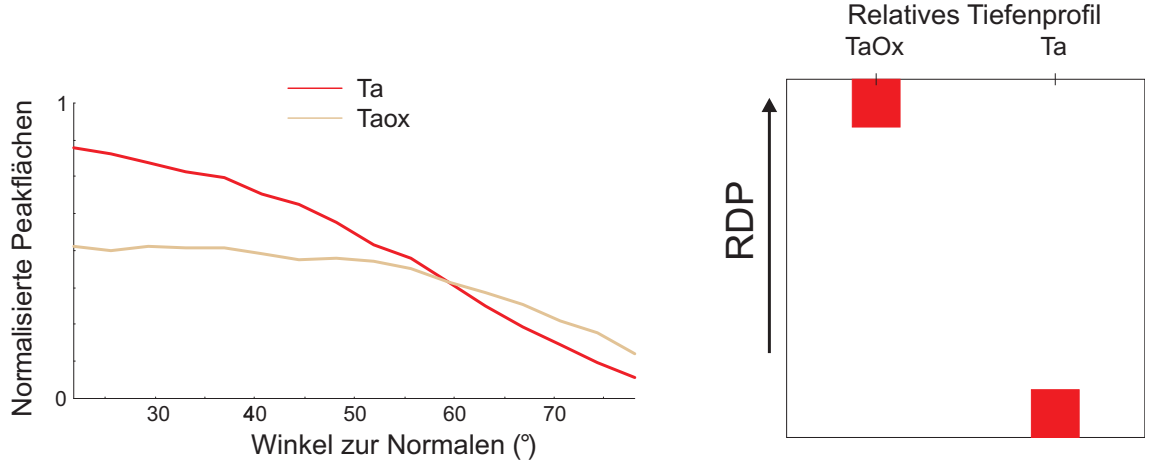
Für die qualitative und quantitative Darstellung eines Tiefenprofils gibt es verschiedene Ansatzmöglichkeiten. Einige sind ausschließlich qualitativ wie das relative Tiefenprofil und andere behandeln eine Rekonstruktion des Schichtstapels, in dem ein Modell sukzessiv den Messergebnissen angeglichen wird. Kozłowska und Zier aus der Arbeitsgruppe von S. Oswald des IFW Dresden entwickelten hierfür einen Algorithmus von R.W. Paynter weiter [32, 33]. Neben der Abklinglänge  $\lambda$  von jedem einzelnen Schichtelement wird auch die atomare Dichte und ein Bedeckungsgrad  $F$  in die Simulation integriert. Um den Bedeckungsgrad in die Betrachtungen mit einzubeziehen, muss davon ausgegangen werden, dass die oberste Schicht tatsächlich die nicht durchgehende ist. Schon bei einer gleichmäßigen leichten Oberflächenoxidation stößt dieser Ansatz jedoch an seine Grenzen. In einem iterativen Prozess kann dieser Tiefenverlauf anschließend den Messdaten angeglichen werden.

#### 2.2.1.1 Relative Tiefenprofile

Für die schnelle qualitative Analyse eines Schichtsystems kann die Stratifikation nach Seah verwendet werden [34]. Dabei werden die Intensitätswerte eines steilen Winkelbereichs für die Bulkmaterialien und die eines flachen Winkelbereichs für die oberflächennahen Materialien aller gemessenen Elemente einander gegenüber gestellt und dadurch eine relative Tiefenverteilung (RDP, engl.: relative depth plot) ermittelt.

$$\text{RDP-Verhältnis} = \ln \left( \frac{\text{Peakfläche}(\text{Schicht})}{\text{Peakfläche}(\text{Bulk})} \right) \quad (2.14)$$

Das Ergebnis ist eine sehr schnelle und einfache Darstellung eines Schichtstapels mit einer Methode, die relativ unabhängig von vorab angenommenen Modellen ist. Jedoch kann man dadurch keine Tiefenskalierung oder Konzentrationsprofile erstellen. So kann es zu Fehldeutungen kommen, wenn Elemente mit ähnlicher chemischer Verschiebung in verschiedenen Tiefen vorkommen.



**Abbildung 2.7.** Winkelprofil (links) und relatives Tiefenprofil (rechts) einer dicken Tantaltschicht mit oxidierter Deckschicht.

### 2.2.1.2 Rekonstruktion vom Mehrschichtenmodell

Als Bedingung für die Tiefenprofilierung eines Schichtstapels gilt, dass sowohl die Deckschicht, als auch das Substrat möglichst homogen sind. Es ergibt sich für die Intensität des Elementes A aus der Deckschicht mit der Dicke  $d_A$  folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} I_A &= \int_0^{d_A} I_0^A \cdot \exp\left[\frac{-z}{\lambda_A(E_A) \cdot \cos\vartheta}\right] dz \\ &= I_0^A \cdot (\lambda_A(E_A) \cdot \cos\vartheta) \cdot \left(1 - \exp\left[\frac{-d_A}{\lambda_A(E_A) \cdot \cos\vartheta}\right]\right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

und für die Intensität  $I_S$  eines Elementes S aus dem Substrat:

$$\begin{aligned} I_S &= \int_{d_A}^{\infty} I_0^S \cdot \exp\left[\frac{-(z - d_A)}{\lambda_S(E_S) \cdot \cos\vartheta}\right] \cdot \exp\left[\frac{-d_A}{\lambda_A(E_S) \cdot \cos\vartheta}\right] dz \\ &= I_0^S \cdot (\lambda_S(E_S) \cdot \cos\vartheta) \cdot \exp\left[\frac{-d_A}{\lambda_S(E_S) \cdot \cos\vartheta}\right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Hier ist  $\lambda_A(E_A)$  die Abklinglänge des Photoelektrons des Elementes A in der Deckschicht und  $\lambda_A(E_S)$  die Abklinglänge des Photoelektrons des Elementes S in der Deckschicht. Für den Quotienten  $R=I_A/I_S$  erhält man daher:

$$R = \frac{I_A}{I_S} = \frac{\overbrace{\sigma_A N_A \lambda_A(E_A) T(E_A)}^{R_0}}{\sigma_S N_S \lambda_S(E_S) T(E_S)} \cdot \frac{(1 - \exp(\frac{-d_A}{\lambda_A(E_A) \cos\vartheta}))}{\exp(\frac{-d_A}{\lambda_S(E_S) \cos\vartheta})} \quad (2.17)$$

Die Quotienten können so für Zweischichtsysteme für jeden Winkel berechnet und mit dem Verhältnis der jeweiligen Deckschicht und des Substrates verglichen werden. Im Mehrschicht-

fall muss die Dämpfung der Photoelektronen durch die zusätzlichen Schichten nach Gleichung 2.21 mit eingerechnet werden.

Falls die Abklinglängen und die kinetischen Energien der Photoelektronen sehr nah beieinander liegen, wie es zum Beispiel bei der Analyse von einem Metall und seinem Oxid der Fall sein kann, können für das Verhältnis  $\frac{I_A}{I_S}$  sowohl  $I_0^A$  und  $I_0^S$ , als auch  $\lambda_A$  und  $\lambda_S$  gleichgesetzt werden. Somit vereinfachen sich die Brüche der Gleichungen 2.15 und 2.16 zunächst auf

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{1 - \exp[-d_A/\lambda_A(E_A)\cos\vartheta]}{\exp[-d_A/\lambda_A(E_S)\cos\vartheta]} \cdot \frac{N_A}{N_S} \quad (2.18)$$

Für den Fall, dass die Schichten in ihren Bindungsenergien und Abklinglängen verschieden sind, stellen Seah et al. dies winkelabhängig durch die Gleichung

$$d/\lambda \cdot \cos\vartheta = \ln[1 + R/R_0] \quad (2.19)$$

dar [35]. Hier ist  $d$  die Dicke der Deckschicht,  $R$  das Intensitätsverhältnis der oberen zur unteren Schicht und  $R_0$  das Intensitätsverhältnis der beiden Schichten für den Fall, dass sie unendlich dick sind ( $\lambda_A/\lambda_S$ ). Durch die Gegenüberstellung von  $\ln[1 + R/R_0]$  und  $1/\cos\vartheta$  in einer Geradengleichung kann so durch eine Modellierung der simulierten Daten an die Messpunkte die Dicke der Schichten ermittelt werden.

Durch Vereinfachung der Formel für den Fall, dass die Schichten ähnliche Abklinglängen besitzen hat Hill eine einfache Gleichung für die Dickenbestimmung solcher Deckschichten gefunden [36]:

$$d_A = \lambda_A(E_A)\cos\vartheta \cdot \ln\left(1 + \frac{I_A}{I_S}\right) \quad (2.20)$$

Für den Mehrschichtenfall wird so wie beim Einschichtenmodell vorgegangen [37]. Hier werden die Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Deckschichten zum Substrat gleichzeitig modelliert. Sowohl für den Mehrschichten-, als auch für den Einschichtenfall ist die korrekte Bestimmung der Dichten und der Sensitivitätsfaktoren essentiell.

### 2.2.1.3 Signalzuordnung zu den verschiedenen Schichten im Modell

Im einfachsten Fall besteht eine Probe aus einer quasi unendlich dicken Schicht. Da die Intensität  $I$  nach der Formel  $I=I_0 \cdot e^{-t/\lambda\cos\theta}$  exponentiell abnimmt hat man nach der dreifachen Abklinglänge  $\lambda$ , wie in Abbildung 2.8 dargestellt, über 95% der detektierbaren Signale aufgenommen. Somit beträgt, wenn das Substratsignal sehr schwach ist, die Schichtdicke  $t=3 \cdot \lambda \cdot \cos\theta$ .

Reale Schichtsysteme lassen sich meistens nicht mit nur zwei Schichten beschreiben, ein Mehrschichtsystem ist erforderlich. In der Praxis handelt es sich dabei zum Beispiel um eine

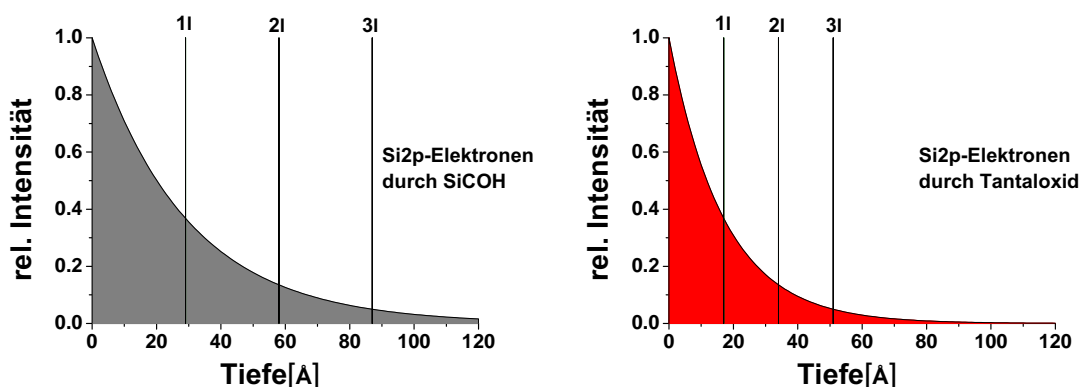


Abbildung 2.8. Exponentieller Abfall des Siliziumsignals in SiCOH (links) und in  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (rechts) mit Abklinglängenskala.

oder mehrere auf einem Substrat dünn hergestellte Schichten. Zusätzlich können diese durch Oberflächen- oder Interfacereaktionen modifiziert sein oder es kann sich eine Kontaminationsschicht auf der Oberfläche befinden. In Abbildung 2.9 wird anhand einer Tantalschicht auf siliziumhaltigem Substrat ein Beispiel für einen realen Schichtstapel gezeigt, der mittels winkelaufgelöster XPS analysiert werden kann.

**Oberflächenoxid** tritt bei Tantalabscheidungen immer mit auf, da die großen Kammern trotz HV/UHV Vakuum einen Restsauerstoffdruck und Wasser beinhalten. Weiterhin führt der Transferweg durch die weiteren Kammern zum Sauerstoffeffang.

**Tantal/Tantalnitrid** als Hauptschicht wird sowohl von der Substratseite, als auch von der Oberflächenoxidseite begrenzt.

**Interface** kann neben dem Interfaceoxid aus weiteren Komponenten wie Tantalasilizid und Tantalcarbid bestehen.

**Interfaceoxid** kommt ebenfalls bei der Beschichtung von sauerstoffhaltigen Substraten immer mit vor. Es besitzt eine ähnliche Zusammensetzung wie das Oberflächenoxid.

**Substrat** zum Beispiel  $\text{SiO}_2$  oder mit Kohlenstoff (SiCOH).

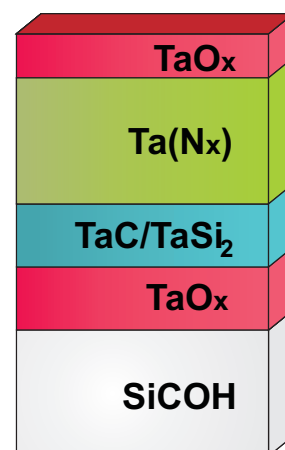


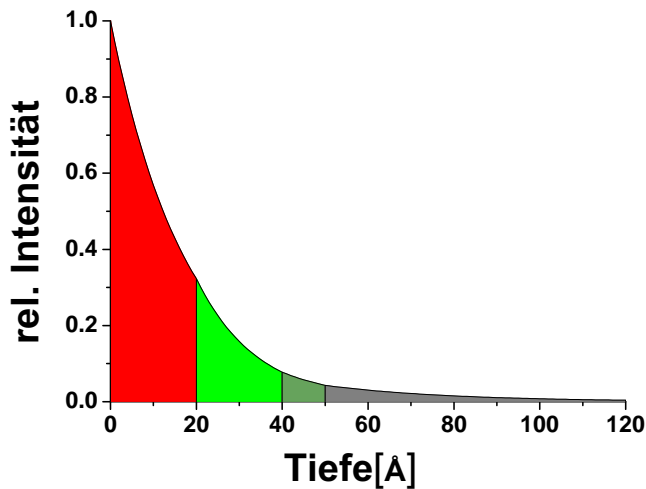
Abbildung 2.9. Schichtstapel für Tantal auf SiCOH.

Bei sehr flachen Abnahmewinkeln würde man für Doppelschichten ab einer bestimmten Deckschichtdicke kein Signal mehr aus dem Substrat erhalten. In der Realität kann es durch die Reaktion der einzelnen Schichten untereinander, durch Diffusion oder aufgrund

von Mischschichten im Interface auch bei Doppelschichten zu zusätzlichen Lagen kommen. Zusätzliche Oberflächenschichten können durch eine Reaktion mit Sauerstoff oder einer Kohlenstoffkontamination nach der Abscheidung entstehen. Diffusion zwischen den Materialien kann ebenso zu neuen Schichten führen, und somit spielt der Zeitfaktor ebenfalls eine Rolle. Für jedes Material gibt es eine bestimmte Abklinglänge  $\lambda_n$ , die auch abhängig von der kinetischen Energie und somit dem Ursprung orbital der Photoelektronen ist. Bei einem Durchgang eines Photoelektrons durch vier Schichten müssen deren jeweilige Dämpfungsterme einbezogen werden. In Abbildung 2.10 wurde dafür folgende Formel für ein Photoelektron aus der Si2p Schale mit einer kinetischen Energie von 1383 eV, welches orthogonal zur Oberfläche das Material verlässt, abgebildet:

$$I = I_0 \cdot \exp(-t_4/\lambda_4) \cdot \exp(-t_3/\lambda_3) \cdot \exp(-t_2/\lambda_2) \cdot \exp(-t_1/\lambda_1) \quad (2.21)$$

Die Abklinglängen dabei sind nach CS2:  $\lambda_{Si,4} = 29 \text{ \AA}$  für den Durchgang durch das Substrat,  $\lambda_{Si,3} = 17 \text{ \AA}$  für den Durchgang durch das Interface,  $\lambda_{Si,2} = 14 \text{ \AA}$  für den Durchgang durch die Hauptschicht und  $\lambda_{Si,1} = 17 \text{ \AA}$  für den Durchgang durch die Tantaloxiddeckschicht.



**Abbildung 2.10.** Exponentieller Abfall der zu erwartenden Signale aus verschiedenen Tiefen in einem Schichtstapel bestehend aus 10 Å Tantaloxid, 20 Å Tantal bzw. Tantalnitrid, 10 Å tantalhaltigem Interface und SiCOH als Substrat.

### 2.2.2 Diskussion weiterer Rekonstruktionsmethoden

Neben den vorher genannten Rekonstruktionsverfahren gibt es noch weitere unterschiedliche Ansätze. Die folgenden Beispiele gründen sich auf die Untersuchung des Spektrums hintergrundes oder auf eine Erweiterung des Mehrschichtmodells durch das Miteinbeziehen

mathematischer Formulierungen zur Minimierung der Diskrepanz in der Winkelprofilmodellierung.

### 2.2.2.1 Tougaard Methode

Durch die Analyse von Spektrenhintergründen hat Tougaard eine Methode entwickelt, die Schichtung des Materials tiefenabhängig zu bestimmen [38, 39]. Dazu ist es notwendig das Spektrum bis zu einem Bereich von 30 eV oberhalb der Bindungsenergie des zu untersuchenden Signals aufzunehmen, da sich durch inelastische Streuprozesse in den Deckschichten die kinetische Energie der Photoelektronen verringert. Zum einen soll dafür nur eine definierte schmale Winkelauswahl nahe des „Magic Angles“ genommen werden und zum anderen ist für die Rekonstruktion die Energieauflösung nicht entscheidend. Problematisch ist dabei die fehlende Selektivität gegenüber verschiedenen Verbindungen eines Elements.

### 2.2.2.2 Regularisierung

Zu der Gruppe der so genannten Regularisierungsverfahren zur Lösung unterbestimmter Problemstellungen gehört die „Maximum Entropy“ Modellierung [40, 41]. Die mit den Konzentrationsprofilen verknüpfte Entropie  $S$  muss so ausgerechnet werden, dass  $Q$  maximal wird, während  $\chi^2$ , der Fehler zwischen den gemessenen und den berechneten Daten, minimiert wird (Gleichung 2.22 bis 2.24).

$$Q = \alpha \cdot S - 0,5\chi^2 \quad (2.22)$$

$$S = \sum_j \sum_i c_{j,i} - c_{j,i}^0 - c_{j,i} \log \left( \frac{c_{j,i}}{c_{j,i}^0} \right) \quad (2.23)$$

$$\chi^2 = \sum_k \frac{(I_k^{calc} - I_k^{obs})^2}{\sigma_k^2} \quad (2.24)$$

Der  $\alpha$ -Parameter dient im Zusammenspiel mit  $\chi$  als ein Regler, der den Anteil an Stabilität und an Genauigkeit des erstellten Modells einstellt [42]. Die Schwierigkeit dieses Verfahrens ist zum einen das Einstellen dieses  $\alpha$ -Parameters und damit die Reproduzierbarkeit, zum anderen die korrekte Behandlung der elastischen Streuung bei hohen Winkeln vor allem bei schweren Elementen. So kann die „Maximum Entropie“ Methode ein modelliertes Winkelprofil mathematisch korrigieren, ohne die physikalische Wirklichkeit abzubilden. Somit kann der reale Schichtverlauf durch die Rekonstruktion verfälscht werden.

## 2.3 Aufbau Messapparatur

Im Wesentlichen besteht eine XPS-Anlage aus einer Röntgenquelle und einem Analysator. Außerdem sind in der verwendeten Theta300i von Thermo Fisher Scientific ein Monochromator für die Al-K $\alpha$ -Röntgenquelle und eine Kombination aus einer Elektronen-/Argonkanone für die Ladungskompensation und einer Argon-Ionenkanone für eventuelle Oberflächenreinigungen oder Tiefenprofilierungen vorhanden. Diverse digitale Kameras zur optischen Kontrolle des Röntgenflecks, zum Beispiel auf Phosphor, und der Tischbewegungen zum Anfahren der Messposition, unterstützen das System zusätzlich. Die Hauptkomponenten sind in Abbildung 2.11 zu sehen.

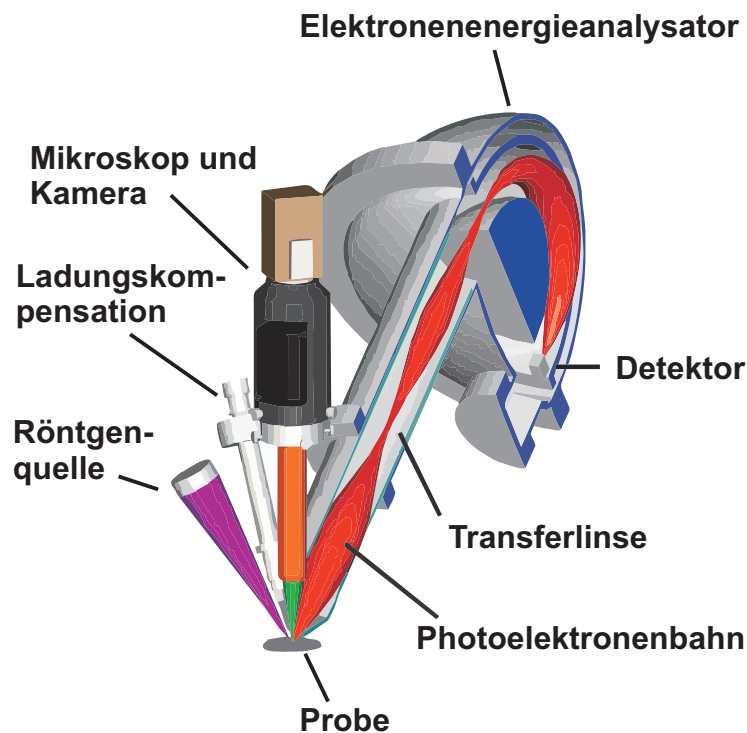


Abbildung 2.11. Die Hauptkomponenten des Röntgen-Photoelektronenspektrometers. [43]

### 2.3.1 Röntgenquelle

Für Laborröntgenquellen werden meistens Magnesium- oder Aluminiumanoden verwendet, deren K $\alpha$ -Linien bei 1253,6 eV und 1486,6 eV liegen. Die Vorteile dabei sind die Stabilität gegenüber Wärmeentwicklung und Röntgenbestrahlung und der Bereich der abgestrahlten Photonenenergie, der für die meisten analytischen Zwecke ausreichend ist. Weiterhin kann

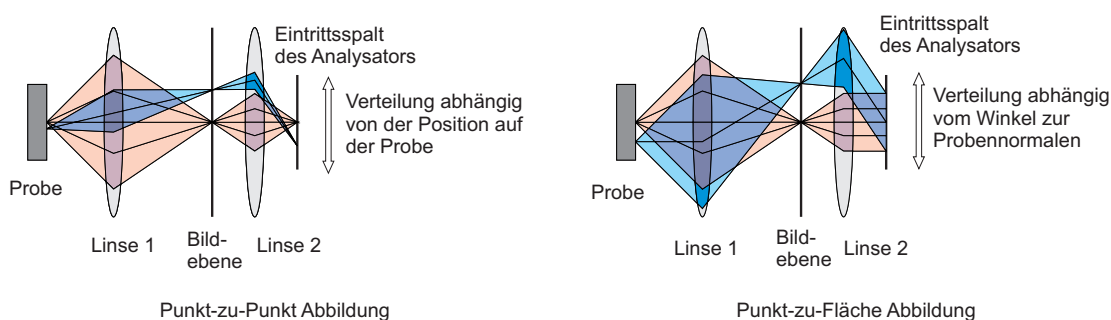


man zum Beispiel Chrom, Silber, Zirkon, Silizium und Titan als Anodenmaterial verwenden [23]. Die übliche Beschleunigungsspannung der Elektronen für den Beschuss auf die Aluminiumanode beträgt 15 kV. Die Linienbreite der Al-K $\alpha$  Röntgenstrahlung wird in der verwendeten Apparatur mittels eines Rowland-Halbkreises verringert, indem die Strahlung nach der Braggbedingung  $n\lambda=2d\sin\Theta$  über konkave Quarzkristalle reflektiert wird. Gleichzeitig werden dabei die weiteren Strahlungen gefiltert, damit nur eine bestimmte Wellenlänge, beziehungsweise ein Vielfaches davon, transmittiert wird. Der auf der Probe bestrahlte Fleck kann einen Durchmesser zwischen 25  $\mu\text{m}$  und 400  $\mu\text{m}$  einnehmen. Wegen der höheren Signalausbeute und den geringeren Aufladungseffekten wurde in der vorliegenden Arbeit, wenn nicht anders gekennzeichnet, der 400  $\mu\text{m}$  Fleck verwendet.

## 2.3.2 Analysesystem für die Photoelektronen

### 2.3.2.1 Linsensystem

Das Spezielle an dem Theta300i-XPS ist, dass im winkelaufgelösten Modus alle Winkel parallel aufgenommen werden und somit der Probenhalter nicht gekippt werden muss. Um das zu realisieren gibt es zwei elektrostatische Linsen, die die Photoelektronen auf verschiedene Weisen in den Eingangspalt des Analysators leiten können: die Punkt-zu-Punkt Abbildung für den energieverteilten Modus ist dabei die Standardwinkelvariante und die Punkt-zu-Flächen Abbildung liefert zusätzlich den winkelverteilten Modus. In Abbildung 2.12 werden die jeweiligen Strahlengänge anhand ihrer optischen Entsprechungen dargestellt. Die erste



**Abbildung 2.12.** Optische Entsprechung für die Punkt-zu-Punkt (links) und die Punkt-zu-Fläche (rechts) Abbildung [43].

Linse erzeugt ein fokussiertes Bild auf der Bildebene. Bei der Punkt-zu-Punkt Abbildung bildet die zweite Linse ein Bild der Probe auf dem Eingangsspalt des Analysators ab. Somit ist die Position der Elektronen dort abhängig von der ursprünglichen Position auf der Probe. Für die Punkt-zu-Fläche Abbildung muss die Fokusslänge der zweiten Linse geändert werden,

so dass diese gleich dem Abstand der Abbildungsebene zwischen den Linsen zur zweiten Linse ist.

#### 2.3.2.2 Hemisphärischer Analysator

Der Analysator besteht aus zwei konzentrisch angeordneten halbkugelförmigen Kondensatorplatten, in dem die Aufteilung der Photoelektronen nach ihren kinetischen Energien erfolgt und diese anschließend zum Detektor geleitet werden. Für die Auftrennung besitzen die innere und die äußere Schale ein unterschiedliches Potential. Die kinetische Energie ergibt sich aus folgender Formel 2.25

$$E_{kin} = e \cdot V_r + E_p + W, \quad (2.25)$$

wobei  $V_r$  die Verzögerungsspannung,  $E_p$  die Passenergie und  $W$  die Austrittsarbeit für das Spektrometer ist. Für XPS-Messungen wird die Passenergie konstant gehalten (CAE, engl.: constant analyser energy), während die kinetische Energie abgetastet wird, um ein Spektrum aufzubauen. Je höher hierbei die Passenergie ist, desto geringer ist die Energieauflösung, aber desto mehr Signale werden pro Zeiteinheit auf dem Detektor registriert. Für Auger Elektronenspektroskopie wird die Spannungsdifferenz der Hemisphären proportional zur Verzögerungsspannung gehalten, so dass das Verhältnis der kinetischen Energie zur Passenergie konstant bleibt.

#### 2.3.2.3 Detektor

Der für diese Arbeit benutzte zweidimensionale Channelplate-Detektor besteht aus mehreren Channeltrons, die als Sekundärelektronenvervielfacher fungieren. Er bietet in einer Dimension 112 Energiekanäle und in der Orthogonalen dazu 96 Winkelkanäle. Neben der flexiblen Einteilung der Kanäle zur Bündelung sind zwei prinzipielle Möglichkeiten für die Aufnahme der Spektren gegeben. Im „Scanned mode“ ändern sich die Energieeinstellungen des Analysators über die Zeit der Aufnahme, während im „Snapshot mode“ der gesamte Energiebereich über den Detektor verteilt ist und deshalb die Energieeinstellung im Detektor über die ganze Aufnahme konstant bleibt.

## 2.4 Weitere Analyseverfahren

### 2.4.1 Röntgenbeugung (XRD)

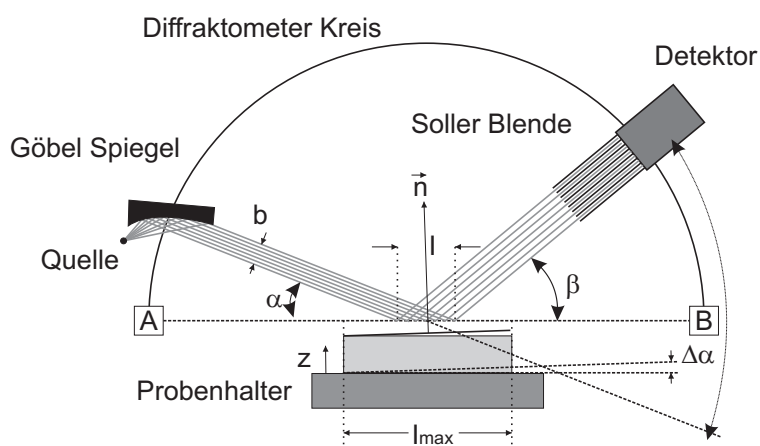
Röntgenbeugungsdiffraktogramme (XRD, engl.: X-ray diffraction) können für die Phasenidentifikation von dünnen Schichten verwendet werden. Durch die Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (GI-XRD, engl.: grazing incidence XRD) über die asymmetrische Beugungsgeometrie, siehe Abbildung 2.13, ist es möglich, auch sehr dünne Schichten, deren Dicke in unserem Fall nur 10-20 nm beträgt, kristallographisch zu untersuchen. Dabei wird der einfallende parallelisierte Strahl durch den flachen Winkel verstärkt in der dünnen oberen Schicht gebeugt und somit die Intensität der Reflexe erhöht.

Nach dem Bragg'schen Gesetz kommt es bei bestimmten Winkeln durch konstruktive Interferenzen der reflektierten Wellen an den Gitterebenen zu Intensitätsmaxima:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda n \quad (2.26)$$

Dabei drückt  $\lambda$  die Wellenlänge und  $d_{hkl}$  den Netzebenenabstand der h,k und l Indizes aus. Bei polykristallinen Schichten gibt es zumeist Kristallite, die passend orientiert sind, damit solche Interferenzen auftreten können. Daraus lassen sich so die materialspezifischen Gitterebenenabstände berechnen.

Die Röntgenbeugung ist allgemein geeignet, Aussagen über die kristallinen Phasenanteile,



**Abbildung 2.13.** GIXRD-Aufbau nach der asymmetrischen Bragg-Geometrie (Quelle: Helmholtz Zentrum Berlin).

die Kristallitgrößen, die Textur und die mechanischen Spannungen zu treffen. Für diese Arbeit wurde ein XRD der Firma Bruker AXS benutzt, das ebenfalls für die unten beschriebene Röntgenreflektometrie benutzt wurde. Die verwendete Cu-K $\alpha$ -Quelle emittiert Linien einer relativ kurzen Wellenlänge von  $\lambda = 0,154$  nm, welches einer Photonenenergie von 8,05 eV

entspricht. Die Strichfokus-Röntgenröhre wurde bei  $U = 40 \text{ kV}$  und  $I = 40 \text{ mA}$  betrieben und der Detektor wurde mit einem Parallelplattenkollimator verwendet [44].

### 2.4.2 Röntgenreflektometrie (XRR)

Für Röntgenreflektometriemessungen (XRR, engl.: X-ray reflectometry) kann dieselbe Analytikapparatur wie für die Aufnahme der XRD-Beugungsbilder verwendet werden. Aus den bei flachen Winkeln zwischen  $0,1^\circ$  bis  $10^\circ$  aufgenommenen Reflektogrammen ist es möglich, sowohl die Schichtdicken, als auch die einzelnen Materialdichten und deren Rauheit durch den Kurvenverlauf der reflektierten Strahlung mittels des Parratt-Modells zu ermitteln [45, 46]. Da der Brechungsindex der Röntgenstrahlung kleiner als eins ist, tritt bei kleinen Winkeln Totalreflexion auf. Durch den dabei auftretenden kritischen Winkel, der eine Funktion der Elektronendichte darstellt, lassen sich so die Materialdichten errechnen. Für die Dickenbestimmung der Schichten werden die Gang- beziehungsweise Phasenunterschiede der reflektierten Strahlung, die durch spekulare Reflexion (Einfallswinkel = Ausfallwinkel) der Röntgenstrahlen an den verschiedenen Grenzflächen entstehen, herangezogen (Abbildung 2.14). Durch diese Reflexionen entstehen durch Überlagerung der Strahlen Interferenzmuster. Die Abstände der Minima und Maxima im Kurvenverlauf verhalten sich dabei umgekehrt proportional zur Schichtdicke, so dass sehr dünne Schichten weite und dicke Schichten engere Kurvenverläufe haben.

Die Rauheit der Schichten lässt sich durch das Nevot-Croce Modell bestimmen [47, 48]. Bei rauen Schichten kann hierbei beobachtet werden, dass die Intensität schneller abnimmt als bei glatten Schichten.

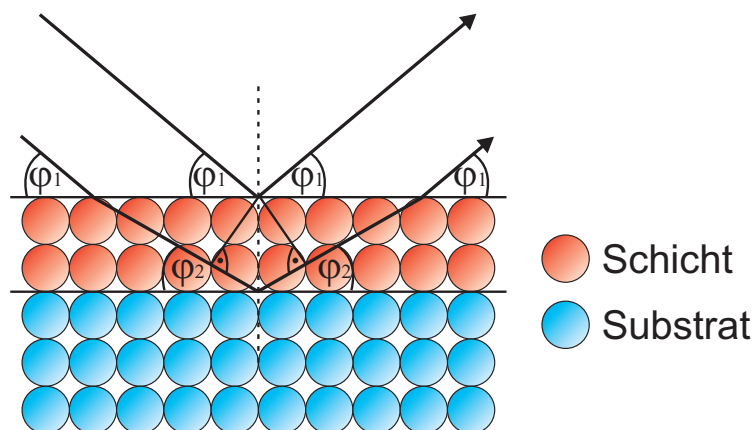
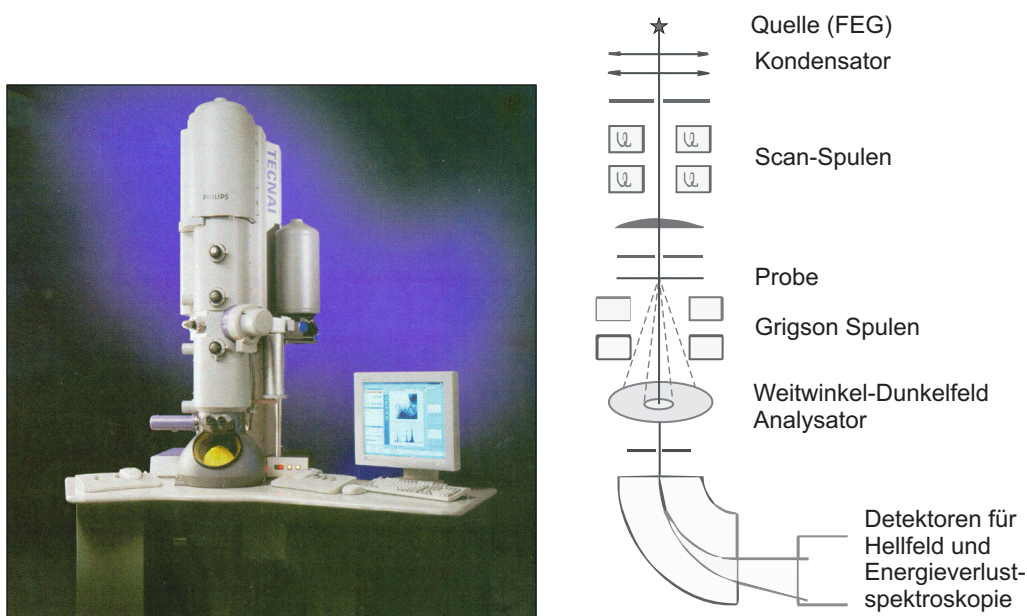


Abbildung 2.14. Prinzip der Röntgenreflektometrie.

### 2.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Durch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist es möglich, modellunabhängig sowohl von planaren, als auch strukturierten Proben die Dicken zu messen. Dabei wird eine zuvor mittels fokussierter Ionenstrahlanlage (FIB, engl.: focused ion beam) sehr dünn geschnittene Folie (50-200 nm) mit einem Elektronenstrahl durchleuchtet und auf einen Phosphorschirm oder einer CCD-Kamera (engl.: charge-coupled device) abgebildet. Abhängig davon, ob die beim Durchgang durch die Probe gestreuten oder die nicht gestreuten Elektronen zur Abbildung verwendet werden, spricht man vom Dunkelfeld- oder vom Hellfeldmodus [49]. In dichteren und schwereren Materialien werden die eingestrahlten Elektronen stärker



**Abbildung 2.15.** Links: TEM - Tecnai-Modell der Firma FEI (Quelle: FEI); rechts: schematische Darstellung.

gestreut und im Hellfeldmodus somit dunkler abgebildet als das umgebende Material. Durch eine Verkipfung über die zwei Hauptachsen (engl.: double tilt) ist es möglich, die Probe so auszurichten, dass der Strahl orthogonal zu der Schicht eintritt, was dazu führt, dass Abschattungsfehler minimiert werden. Für die vorliegende Arbeit wurde als TEM das Tecnai f20 der Firma FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet.

### 2.4.4 Rutherford Rückstreu-Spektrometrie (RBS)

Durch die Rutherford Rückstreu-Spektrometrie (RBS, engl.: rutherford backscattering spectrometry) können die Flächendichten der einzelnen Elemente quantitativ bestimmt werden.

Hierbei werden Ionenstrahlen mit Energien im MeV-Bereich an der zu untersuchenden Probe elastisch zurückgestreut und anschließend auf ihre Energie hin analysiert. Meistens werden Wasserstoff oder Helium als Primärionen verwendet und bei Streuwinkeln nahe  $180^\circ$  detektiert. Die Energieverteilung der rückgestreuten Ionen hängt nur vom Streuwinkel und Verhältnis der Massen von Primärion und Targetatom ab. Auf diese Weise können Targetatome unterschiedlicher Masse getrennt analysiert werden [50]. Der der Streuung zugrunde liegende Rutherford-Wirkungsquerschnitt ist dabei sehr genau bekannt und der Fehler dementsprechend klein. Aus Ionen, die durch elastische Stöße einen Energieverlust erfahren, lässt sich ein kinematischer Faktor berechnen, der das Verhältnis der Energie nach dem Stoß zur Energie vor dem Stoß wiedergibt. Die auf diese Weise mögliche Tiefenprofilierung liefert eine Tiefenaufösung, die typischerweise im Bereich von etwa 10 nm liegt. Die RBS-Messungen wurden am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt.

### 2.4.5 4-Punkt Widerstandmessung

Die Schichtwiderstände können am Fraunhofer CNT mit einer 4-Punkt Widerstandsmessung auf einer 300 mm Siliziumscheibe automatisch an typischerweise 49 Stellen durchgeführt werden. Dabei liegt ein Strom an den äußeren beiden Kontaktspitzen an und induziert eine Spannung zwischen den beiden inneren Kontaktspitzen, welches dann gemessen wird. Nach dem Ohmschen Gesetz kann so der Schichtwiderstand  $R_S$  und durch Kenntnis des spezifischen Widerstands  $\rho$  des Materials auch die Schichtdicke  $d$  nach folgender Gleichung errechnet werden:

$$d = \frac{\rho}{R_S} \quad (2.27)$$

In dieser Arbeit wurden alle Widerstandsmessungen an unstrukturierten Wafern mit dem Gerät RS-100 von KLA-Tencor durchgeführt, welches für Schichten bis zu einer Dicke von einem Millimeter geeignet ist.

## 3 Eigenschaften und Herstellung von Tantal-Barrieren

### 3.1 Barrierenmaterialien und deren technologische Bedeutung

Seitdem die Kupfertechnologie zur Jahrtausendwende in den Verdrahtungsebenen oberhalb der Transistoren (BEOL, engl.: back-end-of-line) industriell Einzug gehalten hat werden auch Doppelbarrieren aus Tantalnitrid/Tantal verwendet. Diese sind nötig, um zu verhindern, dass das Kupfer in das umgebende Dielektrikum (ILD, engl.: inter-level dielectric) eindiffundieren kann und somit die Transistorschaltungen kurzschließt [51]. In den Jahren zuvor wurden verschiedene Materialien hinsichtlich ihrer Barriereigenschaften und weiteren Parametern, wie zum Beispiel elektrischer Widerstand, mechanischer Belastbarkeit und Adhäsion, geprüft und das vorliegende Materialsystem für den jetzigen Technologiestand als das beste erachtet [52]. Das dabei verwendete Substrat war ein durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD, engl.: chemical vapour deposition) erzeugtes Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Tantal als Übergangsmetall mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^36s^2$  wurde in der Vergangenheit wegen seiner chemischen Beständigkeit, großen Kapazität und isolierenden Eigenschaften als Kondensatormaterial und für die Beschichtung von Reaktorkesseln benutzt.

Diese Beständigkeit und ihre Dichte machen Tantal zusammen mit den oben genannten

**Tabelle 3.1.** Physikalische und chemische Eigenschaften von Tantal [53].

Ta-Phase		$\alpha$ -Ta	$\beta$ -Ta
Kristallstruktur		krz	tetragonal
Gitterkonstante g (a/b/c)	[Å]	3,30	10,19/5,31
spez. elektrischer Widerstand $\rho$	[ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	10-25	180-220
Dichte bei 20 °C	[g/cm <sup>3</sup> ]		16,65
Schmelztemperatur	[K]		3287

Voraussetzungen auch zu einer guten Diffusionsbarriere. Dabei tritt Tantal in zwei verschiedene kristallinen Phasen auf. Es wurde schon früh entdeckt, dass sich bei der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (PVD) oder genauer gesagt dem Kathodenzerstäuben

(Sputtern) von Tantal auf Siliziumdioxid eine tetragonale Kristallstruktur, das  $\beta$ -Tantal, herausbildet [54, 55, 56]. Die andere kristalline Phase des Tantals, die auftreten kann, ist das kubisch raumzentrierte (krz)  $\alpha$ -Tantal, welches vor allem aufgrund des niedrigeren spezifischen Widerstandes als Diffusionsbarriere bevorzugt wird (siehe Tabelle 3.1). Durch das vorherige Abscheiden eines Tantalnitrides kann das  $\alpha$ -Tantal Wachstum gezielt forciert werden. Dieses Erzeugen einer Doppelschicht hat darüber hinaus den Vorteil, dass durch das zuerst abgeschiedene Tantalnitrid die Haftung auf dem Dielektrikum verbessert wird und dass das im Anschluss abgeschiedene metallische Tantal eine bessere Haftung zum Kupfer besitzt [52, 57].

Im Laufe des letzten Jahrzehnts wurde das  $\text{SiO}_2$ , welches als Substrat benutzt wird, durch ein ebenfalls CVD abgeschiedenes Organosilikatglas (SiCOH) ersetzt. Dadurch konnte die Permittivität  $\epsilon_r$ , die auch Dielektrizitätskonstante genannt wird, von 4,0 für  $\text{SiO}_2$  auf etwa 2,9 abgesenkt werden. Weitere Entwicklungen haben gezeigt, dass es durch die Einführung von Nanoporen durch Bestrahlung von porogenhaltigem SiCOH mit ultraviolettem Licht möglich ist, den  $\epsilon_r$ -Wert bis unterhalb von 2,5 zu senken [58, 59]. Dieses poröse SiCOH wird auch Ultra-low- $\kappa$ -Material (ULK)<sup>1</sup> genannt. Je niedriger die Permittivität liegt, desto weniger pa-

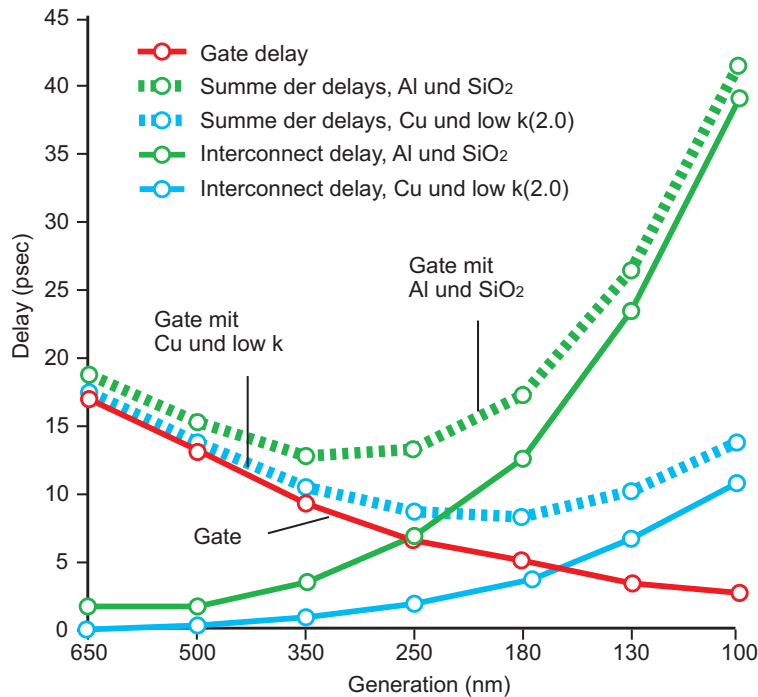


Abbildung 3.1. Der Einfluss der Signalverzögerung als Funktion der Technologiegeneration [60].

<sup>1</sup> $\kappa$  wird als Synonym für  $\epsilon_r$  gebraucht und für technische Beschreibung von low- $\kappa$  bzw. high- $\kappa$  angegeben



parasitäre Kapazitäten entstehen. Damit erhält man eine bessere Isolierung der elektrischen Felder der sich beeinflussenden Kupferleitbahnen und höhere Schaltgeschwindigkeiten werden ermöglicht. Die Kapazität zu senken ist somit eine Möglichkeit, die Signalverzögerung (engl.: delay) zu vermindern. Eine andere Möglichkeit ist, die Leitfähigkeit der Leitungen an sich zu erhöhen. Durch den Wechsel von Aluminium auf Kupfer als Kontaktierungsmaterial hat sich der spezifische Widerstand schon von  $2,8 \mu\Omega\text{cm}$  auf  $1,8 \mu\Omega\text{cm}$  verringert [1]. Dabei gilt Kupfer als das für industrielle Ansprüche optimale Material. Das einzige Metall mit einem niedrigeren spezifischen Widerstand ist Silber, wobei dieses mit  $1,6 \mu\Omega\text{cm}$  nur geringfügig besser ist, dafür aber auf dem Weltmarkt wesentlich teurer ist und einen geringeren Widerstand gegenüber Elektromigration besitzt. Die RC-Abhängigkeit des Delays ist in Abbildung 3.1 dargestellt [60].

### 3.1.1 Technologiekonzept zur BEOL-Metallisierung

Die Herstellungsweise für die Kupferverdrahtung unterscheidet sich von der Aluminiumtechnologie, da Kupfer nur schwer durch konventionelle Verfahren ätzbar ist, sich dafür aber im Gegensatz zu Aluminium gut chemisch-mechanisch planarisieren lässt (CMP).

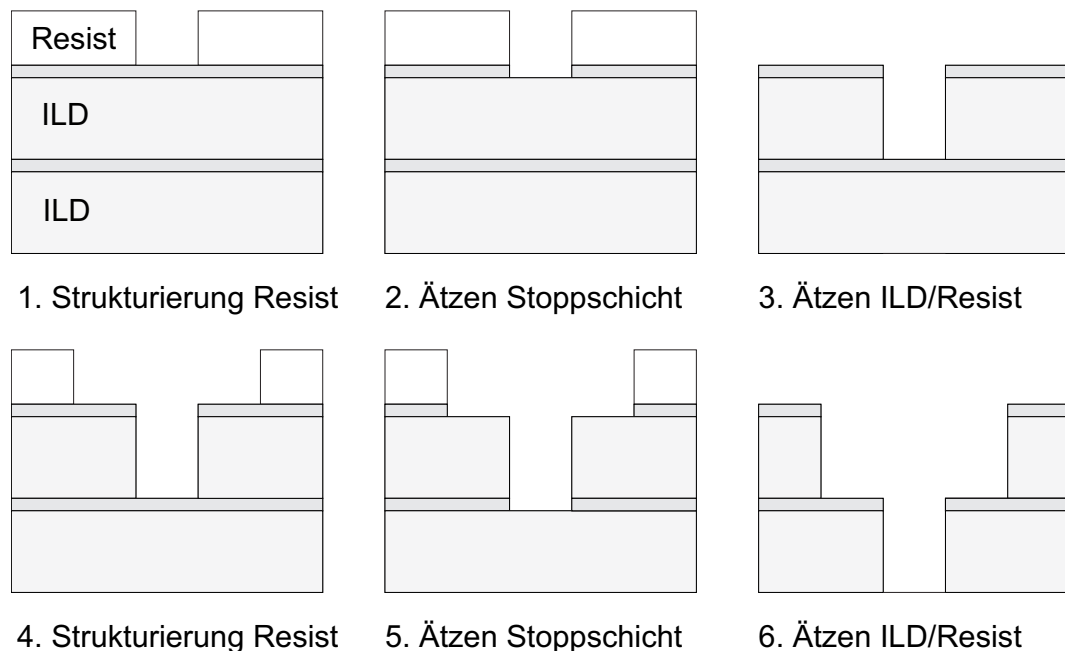


Abbildung 3.2. Dual-Damascene Prozess I mit Resiststrukturierung und je zwei Ätzschritten

Es hat sich daher als Vorteilhaft erwiesen, nicht das Kupfer selbst zu strukturieren, sondern das so genannte Dual-Damascene Verfahren anzuwenden [61, 62, 63]. Dabei wird zunächst der

ILD in zwei Schritten strukturiert, wie es in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Anschließend werden die so entstandenen Kontaktlöcher mit der Diffusionsbarriere und einer dünnen Kupferkeimschicht (engl.: seed layer) ausgekleidet. Die Kupferkeimschicht ist nötig, um das nachfolgende elektrolytische Abscheiden (engl.: plating) des Kupfers zu ermöglichen. Auf Tantal ist dies nicht möglich, da durch die geringere Leitfähigkeit und Elektronendichte an der Oberfläche dessen Funktion als Elektrode dafür nicht ausreichend ist. Durch eine durchgehende mittels PVD abgeschiedene Kupferschicht wird zudem eine lückenlose Kupferbeschichtung entlang der Barriere ermöglicht. In Abbildung 3.3 sind die einzelnen Schritte für die Barrieren- und Kupferkeimschichtabscheidung in Strukturen dargestellt. Im Laufe der Füllung werden die Strukturen überbefüllt und es wächst eine gleichmäßige Schicht von mehreren 100 nm auf (engl.: overburden). Die Kupferkörner werden umso größer, je weniger Struktur vorhanden ist. Um möglichst große Kristallite in die unten liegenden feinen Strukturen zu induzieren, wird aus diesem Grund das großkörnige Wachstum aus der überlagernden Schicht genutzt. Dabei wird das Material auf bis zu einige 100 °C aufgeheizt, um es ausheilen zu lassen. Nach so einem Annealschritt wird der Overburden zusammen mit dem ausserhalb der Leiterbahnen aufgetragenen Barrierenmaterials durch einen CMP-Schritt entfernt.

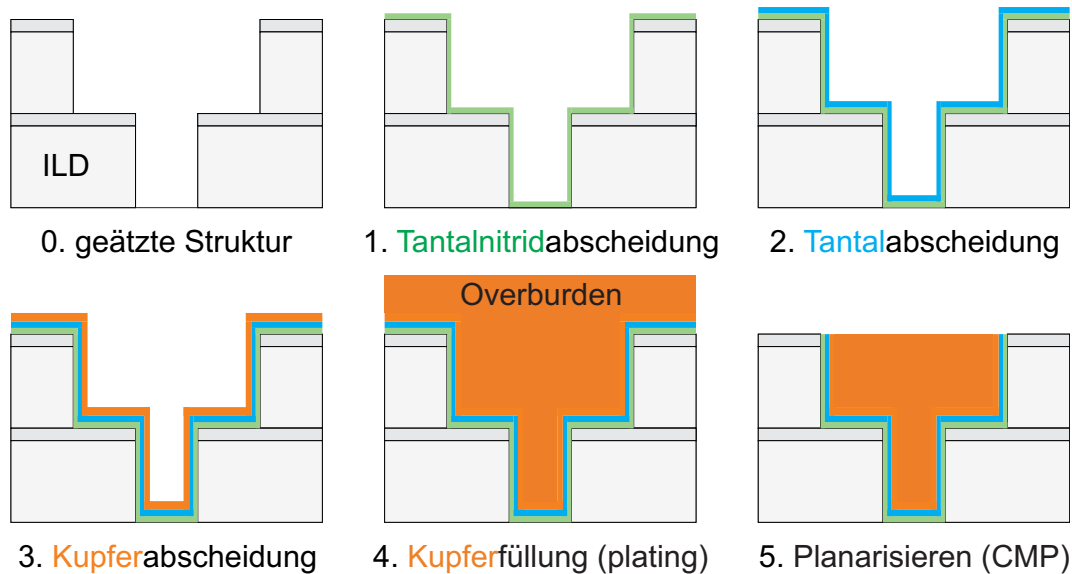


Abbildung 3.3. Dual-Damascene Prozess II mit Barrier/Seed Beschichtung strukturierter Wafer

### 3.1.2 Waferbeschaffenheit zur Barriereuntersuchung

Für die Überprüfung der Barrieren hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, elektrischen Leitfähigkeit, Barrieretauglichkeit und Haftung bei möglichst dünnen Schichten können

unstrukturierte Wafer verwendet werden. Diese Schichten spiegeln nicht unbedingt die genauen Schichteigenschaften, wie sie bei tieferen Strukturen vorzufinden sind, wider, sind aber für Referenzmessungen und die Untersuchung der prinzipiellen Schichteigenschaften bei veränderten Prozessparametern geeignet. Ein Vorteil, neben der Kostenersparnis, ist die große homogene zur Verfügung stehende Analysefläche bei blanken Wafern, die manche Messgeräte benötigen. Bei so genannten Produktwafern sind zwar in der Regel Teststrukturen vorhanden, diese bewegen sich aber oft schon im Bereich der für bestimmte Analytik unzugänglichen Flächengrößen.

Für die Untersuchung der Seitenwandbedeckung und der Stabilität bezüglich Elektromigration müssen wiederum strukturierte Wafer verwendet werden. Für die Barrierentauglichkeit ist dabei die Tantalbedeckung an den Seitenwänden mitentscheidend. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist das Analysemittel der Wahl, um diese anschließend auszumessen und zu bewerten. In der vorliegenden Arbeit wurden die meisten Versuche auf blanken Wafer unternommen.

## **3.2 Herstellung dünner Tantalschichten**

### **3.2.1 PVD-Prozess**

Die dünnen tantalbasierten Diffusionsbarrieren wurden schon seit den Anfängen der Kupferteknologie für die Massenfertigung (1999) ohne wesentliche Änderungen mittels PVD-Technologie hergestellt [64]. Als physikalisches Prinzip dahinter dient eine kalte Plasmaentladung. Argonatome werden zunächst ionisiert, auf hohen Energien beschleunigt und schlagen anschließend Metallatome aus einer festen Metallplatte (Target) [65]. Das Target ist in der Abscheidkammer wie in Abbildung 3.4 dargestellt mit der Oberfläche nach unten montiert und kann dabei entweder aus reinen Metallen oder aus Legierungen bestehen. Typische Materialien für die Halbleiterindustrie sind Tantal, Titan, Kupfer und Aluminium. Dabei besitzt jedes Material eine andere Abtragsausbeute, die unter anderem vom Argondruck und dem Auftreffwinkel des Argons auf dem Target abhängt.

Die beiden verwendeten PVD-Kammern besitzen jeweils einen Magnetronaufsatz über dem Target. Durch den ständig rotierenden Magneten werden hierbei die magnetischen Feldlinien so gesteuert, dass die Bewegung der Elektronen nahe der Targetoberfläche in spiralförmigen Pfaden erfolgt. Auf diese Weise wird der Weg der Elektronen verlängert und die Ionisationswahrscheinlichkeit des Argons durch deren Kollision erhöht, was zu effektiveren Plasmen führt. Im von Applied Materials, Inc. patentierten SIP<sup>TM</sup> (engl.: self-ionizing plasma)-Verfahren wird, um die Effektivität vor allem bei tiefen Strukturen zu steigern, ein speziell entwickeltes Magnetron eingesetzt, dessen Pole eine unterschiedliche Stärke besitzen [66].

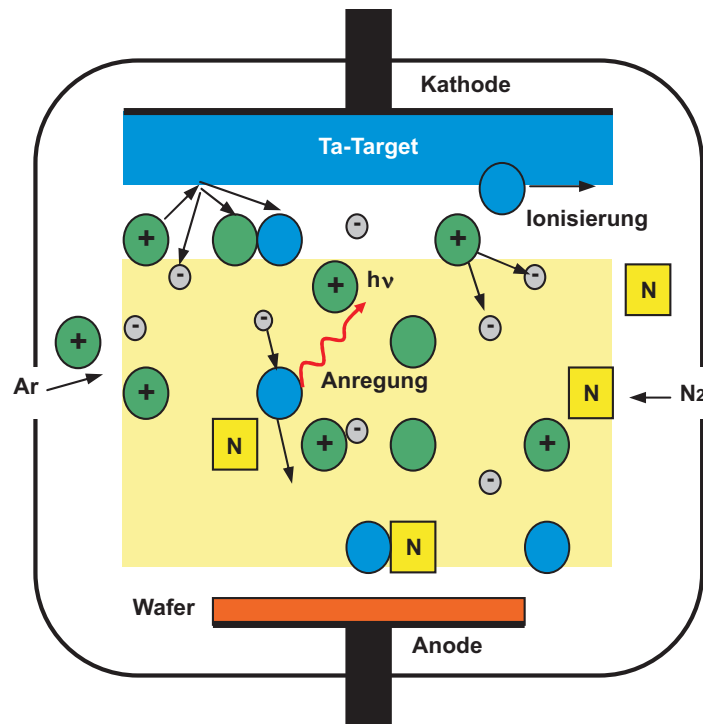


Abbildung 3.4. PVD Kammer mit Plasmaprozessen

Der Abstand zwischen Substrat und Target ist unter anderem für die Qualität der Schichten verantwortlich und bleibt bei den verwendeten Abscheidekammern konstant. Aufgrund des großen Abstandes wird hier auch von Long Throw Sputter (LTS)-Abscheidungen gesprochen [67]. Auf diese Art wird ein relativ steiler Depositionswinkelbereich erreicht. Dieser Geometrieeffekt führt zu einer besseren Beschichtung in tiefen Strukturen, wie zum Beispiel in Vias. Insbesondere am Rand des Wafers werden so Kontaktlöcher symmetrisch besputtert, ohne dass es aufgrund der Atomflugbahnen zu Abschattungseffekten kommt.

Die Herstellung von TaX-Schichten wird mittels reaktivem Sputterns, durch das Einlassen eines reaktiven Gases (X = Sauerstoff, Stickstoff, Halogenid) ermöglicht [68]. Die Verwendung von Mehrkomponententargets ist ebenfalls möglich, um Mischschichten abzuscheiden, aber durch die Einstellung per Gaseinlass ist eine höhere Flexibilität bei hoher Präzision in der Stöchiometrie der Schicht möglich. So wird durch reaktives Sputtern eines Tantaltargets mittels Stickstoffeinlass in die Reaktionskammer Tantalnitrid hergestellt. Die Qualität der Schichten ist hierbei sowohl von der Sputterleistung und der Vorspannung (bias) am Wafer, als auch vom Stickstoff- und dem Argonfluss abhängig [69]. Der Stickstoff- und der Argonfluss werden üblicherweise über geeichte Gasflussregler (MFC, engl.: mass flow controller) eingestellt und in Standardkubikzentimetern pro Minute (sccm, engl.: standard cube

centimeters per minute) angegeben. In SI-Einheiten ausgedrückt meint dies

$$1_{sccm} = \frac{1}{1000} l \cdot \frac{1bar}{60s} = 1,6 \cdot 10^{-5} \frac{bar \cdot l}{s} = 1,6 \cdot 10^{-3} \frac{Pa \cdot m^3}{s}. \quad (3.1)$$

Für die als Barriere fungierenden tantalbasierten Schichten ist gerade in Kontaktlöchern (Vi-as) die Seitenwandbedeckung ein wichtiger Aspekt. Durch die sehr gerichtete Abscheidung während des Sputtervorgangs wird erreicht, dass ausreichend Material am Viaboden vorhanden ist, durch das letztendlich durchkontaktiert wird, und wenig an den Seitenwänden. Durch das Minimieren der Gleichstromleistung und das Einschalten eines Hochfrequenzfeldes (rf, engl.: radio frequency) ist es möglich, Tantal beziehungsweise Tantalnitrid am Viaboden durch Argonionen teilweise wieder abzustäuben und somit es an den Seiten wieder zu redeponieren [70]. Darüber hinaus kann das Nachionätzen der Schichten zu einem präferentiellen Herauslösen von Material aus Mischschichten oder zur Verdichtung der Schichten führen.

### 3.2.2 Verwendete Abscheideanlagen

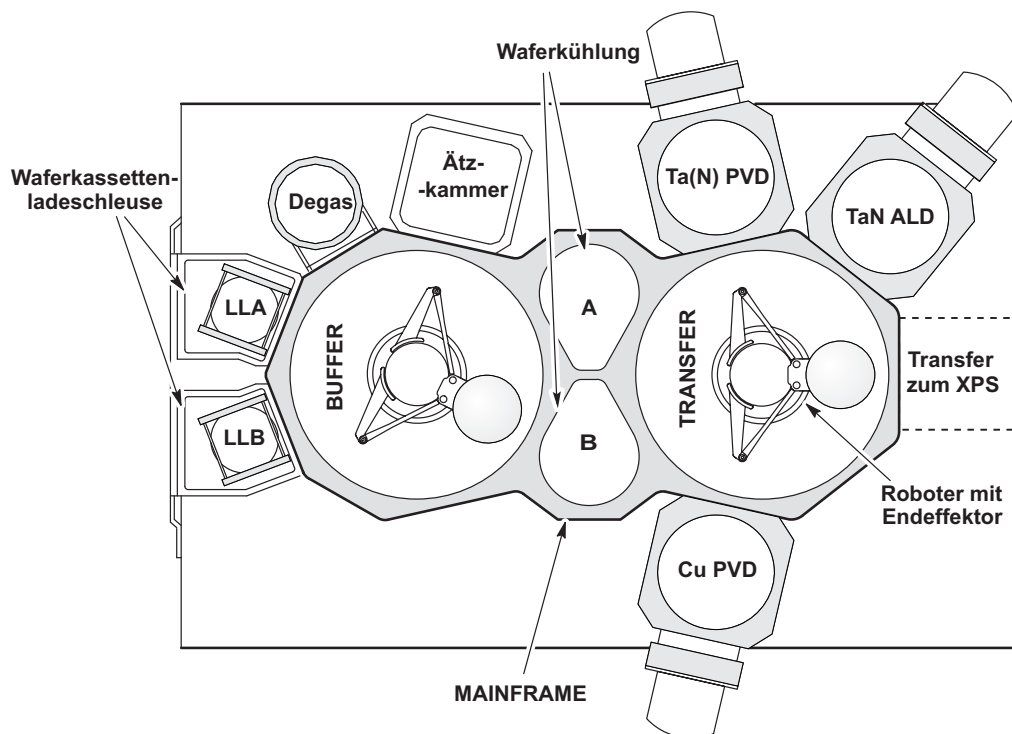


Abbildung 3.5. Endura2 Clustertool von Applied Materials, Inc. [71]

### 3.2. HERSTELLUNG DÜNNER TANTALSCHICHTEN

---

In der Halbleiterindustrie hat sich für Beschichtungen das Clusterkonzept mit einem Mainframe und modular installierbaren Prozesskammern durchgesetzt. Der Vorteil dieser schematisch in Abbildung 3.5 dargestellten kommerziell erhältlichen Lösung ist, dass die Kammern weitgehend unabhängig voneinander betrieben werden können und die Anlagenkonfiguration nach Prozessablauf ausgerichtet werden kann. Im industriellen Einsatz sind die PVD-Kammern teilweise mehrfach vorhanden, um einen höheren Durchsatz zu erreichen. Das Mainframe wird so optimal ausgelastet, da Wartezeiten des Handlerroboters während der Prozessierung in einer Kammer durch die Bedienung anderer Kammern minimiert werden. Darüber hinaus ist bei einzelnen Kammerausfällen immer noch eine Nutzung des intakten Teils der Anlage möglich.

Durch das Clusterkonzept ist es möglich, freie Positionen am Mainframe für den Anschluss ungewöhnlicher Module zu nutzen. Am Fraunhofer CNT wurde am freien Kammerplatz gegenüber der Wafereinschleusung ein XPS Theta300i von Thermo Fisher Scientific installiert und dadurch eine *in situ* Analytik realisiert. Auf diese Weise ist es möglich, beschichtete Wafer von den Abscheidekammern direkt in die XPS-Kammer zu schleusen, ohne das Vakuum zu brechen. In Abbildung 3.6 ist zu sehen, wie der Endeffektor des Abscheideclusters in die Robotkammer der XPS-Anlage fährt. Hier steht ein Waferlift bereit um den Wafer abzunehmen.



**Abbildung 3.6.** Endeffektor aus der Endura2 von Applied Materials, Inc., der oberhalb vom Waferlift der Theta 300i von Thermo Fisher Scientific positioniert ist.

Zum Wafertransfer werden bis zu zwei Waferkassetten (FOUP, engl.: Front Opening Unified Pod) gleichzeitig an die Endura2 andockt und die Wafer mithilfe eines Roboters in

die Einzelwafereinfuhrschleusen transferiert.

Die Druckbereiche der einzelnen Kammern des Abscheideclusters und des XPS sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

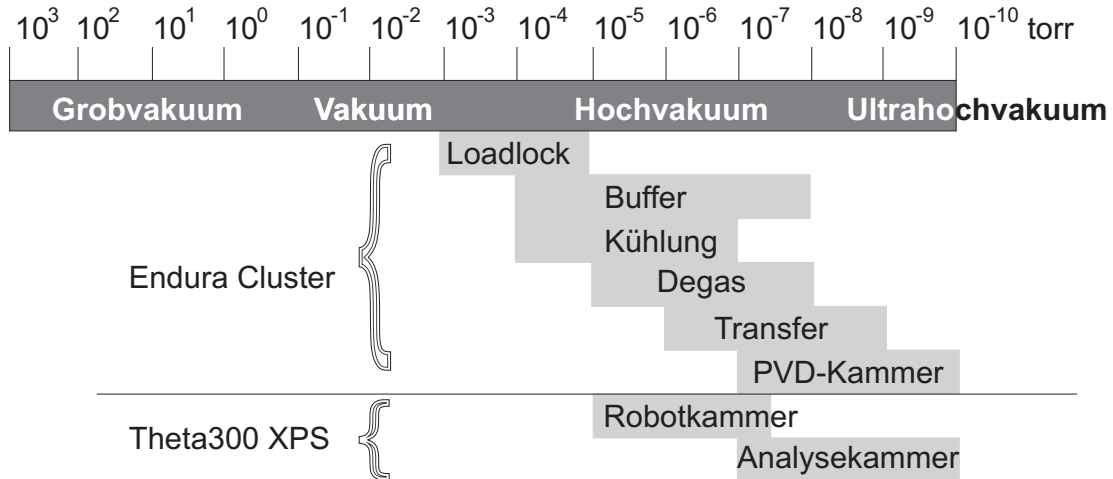


Abbildung 3.7. Vakuumbereiche des Depositionsclusters und der XPS-Kammern

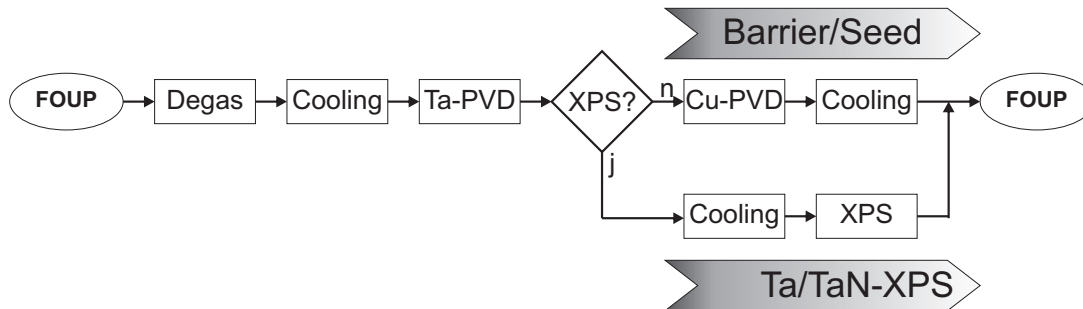
Die sehr niedrigen Drücke von bis zu  $10^{-9}$  torr, wie sie in der Transferkammer oder der Bufferkammer herrschen, werden hierbei von Cryopumpen erreicht<sup>2</sup>. Die Transferkammer ist dafür verantwortlich, die PVD-Kammern beim Schleusen nicht zu kontaminieren und durch ihre beiden individuell beweglichen Endeffektoren mit Wafern zu versorgen. Die Funktion der Bufferkammer besteht darin, als Puffer zwischen den Niedrigvakuumbereichen (Wafer-schleusen) und den Hochvakuumbereichen (z.B. Transfer- und PVD-Kammern) zu fungieren, und die Wafer in die gewünschten angrenzenden Kammern mittels zwei Handlerrobotern zu transferieren. Die Kühl- und Übergangskammern zwischen der Buffer- und Transferkammer besitzen einen Anschluss ans Vakuumsystem der Systemvorpumpe. Üblicherweise werden aber die Schleusen hin zur Zwischenkammer offen gehalten, um das gute Vakuum zu halten.

**Sequenzsystem** Die eingesetzte Legacy<sup>TM</sup>Software benutzt für Prozesse sowohl Sequenzen, als auch Rezepte. Dabei legt die Sequenz fest in welcher Reihenfolge die Wafer in welche Kammern transferiert werden. In einer typischen Sequenz wird der Wafer zum Aufheizen erst in die Entgasungskammer (engl.: degas) und dann zum Abkühlen mittels Argongas in die Kühlkammer zwischen der Buffer- und der Transferkammer bewegt. Für eine Barrier/Seed Beschichtung wird zuerst der Wafer in die Tantal-kammer transportiert, um die TaN/Ta-Doppelschicht abzuschneiden, und im Anschluss gegenüber in die Kupferkammer zur

<sup>2</sup>Im folgenden wird als Druckangabe torr verwendet, da an der verwendeten industriellen PVD-Anlage standardmäßig torr verwendet wird. In SI-Einheiten beträgt  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$  bzw.  $1 \text{ torr} = 1,33 \text{ mbar}$

Abscheidung der Kupferkeimschicht (engl.: seed). Danach kommt der Wafer über die Kühl- und Waferschleuse wieder in den FOUP.

Nicht gebrauchte Kammern werden in der Sequenz nicht aufgelistet, selbst wenn die Wafer



**Abbildung 3.8.** Sequenz für die Barrier/Seed Beschichtung und für die *in situ* XPS-Analysen der Ta bzw. TaN Schichten

durch diese durchgereicht werden, wie es zum Beispiel bei der Buffer- und der Transferkammer der Fall ist.

**Rezeptsystem** Jede Kammer hat einen Teil ihrer Programmierung in der eigentlichen Kammerkonfiguration und einen Teil im Rezept selbst. Die Kopfzeilen, der so genannte Header, der Rezepte verraten bestimmte Grenzen oder Eigenschaften der Kammer während das Rezept läuft. In der Sequenz selbst werden Rezepte für folgende Kammern beschrieben:

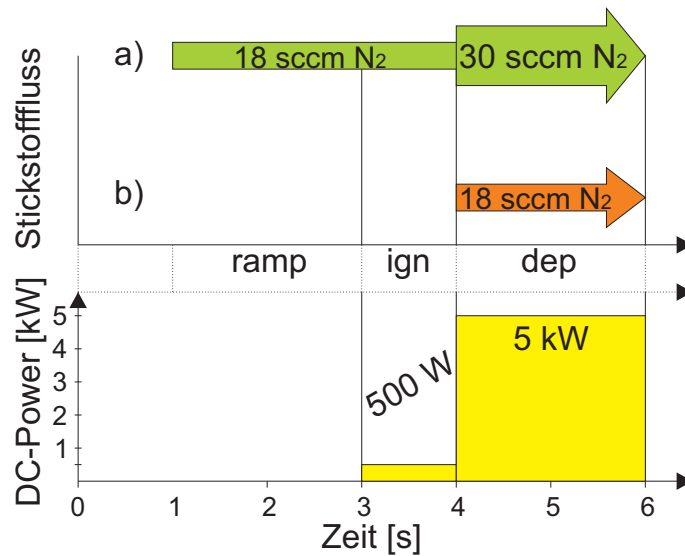
- **Waferschleusen**  
Die beiden Waferschleusen LLA und LLB (engl.: Load Lock A bzw. B) werden als Zwischendruckkammern benötigt, um die Wafer von Atmosphärenbereich in das Hochvakuum zu transferieren.
- **Degaskammer**  
Um organische Kontaminationen zu entfernen, werden die Wafer in der Degaskammer standardmäßig durch ein Thermoelement auf 300 °C aufgeheizt. Die maximal einstellbare Temperatur beträgt hier 450 °C. An der Degaskammer ist darüber hinaus ein Restgasanalysator (RGA) montiert, um eventuelle Verunreinigungen, wie zum Beispiel organische Reste aus dem Resist-Entfernungsprozess, frühzeitig zu erkennen. Hier wird nach dem Abpumpen der Kammer der Wafer mit dem Waferlift für eine bestimmte Zeit in die Heißtemperaturzone angehoben. Neben der Zeit und der Temperatur wird hier auch der Argonfluss eingestellt.



- Tantal-PVD-Abscheidekammer

Die Tantal/Tantalnitridsputterkammer verwendet ein induktives Resputterplasma, welches durch einen rf-Generator erzeugt wird. Dadurch ist es möglich, eine verbesserte Bedeckung durch das Resputtern des abgeschiedenen Materials zu erzeugen, woher sich auch der Kammername ableitet: EnCoRe (engl.: enhanced coverage with resputtering) [72].

Falls innerhalb weniger Minuten vor der eigentlichen Beschichtung kein Prozess statt-



**Abbildung 3.9.** Beispiel eines 5 kW TaN Beschichtungsrezepts für a) stickstoffreiches TaN mit vorstabilisiertem Gasfluss und b) Standard TaN.

gefunden hat, wird in den PVD-Kammern ein Aufwärmrezept gefahren. Damit wird sowohl die Kammer konditioniert, als auch am Target eventuelle Oberflächenoxide oder Kontaminationen entfernt. Im Abscheiderezept gibt es zwei Rampen-Stufen, die schon den Argongasdruck stabilisieren, und einen Zündungsschritt, in dem das Plasma mit niedriger Leistung gestartet wird. Üblicherweise beträgt die DC-Leistung (engl.: direct current = Gleichstrom) hier 500 W, die für eine Sekunde appliziert wird. Der nächste Schritt ist die eigentliche Abscheidung. Für die praktische Anwendung bei Wafern wird vom Hersteller eine Abscheideleistung von 15 kW empfohlen. Falls Tantalnitride abgeschieden werden sollen, wird erst zu diesem Zeitpunkt der Stickstofffluss gestartet. In Abbildung 3.9 werden einmal ein Rezept mit dem Standardstickstoffregime und einmal eines für erhöhten Stickstoffeinbau gezeigt. Im Rezept für eine TaN/Ta Doppelschicht können direkt nach der Tantalnitridabscheidung kurz wieder Rampen-Schritte ohne Abscheidung eingesetzt werden, um danach wieder den Zündungsschritt und eine Tan-

### 3.2. HERSTELLUNG DÜNNER TANTALSCHICHTEN

---

taldeposition ohne Stickstofffluss zu starten. Zwischen den Schritten kann auch ein Argonätzschritt programmiert werden, um die Schichteigenschaften und die Seitenwandbedeckung zu beeinflussen. Dabei wird die DC-Leistung minimiert und an der rf-Spule eine Leistung angelegt.

**Tabelle 3.2.** Prozessparameter der Tantalabscheidung in der EnCoRe PVD Kammer von Applied Materials, Inc.

Prozessparameter	Einheit	Ta-Abscheidung	TaNx-Abscheidung
Target-zu-Wafer Abstand	mm	286	286
Target Spannung	V	597	597
Target DC-Leistung	kW	3 und 15	5 und 15
Druck	Pa	0,07	0,12
Ar Fluss	sccm	8	8
N <sub>2</sub> Fluss	sccm	0	18 und 30
rf Bias (Substrat)	W	400	800
Bias Frequenz	MHz	13,56	13,56

- Kupfer-PVD-Abscheidekammer

Das Rezept für die Kupferkammer wird prinzipiell nach dem gleichen Schema erstellt wie für die Tantalkammer. Es wird aber eine mehr als doppelt so hohe Abscheideleistung angelegt und für die Kupferabscheidung gibt es in der verwendeten Generation von Kupfer PVD-Kammern keine rf-Spulen.

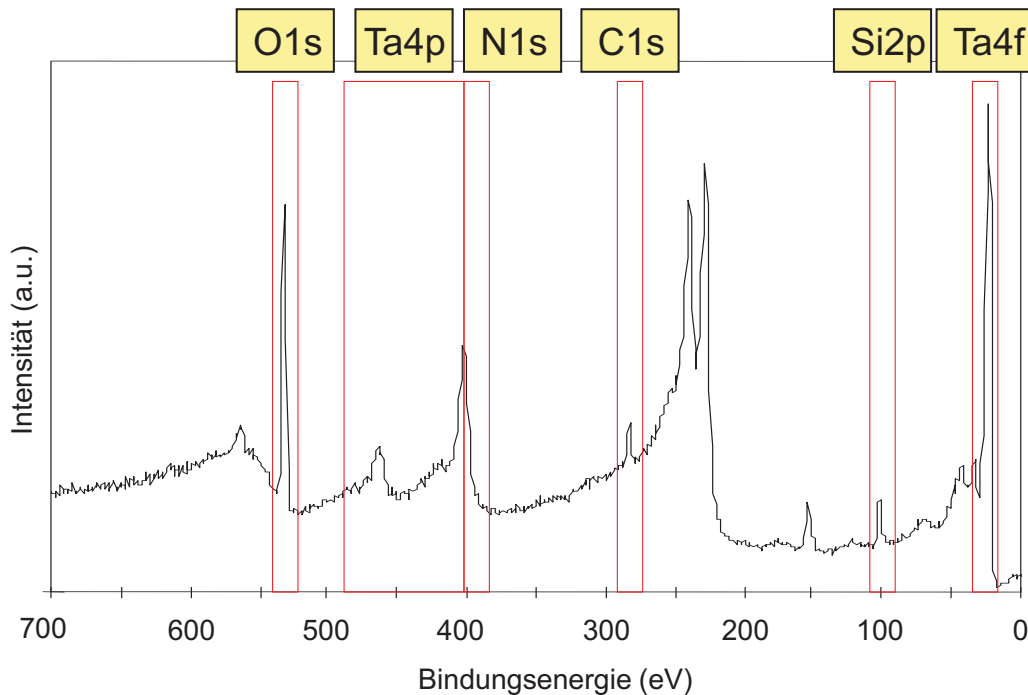
#### 3.2.3 Eigenschaften von Tantal und dessen Verbindungen aus der Literatur (XPS-Charakterisierung)

Da die Phase des Tantalmaterials vom Substrat abhängig ist, muss die unterschiedliche Zusammensetzung des Interfaces zwischen der Tantalschicht und dessen Substrat für die Kristallausbildung berücksichtigt werden. Sowohl das reine Metall, als auch das Tantalnitrid können bei SiO<sub>2</sub> als Substrat mit Silizium zum Tantalasilizid und mit Sauerstoff zu einem Tantaloxid Bindungen eingehen. Bei dichtem und porösem SiCOH als Substrat kommt zusätzlich noch mit Kohlenstoff eine Tantalcarbidbindung an der Grenzfläche zustande. Die Positionen der charakteristischen Photoelektronenlinien für ein XPS-Spektrum von auf Organosilikatglas gesputtertem Tantalnitrid sind in Abbildung 3.10 in einem Übersichtsspektrum markiert. In Tabelle 3.3 sind diese nach dem Handbuch der XPS Spektroskopie von Physical Electronics Inc. beschrieben [22].

Bei der Analyse von tantalhaltigen Schichten wird meist das Ta4f Signal betrachtet, das unter den verschiedenen durch XPS messbaren Tantalorbitalen die höchste Intensität und die geringste Peakbreite aufweist. Aufgrund der Spin-Bahn Aufspaltung erscheint das Signal

hier als Dublett, in dem die  $7/2$  und  $5/2$  Komponenten das Flächenverhältnis von 4:3 besitzen (siehe Tabelle 2.1). Der Energieabstand der Doppelpeaks beträgt typischerweise 1,9 eV, wobei die Halbwertsbreite bei beiden Peaks den gleichen Wert einnimmt.

Für die Analyse der Siliziumsignale wird das Si2p Orbital betrachtet. Die Dubletts der Si2p Orbitale, die für die Analyse der Siliziumsignale herangezogen werden, weisen den energetischen Abstand von 0,6 eV auf und die  $3/2$  und  $1/2$  Komponenten liegen in einem Flächenverhältnis von 2:1 vor. Bei Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff werden jeweils die 1s-Orbitale untersucht. Schwierigkeiten ergeben sich immer bei Überlagerungen von Orbitalen hinsichtlich der Bindungsenergie. So überlappt das Ta4p $3/2$  Orbital teilweise mit dem N1s Orbital und das O2s Orbital bei etwa 23-25 eV befindet sich innerhalb der von den Ta4f Orbitalen einnehmbaren Bindungsenergien.



**Abbildung 3.10.** Übersichtsspektrum einer Tantalnitridschicht auf Organosilikatglas mit den charakteristischen Bindungsenergieregionen.

**Silizide** In Tabelle 3.4 sind die möglichen Silizium-Sauerstoff und Silizium-Tantal Verbindungen mit ihren Bindungsenergien dargestellt. Aufgrund der bereits bekannten Studien sind bei den hier beschriebenen Experimenten Tantal-, Tantalpentoxid-, Tantalsuboxid-,

**Tabelle 3.3.** Charakteristische Photoelektronenlinien (PE) und deren Bindungsenergien (BE) [22].

PE-Linie	Ta4s	Ta4p1/2	Ta4p3/2	Ta4d3/2	Ta4d5/2	Ta4f5/2	Ta4f7/2
BE [eV]	563	463	401	238	226	21,9+1,9	21,9
PE-Linie	Si2s	Si2p1/2	Si2p3/2	O1s	O2s	C1s	N1s
BE [eV]	151	99,3+0,6	99,3	531	23	285	398

Tantalsilizid- und Tantalsilikatsignale zu erwarten [73, 74, 75]. Vor allem waren unterschiedliche Silizidierungen, unter anderem des Tantals, in der Vergangenheit Gegenstand von Untersuchungen hinsichtlich deren Einsatzmöglichkeiten in der Halbleiterindustrie. Tantalsilizide zum Beispiel wurden als Kontakt im Gatebereich von Transistoren und in ihrer Eigenschaft als Barrierenmaterial diskutiert [76, 77]. Silizide wurden vor allen bei PVD-Prozessen gefunden, jedoch gibt es bei der Bildung von Silikaten widersprüchliche Aussagen [6].

**Tabelle 3.4.** Bindungsenergien von Si und Si-O- bzw. Si-Ta-Verbindungen.

Chemische Verbindung	BE (eV) Si2p3/2	BE (eV) Ta4f7/2	BE (eV) O1s	Ref.
Si	99,3-99,4			[22, 78]
Si <sup>1+</sup>	100,3-100,4			[78, 79]
Si <sup>2+</sup>	101,2			[78, 79]
Si <sup>3+</sup>	101,5-101,9			[78, 79]
Si <sup>4+</sup>	103,3-103,4			[22, 78]
TaSi <sub>2</sub>	98,3-98,6	22,2-22,6		[6]
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	98,7	22,0		[80]
TaSiO <sub>x</sub>	102,1-102,2	26,0-26,2	530,6	[6, 81, 82]
SiCOH	102,5		532,2	[83]

**Oxide** Tantalpentoxid als eine Verbindung mit einer sehr hohen Bildungsenthalpie von -292 kJ/mol ist spektroskopisch in zahlreichen Studien untersucht worden. Primär wurde Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erst als Kondensatormaterial verwendet. Später wurde es auch aufgrund guter Transparenz und chemischer und thermischer Stabilität für die optische Kommunikationstechnologie benutzt [84]. In der Halbleiterindustrie wurde Tantalpentoxid aufgrund der hohen Permittivität von 26 als High- $\kappa$ -Dielektrikum diskutiert [85, 86, 87]. Die zwei vorkommenden Tantalsuboxide treten selten separat auf und deren Photoelektronenpeaks überlagern sich typischerweise. Die Bindungsenergie- und Halbwertsbreitenangaben schwanken dabei in der Literatur.

**Carbide** Auf dem kohlenstoffhaltigen Organosilikatglas bildet sich ein Tantalcarbide aus, dessen Bindungsenergie im C1s-Energiefenster bei 282,5 eV liegt [83, 89]. Tantalcarbide sind

**Tabelle 3.5.** Bindungsenergien von verschiedenen Ta-O Verbindungen.

Chemische Verbindung	BE (eV) Ta4f7/2	BE (eV) O1s	Ref.
TaO	23,3-23,5	531,0	[6, 80, 88]
TaO <sub>2</sub>	25,5-26,4	533,2	[80, 88]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26,5-27,0	533,4	[6, 88]

vor allem wegen ihrer Härte bekannt, die der von Diamanten nahe kommt, und werden zum Beispiel als Beschichtung von Triebwerksdüsen oder Schneidewerkzeugen verwendet. Für die Halbleiterindustrie wurde Tantalcarbid ebenfalls hinsichtlich der Eignung als Diffusionsbarriere untersucht, wobei die hohe thermische Stabilität von Vorteil ist [90].

**Tabelle 3.6.** Bindungsenergien von Ta-C und C-C Verbindungen.

Chemische Verbindung	BE (eV) Ta4f7/2	BE (eV) C1s	Ref.
TaC	22,0-22,1	281,9-282,8	[83, 90]
C-C		285	[83]
SiCOH		284,2	[83]

**Nitride** Tantalnitride treten in mehreren Modifikation auf, die sich je nach Stickstoffangebot und thermischer Behandlung ausprägen. Als Übergangsmetallnitride besitzen sie in der Regel eine hohe mechanische und thermische Stabilität und finden zum Beispiel Verwendung als Beschichtungsmaterial für Werkzeuge. In der Mikroelektronik hat Tantalnitrid vor allem als Dünnschichtbarriere Bedeutung erlangt und wurde dementsprechend auf verschiedenste Weise untersucht [91, 92]. Mittels Photoelektronenspektroskopie konnten Aussagen über den Stickstoffgehalt und die chemische Bindung bis hin zur elektronischen Struktur getroffen und mit errechneten Zustandsdichten verglichen werden [93, 94, 95]. Bei der Tantalnitridabscheidung führt ein höherer Stickstoffanteil zu einer höheren Bindungsenergie der Ta4f Photoelektronen als bei metallischem Tantal [96, 97]. Die Bindungsenergie des N1s Orbitals und somit die chemische Spezies hängen auch mit der Herstellungsweise der Schichten zusammen. Daher haben die Photoelektronensignale der per Atomlagenabscheidung (ALD, engl.: atomic layer deposition) hergestellten Schichten eine andere Position im N1s-Energiefenster, als die, welche mittels reaktivem Sputterns abgeschieden wurden [98]. Das entsprechende Signal überlagert sich mit dem weiten Ta4p<sub>3/2</sub>-Signal und muss aus diesem zusätzlich zum Untergrund herausmodelliert werden. In Tabelle 3.7 sind aus der Literatur entnommene Werte für die XPS-Peaks dargestellt. Die gesputterten Tantalnitridschichten erzeugen im Photoelektronenspektrum zwei etwa 0,4 eV auseinander liegende Peakpositionen um 397,5

eV, die keinen eindeutigen Trend zuzuordnen sind. Die Position wird meistens durch die Superposition der addierten Fits beider Komponenten dargestellt.

**Tabelle 3.7.** Ta4f-Bindungsenergien vom metallischen Tantal und von Tantalnitridverbindungen [98, 96].

Chemische Verbindung	BE (eV) Ta4f7/2	BE (eV) N1s	Ref.
Ta	21,7		
FWHM	1,2		[96]
TaN <sub>0,05</sub>	22,3		
FWHM	1,3		[96]
Ta <sub>2</sub> N	22,9		
FWHM	1,3		[96]
TaN	23,6		
FWHM	1,6		[96]
Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	24,8	396,5	[95]
FWHM			
TaN <sub>x</sub> (ALD30cyc)		397,7/399,0(Si-C-N)	[98]
TaN <sub>x</sub> (ALD400cyc)	25	397	[98]

### 3.2.4 Kristallstrukturausbildung und Gitterparameter von Tantalschichten

In Tabelle 3.8 sind die für diese Arbeit wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Tantalcarbide, -nitride, -oxide und -silizide zusammengefasst.

Tantalsilizid liegt in verschiedenen Gitterstrukturen mit leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten vor. Die Bildungsenthalpie ist bei den drei aufgeführten Verbindungen Ta<sub>2</sub>Si, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und TaSi<sub>2</sub> sehr ähnlich. Wenn man die Gitterkonstanten der angegebenen Silizide mit den reinen Elementen vergleicht, kommen diese dem  $\beta$ -Tantal näher als dem  $\alpha$ -Tantal. Tantalcarbide sind eine sehr beständige Verbindung und weisen einen geringeren Gitterabstand als Tantalsilizid auf. Nach Bowman [100] verringert sich der Gitterabstand weiter von 4,46 Å auf 4,41 Å bei der Verringerung des Kohlenstoffgehalts im TaC<sub>X</sub> von X=1 zu X=0,7.

Die Gitterkonstante des Tantaloxids nimmt mit steigendem Verhältnis von Sauerstoff zu Tantal tendenziell zu. Über den genauen Grund für die  $\alpha$ -Tantal Phasenbildung herrscht Uneinigkeit. So wird davon gesprochen, dass sich bei sauerstoffreichen Substraten Tantal-suboxide in der ersten Nukleationsphase bilden und dadurch, dass diese ebenfalls eine tetragonale Struktur besitzen (TaO<sub>2</sub>), das  $\beta$ -Tantal bevorzugt entstehen würde [5, 53]. Wird bei der Abscheidung von Tantal auf SiO<sub>2</sub> das hexagonale TaSi<sub>2</sub> als Zwischenschicht gebildet, wächst Tantal ebenfalls bevorzugt in der tetragonalen  $\beta$ -Phase auf. Das kann daran liegen,

**Tabelle 3.8.** Physikalische und chemische Eigenschaften von Tantalverbindungen [53, 93, 99, 100, 101].

Verbindung	$\Delta H_B^0$ [KJ/mol]	Gitter	g (a/b/c) [ $\text{\AA}$ ]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
TaO(g)	96	hexagonal	3,62//3,88	14,8
TaO <sub>2</sub> (g)	-67	tetragonal	4,75//3,09	10,0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s)	-292	rhombisch		8,2
Ta <sub>2</sub> Si(s)	-42	C16	6,14//5,02	13,5
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (s)	-42	D8	7,45//5,21	
TaSi <sub>2</sub> (s)	-40		4,78//6,57	9,14
Ta <sub>2</sub> N		hexagonal	3,04//4,91	15,8
TaN	-124,4	kfz	4,33//	13,7
TaN <sub>0,8</sub>		hexagonal	2,93//2,88	14,8
Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	-142,8	O-rhombisch	3,85/10,14/10,16	
Ta <sub>2</sub> C		hexagonal	3,11//4,95	15,1
TaC	-159	kfz	4,46	14,3

dass sich die Gitterparameter vom TaSi<sub>2</sub> mit  $a = 4,78 \text{ \AA}$  und  $c = 5,56 \text{ \AA}$  und die Gitterparameter der tetragonalen Phase von Tantal sehr ähneln, wobei bei Temperaturen unter 1200 °C die Bildung mehrerer Silizidphasen möglich ist [102, 103].

Clevenger et al. und Zhou et al. zeigten, dass sich durch das Heizen des SiO<sub>2</sub>-Substrates auf über 650 °C während der Beschichtung auch teilweise  $\alpha$ -Tantal bildet [104, 105]. Begründet wird dies mit dem vorhandenen Stress in den  $\beta$ -Ta-Schichten und einer Ausbildung von kleineren Kristallkörnern am Interface.

Das Tantalnitrid als Substrat bewirkt ebenfalls eine Veränderung in der Tantalphasenausbildung in der metallischen Schicht, da eine höhere Schichtdicke oder eine Veränderung im Stickstoffgehalt das  $\alpha$ -Tantal-Wachstum begünstigen können [106, 107, 108]. Darüber hinaus beeinflusst das Substrat des Tantalnitrids gerade bei sehr dünnen Schichten von wenigen Nanometern zusätzlich die Ausbildung der Tantalphase und muss bei den Doppelschichten in die Kristallphasenbestimmung einbezogen werden [83].

Neben den verschiedenen Gitterparametern sieht in dem Zusammenhang auch die Bandstruktur von  $\alpha$ -Tantal und  $\beta$ -Tantal anders aus. Dies zeigt sich in der Zustandsdichte und dementsprechend im Valenzband, das zum Beispiel mittels XPS oder UPS aufgenommen werden kann [110]. In Abbildung 3.11 sind die von Nnolim et al. berechneten Zustandsdichten von kubisch raumzentriertem  $\alpha$ -Tantal (dünne Linie) und von tetragonalem  $\beta$ -Tantal (dicke Linie) [109]. Man sieht hier schon die auftretenden Charakteristika der jeweiligen Phase. A, das erste Maximum der  $\alpha$ -Phase, und A', das erste Maximum der  $\beta$ -Phase, zeigen eine Verschiebung auf, wobei das kubische  $\alpha$ -Tantal näher an der Fermikante liegt. Das Maximum rechts von A' wurde dabei nicht einbezogen, da es auf der Fermikante liegt und

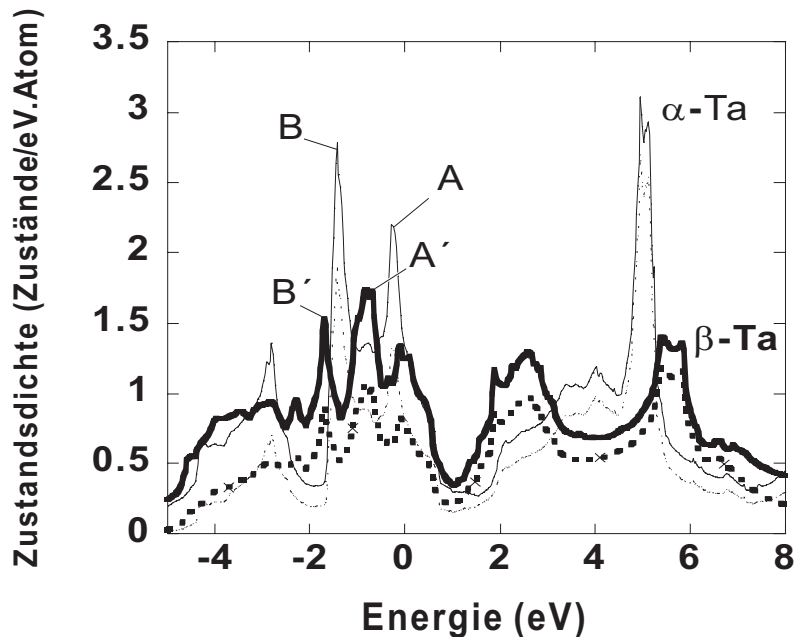


Abbildung 3.11. Zustandsdichtendiagramm von Tantal für die krz (dünne Linie) und die tetragonale (fette Linie) Kristallstruktur. Gestrichelt sind die jeweiligen d-Dichten der Zustandsdichten [109].

dadurch nur zum Teil mittels Valenzband-XPS abgebildet werden kann.

### 3.2.5 Gesamtübersicht zu Wachstumsstudien für Tantal beziehungsweise Tantalnitrid auf verschiedenen Substraten

Der Wachstumsmechanismus von Tantal und Tantalnitrid auf  $\text{SiO}_2$  wurde in jüngster Zeit vor allem von Zier und Oswald im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Dresden untersucht [73, 111, 112, 113]. Durch die konventionelle Variante des ARXPS wurde indem die Probe unter dem Analysator gekippt wurde dabei herausgefunden, dass an der Grenzfläche vom Tantal zum  $\text{SiO}_2$  Tantalasilizid entsteht, was während der Abscheidung von Tantalnitrid auf  $\text{SiO}_2$  nicht feststellbar war.

Der auf die winkelaufgelösten XPS-Messungen angewandte Algorithmus basiert auf einem von R.W. Paynter verwendeten Mehrschichtmodell [32, 33]. Die Studien beinhalteten zudem Untersuchungen über den Bedeckungsgrad des Substrates. Spätere Veröffentlichungen von Oswald et al. gehen dabei auch auf die Probleme durch die Verfälschung der Bedeckungsergebnisse bei flachen Winkeln ein [114]. Die verwendeten Algorithmen gehen vor allem auf Veränderung der Oberflächenbedeckung ein, nicht aber auf Unregelmäßigkeiten in Zwischenschichten.



Chemische Studien des Interfaces und des Wachstumsmechanismus von Tantalbarrieren auf SiCOH sind selten, da Organosilikatglase erst innerhalb der letzten 10 Jahre industriell eingesetzt werden. Hamioud et al. haben mittels RBS eine etwas höhere Eindringtiefe des über PVD abgeschiedenen Tantals im porösen SiCOH als im dichten SiCOH gemessen [115]. Wilks et al. haben weitergehende Studien zu Tantal und Tantalnitrid auf Organosilikatglas unternommen und diese mit XPS und TEM ausgewertet [116]. Dabei konnte festgestellt werden, dass für die Tantalnitridabscheidung das Interface signifikant dünner ausfällt als bei Tantal. Die Sputterleistung scheint relativ zu industriellen Prozessen gering gewesen zu sein, da erst nach 9 Minuten Abscheidezeit metallisches Tantal gefunden wurde. Im Interface wurden Tantalcarbide und Tantaloxide Bindungen mittels XPS gefunden, aber keine Tantal-silicide.

Nach Donohue et al. wächst das Tantal auf Orion<sup>TM</sup>genanntem nanoporösem Organosilikatglas im Gegensatz zum Siliziumoxid Substrat als  $\alpha$ -Tantal auf [117]. Eine Erklärung dafür wird nicht genannt, aber im dazugehörigen Patent WO 03/008660 werden die bekannten Gründe für eine  $\alpha$ -Tantalphasenbildung aufgeführt [118]. Dazu gehören ein auf mindestens 600 °C erhitztes Substrat, gezielte Verunreinigungen oder das Abscheiden einer Zwischenschicht, wie zum Beispiel Tantalnitrid. Weitergehend wird von den Autoren auf das bevorzugte Wachstum der Cu {1 1 1}-Textur auf  $\alpha$ -Tantal hingewiesen.

Senkevich et al. kommen bei einem Vergleich von verschiedenen siliziumhaltigen Substraten auch auf das Ergebnis, dass sich auf porösem Organosilikatglas, in diesem Fall MSQ, teilweise  $\alpha$ -Tantal bildet [119]. Für 4 nm dickes CVD-abgeschiedenes Parylene-N, ein polymeres, inertes Beschichtungsmaterial als Zwischenschicht, entsteht nach dieser Veröffentlichung auch zu einem hohen Anteil das  $\alpha$ -Tantal.

Durch einen nach dem PVD-Abscheiden von Tantal auf SiO<sub>2</sub> oder Kupfer folgenden Annealschritt von bis zu 700 °C konnte von Hoogeveen et al. eine Umwandlung von  $\beta$ -Tantal zu  $\alpha$ -Tantal mittels XRD festgestellt werden [120]. Auf Aluminium waren die Gitterparameter von  $\alpha$ -Tantal und Aluminium sich so ähnlich, dass sich direkt  $\alpha$ -Tantal gebildet hat.

Studien zu mittels ALD abgeschiedenem Tantalnitrid zeigen einen sehr hohen Stickstoffanteil und eine geringe Dichte in der Schicht [121, 122]. Dahingehend wurden Wachstumsstudien zum PDMAT und TaCl<sub>5</sub> Precursor auf SiO<sub>2</sub>, auf SiCOH und auf porösem SiCOH von Liu et al. studiert [98, 123]. Im Unterschied zum rein thermisch abgeschiedenen Tantalnitrid kann durch einen plasmaunterstützten ALD-Prozess der Stickstoffanteil in der Schicht vermindert und der aus dem Precursor stammende Kohlenstoffanteil in der Schicht erhöht werden [124].

## 4 Ergebnisse zum Schichtwachstum

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Schichtwachstum von TaN/Ta-Barrieren auf verschiedenen Substraten mittels *in situ* XPS auf zwei Arten beschrieben.

1. Charakterisierung der zeitlichen Abfolge der Abscheidung. Dazu wird, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, das selbe Abscheiderezept auf in gleicher Weise vorprozessierten Wafern mit jeweils unterschiedlichen Depositionszeiten verwendet.
2. Mit Hilfe winkelaufgelöster Daten wird die Schichtabfolge analysiert.

Durch die Kombination beider Methoden kann für jede Abscheidezeit die Schichtabfolge auf Konsistenz überprüft werden.

Im Folgenden werden die Wachstumsmodelle unterschiedlicher Schichten auf verschiedenen Substraten beschrieben. In Tabelle 4.1 sind die verwendeten Versuchsparameter für die Abscheidungen mit der hohen Depositionsleistung von 15 kW aufgelistet. Diese Leistung entspricht dem vom Hersteller, Applied Materials, Inc., empfohlenen Wert. In Tabelle 4.2

**Tabelle 4.1.** Versuchsreihe für hohe Depositionsleistungen.

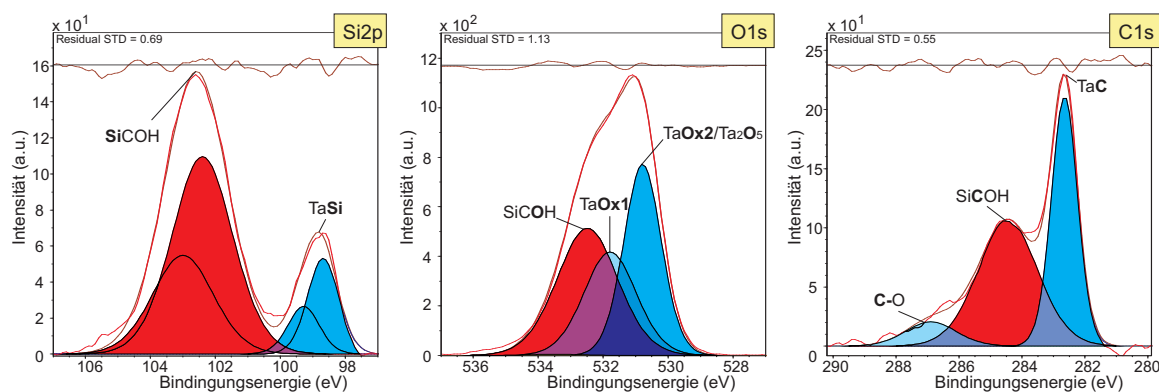
Substrat	SiO <sub>2</sub>			SiCOH			ULK		
	0	18	30	0	18	30	0	18	30
N-fluss [sccm]									
1 s	x	x	x	x	x				x
2 s	x	x	x	x	x	x			x
4 s					x	x			
6 s					x	x			
10 s	x	x	x	x	x	x	x		
16 s	x			x			x		x
33 s	x	x	x		x	x	x		

sind die Rezepte mit verringerter Depositionsleistung von 3 kW für metallisches Tantal und 5 kW für Tantalnitrid aufgeführt. Die Leistung wurde aus zwei Gründen reduziert. Erstens soll damit eine Depositionszeitserie ermöglicht werden, in der die einzelnen Werte innerhalb der Detektionstiefe des XPS liegen und zweitens soll damit das unterschiedliche Abscheideverhalten bei variablen Leistungen untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus stärker auf diesen Serien mit geringerer Leistung liegen.

**Tabelle 4.2.** Versuchsreihe für niedrige Depositionsleistungen.

Substrat	SiO <sub>2</sub>			SiCOH			ULK			
	N-fluss [sccm]	0	18	30	0	18	30	0	18	30
0,5 s		x			x	x				
1 s		x			x	x	x	x	x	
2 s		x			x	x	x	x	x	x
3 s		x	x	x	x	x	x		x	x
5 s		x			x	x		x		
10 s		x			x	x	x			
33 s			x			x	x			

Die Einzelspektren wurden mittels der Software Advantage 3,90 von Thermo Fisher Scientific im Standard Linsenmodus und die winkelaufgelösten Spektren durch den speziellen Parallelwinkel Linsenmodus aufgenommen. Die Peakmodellierungen und die verwendeten Parameter für die dargestellten Ergebnisse wurden im allgemeinen und im speziellen für das Tantal/Tantalnitrid System im Kapitel 2 behandelt. In den Abbildungen 4.1 und 4.2 werden exemplarisch die für diese Arbeit verwendeten Fit-Modelle der gefundenen Verbindungen für eine in zwei Sekunden bei niedriger Leistung und niedrigem Stickstofffluss abgeschiedenen Tantalnitridschicht auf SiCOH gezeigt. Der dazugehörige Stickstoffpeak wird in Abbildung 4.11 auf Seite 60 links gezeigt, wobei diese Schicht auf SiO<sub>2</sub> abgeschieden worden ist, was in diesem Fall keinen Einfluss auf dieses Signal hatte.



**Abbildung 4.1.** Fit-Beispiel für Si2p, O1s und C1s XPS-Spektren

Die Modellierungen der Peaks wurden eigenhändig mittels CasaXPS 2.3.15. von Casa Software Ltd. durchgeführt. Die Residuen in den gemessenen Spektren aller Serien bewegen sich bis hin zu einer Abweichung von etwa 4 %. Das Programm bietet eine Vielzahl an grundlegenden Einstellungsmöglichkeiten, dessen wichtigste in Tabelle 4.3 aufgeführt sind, und erlaubt zum Beispiel den Fit von allen Winkeln gleichzeitig oder das Korrelieren der

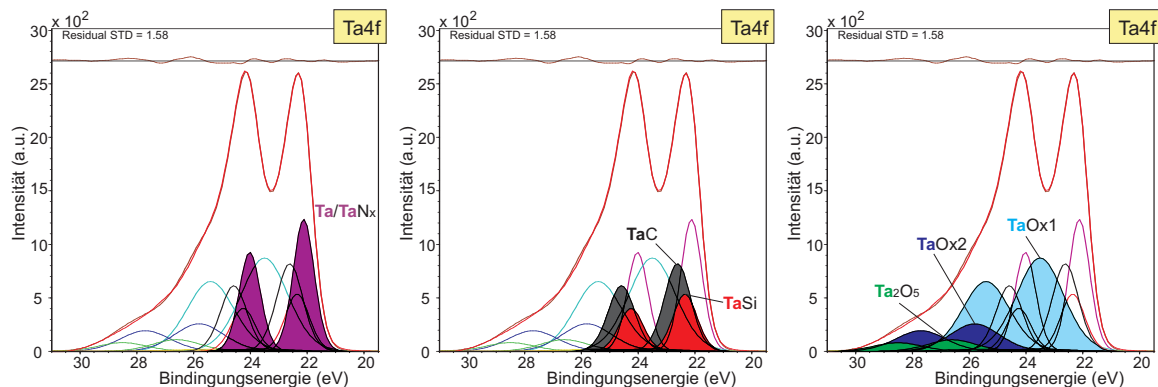


Abbildung 4.2. Fit-Beispiel für das Ta4f XPS-Spektrum.

Intensitäten aus zwei verschiedenen Energiefenstern. Hierbei müssen die Umrechnungsfaktoren unter Berücksichtigung der Transmissionsfunktion, der Sensitivitätsfaktoren und der unterschiedlichen kinetischen Energien errechnet werden. Weitere Inputparameter, die in das Programm eingegeben werden, sind der Untergrundabzug und die *Constraints* (engl.: Zwangsbedingungen) bezüglich der Lage, Form und Fläche. Dabei hat sich der Shirley-Untergrundabzug als effektivster erwiesen und führt zu aussagefähigen Ergebnissen [125].

Die Bindungsenergien der XPS Signale sind zum einen teilweise auf den Abbildungen selbst und in Tabellenform im Anhang zu sehen, zum anderen sind die verwendeten Positionen in Tabelle 4.4 dargestellt. Die maximale Abweichung wurde hier auf 0,05 eV festgehalten, wobei für die mit Sauerstoff assoziierten Verbindungen eine Abweichung von bis zu 0,1 eV erlaubt wurde. Als Ausnahme ist hier der Tantalnitrid Peak im Ta4f-Energiefenster zu nennen, der je nach Nitridstickstoffanteil hin zu höheren Bindungsenergien verschoben werden kann. In der Tabelle 4.4 wird dessen Position dementsprechend als „22,0+ eV“ bezeichnet. Die normalisierten Peakflächen der einzelnen Verbindungen werden mit den Winkeldaten in Verhältnis gesetzt.

Die Halbwertsbreiten (FWHM, engl.: full width at half maximum) wurden ebenfalls jeweils festgehalten und sind mit einer maximalen Abweichung von 0,05 eV behaftet. Nur die Signale im O1s-Energiefenster und für die Signale der mit Sauerstoff assoziierten Verbindungen wurden Halbwertsbreiten mit einer maximalen Abweichung von 0,2 eV zugelassen. In der Regel sind diese auch breiter, als die nicht mit Sauerstoff assoziierten Signale. Für Tantalnitrid wurde im Ta4f Spektrum die selbe Halbwertsbreite von 0,9 eV gefunden und angewandt wie für das metallische Tantal. Die weiteren angewandten Halbwertsbreiten werden in der Tabelle 4.4 aufgelistet. Als Peakform wurde eine Mischung aus Gauss- und Lorentzform im Verhältnis 3:7 gewählt, die sich experimentell bewährt hat.

Als Referenz für die Bindungsenergien wurde, falls vorhanden, das C1s Signal der gewöhn-

**Tabelle 4.3.** Mit CasaXPS einzustellende Parameter.

Parameter	Einstellung
Position	Constraints (eV)
Halbwertsbreiten	Constraints (eV)
Untergrund	nach Shirley
	Start- und Endpunkt
Peakform	Lorentz/Gauß
Peakfläche	O2s $\propto$ O1s
	Ta4f7 $_{TaSi} \propto$ Si2p $_{TaSi}$
	Ta4f7 $_{TaC} \propto$ Si2p $_{TaC}$
	O1s $_{SiO_2} \propto$ Si2p $_{SiO_2}$
	Spin-Bahn Aufspaltung

lichen Kohlenstoffkontamination bei 285,0 eV verwendet. In den *in situ* Studien wurden für dünne Schichten bei kohlenstoffhaltigen Substraten primär der Carbidepeak im C1s Spektrum bei 282,5 eV und bei Siliziumdioxidsubstraten der Silizidpeak bei 98,5 eV, welches im *ex situ* Fall als sekundäre Referenzmarke gilt, verwendet. Für dicke Tantal- beziehungsweise Tantalnitridschichten konnte dafür das Tantaloxidsignal im O1s-Spektrum mit der niedrigsten Bindungsenergie bei 530,7 eV benutzt werden. Bei allen Messungen wurden alle dabei vorhandenen Referenzbildungsenergien abgeglichen und die Messung damit zusätzlich auf deren Validität geprüft.

**Tabelle 4.4.** Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der aufgenommenen Photoemissionen der unterschiedlichen Orbitale.

Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	Ta/TaN	TaSi	TaC	TaOx1	TaOx2	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Position [eV]	21,9/22+	22,3	22,6	23,6	25,9	26,5
FWHM [eV]	0,9	1,0	1,1	1,9	2,0	2,0
Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	SiO <sub>2</sub>	SiCOH	ULK	TaSi		
Position [eV]	103,5	102,8	102,5	98,5		
FWHM [eV]	2,2	2,1	2,1	1,1		
O1s [eV]	SiO <sub>2</sub>	SiCOH	ULK	TaO-X	TaOx	
Position [eV]	533,0	532,3	532,5	531,6	530,7	
FWHM [eV]	2,1	2,1	2,1	1,9	1,3	
C1s [eV]	SiCOH	ULK	C-C	C-O	TaC	
Position [eV]	284,4	284,5	285,0	287,0	282,5	
FWHM [eV]	2,1	2,1	2,1	1,9	1,3	
N1s [eV]	TaN-a	TaN-b	Ta4p3	Ta4p3-ox		
Position [eV]	397,1	397,8	401,4	404,0		
FWHM [eV]	1,1	0,9	6,2	6,5		

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Auswertung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektren ein Skript unter Origin 8,0 von OriginLab mittels Labtalk geschrieben. Dadurch, dass die Inputparameter selbst eingegeben werden, ist es nicht nur möglich die Dicke und Zusammensetzung der einzelnen Schichten nach der Formeln 2.19 und 2.21 zu ermitteln, sondern es kann auch die atomare Flächendichte zurückgerechnet werden. Im Speziellen wird dabei eine Datenbank mit den in Frage kommenden Elementen und Verbindungen angelegt. Durch die Eingabe der Materialdichten, Materialzusammensetzungen und erwarteten Bindungsenergien der relevanten Photoelektronensignale können so die atomaren Volumen, Abklinglängen und letztendlich die Schichtdicken errechnet werden.

### 4.1 Tantal auf Siliziumdioxid

Das Materialsystem von Tantal auf Siliziumdioxid wurde in der eigenen Arbeit über „Die Charakterisierung von dünnen Tantalschichten auf SiO<sub>2</sub> mittels XPS“ im Jahr 2008 behandelt [126]. Das Hauptergebnis dieser Arbeit war die Aufschlüsselung der Interfacebildung und Schichtung abhängig von der Depositionszeit mittels XPS auf diesem Materialsystem. Dabei wurden Tantalsilizid und -oxid im Interface nachgewiesen und diskutiert. Tantalsilizid lag dabei bei 22,3 eV im Ta4f-Energiefenster und bei 98,5 eV im Si2p-Energiefenster. Für die Tantaloxide wurden neben dem Tantalpentoxid bei etwa 26,6 eV noch zwei Suboxide bei 25,7 eV und 23,4 eV im Ta4f-Energiefenster gefunden. Von den hierbei gewonnenen Modellen ausgehend wurden die in der vorliegenden Arbeit erzeugten Daten ausgewertet und die Modelle anhand der erweiterten Materialsysteme modifiziert.

Zudem wurden mittels ARXPS die Schichtdicken ermittelt und mit verschiedenen Analysemethoden, wie Ellipsometrie und Röntgenreflektometrie, verglichen. Die Ergebnisse der *in situ* aufgenommenen Messungen unterscheiden sich stark von den Ergebnissen der im FOUP gealterten Proben. Somit sind die genannten *ex situ* Dünnschichtmessverfahren nur noch begrenzt für die Charakterisierung der Proben zu gebrauchen. Die Versuche dieser Arbeit wurde mit der selben Abscheide- und Analyseanlage durchgeführt, die auch der jetzigen Studie zu Grunde liegt.

### 4.2 Tantal auf dichtem SiCOH

Als erstes Materialsystem der hier vorliegenden Studie wurde Tantal auf SiCOH untersucht. Im Vergleich zum Tantal auf SiO<sub>2</sub>-System kommt hierbei in erster Linie der Kohlenstoff aus dem Substrat hinzu. Zu erwarten ist folglich eine Interaktion des Tantals sowohl mit dem Silizium und dem Sauerstoff, als auch mit dem Kohlenstoff. Die Bindungsenergien des reinen Substrats liegen hierbei im C1s-Energiefenster bei 284,5 eV, im Si2p-Energiefenster bei 102,8

eV und im O1s-Energiefenster bei 532,2 eV.

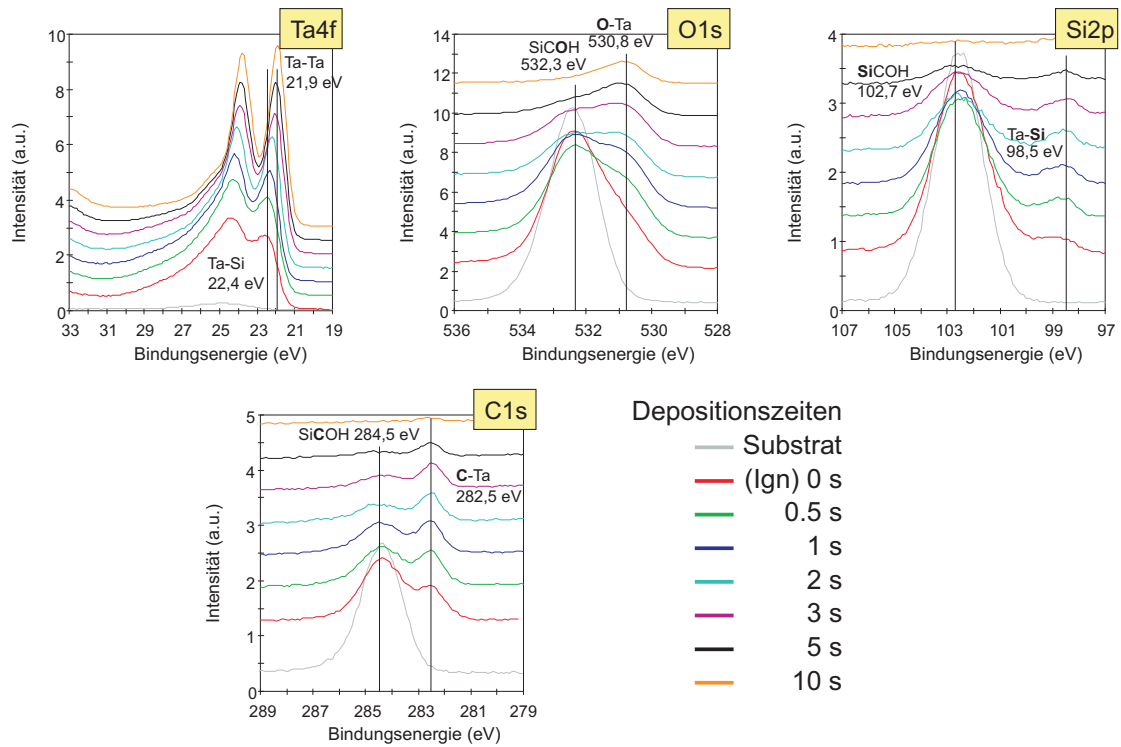
#### **4.2.1 Variation der Depositionszeit bei niedriger Leistung von Ta auf SiCOH**

Eine Depositionsleistung von 3 kW führt zu einer geringeren Schichtwachstumsrate als bei der vom Hersteller empfohlenen Depositionsleistung von 15 kW. Folglich kann sich sowohl das zeitliche Abscheideprofil, als auch die Zusammensetzung unterscheiden. Die Bindungsenergien für die charakteristischen Orbitalpeaks werden in Tabelle 6.2 im Anhang in Abhängigkeit der Depositionszeit gezeigt. Sowohl Tantalcarbid, als auch Tantalasilizid werden erst durch die Abscheidung gebildet. Dies ist durch die vor der Abscheidung nicht vorhandenen Peaks bei 282,5 eV im C1s-Energiefenster und bei 92,5 eV im Si2p-Energiefenster aus Abbildung 4.3 deutlich zu erkennen. Die Bindungsenergien der neu gebildeten Komponenten im C1s- und Si2p-Energiefenster bleiben konstant an deren Positionen unabhängig von der Depositionszeit. Im Ta4f Fenster verschiebt sich nach einer Sekunde das Dublett leicht zu niedrigeren Bindungsenergien. Das heißt, dass hier zwei Stufen eines Prozesses auftreten. Zuerst bilden sich die Interfacekomponenten Tantalcarbid, -silizid und -oxid und anschließend werden sie durch das metallische Tantal, dessen Bindungsenergie bei 21,9 eV liegt, zugedeckt. Für eine Abscheideleistung von 3 kW ist selbst bei der dicksten abgebildeten Schicht mit einer Abscheidezeit von zehn Sekunden der Carbidepeak bei 282,5 eV zu erkennen. Die Tantalpeaks verändern sich nach über drei Sekunden kaum noch und nehmen nur noch geringfügig an Intensität zu. Ein Tantaloxid Signal bleibt auch bei sehr dicken Schichten mit einer Abscheidezeit von über zehn Sekunden vorhanden. Es ist somit in diesem PVD-Verfahren nicht möglich, die Oberflächenoxidation ganz zu vermeiden.

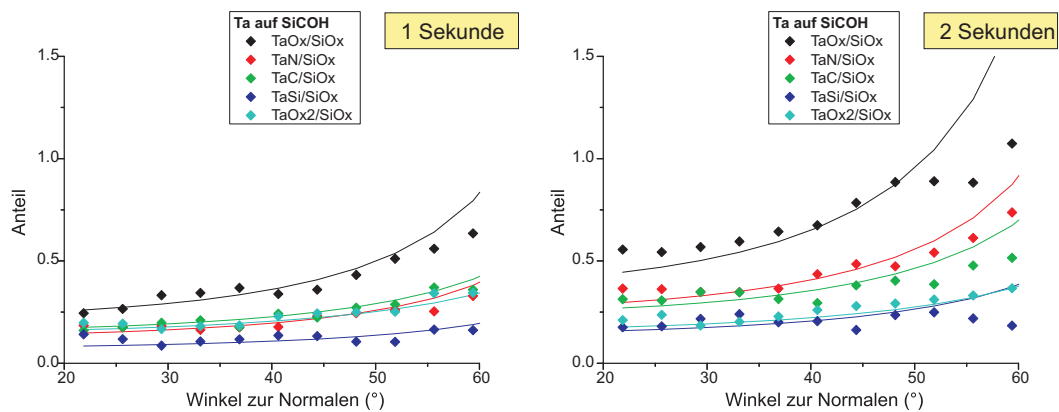
#### **4.2.2 Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von Ta auf SiCOH bei niedriger Leistung**

Die winkelaufgelösten Profile wurden nach dem Mehrschichtenmodell ausgewertet, dessen errechnete Dicken in Tabelle 4.5 dargestellt sind. Es ist ersichtlich, dass das Oxid am Interface eine stabile Dicke über die Depositionszeitserie aufweist, während die Signale der anderen Komponenten noch zunehmen. Vor allem die metallische Hauptschicht wächst nichtlinear und ist am Anfang kaum vorhanden. Eine Oxidschicht an der Oberfläche ist in jedem Fall vorhanden und bleibt in der Dicke konstant bei durchschnittlich 1,2 nm. Die Anpassung der simulierten Kurven an die Messpunkte funktioniert bis zu einem Winkel von 50° sehr gut, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Danach divergieren die gemessenen und simulierten Daten vor allem für die metallische Tantalschicht und für die Tantaloxiddeckschicht. Im Vergleich zu den RBS-Daten zeigen die ARXPS-rekonstruierten Tantalflächendichten eine höhere Flächenkonzentration. Für die dicken Schichten ab einer Depositionszeit von über

## 4.2. TANTAL AUF DICHEM SiCOH



**Abbildung 4.3.** XPS Spektren nach der Abscheidung von Ta auf SiCOH bei niedriger Abscheideleistung.



**Abbildung 4.4.** *In situ* XPS Winkelprofile von Ta auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung für eine ein (links) und eine zwei Sekunden (rechts) Abscheidung.



drei Sekunden nähern sich die Flächenkonzentrationen wieder an. Insgesamt findet man eine mittlere Abweichung von etwa  $5 \cdot 10^{14}$  Ta-At./cm<sup>2</sup>.

**Tabelle 4.5.** ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit niedriger Leistung abgeschiedenem Ta auf SiCOH und Ta auf ULK.

Substrat		SiCOH					ULK		
Dep.zeit	[s]	0,5	1	2	3	5	1	2	5
TaOx1	[nm]	1,0	1,1	1,0	1,15	1,2	1,1	1,0	1,3
Ta	[nm]	0,22	0,35	0,4	1,15	2,4	0,35	0,9	1,7
TaC	[nm]	0,03	0,12	0,15	0,07	0,1	0,12	0,15	0,22
TaSi	[nm]	0,13	0,1	0,15	0,23	0,4	0,08	0,15	0,22
TaOx2	[nm]	0,25	0,33	0,30	0,23	0,4	0,3	0,4	0,6
ARXPS-Daten									
	$10^{15}$ Ta-At./cm <sup>2</sup>	4,1	5,3	6,4	7,9	12,1	5,2	7,1	11,1
RBS-Daten									
	$10^{15}$ Ta-At./cm <sup>2</sup>	-	4,3	6,6	8,3	12,4	6,8		

### 4.2.3 Alterung der bei niedriger Leistung abgeschiedenen Schichten

Während Tantal, wie in Abbildung 4.5 an der zwei Sekunden lang abgeschiedenen Tantalenschicht dargestellt, im Laufe der Exposition an Luftsauerstoff an der Oberfläche Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bildet, lagert sich ebenfalls Kontaminationskohlenstoff ab. Eine leichte Oxidation infolge einer Unterbrechung des Vakuumpumpenbetriebs führt zu den ersten Anzeichen einer Oberflächenveränderung. Im Ta4f-Energiefenster ist ein Tantaloxid Doppelpeak der Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Komponente bei 26,5 eV und 28,4 eV zu sehen und gleichzeitig wächst das entsprechende Tantalpentoxidsignal im O1s-Energiefenster bei 530,8 eV. Für Silizium sieht man im Si2p-Energiefenster noch keinen Unterschied, während es im C1s-Energiefenster zu einer Überlagerung des Substratpeaks bei 284,5 eV mit dem Kontaminationskohlenstoffpeak bei 285 eV kommt.

Nach 30 Minuten im FOUP ist die Oxidation schon so weit fortgeschritten, dass das Tantalpentoxid Dublett bei 26,6 eV und 28,5 eV dominiert und fast vollständig ausgeprägt ist, während es nach der nur leichten Oxidation eine Superposition aus einem Tantalsuboxid und Tantalpentoxid war. Die Signale der Interfacekomponenten, das Silizid und das Carbide, werden im Verhältnis zu den Substratpeaks überproportional schwächer. Das heißt, es werden nicht nur die Photoelektronen durch den zusätzlichen Sauerstoff abgeschwächt, was man im O1s-Energiefenster gut erkennen kann, sondern Silizid und Carbide werden auch chemisch umgewandelt. Nach 24 Stunden im FOUP erhöhen sich die Tantaloxidkomponenten im XPS-Spektrum und die Signale der metallischen Tantalanteile schwächen sich nochmals ab. Die Sauerstoffsignale zeigen eine nur etwas höhere Intensität an den zum Tantaloxid und zu

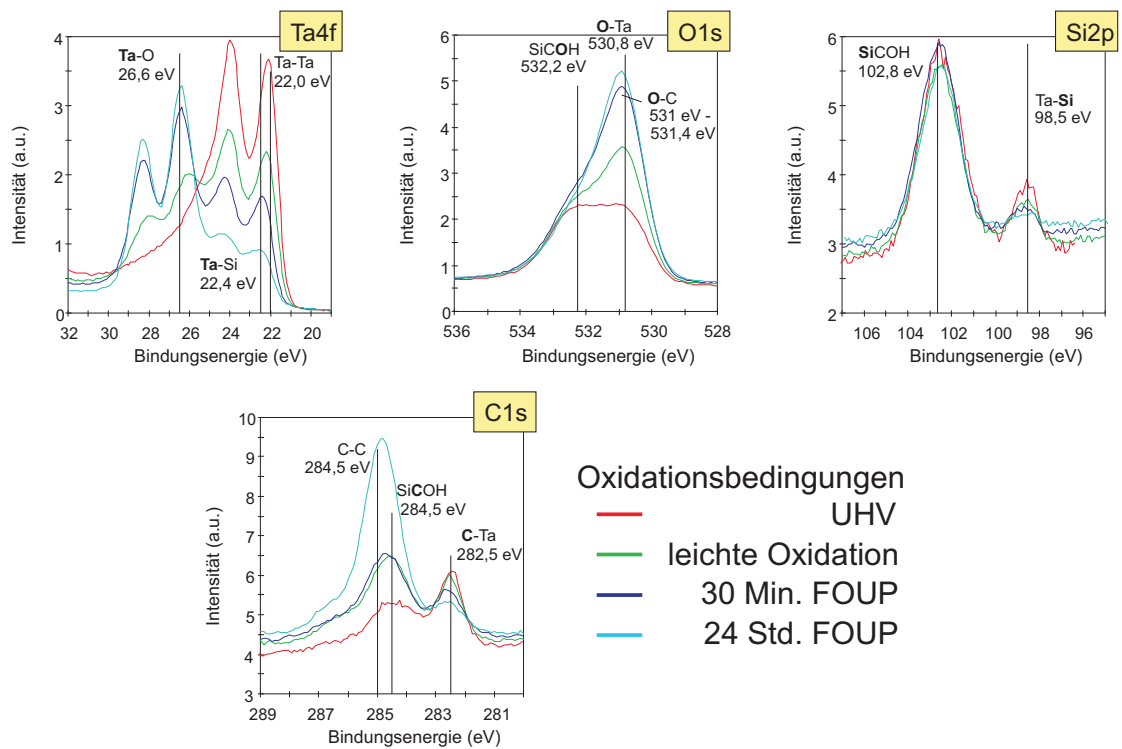


Abbildung 4.5. Alterungsstudie: XPS Spektren von Ta auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung.

Hydroxidgruppen gebundenen Sauerstoffkomponenten bei etwa 531 eV, während überproportional viel Kontaminationskohlenstoff bei 285 eV nachweisbar ist.

Am Vergleich der Winkelprofile für *in situ* und *ex situ* Untersuchung der zwei Sekunden lang bei niedriger Leistung abgeschiedenen Tantalsschichten wurde eine Darstellung gewählt, in der die Intensitäten nicht im Verhältnis zum Substrat, sondern im Verhältnis zur Intensität aller Elementen gesetzt wurde. Dies geschieht aus den in Kapitel 2.1.2 genannten Gründen der elastischen Streuung von Photoelektronen aus tieferen Schichten beim Durchdringen dicker Tantalsschichten. Die Verfälschung des Winkelprofils bei höheren Winkeln ist in Abbildung 4.6 dargestellt und wurde von der Arbeitsgruppe von W.S.M. Werner in [127] gezeigt. Im *ex situ* Fall wird die Tantalpentoxid Schicht etwa 1,4 nm dick und ist damit die Hauptschicht. Zusammen mit der mit der darunter liegenden Tantalsuboxidschicht beträgt die gesamt oxidierte Schicht über zwei Nanometer und bleibt auch in einem Zeitraum von Wochen stabil. Die zurückgerechnete Flächendichte ist auch nahe an der durch RBS ermittelten Elementflächendichte von  $6,7 \cdot 10^{15}$  Tantalatome pro  $\text{cm}^2$ , wie in Tabelle 4.6 zu sehen ist.

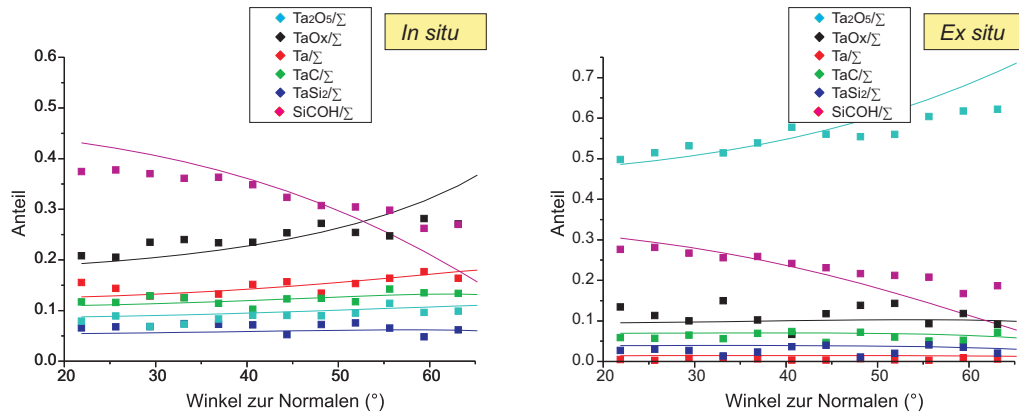
**Tabelle 4.6.** *In situ* und *ex situ* ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für zwei Sekunden lang mit niedriger Leistung abgeschiedenen Ta Schichten auf SiCOH.

Substrat	Dep.zeit [s]	SiCOH	
		<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[nm]	0,05	1,4
TaOx1	[nm]	1,0	0,8
Ta	[nm]	0,4	0,1
TaC	[nm]	0,15	0,1
TaSi	[nm]	0,15	0,1
TaOx2	[nm]	0,3	0,3
ARXPS-Daten			
10 <sup>15</sup> Ta-At./cm <sup>2</sup>		6,3	6,8
RBS-Daten			
10 <sup>15</sup> Ta-At./cm <sup>2</sup>		6,7	6,7

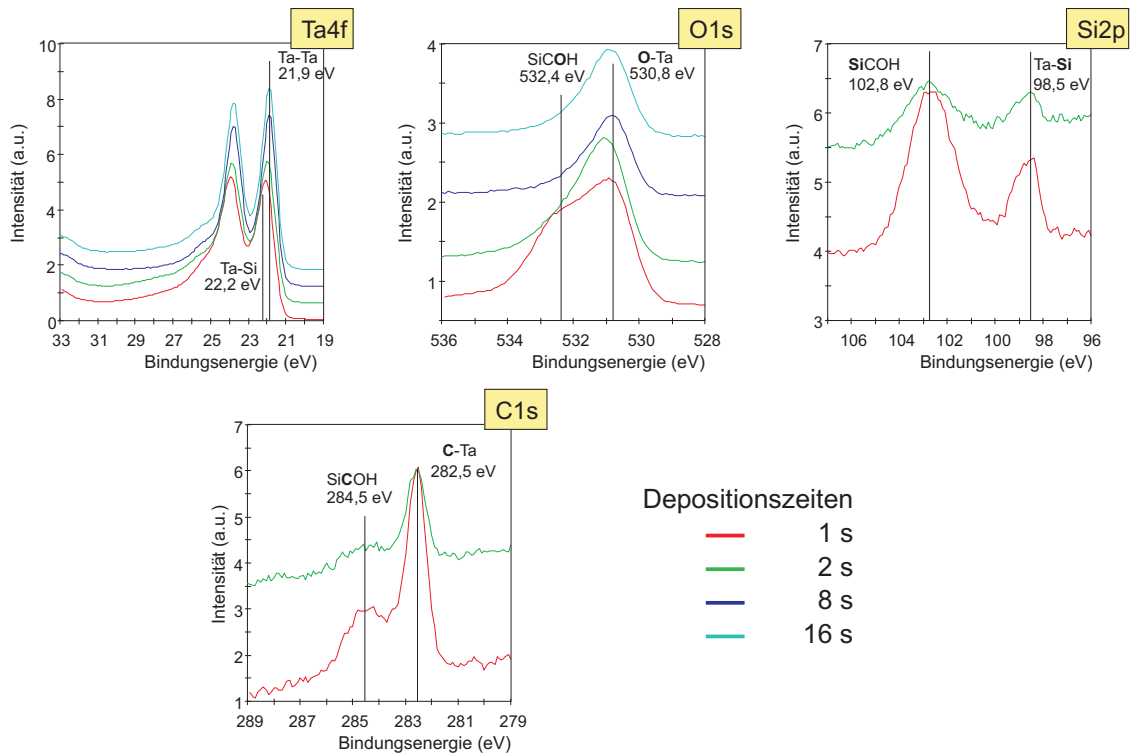
#### 4.2.4 Variation der Depositionszeit bei hoher Leistung

Die höhere Depositionsleistung führt zu einer höheren Depositionsrate. Es sind weniger Zwischenschritte für die Abscheidung möglich, um die Entwicklung an den einzelnen Proben besser verfolgen zu können. Die Einzelspektren der bei verschiedenen Abscheidezeiten von 1, 2, 8 und 16 Sekunden hergestellten Schichten können nicht für alle Elemente aufgenommen

## 4.2. TANTAL AUF DICHEM SiCOH



**Abbildung 4.6.** *In situ* (links) und *ex situ* (rechts) XPS Winkelprofile von Ta auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung für die zwei Sekunden Abscheidung.



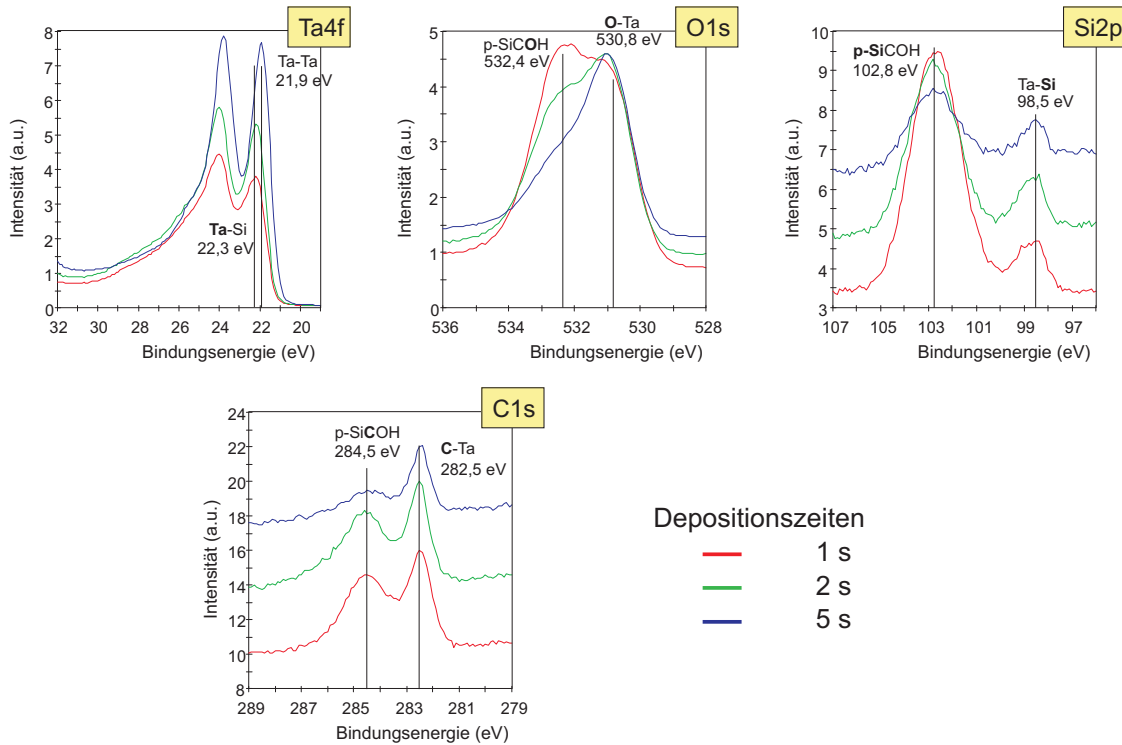
**Abbildung 4.7.** *In situ* XPS Spektren von Ta auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung.

werden. Für die 8 und 16 Sekunden Abscheidung ist das Interface schon so weit zugedeckt, dass die Detektionstiefe des XPS nicht ausreicht, um Photoelektronen aus den C1s und den Si2p Orbitalen des Interfaces zu empfangen, wie man in Abbildung 4.7 sehen kann. Die Tantaloxidspektren für die zwei dicksten Schichten im Ta4f- und im O1s-Energiefenster ähneln sich sehr. Hier findet keine große Veränderung statt, während sich zwischen der ein und zwei Sekunden Abscheidung die Si2p, O1s und C1s Spektren stark unterscheiden. Die Bindungsenergiepositionen sind in allen Energiefenstern fest, aber das Intensitätsverhältnis vom Interface zum Substrat verändert sich stark und man beobachtet einen rapiden Übergang von einer dünnen zu einer dicken Tantaldeckschicht. Eine Abscheidezeit von 16 Sekunden entspricht hierbei einer nominellen Schichtdicke von etwa 10 nm.

### 4.3 Tantal auf ULK

Die Substratpeaks im C1s, O1s und Si2p Energiefenster besitzen im ULK-Material etwa die selben Bindungsenergien wie die im SiCOH-Material bei 284,5 eV, 532,4 eV und 102,5 eV.

#### 4.3.1 Variation der Depositionszeit bei niedriger Leistung von Ta auf ULK

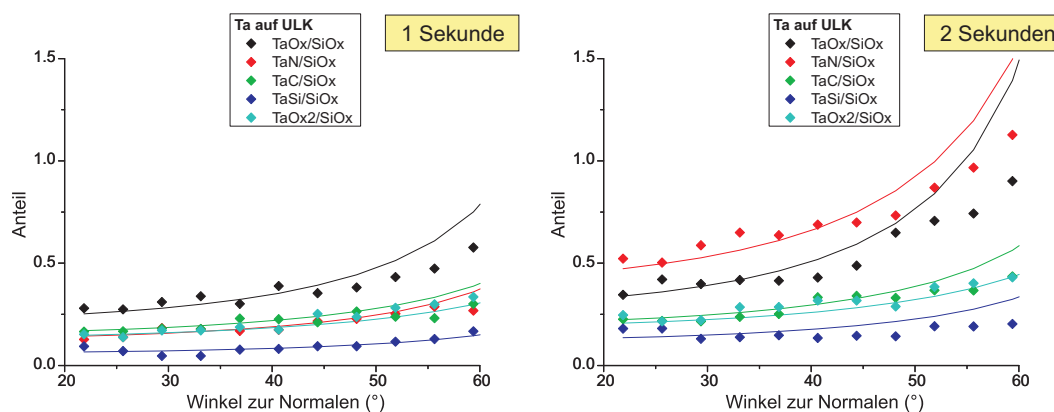


**Abbildung 4.8.** *In situ* XPS Spektren von Ta auf ULK bei niedriger Depositionsleistung.

Da vor allem die Interfaceregion und der Vergleich zum SiCOH von Interesse ist, wurden nur Abscheidungen bei ein, zwei und fünf Sekunden untersucht. Bei niedriger Leistung ergibt sich für die Tantalabscheidung auf ULK ein ähnliches Bild wie für die Abscheidung auf SiCOH. Das metallische Tantal mit der Ta4f<sub>7/2</sub> Komponente bei 21,9 eV dominiert bei der zwei Sekunden Depositionszeit noch nicht das Spektrum. Die Tantalcarbid-, Tantaloxid- und Tantalasilizidkomponenten aus der Interfaceregion bleiben in den C1s-, O1s- und Si2p-Energiefenstern stabil bei ihren Bindungsenergien unabhängig von der Depositionszeit. Dies ist auch in der Abbildung 4.8 ersichtlich. Hier ist zu erkennen, dass die Interfacekomponenten in der Peakintensität erst zunehmen und dann abnehmen, während das Signal des metallischen Tantals weiter wächst.

### 4.3.2 Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von Ta auf ULK bei niedriger Leistung

In Abbildung 4.9 sind die Winkelprofile für ein und zwei Sekunden Beschichtungen von Tantal auf ULK analog dem Winkelprofil von Ta auf SiCOH aus Abbildung 4.4 aufgezeigt. Die Schichten wurden mit dem Mehrschichtmodell simuliert und die Simulation den Messpunkten angepasst. Im Vergleich zu den Berechnungen von Tantal auf SiCOH stimmen Simulation und Messung für die zwei obersten Schichten bei diesem Schichtsystem schon nach 45° nicht mehr überein. Die Dickenwerte sind in Tabelle 4.5 auf Seite 52 im Vergleich zu den Schichten,

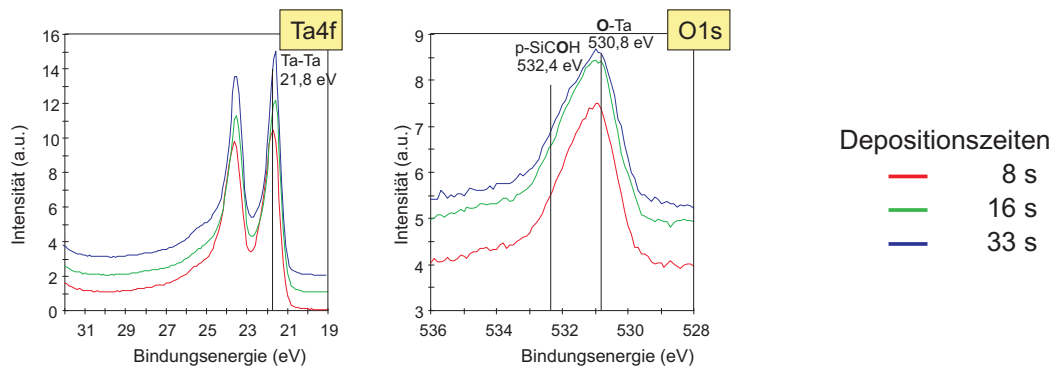


**Abbildung 4.9.** *In situ* XPS Winkelprofile von Ta auf ULK bei niedriger Depositionsleistung für eine ein (links) und eine zwei Sekunden (rechts) Abscheidung.

die auf SiCOH abgeschieden worden sind, dargestellt. Für Tantal auf ULK entsteht weniger Tantalasilizid am Interface als bei Tantal auf SiCOH bei gleichen Depositionsparametern. Der Effekt steigert sich bei dickeren Schichten.

### 4.3.3 Variation der Depositionszeit bei hoher Leistung von Ta auf ULK

Bei den hohen Abscheideleistungen wurden vor allem dicke Tantalschichten auf ULK mit Abscheidezeiten von 8, 16 und 32 Sekunden untersucht. Auch hier ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Tantalschichten auf SiCOH hinsichtlich der Bindungsenergie.



**Abbildung 4.10.** *In situ* XPS Spektren von Ta auf ULK bei hoher Depositionsleistung.

Die Bindungsenergien und Verhältnisse der Tantal- beziehungsweise Tantaloxidkomponenten bleiben bei allen drei Abscheidedauern ähnlich. Das Interface ist für die aufgenommenen Dicken nicht mehr zu erkennen.

## 4.4 Tantalnitrid auf Siliziumdioxid

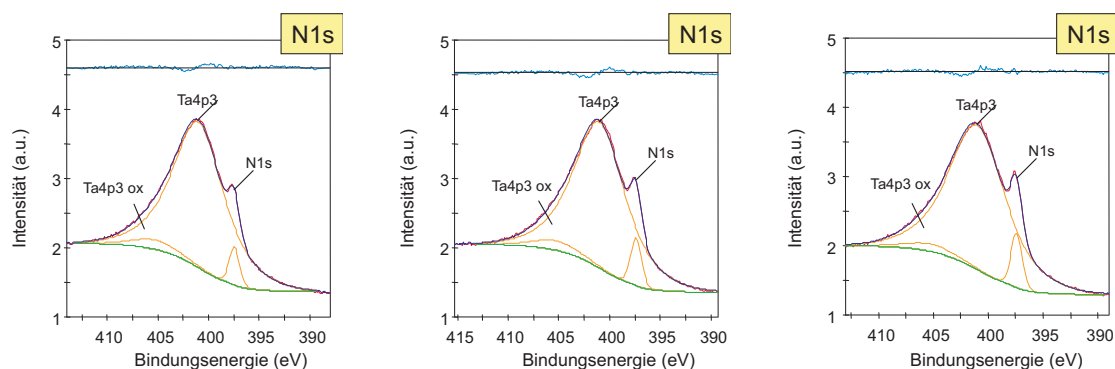
Das als Zwischenschicht fungierende Tantalnitrid ist mitverantwortlich für die Phasenausbildung der anschließend folgenden Tantalabscheidung. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Unterschiede in der Interfaceausbildung bei an- und ausgeschaltetem Stickstofffluss zu untersuchen. In den folgenden Experimenten wird die Abscheidung von Tantalnitrid unter verschiedenen Parametern auf Siliziumdioxid behandelt.

Vor dem eigentlichen Abscheideschritt in der Sequenz wird standardmäßig kein Stickstoff in die Prozesskammer eingelassen. Mit schon während des ein Sekunden Zündungsschritts (engl.: ignition step) eingelassenem Stickstoffs erhöht sich der Nitridstickstoffgehalt von 10,2 At-% auf 12,5 At-% im Verhältnis zum Standard Stickstoffregime bei einer Depositionszeit von insgesamt zwei Sekunden. Nochmals erhöht sich der Gehalt bei zur Prozessstabilisierung vor dem Zündungsschritt eingelassenen Stickstoffs, wie in Abbildung 3.9 auf Seite 36 dargestellt, auf 14,8 At-% Stickstoff im Tantal. Die verschiedenen Stickstoffgehalte bei den unterschiedlichen Einlasszeitpunkte für den Stickstofffluss sind in Abbildung 4.11 auch anhand der *in situ* Photoelektronenspektren zu sehen.

Im winkelaufgelösten Mehrschichtmodell sieht man beim Tantalgehalt und im Interface dadurch keine Veränderungen. Für alle Versuchsreihen mit niedrigem Stickstoffgehalt wurde der Stickstoff zu Standardbedingungen erst im Depositionsschritt eingelassen. In den Versuchsreihen mit hohem Stickstoffgehalt wurde der Stickstoff schon vor dem Plasmazündungsschritt mit einer Flussrate von 18 sccm eingelassen, um einen möglichst hohen Stickstoffgehalt in die



Tantalnitridschicht zu treiben. Durch die so erreichte vorherige Stickstoffatmosphärenstabilisierung kann somit eine möglichst gleichmäßige Schicht erzeugt werden. Der Stickstofffluss wurde in diesem Stabilisationszeitraum auf höchstens 18 sccm gehalten, um die metallische Haftung von Tantalnitrid auf dem Substrat nicht negativ zu beeinflussen. Die Stickstoffanteile werden durch im Verhältnis der Intensität des Stickstoffsignals zur jeweils gesamten Tantalintensität ausgedrückt und sind sowohl in den Tabellen im Anhang aufgeführt, als auch in Abhängigkeit zu den Abscheiderezepten und den durch XRR ermittelten nominellen Dicken in Abbildung 5.3 dargestellt.



**Abbildung 4.11.** *In situ* XPS Spektren von TaN auf SiO<sub>2</sub> gestaffelt für N-Einlasszeitpunkt. Links: zur Deposition; Mitte: zur Plasmazündung; rechts: vor der Plasmazündung

### 4.4.1 Variation der Depositionszeit bei hoher Leistung

#### 4.4.1.1 Niedriger Stickstofffluss

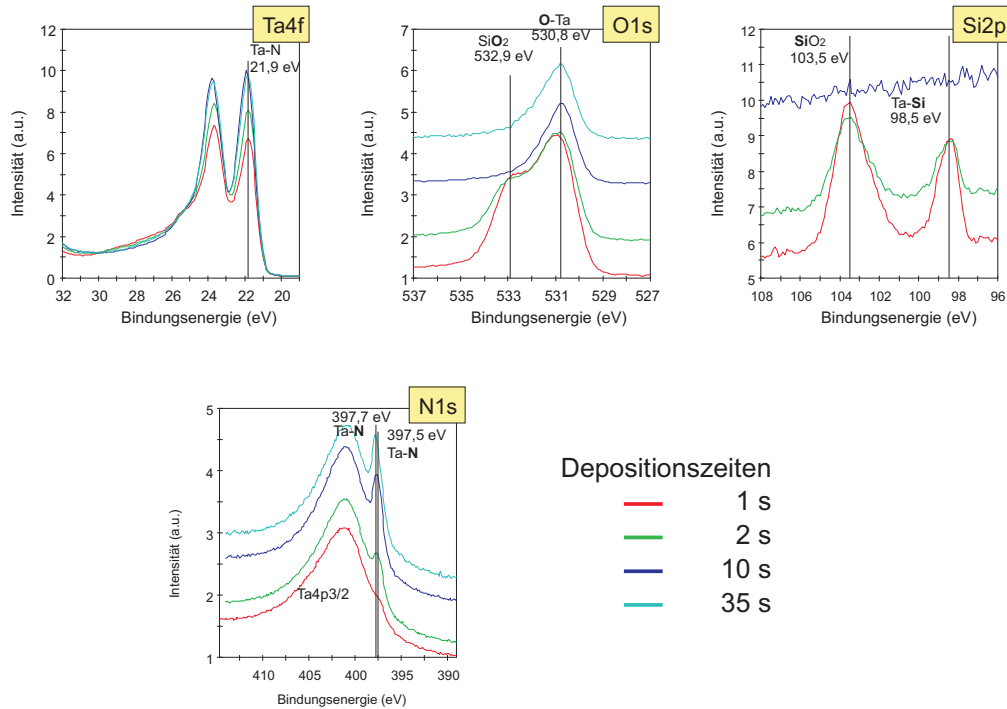


Abbildung 4.12. *In situ* XPS Spektren von TaN auf SiO<sub>2</sub> bei hoher Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss.

In der Abscheidezeitstudie zu Tantalnitrid auf Siliziumdioxid bei 15 kW Abscheideleistung ist neben der Interfaceentwicklung auch der Stickstoffgehalt als Funktion der Zeit untersucht worden. Augenfällig ist die Ähnlichkeit der dünnsten Tantalnitridschicht auf dem Substrat mit der selben Abscheidung von reinem Tantal. Der kaum vorhandene Stickstoff im N1s-Energiefenster in Abbildung 4.12 zeigt, dass eine Sekunde ohne vorhergehende Stickstoffstabilisierung zu wenig ist, um ausreichend Stickstoff in die Schichten einzubauen, um sich vom metallischen Tantal zu unterscheiden, da die Plasmazündungsbedingungen sowohl für Tantalnitrid als auch für Tantal die selben sind.

#### 4.4.1.2 Hoher Stickstofffluss

Für die Depositionszeitserie mit hohem Stickstoffanteil ist im N1s-Energiefenster in Abbildung 4.13 der höhere Stickstoffanteil im Verhältnis zur vorhergehenden Abscheideserie deutlich zu erkennen. Hier ist ebenfalls für Abscheidungen ab zehn Sekunden kein Signal aus

dem Untergrund beziehungsweise dem Interface zu erkennen und wurde hier in den Abbildungen nicht dargestellt. Der Stickstoffanteil führt zu einer Verschiebung der dazugehörigen Ta4f-Signale hin zu einer höheren Bindungsenergien. Für die 35 Sekunden Abscheidung steigt dieser für einen Stickstoffanteil von 35,8 At-% im Tantalnitrid auf eine Bindungsenergie des Ta4f<sub>7/2</sub>-Peaks von 22,6 eV.

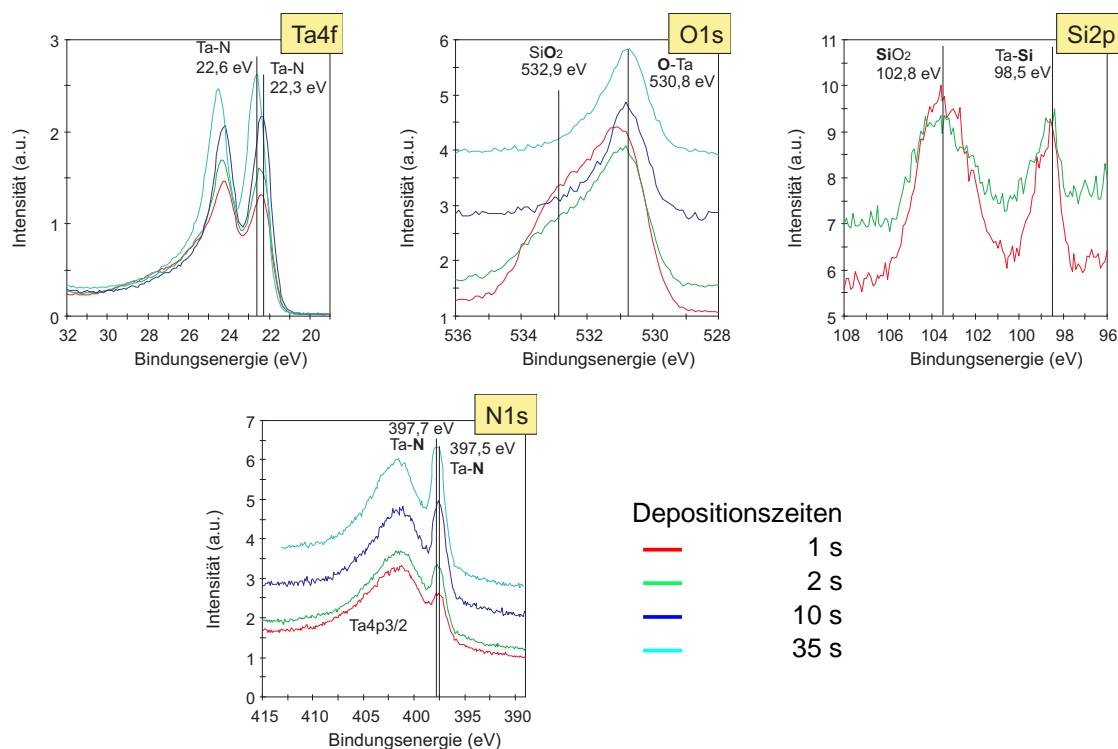
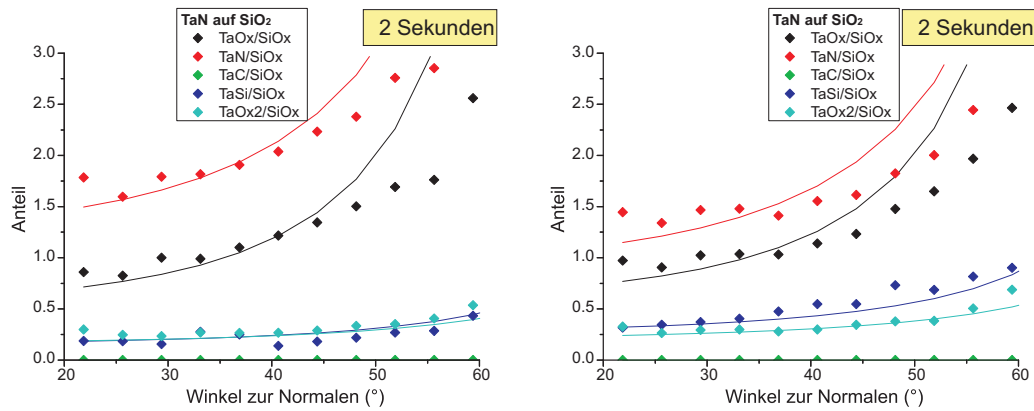


Abbildung 4.13. *In situ* XPS Spektren von TaN auf SiO<sub>2</sub> bei hoher Depositionsleistung und hohem Stickstofffluss.

#### 4.4.2 Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von TaN auf SiO<sub>2</sub>

Die Ergebnisse der Modellberechnungen aus den winkelaufgelösten Daten zeigen nach Tabelle 4.7, dass die TaN Schicht mit vorstabilisiertem Stickstofffluss dünner ist und eine dickere Interfaceschicht besitzt als die TaN Beschichtung ohne Vorstabilisierung. Die Tantaloxiddeckschicht und das Tantal weichen im Winkelprofil für die zwei Sekunden Abscheidung bei der vorstabilisierten Probe bei mittleren und hohen Winkeln stärker von den simulierten Daten ab. Dies ist ein Hinweis auf Inhomogenitäten beziehungsweise eine ungleichmäßige Oxidierung der Deckschichten.



**Abbildung 4.14.** *In situ* XPS Winkelprofile von TaN auf SiO<sub>2</sub> bei hoher Depositionsleistung für eine zwei Sekunden Abscheidung mit (rechts) und ohne (links) vorstabilisiertem Stickstofffluss.

**Tabelle 4.7.** ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit hoher Leistung und niedrigem Stickstofffluss abgeschiedenem TaN auf SiO<sub>2</sub>. Standard (links) und vorstabilisierter Stickstofffluss (rechts).

dep.zeit	[s]	1	2	2
TaOx1	[nm]	1,4	1,4	1,55
TaN	[nm]	1,1	1,9	1,55
TaC	[nm]	-	-	-
TaSi	[nm]	0,1	0,2	0,32
TaOx2	[nm]	0,4	0,36	0,45
ARXPS-Daten				
10 <sup>15</sup> Ta-At./cm <sup>2</sup>		7,3	9,7	9,5
N/Ta	(At%)	2,7	10,2	14,8

## 4.5 Tantalnitrid auf dichtem SiCOH

Auf realen Bauelementen wird während der Abscheidung auf SiCOH meist erst Tantalnitrid und anschließend Tantal gesputtert. Aus diesem Grund ist dieses Interface zwischen Tantalnitrid und dem in den unteren Metallisierungsebenen verwendeten Organosilikatglas von besonderem Interesse und wird im Folgenden untersucht. Dabei werden sowohl die Unterschiede bei verschiedenen Abscheideleistungen, als auch bei verschiedenen Stickstoffflüssen untersucht.

### 4.5.1 Variation der Depositionszeit bei niedriger Leistung

#### 4.5.1.1 Niedriger Stickstofffluss

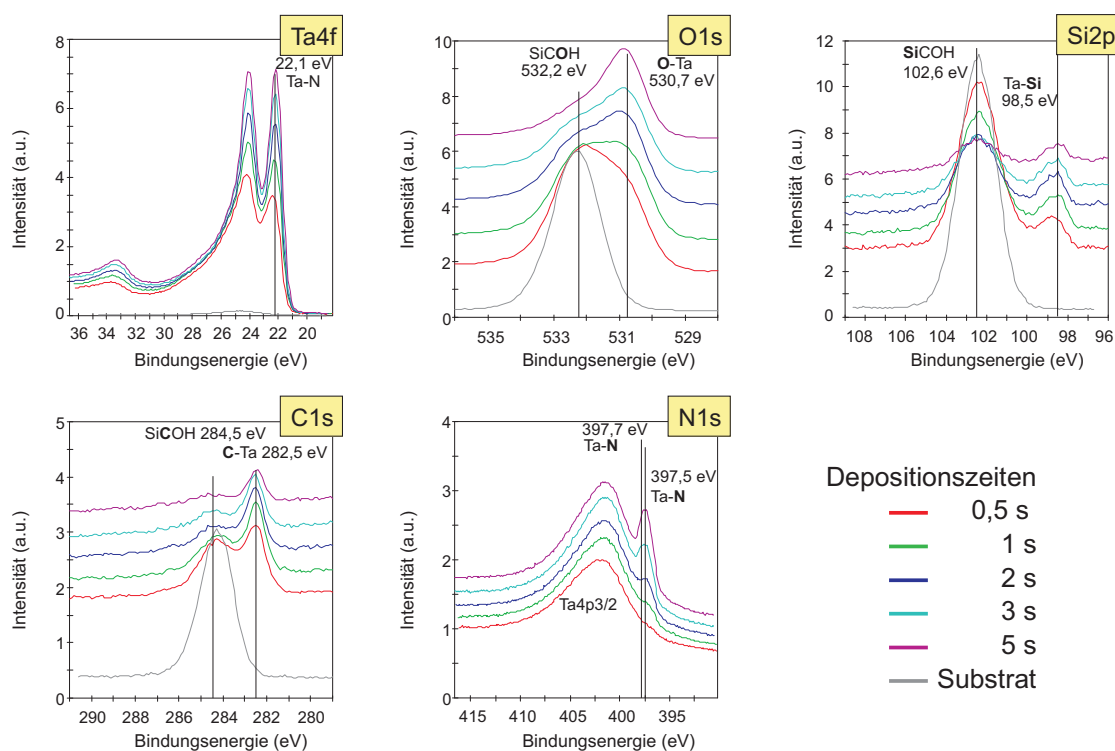


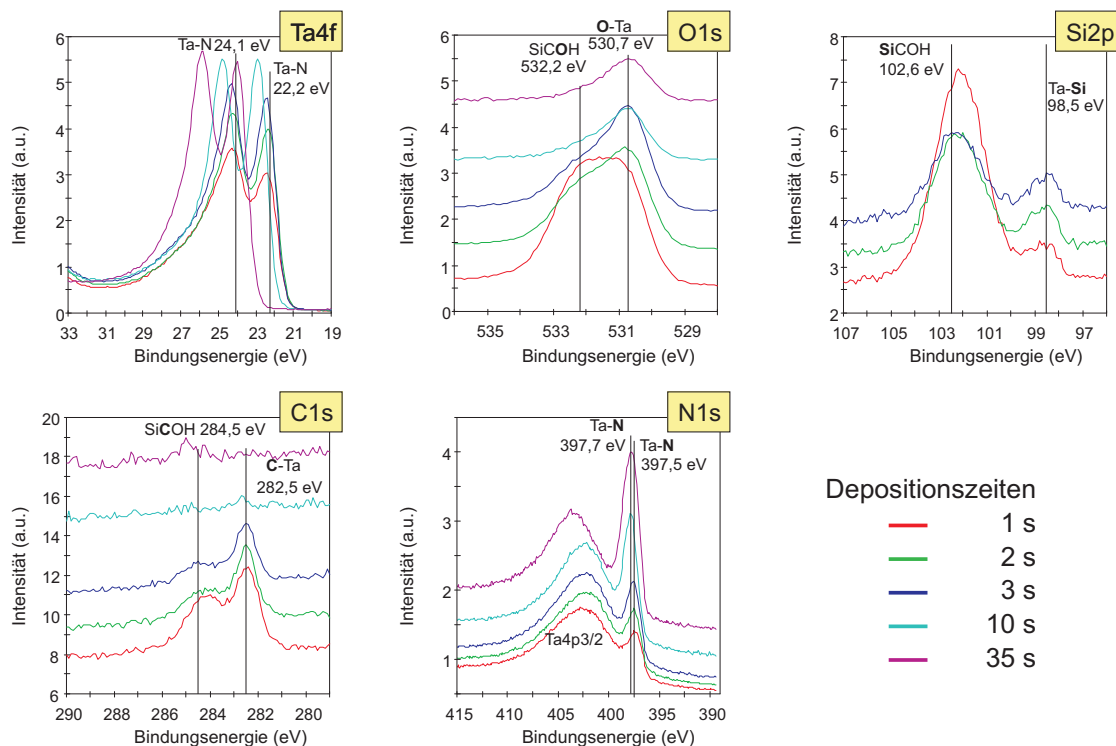
Abbildung 4.15. *In situ* XPS Spektren von TaN auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss.

Im Vergleich zur Abscheidung unter hoher Depositionsleistung neigt Tantalnitrid bei niedriger Depositionsleistung dazu, mehr Nitridstickstoff einzulagern. Bei Tantalabscheidungen auf kohlenstoffhaltigem Substrat ist, genauso wie bei der Abscheidung von purem Tantal auf SiCOH, nicht nur Tantaloxid und Tantalasilizid, sondern auch Tantalcarbid am Interface

#### 4.5. TANTALNITRID AUF DICHTEM SiCOH

zu erkennen. Die Bindungsenergien der einzelnen Komponenten bleiben im Verlauf der Abscheideserie stabil auf ihren Positionen und das Stickstoffsignal ist unterhalb einer Sekunde Abscheidezeit kaum zu erkennen. Die aufgenommenen Spektren in Abbildung 4.15 zeigen die Stickstoffzunahme im N1s-Energiefenster nochmals deutlich. In Grau als jeweils unterstes Spektrum sind die Substratsignale des SiCOHs vor der Abscheidung im Vergleich zu den Schichten nach der Abscheidung dargestellt. Im N1s-Energiefenster ist hierbei kein Signal vorhanden, während im Ta4f-Energiefenster ein sehr kleines Signal auftritt, das aus dem O2s-Orbital stammt. Die geringe Intensität lässt sich durch den im Verhältnis zum Ta4f-Signal etwa 20 mal geringeren Wirkungsquerschnitt und dementsprechend höheren Sensitivitätsfaktor erklären. Die O2s-Signale können mit den O1s-Signalen ins Verhältnis gesetzt werden und korrigieren damit die Überlappung dieser Peaks mit den Tantalpeaks.

##### 4.5.1.2 Hoher Stickstofffluss



**Abbildung 4.16.** *In situ* XPS Spektren von TaN auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung mit hohem Stickstofffluss.

In dem Fall, dass man eine niedrige Abscheideleistung mit einem hohen Stickstofffluss verbindet, erhält man den höchsten Stickstoffgehalt in den Tantalnitridschichten. Zudem verschiebt sich der Tantalnitridpeak im Ta4f-Energiefenster bis auf eine Bindungsenergie von

**Tabelle 4.8.** ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit niedriger Leistung abgeschiedenen TaN-Schichten auf SiCOH für niedrigen und hohen Stickstofffluss

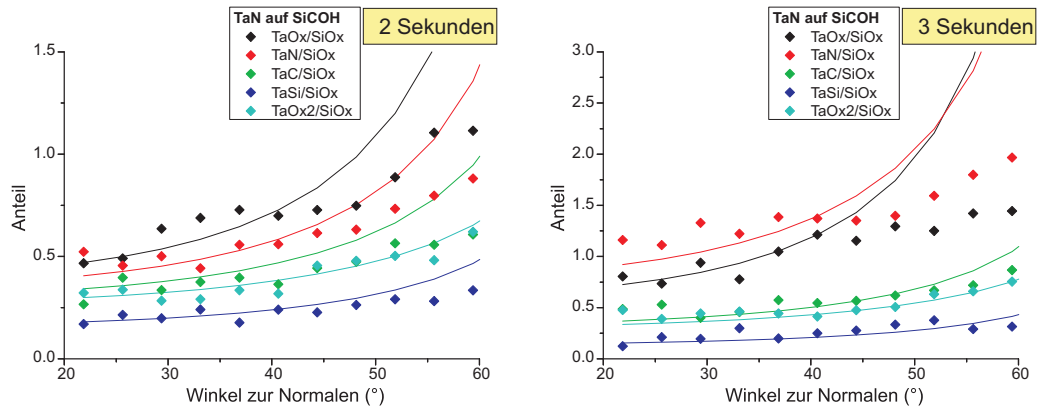
Stickstofffluss		18 sccm					30 sccm		
dep.zeit	[s]	0,5	1	2	3	5	1	2	3
TaOx1	[nm]	0,9	1,2	1,5	1,7	1,8	1,3	1,5	2,3
TaNx	[nm]	0,1	0,2	0,7	1,1	1,8	0,2	0,7	0,8
TaC	[nm]	0,15	0,15	0,2	0,2	0,3	0,15	0,25	0,3
TaSi	[nm]	0,15	0,15	0,15	0,2	0,3	0,1	0,15	0,2
TaOx2	[nm]	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7
ARXPS-Daten									
	$10^{15}$ Ta-At./cm <sup>2</sup>	4,5	5,7	8,3	10,3	13,6	5,8	8,6	11,6
RBS-Daten									
	$10^{15}$ Ta-At./cm <sup>2</sup>	3,9	5,6	8,2	10,2	14,1			
N/Ta	(At%)	-	4,2	9,5	16,4	23,1	-	16,6	21,0

über 24 eV. Der Sauerstoffpeak verschiebt sich leicht zu einer niedrigeren Bindungsenergie von 530,7 eV. Da im hohen Stickstoffregime, wie in Abbildung 3.9 auf Seite 36 dargestellt Stickstoff schon vor dem Plasmazündungsschritt eingelassen wird, ist hier auch schon bei der kürzesten Abscheidezeit ein deutlicher Nitridpeak zu erkennen.

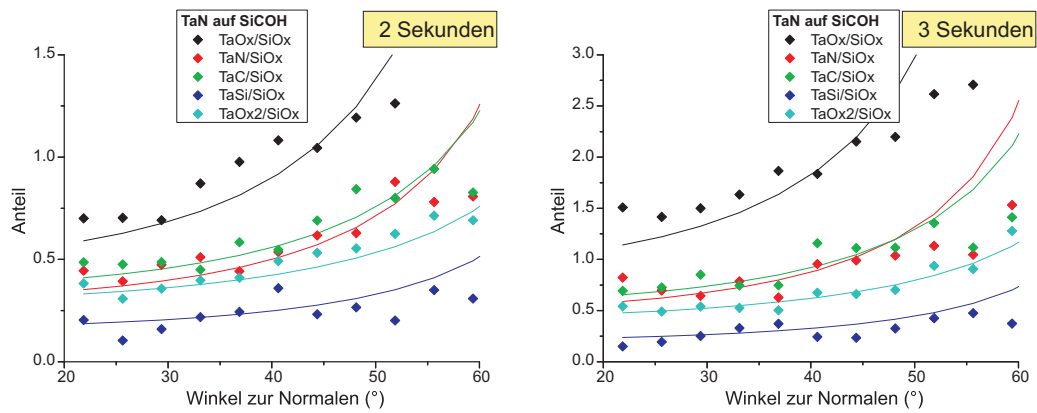
Aus den Daten in der Tabelle 6.8 im Anhang und in den Spektren in Abbildung 4.16 sind der starke Anstieg des Stickstoffs im N1s-Energiefenster und die Verschiebung des Tantalnitridpeaks im Ta4f-Energiefenster zu höheren Bindungsenergien deutlich zu sehen. Bei einer Depositionszeit von zehn Sekunden sind die Interfacesignale nicht mehr sichtbar.

#### 4.5.2 Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von TaN auf SiCOH bei niedriger Leistung

Die aus dem Mehrschichtmodell gewonnenen Ergebnisse der winkelaufgelösten Daten zeigen in Tabelle 4.8, dass sich die ermittelten Tantalflächendichten bei niedrigem oder hohem Stickstofffluss nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die innerhalb von drei Sekunden abgeschiedenen Schichten zeigen hier die größten Abweichungen in den Dicken und in der Flächendichte voneinander. Die dünnere Tantalnitridschicht, die gleichzeitig mehr Sauerstoff aufweist, findet sich jeweils bei der Probe mit der höheren Stickstoffrate. Zusätzlich wurde für die Serie bei niedrigem Stickstofffluss und niedriger Depositionsleistung mittels RBS die Flächendichte in Tantalatomen pro Quadratcentimetern bestimmt und mit den aus den ARXPS-Daten errechneten Flächendichten verglichen. Die Werte aus dem Vergleich zwischen XPS und RBS entsprechen sich mit einer mittleren Standardabweichung von 3,3% besser als die Daten aus Tabelle 4.5.



**Abbildung 4.17.** *In situ* XPS Winkelprofile von TaN auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung für zwei (links) und drei (rechts) Sekunden Abscheidung bei niedrigem Stickstofffluss.



**Abbildung 4.18.** *In situ* XPS Winkelprofile von TaN auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung für zwei (links) und drei (rechts) Sekunden Abscheidung bei hohem Stickstofffluss.



### 4.5.3 Variation der Depositionszeit bei hoher Leistung

Eine hohe Depositionsleistung führt zu einem niedrigeren Stickstoffgehalt in den Tantalnitridschichten bei gleicher Zielschichtdicke und gleichem Stickstofffluss.

#### 4.5.3.1 Niedriger Stickstofffluss

In Abbildung 4.19 ist der direkte Vergleich der XPS-Spektren bei einem niedrigen Stickstofffluss von 18 sccm zu sehen. Rein qualitativ ist zu erkennen wie der Nitridanteil mit zunehmender Depositionszeit zunimmt. Die Bindungsenergiepositionen bleiben für alle Komponenten stabil auf ihren Positionen. Während man den Carbidgeak im C1s-Energiefenster noch bis zu einer Depositionszeit von sechs Sekunden sieht, ist hier bereits der Silizidgeak im Si2p-Energiefenster zu verrauscht und zu breit zur korrekten Bestimmung der Bindungsenergie.

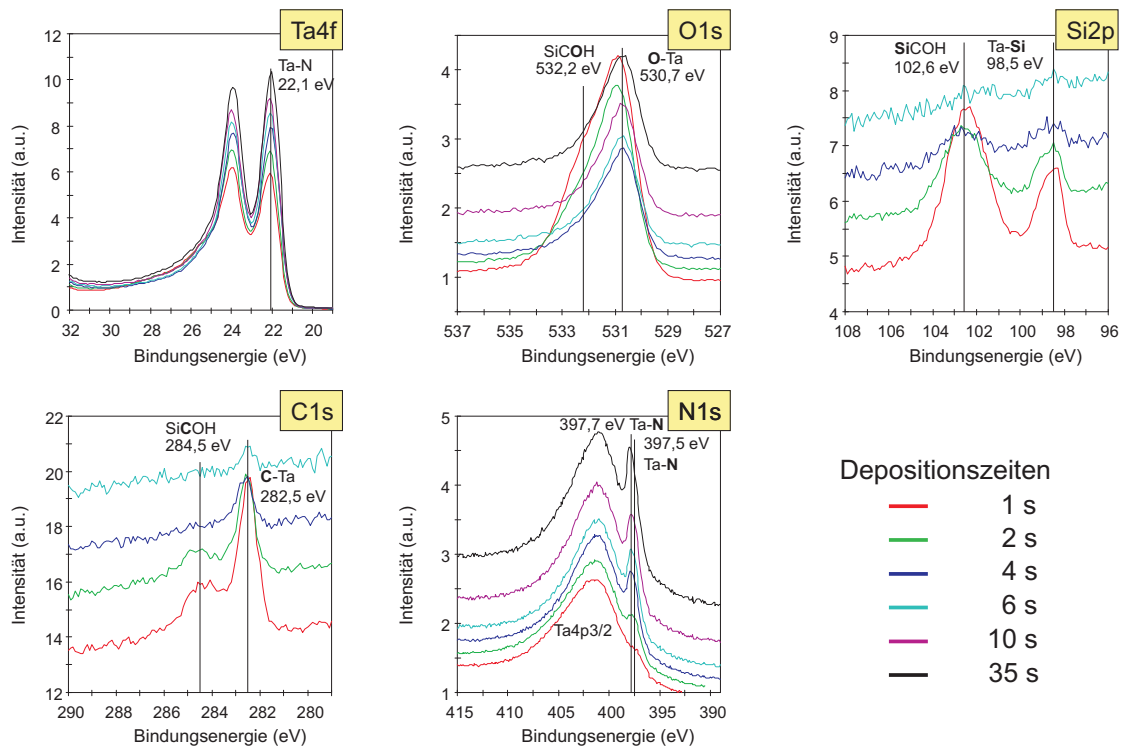


Abbildung 4.19. *In situ* XPS Spektren von TaN auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss.

### 4.5.3.2 Hoher Stickstofffluss

Bei höherem Stickstofffluss findet man schon früher einen markanten Stickstoffpeak (siehe Abbildung 4.20) und bei allen aufgenommenen Depositionszeiten haben diese eine höhere Signalintensität als bei der Versuchsreihe mit niedrigerem Stickstofffluss. Die Konzentration reicht aber nicht an die Versuchsreihe mit der niedrigen Abscheideleistung heran.

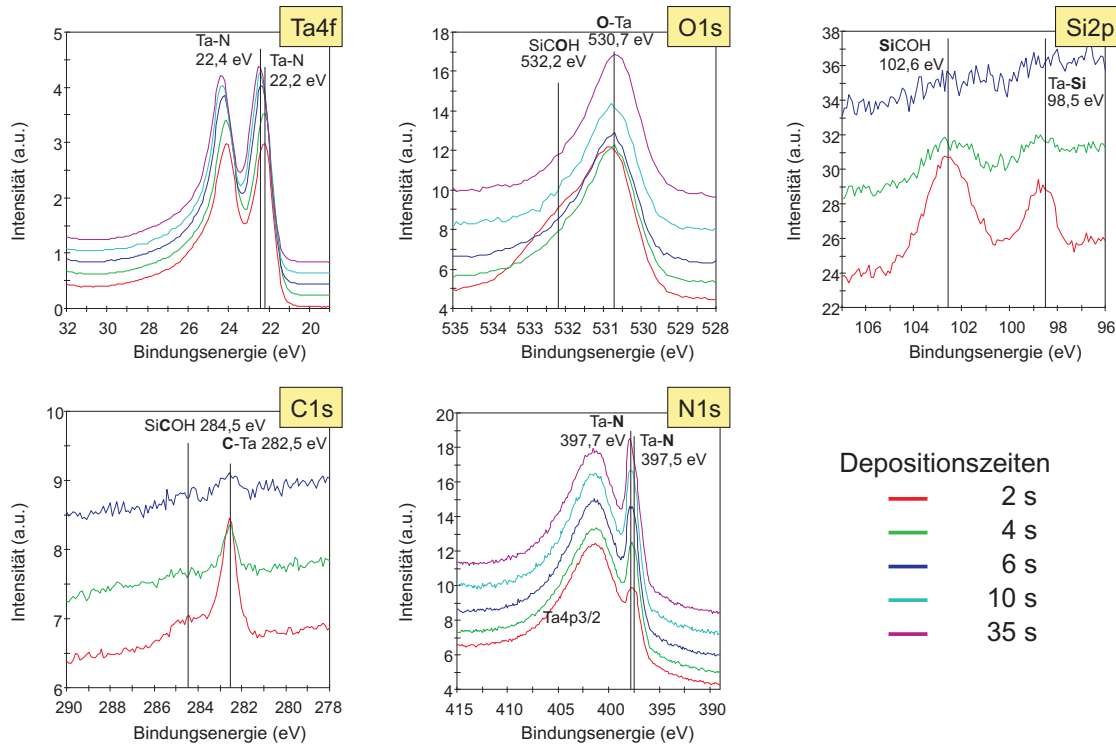


Abbildung 4.20. *In situ* XPS Spektren von TaN auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung mit hohem Stickstofffluss.

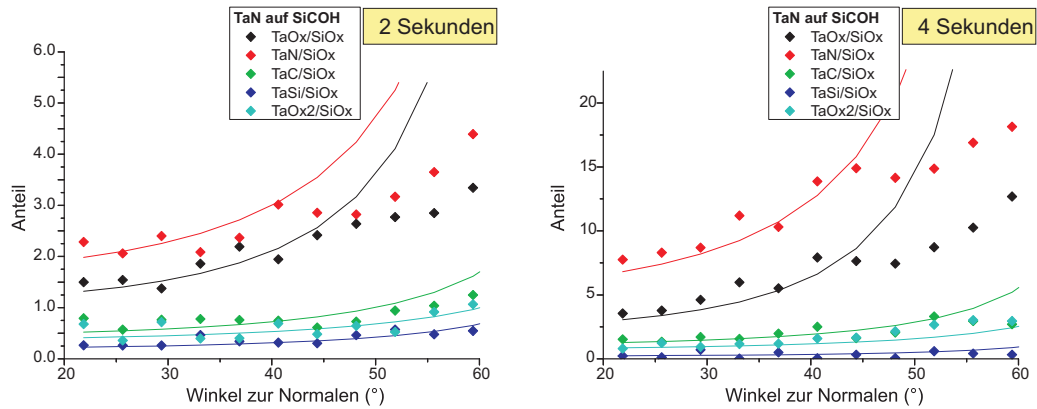
### 4.5.4 Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von TaN auf SiCOH bei hoher Leistung

Die durch die Rekonstruktion nach dem Mehrschichtenmodell errechneten Dicken und Flächendichten sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Wie in den Winkelprofilen in Abbildung 4.22 zu erkennen ist, fängt ab der zwei Sekunden Abscheidung die Divergenz zwischen gemessenen und simulierten Daten ab  $45^\circ$  an zu wachsen. Nach den berechneten Daten ist die Tantalnitridschicht für Depositionen unter hohem Stickstofffluss dünner und besitzt dafür mehr Tantaloxid. Für die Interfaceregion ist der Unterschied in der Dicke zu gering, um eine verlässliche Aussage über grundsätzliche Unterschiede in diesem Bereich zu machen. Die be-

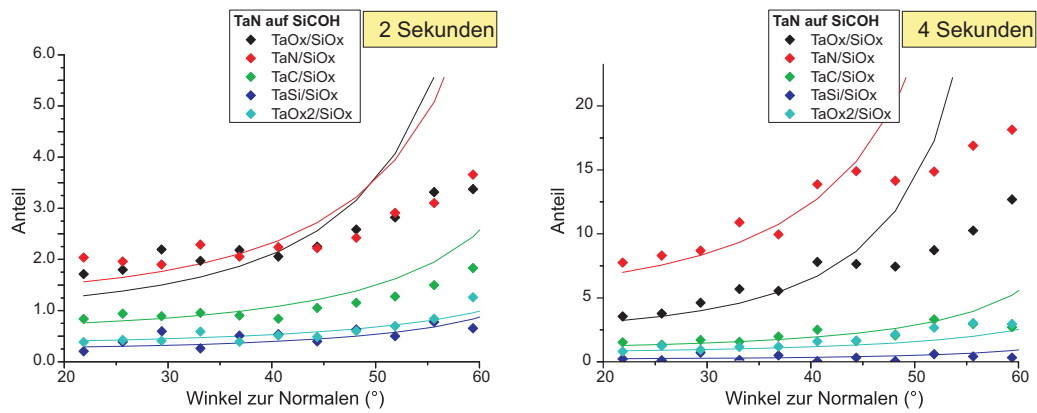
rechneten atomaren Flächendichten des Tantals entsprechen sich für beide Stickstoffregime wieder sehr gut.

**Tabelle 4.9.** ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit hoher Leistung abgeschiedenen TaN Schichten auf SiCOH für niedrigen (links) und hohen (rechts) Stickstofffluss

Stickstofffluss		18 sccm			30 sccm	
dep.zeit	[s]	1	2	4	2	4
TaOx1	[nm]	1,4	1,6	1,6	1,8	1,5
TaNx	[nm]	1,1	2,0	3,4	1,6	3,2
TaC	[nm]	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4
TaSi	[nm]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
TaOx2	[nm]	0,6	0,7	0,9	0,7	1,2
ARXPS-Daten						
	$10^{15}$ Ta-At./cm <sup>2</sup>	9,1	12,4	17,6	12,6	17,8
	N/Ta (At%)	4,1	10,4	17,6	16,1	23,8



**Abbildung 4.21.** *In situ* XPS Winkelprofile von TaN auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung für zwei (links) und vier (rechts) Sekunden Abscheidung.



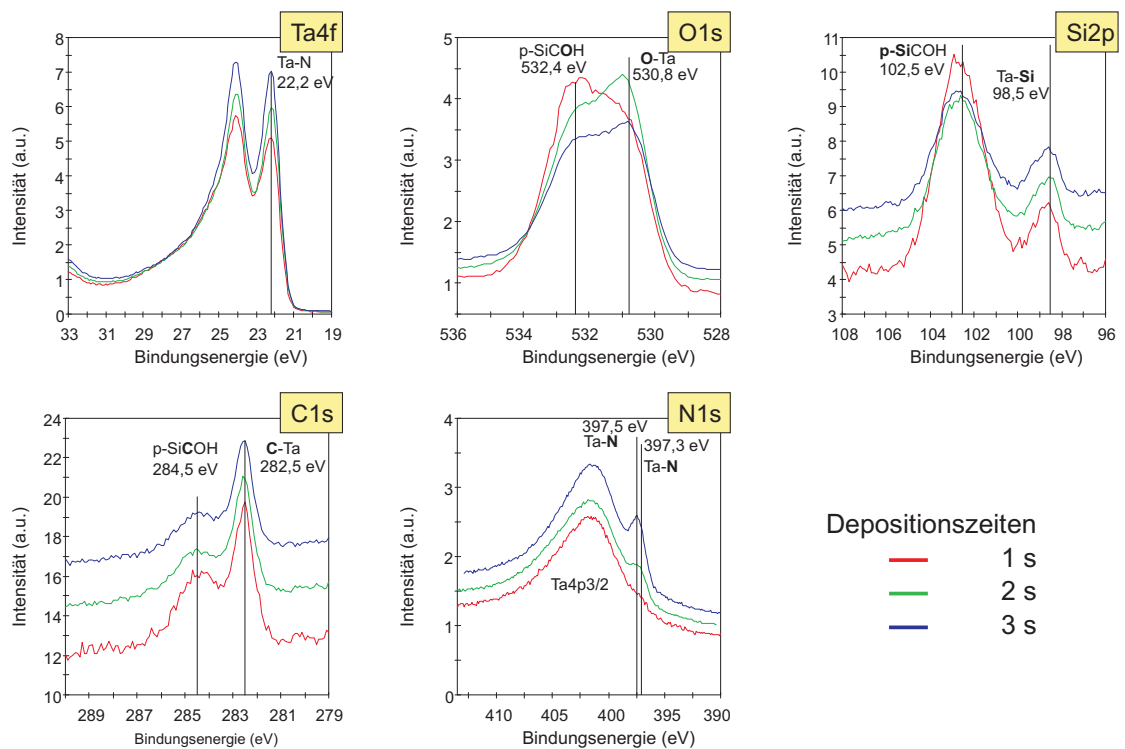
**Abbildung 4.22.** *In situ* XPS Winkelprofile von TaN auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung für zwei (links) und vier (rechts) Sekunden Abscheidung bei hohem Stickstofffluss.

## 4.6 Tantalnitrid auf ULK

In den neuesten Technologiestufen werden die Barrieren nicht nur auf dichtem SiCOH sondern auch auf porösen ULK abgeschieden. Dabei ist es auch essentiell den durch den Substratwechsel hervorgerufenen Unterschied im Wachstum der Barrierschicht festzustellen und zu verstehen. Für den direkten Vergleich werden die Abscheidungen nur bei der niedrigen Depositionsleistung von 5 kW unternommen. Dies hat den Vorteil, dass die Abscheiderate geringer ist als bei der hohen Leistung und somit feinere Abstufungen in der Schichtdicke möglich sind. Die Tantalnitridschichten werden dabei einmal unter niedrigem und einmal unter hohem Stickstofffluss abgeschieden.

### 4.6.1 Variation der Depositionszeit bei niedriger Leistung

#### 4.6.1.1 Niedriger Stickstofffluss



**Abbildung 4.23.** *In situ* XPS Spektren von TaN auf ULK bei niedriger Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss.

Für die Untersuchung der Tantalnitridschicht für niedrige Depositionsleistung bei niedrigem Stickstofffluss wurden nur Proben zwischen einer und drei Sekunden abgeschieden, da diese nur als Vergleichswerte zu SiCOH dienen. Dabei ähneln die Spektren von TaN auf

ULK den Spektren von TaN auf SiCOH zum größten Teil. Die Bindungsenergien der Substratpeaks, der Interfaceverbindungen Tantalasilizid und Tantalcarbid, sowie der TaN-Peak im N1s-Energiefenster bleiben auf den gleichen Positionen.

#### 4.6.1.2 Hoher Stickstofffluss

Bei hohem Stickstofffluss und niedriger Leistung wurden zwei Proben als Vergleichsgrundlage zu den SiCOH Proben hergestellt und analysiert. Es ist wieder erkennbar, dass der Stickstoffgehalt in diesem Fall stark ansteigt und bei sehr hohem Stickstoffgehalt in den zwei und drei Sekunden abgeschiedenen Tantalnitridschichten die Bindungsenergien der Ta4f TaN Peaks hin zu 22,4 eV verschoben werden. Der Silizidgehalt ist hier nicht so ausgeprägt wie bei der Probe mit geringerem Stickstofffluss.

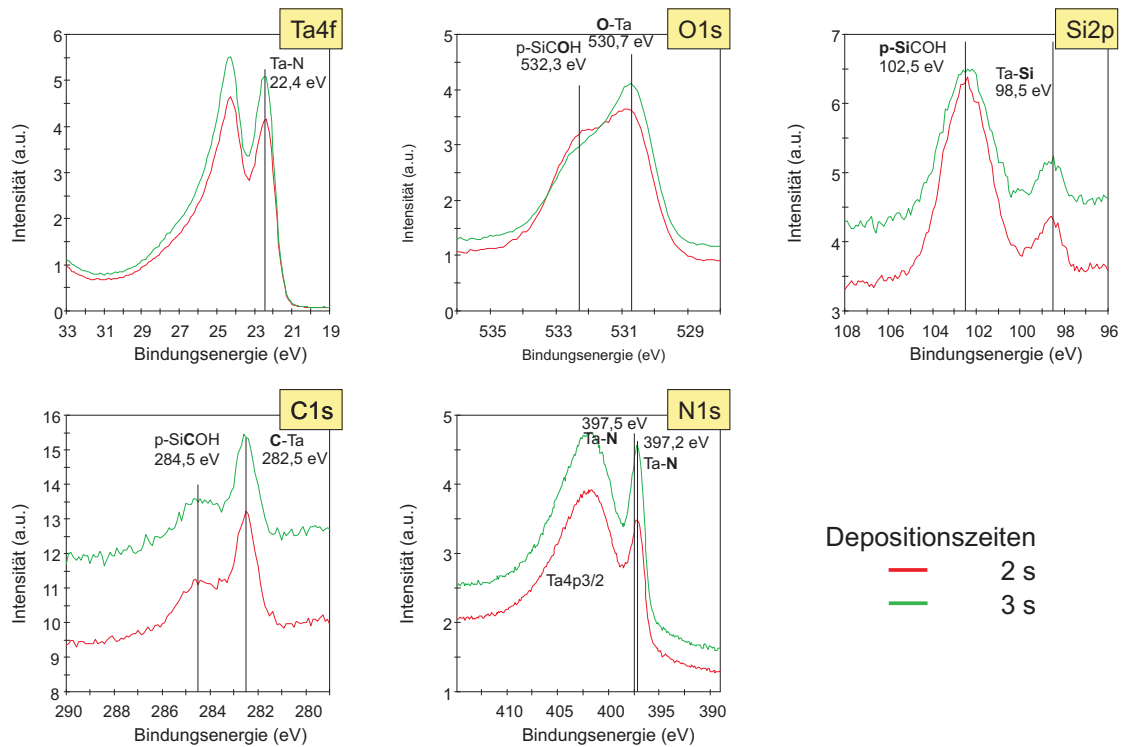
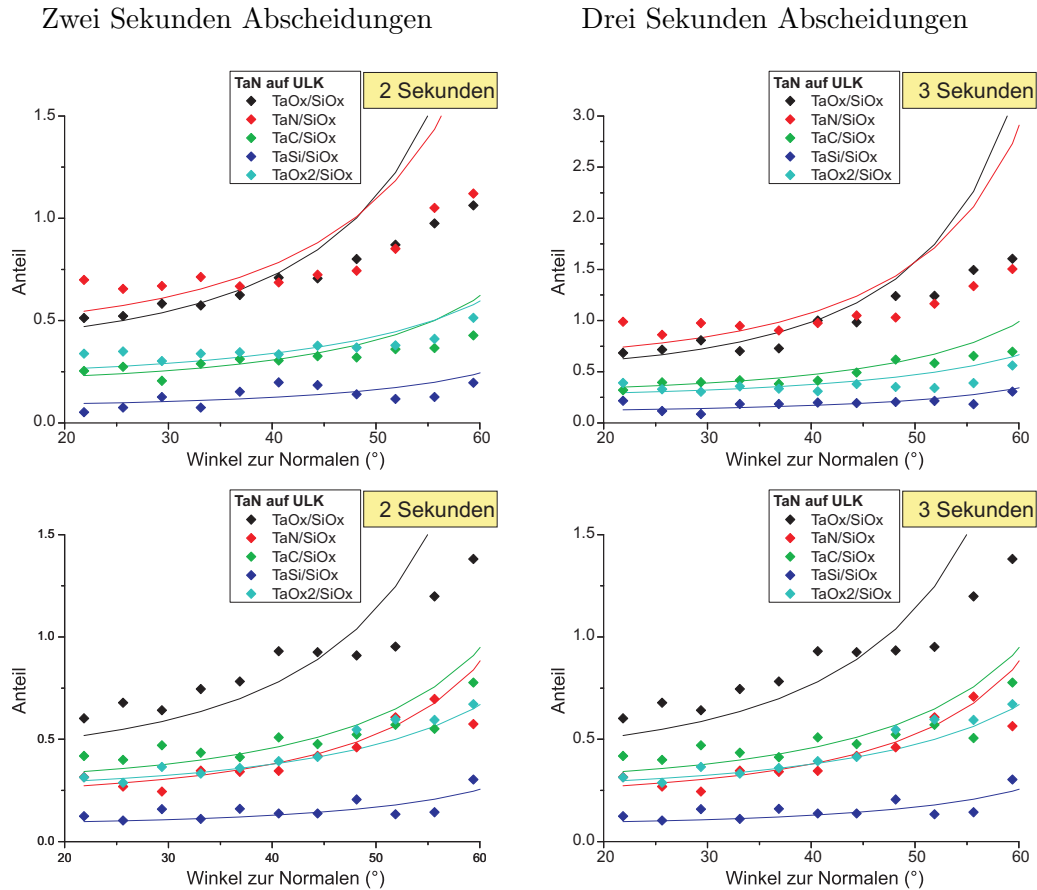


Abbildung 4.24. *In situ* XPS Spektren von TaN auf ULK bei niedriger Depositionsleistung und hohem Stickstofffluss.

### 4.6.2 Auswertung der winkelaufgelösten Messungen von TaN auf ULK bei niedriger Leistung



**Abbildung 4.25.** *In situ* XPS Winkelprofile von TaN auf ULK bei niedriger Depositionsleistung und sowohl niedrigem (oben), als auch hohem Stickstofffluss (unten) bei jeweils zwei und drei Sekunden Depositionszeit.

Die aus den winkelaufgelösten Daten rekonstruierten Dicken und Flächendichten sind in der Tabelle 4.10 dargestellt. Es ist auch hier erkennbar, dass eine etwa gleich hohe Tantalflächenkonzentration für die verschiedenen Stickstoffflüsse bei gleicher Depositionszeit vorliegt. Bei der Dicke der Tantal-silizidschichten konnten keine Unterschiede festgestellt werden, aber die Tantalnitridschicht ist bei hohem Stickstofffluss kleiner und das Tantaloxid und Tantalcarbid ausgeprägter. In Abbildung 4.25 werden die Winkelprofile von Proben mit zwei und drei Sekunden Abscheidezeit jeweils bei einer Abscheidung mit niedrigem und mit hohem Stickstofffluss miteinander verglichen. Ab einem Winkel von über  $45^\circ$  divergieren hier die Messdaten von den simulierten Kurven.

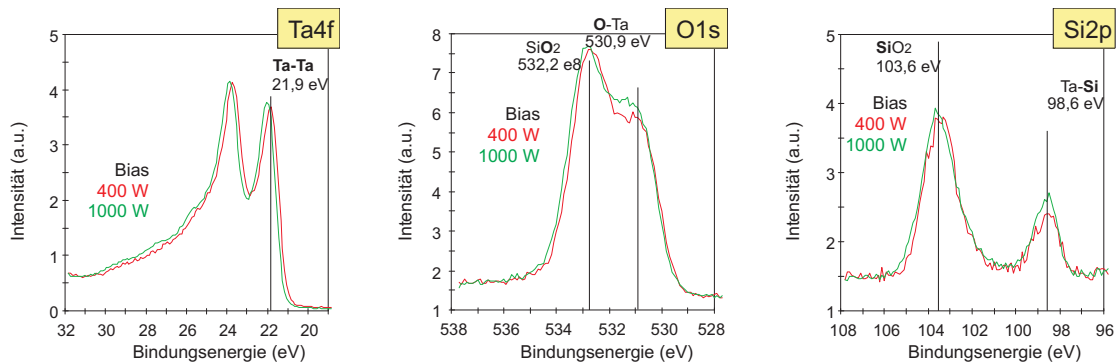
**Tabelle 4.10.** ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit niedriger Leistung abgeschiedenen TaN Schichten auf ULK für niedrigen und hohen Stickstofffluss

Stickstofffluss		18 sccm			30 sccm	
dep.zeit	[s]	1	2	3	2	3
TaOx1	[nm]	1,0	1,25	1,6	1,6	2,0
TaNx	[nm]	0,52	0,96	1,11	0,52	0,8
TaC	[nm]	0,09	0,14	0,2	0,2	0,24
TaSi	[nm]	0,05	0,1	0,13	0,1	0,12
TaOx2	[nm]	0,35	0,5	0,64	0,55	0,7
ARXPS-Daten						
	$10^{15}$ Ta-At./cm <sup>2</sup>	5,3	7,9	9,4	8,0	9,8
	N/Ta (At%)	1,8	10,3	16,1	28,0	31,5

## 4.7 Weitere Modifikationen tantalhaltiger Schichten

### 4.7.1 Bias Einfluss

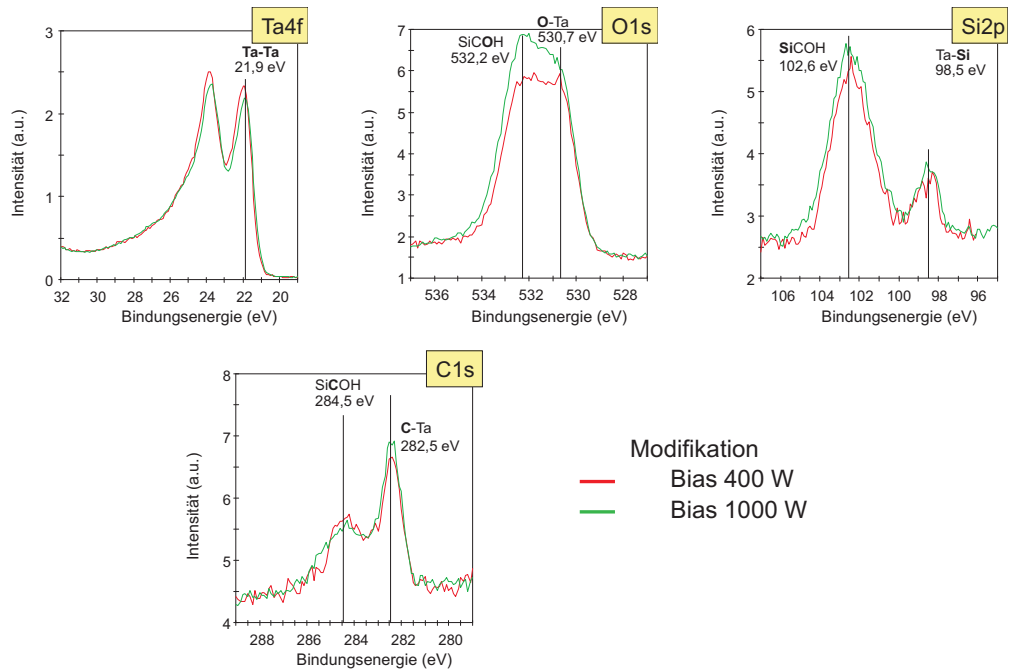
Eine negative Vorspannung am Substrat, die so genannte Bias-Spannung, führt zu einer gerichteten Beschleunigung der Tantal-Ionen in Richtung des Substrates. Dadurch sollen die Schichten homogener aufwachsen und die eventuelle Kontamination der Schichten durch Restgas im Vakuum minimiert werden. Zudem kann es zu einer erhöhten Reaktionsfähigkeit mit dem Substrat kommen, die sich in der Interfacezusammensetzung ausprägen kann.



**Abbildung 4.26.** *In situ* XPS Spektren von Tantalschichten auf SiO<sub>2</sub> mit verschiedener Bias-Spannung für eine zwei Sekunden Abscheidung bei niedriger Leistung.

In Abbildung 4.26 und 4.27 sind die Photoelektronenspektren von Tantal auf SiO<sub>2</sub> und Tantal auf SiCOH mit einer zwei Sekunden Abscheidezeit bei niedriger Leistung mit jeweils zwei verschiedenen Bias-Spannungen im Vergleich zu sehen. Für die höhere Bias Spannung



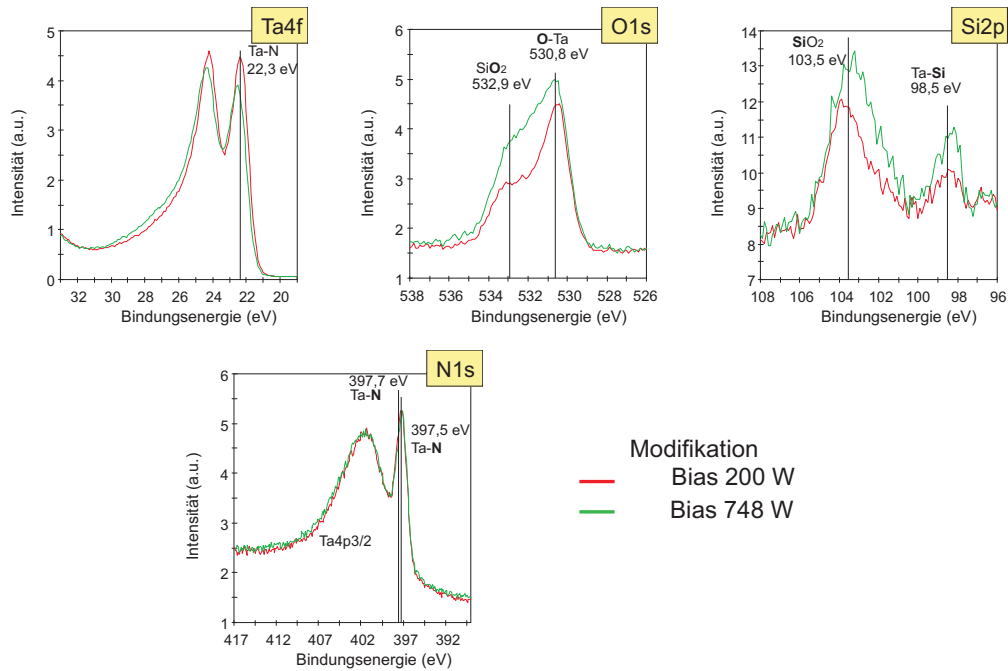


**Abbildung 4.27.** *In situ* XPS Spektren von Tantalschichten auf SiCOH mit verschiedener Bias-Spannung für zwei Sekunden Abscheidungen bei niedriger Leistung.

von 1000 W ist im Vergleich zur Abscheidung mit einer Bias-Spannung von 400 W kaum ein Unterschied im Ta4f-Energiefenster bezüglich der Bindungsenergien zu sehen. Das Signal der Silizidkomponente im Si2p-Energiefenster ist im ersten Fall etwas stärker ausgeprägt. Beim kohlenstoffhaltigen SiCOH Substrat ist bei höherer Bias-Spannung die carbidische Komponente im C1s-Energiefenster bei 282,5 eV zusätzlich ebenfalls stärker ausgeprägt.

Für die Untersuchung des Einflusses der Bias-Spannung von Tantalnitridschichten auf Siliziumdioxid wurden die Schichten mit niedriger Leistung für drei Sekunden abgeschieden. Der Stickstofffluss während der Deposition betrug 30 sccm, und ein 18 sccm starker Stickstofffluss wurde schon vor dem Plasmazündungsschritt zur Stickstoffstabilisierung eingelassen. Für den Versuch wurde die Bias-Spannung von 748 W auf 200 W verringert. In Abbildung 4.28 ist zu erkennen, dass man mehr Sauerstoff in den Tantalschichten und auch mehr Sauerstoff vom Substrat bei höherer Bias-Spannung findet. Vor allem im Si2p-Energiefenster ist der Trend zu höherem Silizidanteil zu erkennen. Der Vergleich zu den Schichten mit der niedrigeren Bias-Spannung zeigt, dass das metallische Tantal-Signal im Ta4f-Energiefenster sich bei hoher Bias-Spannung leicht zu höheren Bindungsenergien verschiebt und somit die Aufspaltung zu zwei Signalen aufzeigt. Tantalnitrid verändert sich bei beiden Bias-Spannungsvarianten sowohl von der Menge des Nitridstickstoffs, als auch von dessen Bindungsenergie im N1s-

#### 4.7. WEITERE MODIFIKATIONEN TANTALHALTIGER SCHICHTEN



**Abbildung 4.28.** *In situ* XPS Spektren von Tantalnitridschichten auf  $\text{SiO}_2$  mit verschiedener Bias-Spannung für zwei Sekunden Abscheidungen bei niedriger Leistung.

Energiefenster nicht. Die Ergebnisse zu den Zusammensetzungen der zwei Sekunden lang abgeschiedenen Tantalschichten sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

**Tabelle 4.11.** Vergleich der verschiedenen Bias-Spannungen hinsichtlich Silizid und Carbidbildung für Tantal auf  $\text{SiCOH}$  für zwei Sekunden Abscheidungen bei niedriger Leistung.

Substrat	Bias [W]	Silizid/Tantal	Carbid/Tantal	Oxid/Tantal
$\text{SiO}_2$	400	0,22	-	0,70
$\text{SiO}_2$	1000	0,23	-	0,80
$\text{SiCOH}$	400	0,11	0,26	0,43
$\text{SiCOH}$	1000	0,13	0,27	0,46

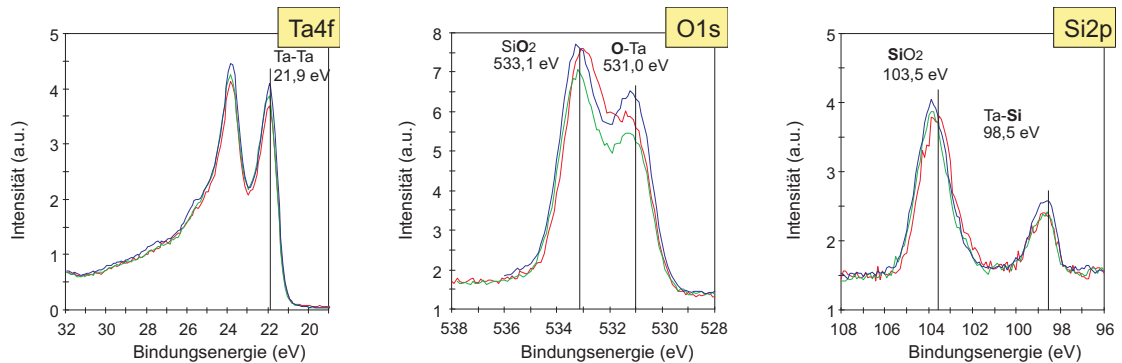
### 4.7.2 Post deposition anneal

**Tabelle 4.12.** Vergleich von zwei Sekunden Tantalabscheidungen nach verschiedenen Temperaturbehandlungen hinsichtlich Silizid- und Carbiddbildung

Substrat	Leistung [kW]	Modifikation	Silizid/Tantal	Carbid/Tantal
SiCOH	3	Referenz	0,11	0,24
SiCOH	3	5min@300 °C	0,11	0,27
SiCOH	3	5min@400 °C	0,10	0,34

Während des Metallisierungsprozesses eines Wafers werden die Schichten in verschiedenen Stadien getempert (engl.: anneal). Dies kann sowohl einen Einfluss auf die Struktur und Integrität der Barrieren haben, als auch die Texturausbildung in den mit Kupfer metallisierten Bereichen verändern. Um die Temperaturveränderungen bei den eventuell nachfolgenden Prozessen zu simulieren wurde der beschichtete Wafer innerhalb des Hochvakuumsystems von der Depositionskammer in die Degaskammer gefahren und für jeweils fünf Minuten auf 300 °C und 400 °C im Vakuum getempert. Das Verhalten bei diesen Bedingungen wurde sowohl für Tantal auf SiO<sub>2</sub>, als auch für Tantal auf SiCOH mittels XPS untersucht nachdem die Wafer in einer Zwischenkammer unter einem hochreinem Argongasfluss gekühlt worden sind.

Bei 300 °C ist keine große Veränderung in den Spektren zu erkennen. Für Tantal auf SiO<sub>2</sub>

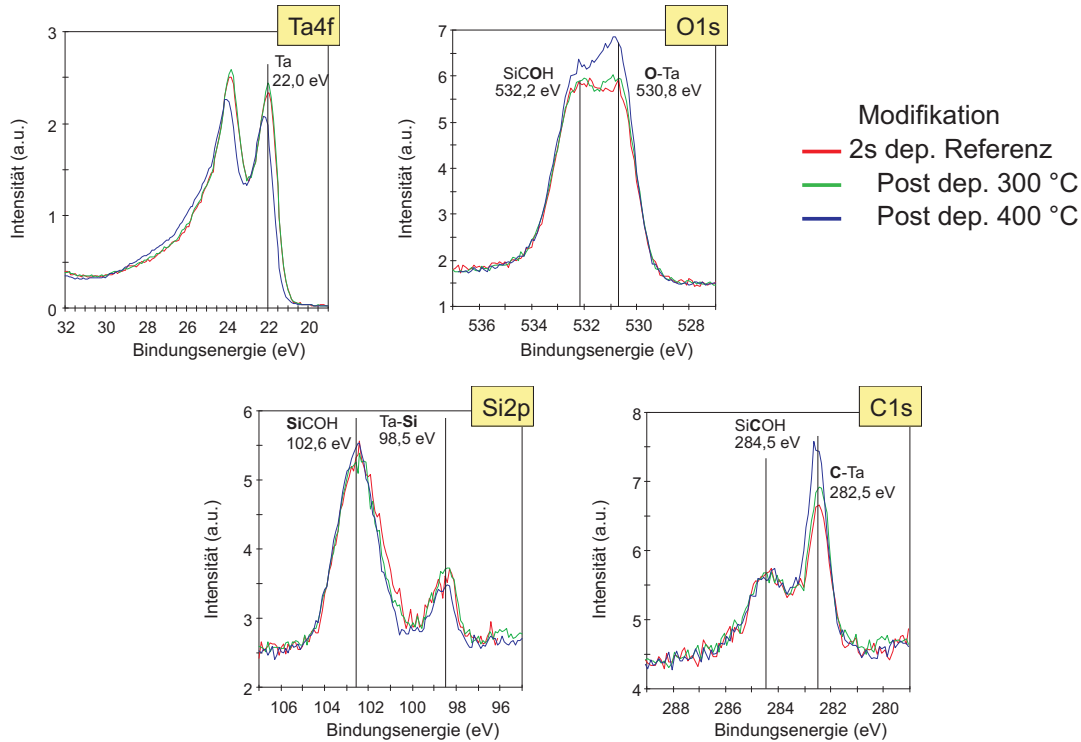


**Abbildung 4.29.** *In situ* XPS Spektren modifizierter Tantal-auf-SiO<sub>2</sub> Schichten für zwei Sekunden Abscheidungen bei niedriger Leistung (Legende dazu in nächster Abbildung).

hingegen sieht man bei 400 °C im O1s-Energiefenster einen deutlichen Unterschied in der Aufspaltung des Tantaloxid- und Siliziumoxidsignals. Der Tantaloxidpeak wächst und ist hier stärker ausgeprägt, während der Siliziumoxidpeak nicht an Intensität zugenommen hat, aber etwas separierter dasteht bei 533,2 eV statt 533,0 eV. Für die Halbwertsbreite wurde

keine Veränderung festgestellt. Auch der Substratpeak im Si2p-Energiefenster zeigt, dass sich die Intensität nicht stark verändert hat. Hier ist allerdings der Silizidpeak etwas stärker ausgeprägt.

Für die Tantalabscheidung auf SiCOH findet man bei 300 °C im O1s-Energiefenster keine



**Abbildung 4.30.** *In situ* XPS Spektren modifizierter Tantal-auf-SiCOH Schichten für zwei Sekunden Abscheidungen bei niedriger Leistung.

so deutliche Aufspaltung. Im Ta4f-Energiefenster ist ebenfalls zu erkennen, dass die Tantaloxidintensität bei 25-28 eV zunimmt. Im Gegensatz zum Versuch auf SiO<sub>2</sub> nimmt hier die metallische Tantalkomponente bei 21,9 eV stark ab und die Silizidkomponente im Si2p-Energiefenster ist abgeschwächt. Im C1s-Energiefenster nimmt der Carbidgehalt bei 282,5 eV, der schon bei 300 °C ein wenig angestiegen ist, bei 400 °C nochmals deutlich zu.

Nach einem erneuten Versuch indem zwei Sekunden Tantal unter hoher Abscheideleistung auf SiCOH abgeschieden worden ist, wurde die Probe ohne das Vakuum zwischenzeitlich zu verlassen in der benachbarten Degaskammer thermisch behandelt. In einem Fall wurde die Probe für fünf Minuten unter 300 °C gehalten im anderen Fall unter 420 °C. Anschließend wurde die Probenscheibe in beiden Fällen direkt zurück in die Tantal-PVD Kammer gefahren und weiter Tantal bis hin zu einer Gesamtschichtdicke von etwa 20 nm aufgebracht. Bei einer 300 °C Zwischenbehandlung kann man kaum einen Unterschied zu einer nicht zwischen-

behandelten Abscheidung erkennen. Der Schichtwiderstand ist durchschnittlich sogar etwa  $6 \Omega/\text{sq}$  höher als der, der Referenzschicht, der sich zwischen  $93 \Omega/\text{sq}$  und  $101 \Omega/\text{sq}$  bewegt. Bei einer  $420^\circ\text{C}$  Zwischenbehandlung sinkt der Schichtwiderstand auf Werte ab  $65 \Omega/\text{sq}$ . Die Ungleichmäßigkeit der Schicht ist zwar mit  $8,6\%$  im Gegensatz zu  $2,1\%$  signifikant höher, jedoch ist die Tendenz deutlich. In nachfolgenden Röntgenbeugungsmessungen ist in Abbildung 4.31 zu erkennen, dass sich hierbei neben dem  $\beta$ -Ta auch  $\alpha$ -Ta gebildet hat.

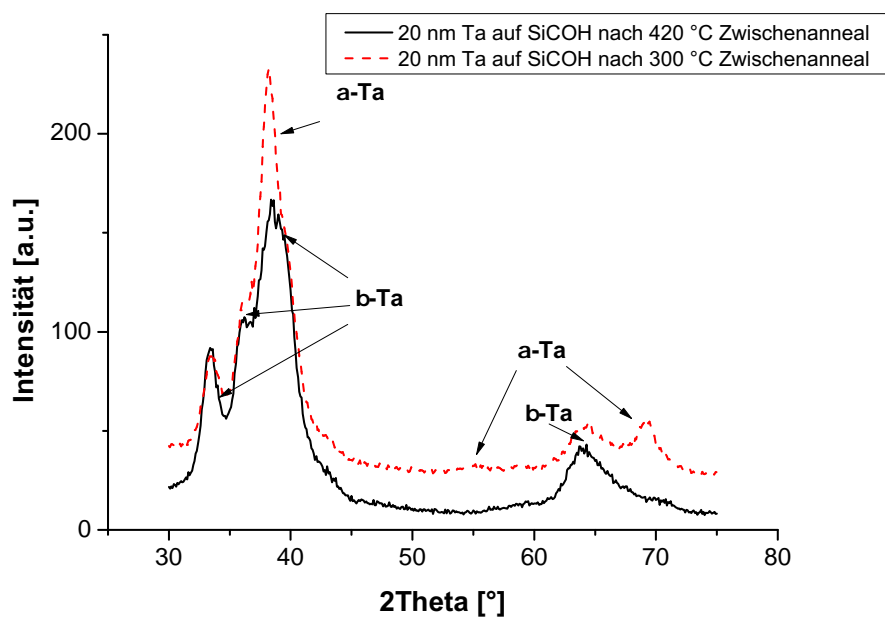


Abbildung 4.31. XRD-Reflexe von etwa 20 nm dicken Tantalschichten auf SiCOH mit verschiedenen Zwischenannealtemperaturen.

## 4.8 TaN/Ta-Doppelschichten

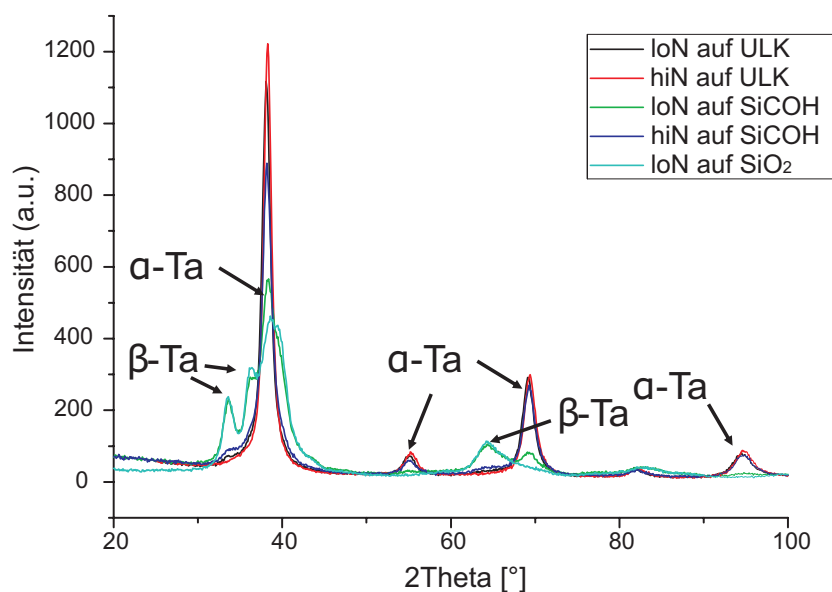
Im Barrierenabscheideprozess werden meistens TaN/Ta Bilayer abgeschieden. Dies hat, wie in Kapitel 3 beschrieben steht, eine Vielzahl an Gründen. Um den Einfluss der unterliegenden Tantalnitridschicht auf die nachfolgende obere Tantalschicht zu untersuchen, wurde diese obere Tantalschicht auf immer gleiche Weise abgeschieden, währenddessen die Tantalnitridschicht in ihrer Zusammensetzung und Dicke stark variiert wurde. Als Substrate dienten zuerst Siliziumdioxid, SiCOH und ULK. Zum Schluss wurden die Schichten auch auf Kupfer abgeschieden. Die Dicken, die Stickstoffflüsse und die Depositionsleistungen wurden nach dem Vorbild der in den vorherigen Abschnitten behandelten Einzeltantalnitridschichten variiert. Im Anschluss wurden die Tantalschichten hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und ihres Widerstandes untersucht.

### 4.8.1 Kristallphasenmessungen

Die Röntgenbeugungs-Reflexe, wie sie in Abbildung 4.32 zu sehen sind, zeigen sowohl die  $\alpha$ -, als auch die  $\beta$ -Tantalphase an. Dabei meint im Folgenden „hiN“ einen Stickstofffluss von 30 sccm und „loN“ einen Stickstofffluss von 18 sccm im Abscheideschritt. In dieser ersten Probenserie wurde, nachdem 5,4 Sekunden lang bei 15 kW Tantalnitrid abgeschieden worden ist, noch für 33 Sekunden reines Tantal abgeschieden. Die Barrieren besitzen damit am Schluss eine nominelle Gesamtdicke von etwa 23 nm. Durch die Veränderung des Stickstoffgehalts in der Tantalnitridschicht und durch den Wechsel des Substrats können somit die Einflussparameter auf das Kristallwachstum ermittelt werden. In Tabelle 4.13 werden die verwendeten Abscheidebedingungen zusammen mit den ermittelten Schichtwiderstandsdaten dargestellt, da aufgrund der spezifischen Widerstände der beiden Tantalphasen, die in Tabelle 3.1 aufgelistet sind, sich der Schichtwiderstand ebenfalls ändert.

**Tabelle 4.13.** Vergleich der unterschiedlichen Abscheidemodi einer etwa 3 nm dicken Tantalnitrid-Zwischenschicht durch die resultierende Tantalphase

Substrat	N-fluss [sccm]	Leistung [kW]	$R_S$ [ $\Omega$ ]	Phasen
ULK	18	15	19,1	$\alpha$
ULK	30	15	17,6	$\alpha$
SiCOH	18	15	59,7	$\beta$ ; wenig $\alpha$
SiCOH	30	15	22,7	$\alpha$ ; wenig $\beta$
SiO <sub>2</sub>	18	15	74,4	$\beta$



**Abbildung 4.32.** XRD-Reflexe der Tantaldeckschicht für verschiedene Substrate und TaN-Zusammensetzungen der 3 nm dicken Zwischenschicht.

Für die Messreihe in Tabelle 4.14 wurden unterschiedliche Depositionsdauern von Tantalnitrid als Zwischenschicht hergestellt und nach der Abscheidung einer 20 nm dicken Tantalschicht mittels XRD und 4-Spitzen Widerstandsmessmethode ausgewertet. In Ab-

**Tabelle 4.14.** Vergleich der Tantalphasen bei verschiedenen dicken Tantalnitridschichten.

Substrat	nom. Dicke [nm]	N-fluss [sccm]	Leistung [kW]	$R_S$ [ $\Omega$ /sq]	Phasen
SiO <sub>2</sub>	0	18	15	89,9	$\alpha$
SiO <sub>2</sub>	2	18	15	77,2	$\beta$
SiO <sub>2</sub>	5	18	15	38	$\beta$ ; $\alpha$
SiO <sub>2</sub>	10	18	15	16,5	$\alpha$
SiO <sub>2</sub>	20	18	15	15,1	$\alpha$

bildung 4.34 sind die in Abbildung 4.33 in der jeweiligen Farbe umkreisten Proben als Röntgenbeugungsreflexe zu sehen. Diese Proben wurden deshalb ausgesucht, da in diesem Bereich ein Wechsel der Kristallstrukturausbildung vom tetragonalen  $\beta$ -Tantal zum kubisch raumzentrierten  $\alpha$ -Tantal stattfindet. Diesen Wechsel sieht man an dem gleichzeitigen Auftauchen beider Phasen an der 5 nm dicken Tantalnitridschicht im Röntgenbeugungsbild in Abbildung 4.34. Gleichzeitig sieht man auch einen starken Abfall der Leitfähigkeit und eine höhere Standardabweichung der Leitfähigkeit über den gesamten Wafer für diese Dicke. XRD kann weiterhin stichprobenartig eingesetzt werden, aber nachdem der Zusammenhang zwischen dem Schichtwiderstand und den Röntgenbeugungsreflexen hergestellt wurde, kann

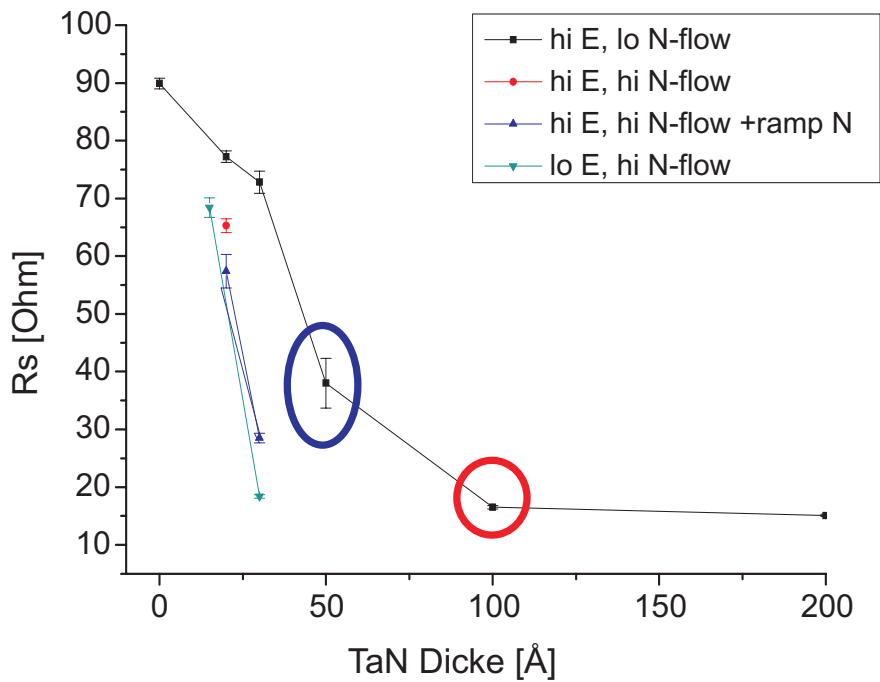


Abbildung 4.33. Widerstand der Tantaldeckschicht in Abhängigkeit der TaN Schichtdicke.

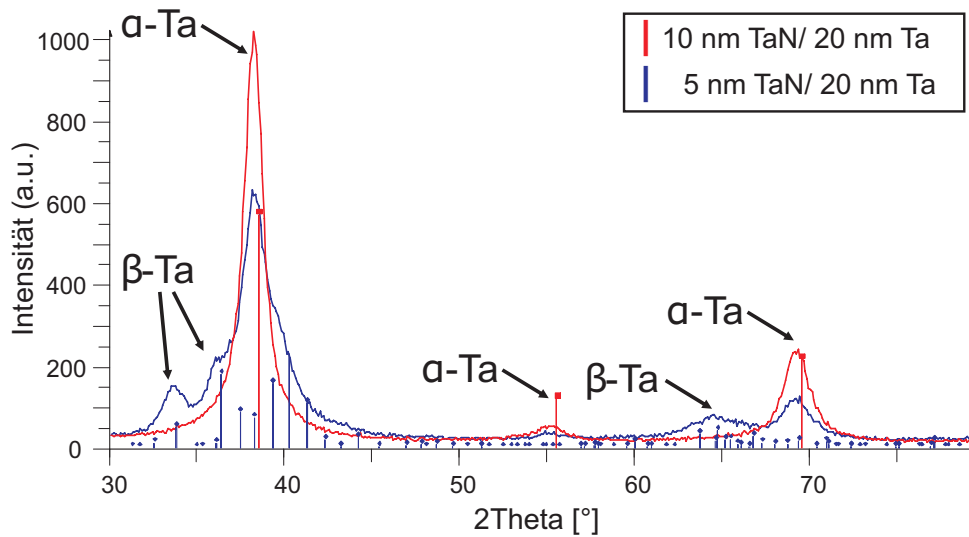


Abbildung 4.34. XRD für die Tantalphase auf dem 5 nm dicken TaN-Substrat und für die  $\alpha$ -Tantalphase auf dem 10 nm dicken TaN-Substrat, jeweils auf  $\text{SiO}_2$ .



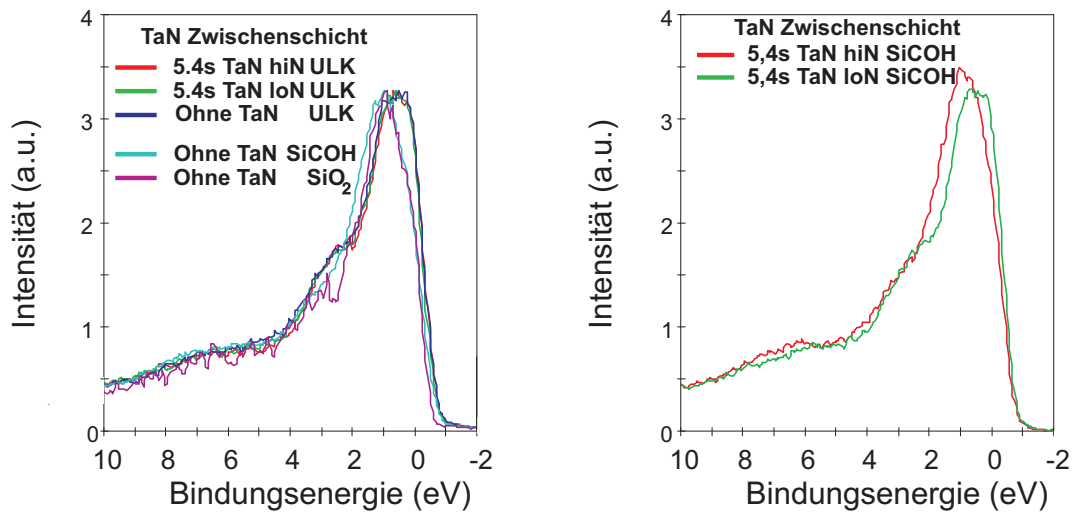
die Tantal-Deckschicht auch durch ihre Leitfähigkeit charakterisiert werden. Die Voraussetzung dafür ist, dass die Tantalschicht an sich immer gleich dick bleibt, während sich die Parameter der Tantalnitridschicht verändern können und die Leitfähigkeit dabei hoch bleibt. Die Tantalnitridschicht, die mit verringerter Bias-Spannung abgeschieden wurde, führt zu einer Veränderung der Kristallstruktur im nachfolgenden Tantal. Durch die indirekte 4-Spitzen-Widerstandsmessung wurde für eine Bias-Spannung von 748 W ein Schichtwiderstand von  $85,4 \Omega \pm 1,6 \Omega$  gemessen, während für eine erniedrigte Bias-Spannung von 200 W ein Schichtwiderstand von  $56,0 \Omega \pm 7,7 \Omega$  bestimmt wurde.

#### 4.8.2 Valenzbanduntersuchungen der Tantaldeckschichten

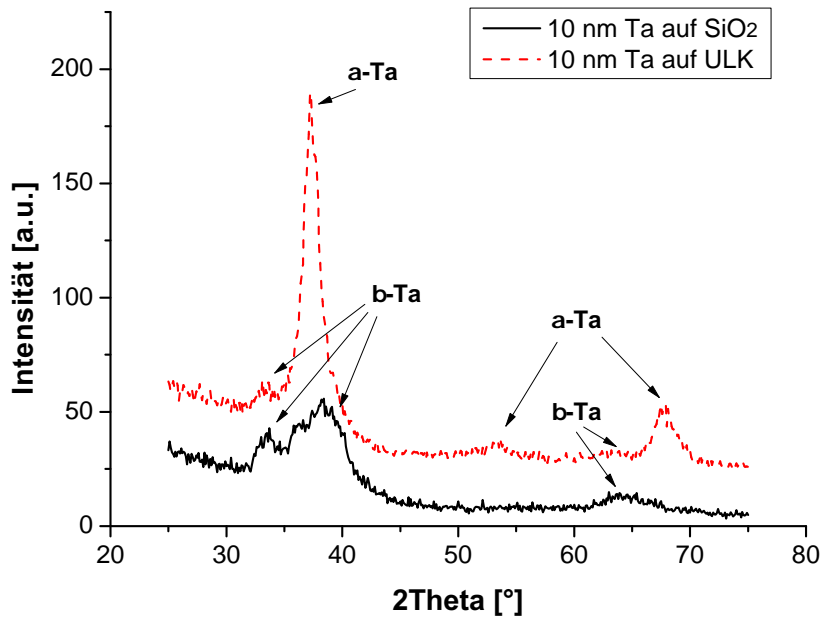
Bei der Untersuchung des Valenzbandes stellte sich heraus, dass die Steigung des Signals an der Fermikante mit der Tantalphase korreliert. Bei einer normalisierten Höhe entspricht bei reinem Tantal diese Steigung vom Fußpunkt bis zur Spitze für  $\alpha$ -Tantal  $-2/3 \frac{1}{eV}$  und für  $\beta$ -Tantal  $-1/2 \frac{1}{eV}$ . In Abbildung 4.35 sind links die Valenzbandspektren der Messreihe für die verschiedenen Substrate dargestellt und können mit den vorangegangenen Widerstandsdaten und den Röntgenbeugungsbildern in Abbildung 4.36 verglichen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dies die Beugungsbilder für nur 10 nm dicke Schichten sind, jedoch werden sich die Tendenzen für dickere Schichten nur noch deutlicher ausprägen. So sieht man für die Abscheidung auf  $\text{SiO}_2$  nur die  $\beta$ -Tantal-Phase mit den charakteristischen 3-fach Reflexen zwischen  $30^\circ$  und  $40^\circ$ . Für die Abscheidung auf ULK hingegen sieht man im Tantal einen sehr ausgeprägten Reflex bei  $37,3^\circ$  und nur noch intensitätsschwache Reflexe, die charakteristisch für  $\beta$ -Tantal sind. Im Vergleich zum linken und rechten Bild der Abbildung 4.35 ist zu erkennen, dass sich bei Abscheidungen von verschiedenen stickstoffreichen 3 nm dicken Tantalnitridschichten auf SiCOH und ULK unterschiedliche Phasen im darauf folgenden 20 nm dicken Tantal ausbilden. Während sich auf ULK immer das  $\alpha$ -Tantal ausbildet, bildet sich auf SiCOH nur für die stickstoffreichere Zwischenschicht  $\alpha$ -Tantal aus.

Nach den Valenzbandspektren bildet sich somit, wenn Tantal ohne Tantalnitrid mit hoher Depositionsleistung auf  $\text{SiO}_2$  oder SiCOH abgeschieden wird, primär  $\beta$ -Tantal. Bei Tantalabscheidungen direkt auf ULK wird dabei eine Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tantal erzeugt.

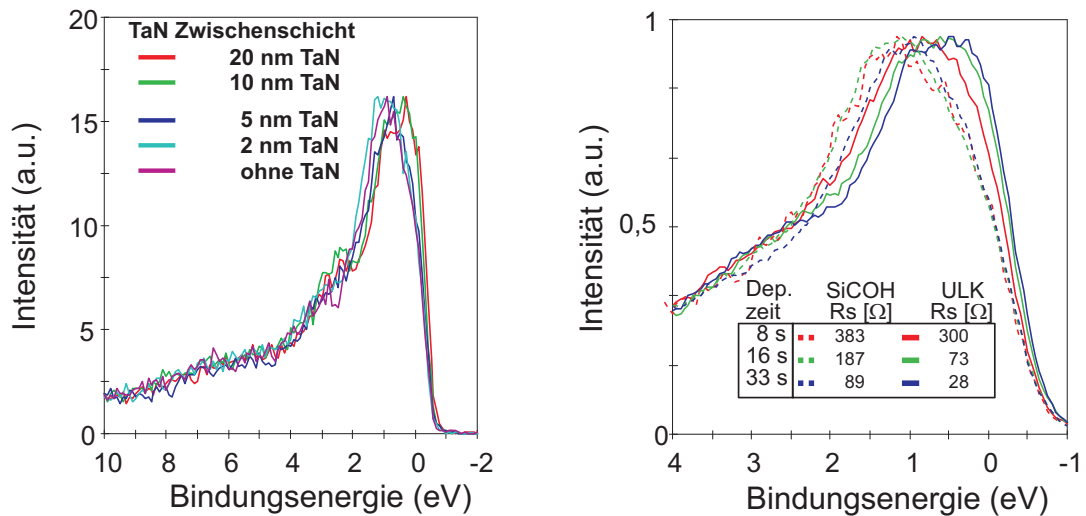
In Abbildung 4.37 sieht man links an einer Serie von etwa 2, 3, 5, 10 und 20 nm dicken Tantalnitridzwischenschichten, wie sie auch in Abbildung 4.33 gezeigt wurde, eine Verschiebung des Maximums an der Fermikante für die zwei dicksten Zwischenschichten zu niedrigeren Bindungsenergien. Hier wurde auch durch XRD in Abbildung 4.34 gezeigt, dass im selben Bereich auch eine andere Tantal-Phase aufwächst. Auf der rechten Seite in Abbildung 4.37 wird gezeigt, dass die Steigung an der Fermikante bei dünneren Tantalschichten auf ULK, welches als Substrat direkt die  $\alpha$ -Phase fördert, auch abflachen kann und somit die Ein-



**Abbildung 4.35.** Links: Valenzband-XPS für 20 nm Tantal auf verschiedenen Substraten und teilweise mit Parametern nach Tabelle 4.13 mit einer 3 nm dicken Tantalnitridzwischenschicht auf ULK. Rechts: Valenzband-XPS von 20 nm Tantal auf 3 nm Tantalnitrid mit verschiedenem Stickstoffgehalt auf SiCOH.



**Abbildung 4.36.** XRD von 10 nm Ta auf SiO<sub>2</sub> und auf ULK.

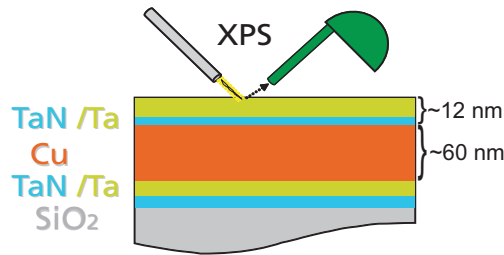


**Abbildung 4.37.** Links: Valenzband-XPS für 20 nm Tantal auf verschieden dickem TaN auf SiO<sub>2</sub> mit Parametern nach Tabelle 4.14. Rechts: Valenzband-XPS für 5, 10 und 20 nm dicke Tantalschichten auf SiCOH und ULK.

deutigkeit der Phasenzuordnung bei Schichten unter 5 nm nicht mehr gegeben ist. Dies ist nur für die  $\alpha$ -Phase der Fall, da man bei der Abscheidung auf SiCOH sieht, dass hier die Valenzbandsignatur bei verschiedenen Dicken stabil bleibt.

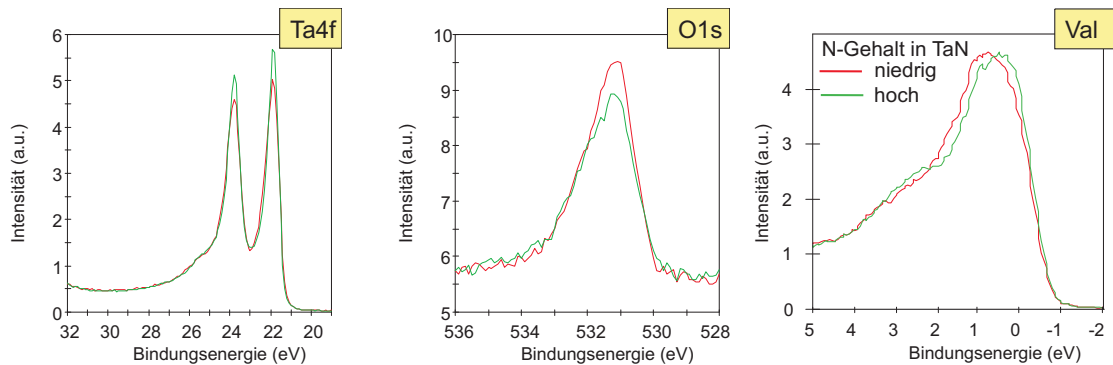
### 4.8.3 TaN/Ta-Doppelschichten auf Kupfer

In realen Bauteilen wird die Kupferbarriere auch teilweise auf den Boden des Vias direkt auf Kupfer aufgebracht. Aus diesem Grund wurde, wie in Abbildung 4.38 dargestellt, eine TaN/Ta Doppelschicht auf etwa 60 nm vorher *in situ* gesputtertes Kupfer abgeschieden. Dabei wurde der Stickstoffgehalt in der etwa 3 nm dicken Tantalnitridschicht variiert, indem einmal mit einem hohen Stickstofffluss und einmal mit einem niedrigen Stickstofffluss abgeschieden worden ist. Bei diesen TaN/Ta-Doppelschichten ist es dabei nicht möglich, die Kristallstruktur der Tantalschicht anhand des Schichtwiderstands zu bestimmen, da Kupfer einen um eine Größenordnung geringeren spezifischen Widerstand besitzt als  $\alpha$ -Tantal und die Kupferschicht auch um einiges dicker ist. Es ist für dünne Barrierschichten ebenfalls schwer, die Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung (XRD) zu bestimmen, da die Reflexe hier sehr schwach ausgeprägt sind und es zu Überlagerungen mit den Beugungsbildern des Substrats kommen kann.



**Abbildung 4.38.** *In situ* XPS-Valenzbandaufnahme von TaN/Ta Doppelbarrieren auf Kupfer.

In Abbildung 4.39 ist für die oberste Tantalschicht eine Verschiebung der Signale im Valenzband für die verschiedenen Stickstoffkonzentrationen im Tantalnitrid zu erkennen.



**Abbildung 4.39.** *In situ* XPS Spektren von TaN/Ta auf Cu für TaN mit niedrigem und hohem Stickstoffgehalt.

Diese gehen analog zu den Signalverschiebungen, die aus den TaN/Ta Doppelschichten auf Siliziumdioxid beobachtet wurden. Durch den höheren Stickstoffgehalt im Tantalnitrid wird folglich das  $\alpha$ -Tantal Wachstum induziert und für weniger Stickstoff im Tantalnitrid eher das  $\beta$ -Tantal. Auf ULK hatte dies wie im vorigen Unterkapitel beschrieben keinen Effekt auf die Valenzbandstruktur. Im Ta4f- und O1s-Energiefenster kann man kaum einen Unterschied feststellen. Im zweiten Fall mit dem höheren Stickstoffgehalt im TaN ist etwas weniger Sauerstoff im Tantal zu finden.

## 5 Diskussion

Ziel dieser Arbeit war, die Grenzfläche zwischen tantalbasierten Barrieren und den siliziumhaltigen Substraten zu untersuchen, um damit anschließend ein erweitertes Verständnis für die Kristallstrukturausbildung zu bekommen. Die Herausforderung bestand hierbei nicht nur in der eigenständigen Messung der extrem dünnen, oft nur wenige Atomlagen dicken Schichten und der Handhabung der sehr oxidationsempfindlichen Barrierenmaterialien, sondern auch in der Tiefenprofilierung durch eine geeignete Methode.

Im vorhergehenden Kapitel 4 wurden dafür die Ergebnisse der mittels *in situ* Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) gewonnenen Daten dargestellt, da diese Methode die Anforderung an ein zerstörungsfreies und oberflächensensitives Verfahren erfüllt. Es wurden sowohl die Spektren mit ihren individuellen chemischen Verschiebungen, als auch die aus den winkelaufgelösten Daten ermittelten Schichtdicken dargestellt. Durch ein nach bekannten physikalischen Mechanismen mittels „Origin 8.0“ von OriginLab selbst geschriebenes Skript war es möglich, die Interfacespezies, dessen Photoelektronensignale vorher mittels „CasaXPS 2.3.15“ von Casa Software Ltd. modelliert wurden, entsprechend ihrer Anteile an der Gesamtschicht und ihrer Position im Schichtstapel aus den Winkelprofilen heraus darzustellen. Es wurde dafür die begrenzte Informationstiefe der Signale durch die exponentielle Dämpfung der Photoelektronen im Material ausgenutzt, die in Abhängigkeit des Winkels, bei dem sie die Probenoberfläche verlassen haben, aus unterschiedlichen Tiefen rekonstruiert werden können.

Als Substrat für die Tantal- und Tantalnitridabscheidung dienten vorwiegend  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiCOH}$  und ULK. Das Interface bestand aus den jeweiligen Verbindungen von Tantal und den Substratelementen Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff. Für die Tantalbeschichtung auf einer dünnen Tantalnitridnukleationsschicht auf  $\text{SiO}_2$  konnte eine andere Kristallstruktur im Tantal festgestellt werden als für eine Tantalbeschichtung ohne diese Zwischenschicht. Zur Klärung, welche Interfacezusammensetzung diesen Wechsel in der Kristallstruktur fördert, wurden diese TaN/Ta-Doppelschichten mit verschiedenen Abscheideparametern für Tantalnitrid auf den zur Verfügung stehenden Substraten untersucht.

Zum Schluss wurde neben den erwähnten Substraten die Doppelschicht auch auf einer vorher *in situ* abgeschiedenen Kupferschicht abgeschieden. Damit sollte in Vorbereitung zu Versuchen auf strukturierten Proben die Übertragbarkeit der Ergebnisse für Abscheidungen auf

vorhergehende Metallisierungsebenen untersucht werden.

Als analytische Hilfe zur Kristallstrukturbestimmung konnten außerdem mittels *in situ* Valenzband-XPS Unterschiede für die verschiedenen Tantalphasen festgestellt werden.

Die weitere Diskussion befasst sich mit den unterschiedlichen Auswirkungen der Abscheidparameter wie Abscheideleistung, Gasfluss und Bias auf die Schichten, da diese einen direkten Vergleich bei sonst gleichen Abscheidebedingungen erlauben. Zum Schluss werden die Grenzen der ARXPS-Tiefenprofilierung kritisch diskutiert und anschließend der praktische Nutzen der gewonnenen Ergebnisse aufgezeigt. Da die Unterschiede im Materialsystem im Ergebnisteil offensichtlich dargestellt worden sind, gehe ich in der Diskussion erst auf die unterschiedlichen Ergebnissen für die jeweiligen Methoden ein und diskutiere anschließend das Doppelschichtsystem ausführlicher.

### 5.1 Interpretation der Photoelektronenspektren

In diesem Abschnitt werden die Photoelektronenspektren gegenüber den Bindungsenergien aller Komponenten und gegenüber dem Verhalten im winkelaufgelösten Modus diskutiert. Darüber hinaus wird auch das Valenzband zur Interpretation des Schichtwachstums benutzt.

#### 5.1.1 Bindungsenergien

Die mittels PVD hergestellten Tantal- und Tantalnitridschichten sind in einer sehr reinen Form abgeschieden worden, da vor jeder Deposition entweder eine Aufwärmabscheidung auf einer Schutzscheibe (engl.: Shutter) stattfand oder ein anderer Wafer beschichtet worden ist. Falls eine Ladungskompensation für die XPS-Messung nötig gewesen ist, wurde dabei nach einer optimierten Einstellung keine Verschiebung der Peaks über die Aufnahmezeit hinweg mehr festgestellt.

Als generelles Problem bei der Peakmodellierung gilt, dass es im Ta4f-Energiefenster zu einer Überlagerung mit dem O2s-Signal kommt. Das O2s-Signal wird hierbei durch 2-3 breite Peaks mit Halbwertsbreiten von etwa 2 eV modelliert. Deren Intensitäten werden mit den Intensitäten der O1s-Signale korreliert, um die durch die Überlagerung entstehenden Fehler in der Ta4f Quantifikation zu minimieren. Auch ohne diese Korrektur liegt der Fehler der Fits im Ta4f-Spektrum für *in situ* Messungen unter 5 %.

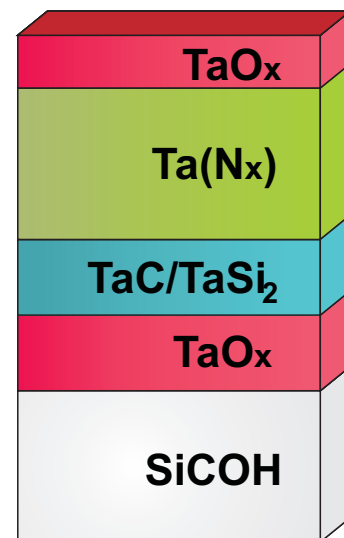


Abbildung 5.1. Schichtstapel für Tantal auf SiCOH

### 5.1.1.1 Tantalabscheidung

Die Bindungsenergien des  $Ta4f_{7/2}$ - und des  $Ta4f_{5/2}$ -Orbitals von dickem metallischem Tantal liegen in der Regel bei 21,9 eV und 23,8 eV. Dies liegt innerhalb der Literaturangaben und entspricht der in Tabelle 4.4 angegebenen Werte [22]. Dementsprechend zeigen alle weiteren Peaks unter abweichenden Bindungsenergien Tantalpezies, die, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, Bindungen mit anderen Elementen eingegangen sind.

Im einfachsten Fall, wenn Tantal auf Siliziumdioxid gesputtert wird, ist bei wachsender Dicke das metallische Tantal bei 21,9 eV für den  $Ta4f_{7/2}$ -Peak deutlich zu erkennen. Nur bei sehr dünnen Schichten überwiegt die Intensität des Tantal-silizidsignals bei einer Bindungsenergie von etwa 22,3 eV. Diese Schicht verbleibt jedoch nach weiterer Beschichtung mit Tantal am Interface.

Wenn im Substrat Kohlenstoff eingebaut ist, wie es bei SiCOH und ULK der Fall ist, wird im C1s-Energiefenster für dünne Schichten bei 282,5 eV ein scharfer Carbidepeak erkennbar, während im Si2p-Energiefenster, wie bei der Abscheidung auf  $SiO_2$ , bei 98,5 eV ein Silizidpeak erscheint. Beide Peaks werden bei weiterer Beschichtung mit Tantal stark abgeschwächt und verschwinden schließlich. Sie verändern dabei ihre Bindungsenergie nicht und somit stellen sich die Interfacekomponenten als stabil heraus.

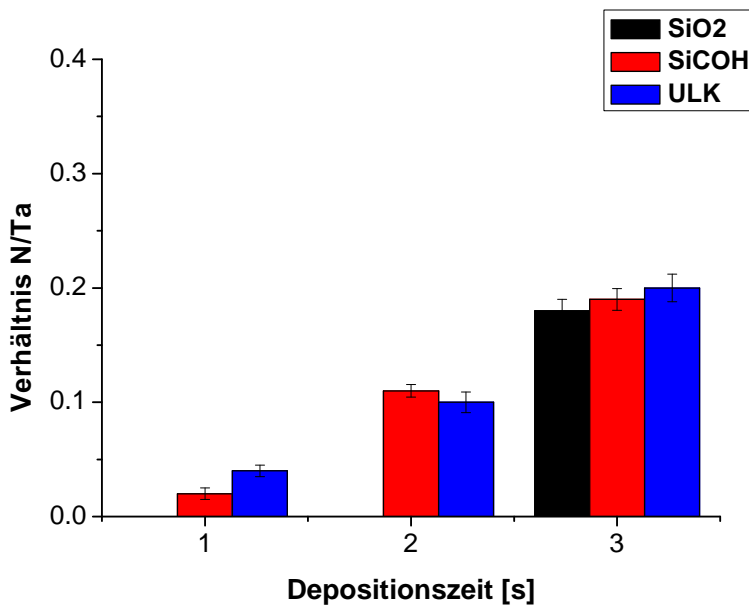
In allen Fällen tritt Tantaloxid sowohl am Interface, als auch an der Oberfläche auf. Das ist daran zu erkennen, dass im Abscheidungsprozess sich früh Tantaloxid bildet, dieses ab einer bestimmten Schichtdicke abnimmt und anschließend auf einem stabilen Intensitätsniveau bleibt. Auffälligerweise bilden sich dabei kaum Tantalpentoxid bei etwa 26,5 eV, sondern vor allem die Tantal-suboxide. Die genauen Bindungsenergien dieser sind schwer zu bestimmen, da die Peaks breit sind und die Intensität des  $TaO_2$ -Signals im Verhältnis zu den anderen Photoelektronensignalen gering ist. In der vorliegenden Arbeit wurden für TaO 23,6 eV und für  $TaO_2$  25,9 eV nach Literatur als Bindungsenergien ausgewählt und damit auch konsistente Ergebnisse erzielt [88, 128, 129].

### 5.1.1.2 Tantalnitridabscheidung

Der Stickstoffgehalt der Tantalnitridschichten, die bei zwei verschiedenen Abscheideleistungen und zwei verschiedenen Stickstoffflüssen hergestellt wurden, variiert in den vorliegenden Messungen stark. Hierbei wurde vor allem der Stickstoffgehalt ins Verhältnis zum gesamten Tantal gesetzt, um eine allgemeine Aussage zum Einfluss des Stickstoffs unabhängig zur Fitprozedur im  $Ta4f$ -Energiefenster treffen zu können, wie es in Kapitel 4.4 beschrieben wurde. Am Beispiel von auf  $SiO_2$ , SiCOH und ULK bei niedriger Leistung und niedrigem Stickstofffluss abgeschiedenen Tantalnitridschichten ist in Abbildung 5.2 zu erkennen, dass der Stickstoffgehalt im Rahmen der Fehler unabhängig vom Substrat ist. Bei sehr dünnen

Schichten, wie bei den ein Sekunden Abscheidungen, liegt eine sehr geringen Konzentration an Stickstoff vor und durch die Überlagerung des N1s- mit dem Ta4p<sub>3/2</sub>-Signals können hier Stickstoffkonzentrationen unter 2,0 At-% nicht mehr sicher aufgelöst werden. In Abbildung 4.15 auf Seite 64 ist beispielweise der Stickstoffpeak der ein Sekunden Abscheidung auf SiCOH mit 4,1 At-% noch gut zu erkennen und kann gut modelliert werden, während in Abbildung 4.12 auf Seite 61 der Stickstoffpeak der ein Sekunden Abscheidung auf SiO<sub>2</sub> mit 2,7 At-% durch die Überlagerung mit einem anderen Peak schon nahe an der Detektionsgrenze liegt.

Für einen sehr hohen Stickstoffgehalt bei niedrigen Energien und hohem Stickstofffluss



**Abbildung 5.2.** Stickstoffgehalte von bei 5 kW und 18 sccm Stickstofffluss abgeschiedenen TaN-Schichten auf verschiedenen Substraten

verschieben sich die Tantalnitridpeaks in den Tantalorbitalen (Ta4f und Ta4p<sub>3</sub>) stark zu höheren Bindungsenergien. Dies ist besonders deutlich an der dicksten Schicht, die mit niedriger Abscheideleistung und hohem Stickstofffluss abgeschieden worden ist, in Abbildung 4.16 auf Seite 65 zu sehen. Durch die der XRD-Messanlage beiliegende Röntgenreflexdatenbank zeigt sich, dass mit diesem Rezept bei einer etwa 20 nm dicken Tantalnitridschicht Reflexe für TaN<sub>1,0</sub> und Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> vorliegen. Die geringste Stickstoffkonzentration im Tantalnitrid ist dementsprechend bei hoher Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss zu finden. Diese Gegenüberstellung ist im Zusammenhang mit der Depositionszeit anschaulich in Abb. 5.3 dargestellt.

Bei den stickstoffreichen Schichten konnte man feststellen, dass öfter eine Ladungskompen-



sation nötig war als bei den metallischeren Tantalschichten. Dies ist durch den elektrisch isolierenderen Charakter der stickstoffreicheren Tantalnitridschichten erklärbar und wird durch die Verschiebung der Tantalnitridpeaks im Ta4f-Energiefenster zu höheren Bindungsenergien gestützt.

Wenn Tantalnitrid auf SiO<sub>2</sub> abgeschieden wird, verhält es sich ähnlich wie Tantal auf SiO<sub>2</sub>. Es entsteht neben einem in Abhängigkeit zur Depositionszeit ansteigenden Stickstoffgehalt auch Tantalasilizid im Interface. Dieses bildet sich schon in den kürzesten Abscheidezeiten aus und wird durch die weitergehenden Tantalnitridabscheidungen zugedeckt. Im direkten Vergleich zwischen Tantal und Tantalnitrid beobachtet man, dass das Tantalnitrid etwas langsamer wächst. Dies war auch ein Grund, weshalb bei der TaN-Studie anstatt 3 kW 5 kW als Abscheideleistung für den niedrigen Leistungsbereich gewählt wurde. Im Interface verhalten sich die Schichtreihenfolge und die Bindungsenergien sehr ähnlich. Um die Unterschiede im Wachstum auszuarbeiten, waren deshalb die nachfolgenden winkelaufgelösten Messungen essentiell.

Die Peakpositionen der Ta4f-Signale unterscheiden sich für die Beschichtung von Tantalnitrid auf SiCOH und ULK von denen für die Beschichtung auf SiO<sub>2</sub> nur dahingehend, dass ein schwaches Tantalcarbidsignal bei etwa 22,6 eV auftaucht. Auch hier müssen für detailliertere Untersuchungen die winkelaufgelösten Daten herangezogen werden.

### 5.1.2 Winkelaufgelöste Daten und ihre Bedeutung

Im winkelaufgelösten Modus ist es durch das spezielle Linsensystem der Theta300i möglich, genauere Rückschlüsse auf die Materialverteilung in den Schichten zu ziehen. So ist die erste Information über das Verhältnis der Verteilung der Materialkomponenten im flachen Winkelbereich gegenüber der Verteilung der Komponenten im steilen Winkelbereich nach dem relativen Tiefenprofil (siehe Unterkapitel 2.2.1.1) auch eine der wichtigsten erhältlichen Vorabinformationen. Dadurch wurde schon bei der Auswertung mittels Mehrschichtdickenberechnung festgestellt, dass Tantaloxyd auch bei *in situ* gemessenen Schichten an der Oberfläche lokalisiert ist und dass die durch das zeitliche Abscheideverhalten vermuteten Interfacekomponenten auch tatsächlich im Interfacebereich liegen. Dies ist auch an den zahlreichen Winkelprofilen im Ergebnisteil dieser Arbeit, in dem diese Komponenten einen flachen Verlauf haben, ersichtlich. Dadurch, dass aber Tantaloxyd sowohl am Interface, als auch an der Oberfläche liegt, stößt das System schnell an seine Grenzen. Zudem ist es ohne genaue Modellierung des Systems nur möglich, qualitativ Information zu gewinnen, und nicht quantitativ. Die Rekonstruktion der Schichten durch die Auswertung der winkelaufgelösten Spektren wird weiter im Unterkapitel 5.3 diskutiert.

### 5.1.3 Valenzbandbereich für XPS

Durch die Valenzbandspektren ist, wie in Kapitel 4.8.2 gezeigt wurde, ein Unterschied zwischen der kubisch raumzentrierten  $\alpha$ -Phase und der tetragonalen  $\beta$ -Phase des Tantals deutlich zu erkennen. Die Kristallstruktur wurde stichprobenartig durch XRD verifiziert und durchgängig durch Widerstandsmessungen gestützt.

Dabei besitzt die leitfähigere  $\alpha$ -Tantalphase die stärkste Signalintensität im Valenzbandspektrum bei einer niedrigeren Bindungsenergie als die  $\beta$ -Tantalphase. Dies kann durch die erniedrigte Symmetrie beim Übergang von der kubischen zur tetragonalen Symmetrie erklärt werden. Durch diese Veränderung des Kristallfelds kommt es zu einer Entartung an der Fermikante [130].

Des Weiteren könnte das erhöhte Vorhandensein von Streuzentren zusätzlich dazu beitragen, dass es bei der tetragonalen Struktur zu inelastischen Streuungen kommt. Dadurch nimmt der Widerstand zu und die gemessene Zustandsdichte entfernt sich mehr von der Fermikante, was beides an den gemessenen Proben beobachtet werden konnte.

In Unterkapitel 3.2.4 auf Seite 41 sind die Zustandsdichten beider behandelten Tantalphasen nach Nnolim et al. abgebildet [109]. Deren Beschreibung über das Auftreten markanter Features passt gut zu den Beobachtungen im XPS-Valenzband. In Beiden Fällen ist das Maximum des  $\beta$ -Tantals um etwa 0,4 eV höher als es bei  $\alpha$ -Tantal der Fall ist. Die Ergebnisse der Valenzband-XPS in den Abbildungen 4.35 und 4.37 zeigen auch, dass die Signale der selben Kristallphase im Valenzbandspektrum sehr gut übereinander liegen und dass der steilere Anstieg des Signals beim  $\alpha$ -Tantal in jedem Fall reproduzierbar ist. Bei dünnen Tantalschichten mit einer Abscheidezeit von bis zu acht Sekunden und einer Leistung von 15 kW, was etwa einer Dicke von fünf Nanometern entspricht, ist die Bildung einer kristallinen Phase auf diese Weise bei allen verwendeten Substraten kaum noch zu beobachten. Um die Kristallinität deutlich auszuprägen, braucht es folglich eine Mindestdicke der Tantalschicht, welche jedoch unterhalb von fünf Nanometern liegt. Mit *ex situ* Methoden, wie XRD oder 4-Punkt Widerstandsmessungen ist hier aufgrund der geringen Kristallinität und der Oxidation außerhalb des Vakuums keine Kristallstruktur auffindbar.

### 5.1.4 Alterung der Proben an Luft

Sobald die Proben außerhalb des Vakuumsystems gebracht wurden, konnte sowohl eine Oberflächenoxidation, als auch eine Kohlenstoffkontamination beobachtet werden. Die Oxidation lässt sich auch nicht durch eine nur sehr kurze Verweilzeit an der Atmosphäre verhindern, da sich schon nach wenigen Minuten eine dünne Tantaloxidschicht durch Luftoxidation gebildet hat, wie auch in Abbildung 4.5 zu sehen ist. Dies macht den Vergleich der *in situ* XPS-Messungen zu anderen Messmethoden schwierig, da metallisches Tantal (krz) etwa

zweieinhalb mal so viel Tantalatome pro Volumeneinheit besitzt wie Tantalpentoxid. Aus den winkelaufgelösten Daten aus Abschnitt 4.2.3 lässt sich auch die Dicke der oxidierten Schicht feststellen, die bei reinem Tantal bei etwa 2 nm liegt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Oxidation an Atmosphäre nicht weiter verfolgt und nur an einem Beispiel aufgezeigt, da es sowohl messtechnisch, als auch prozesstechnisch eine untergeordnete Rolle spielt. Im Normalfall wird direkt nach der Barrierenabscheidung *in situ* die Kupferkeimschicht abgeschieden und somit die Tantalschicht vor Oxidation geschützt.

Für Tantalnitrid geht die Oxidation mit Luftsauerstoff nicht so tief wie für metallisches Tantal. Wie in Tabelle 3.8 auf Seite 42 dargestellt besitzt Tantalpentoxid mit -292,0 KJ/mol eine höhere Bildungsenthalpie als zum Beispiel kubisch flächenzentriertes TaN mit -124,4 eV, während die Bildungsenthalpie der Tantalsuboxide mit 96 KJ/mol und 67 KJ/mol wesentlich darunter liegen [93]. Hier konkurrieren der Stickstoff und der Sauerstoff miteinander, so dass der Sauerstoff nicht so tief eindringen kann wie im Fall des rein metallischen Tantals. Im Mittel liegt die Eindringtiefe für Tantalnitrid bei etwa 1,5 nm, während sie für Tantal bei etwa 2 nm liegt.

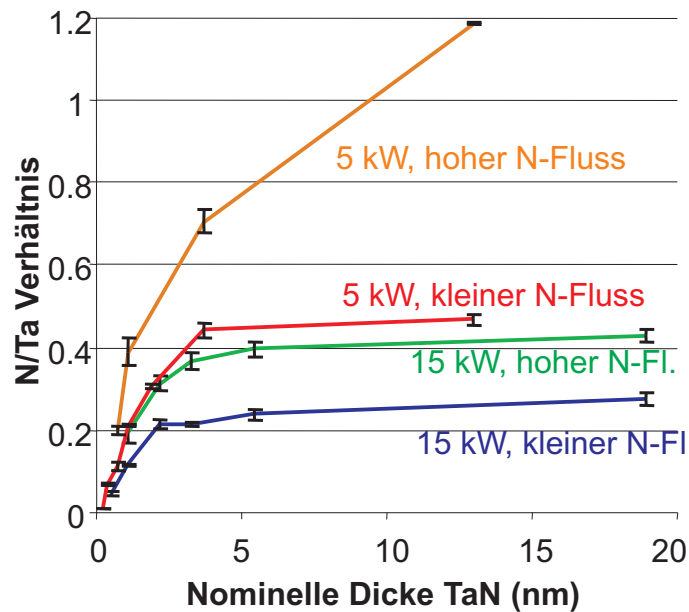
## 5.2 Trends bei Änderung der Depositionsparameter

### 5.2.1 Veränderung der Depositionsleistung

Aus dem Vergleich zwischen den Abscheideleistungen von 3 kW und 15 kW bei Tantal und von 5 kW und 15 kW bei Tantalnitrid kann man Rückschlüsse auf deren Einfluss auf Wachstum und Schichtzusammensetzung ziehen. Am offensichtlichsten ist die geringere Wachstumsrate bei kleinerer Depositionsleistung. Bei Tantalnitrid lässt sich zudem beobachten, dass durch Leistungsreduktion der Stickstoffgehalt in den gebildeten Tantalnitridschichten erhöht wird. Dies gründet sich auf den langsameren Einbau von Tantal und damit dem geringeren Tantalangebot pro Zeiteinheit bei gleichbleibendem Stickstoffangebot. Dies ist gut in Abbildung 5.3 an der Verschiebung des Stickstoffanteilprofils über die Schichtdicken bei gleichen Stickstoffflüssen zu erkennen.

### 5.2.2 Veränderung des Stickstoffflusses

Die Erhöhung des Stickstoffflusses in der Tantalkammer erhöht auch den Stickstoffgehalt in der Tantalnitridschicht. Bei gleichem Angebot an Tantalatomen und -ionen pro Zeiteinheit steht mehr Stickstoff zur Verfügung. Durch die Ionisation im Plasma wird mehr Stickstoff aktiviert und durch das in Richtung Wafer beschleunigte Tantal wird der Stickstoff in die Schicht eingebaut. Dies geschieht entweder durch den gerichteten Impuls der Teilchen aufgrund der Kollision mit den Tantalatomen, oder durch eine direkte chemische Reaktion mit



**Abbildung 5.3.** Stickstoffgehalt gegen Depositionszeit aufgetragen für unterschiedliche Abscheideparameter

Tantal in der Schicht. In Abbildung 5.3 sind die zwei in dieser Arbeit gegenübergestellten Stickstoffflüsse bei zwei verschiedenen Abscheideleistungen dargestellt. Bei der hohen Depositionsleistung verschiebt sich das Profil einfach, ohne seine Form sehr zu verändern, während sich bei der niedrigen Depositionsleistung beim hohen Stickstofffluss selbst bei der dicksten Schicht von etwa 16 nm keine Stickstoffsättigung eingestellt hat. Bei hohen Stickstoffflüssen und niedriger Depositionsleistung zeigen die Röntgenbeugungsreflexe in Abbildung 5.4, dass die Kristallstruktur hin zu  $TaN_{1,0}$  und  $Ta_4N_5$  geht. Der Widerstand dieser Schichten konnte mit der Standardmessanlage nicht mehr gemessen werden, da sie für diese stark isolierenden Bereiche nicht konzipiert wurde

### 5.2.3 Veränderung der Vorspannung (Bias) und Post deposition anneal

Bei der Variation der Bias-Spannung kann man für Tantal nur geringe Unterschiede feststellen. Es ist mehr Tantalsuboxid bei höherer Bias-Spannung zu finden, welches sich in Abbildung 4.26 auf Seite 75 im Ta4f-Spektrum durch eine größere Schulter zu höheren Bindungsenergien und im O1s-Spektrum durch eine Erhöhung des Peaks zwischen dem SiOx beziehungsweise SiCOH Peak und dem Tantaloxid Peak bei 531,65 eV äußert. Des Weiteren ist eine leichte Erhöhung des Tantalilzidsignals, welches in Abbildung 4.28 zu sehen ist, festzustellen. Dabei ist ebenfalls im Si2p-Energiefenster zu sehen, dass für die höhere Bias-

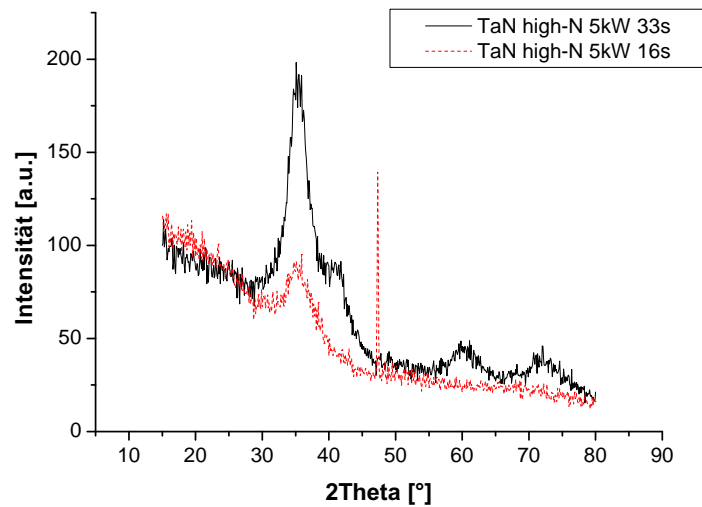


Abbildung 5.4. XRD-Reflexe für stickstoffreiche TaNx Schichten

Spannung beim linken Peak die Schulter zu niedrigeren Bindungsenergien stärker ausgeprägt ist. In dem Bereich kann sowohl ein Suboxid des  $\text{SiO}_2$ , als auch ein Silikat liegen. Dies alles weist auf eine verstärkte Tantal-silizidbildung und Interaktion des Tantals mit dem Substrat hin. Hierbei ist die Auswirkung auf dessen Einfluss auf die Ausbildung nachfolgender Schichten von Interesse, das in Kapitel 5.4 diskutiert wird.

Die *in situ* Annealversuche zeigen, dass bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in tantalhaltigen Schichten chemisch kaum eine Veränderung auftritt. Ab  $400\text{ }^\circ\text{C}$  hingegen nimmt der Tantalcarbidgehalt für die Abscheidung einer dünnen  $2\text{ nm}$  dicken Schicht auf  $\text{SiCOH}$  stark zu, während der Tantal-silizidgehalt leicht abnimmt. Dies hängt mit der höheren Reaktivität des Tantals mit dem Substratkohlenstoff zusammen und selbst bei Siliziumcarbid als Substrat besitzt Tantal eine starke Affinität das stabile Tantalcarbide zu bilden. Diese direkte Einflussnahme in die Interfacezusammensetzung führt dazu, dass durch eine nachfolgende Tantalabscheidung auf die auf über  $400\text{ }^\circ\text{C}$  getemperte Probe selbst auf  $\text{SiCOH}$  sich  $\alpha$ -Tantal auch ohne Tantalnitrid-zwischenschicht ausbilden kann.

## 5.3 Untersuchungen mittels ARXPS

### 5.3.1 Bewertung der Ergebnisse

Die Messdaten korrelieren bis zu Winkeln von durchschnittlich  $50^\circ$  zur Probenormalen gut mit den simulierten Daten. Über  $50^\circ$  wird die Diskrepanz, je nach Dicke der tantalhaltigen Schichten, gravierend. Eine Ursache für diesen Effekt ist die hohe Kernladungszahl der Tan-

talatome bei einer hohen Dichte vor allem in den reinen und stickstoffarmen Tantalschichten. Wie in Abbildung 2.5 auf Seite 11 dargestellt ist, wird ein Teil der Photoelektronen hauptsächlich durch Rutherford-Streuung auf ihrem Weg durch das Substrat so abgelenkt, dass, obwohl diese aus tiefer liegenden Schichten kommen, sie die Probe im flachen Winkel verlassen. Aus diesem Grund zeigt sich im Winkelprofil, welches in der Y-Ordinate das Verhältnis von den jeweiligen Deckschichten zu der Substratschicht darstellt, bei flacheren Winkeln ein stärkeres Substratsignal als möglich und deshalb ein kleineres Verhältnis als tatsächlich vorhanden ist. Die verwendeten Input-Parameter berücksichtigen dieses winkelabhängige Verhalten nicht und die Berechnungen zu den Abklinglängen behandeln die elastische Streuung nur als Dämpfungsfaktor.

Weiterhin kann aufgrund des erweiterten Winkelbereichs der Theta300 ARXPS nicht ausgeschlossen werden, dass die Photoelektronenverteilung einer Asymmetrie unterliegt, wie sie in Kapitel 2.2 gezeigt wurde. Nach Reilmann et al. besitzt Tantal für das Ta4f-Orbital eine Asymmetrie  $\beta$  von etwa 1,03, was nach Formel 2.4 für die Winkelverteilung  $L_A(\gamma, \beta)$  bei  $20^\circ$  etwa 0,85, bei  $40^\circ$  1 und bei  $60^\circ$  etwa 1,25 entspricht [14, 131]. Sowohl die Anisotropie, als auch die elastische Streuung beim Durchgang der Photoelektronen durch die tantalhaltige Deckschicht liefern mögliche Erklärungsmodelle für die steigende Diskrepanz zwischen gemessenen und simulierten Daten für Winkel ab  $50^\circ$ . Für leichtere Elemente und für ARXPS, das durch Kippung der Probe realisiert wird, wird dahingehend von einem Winkelbereich bis  $60^\circ$  gesprochen [132].

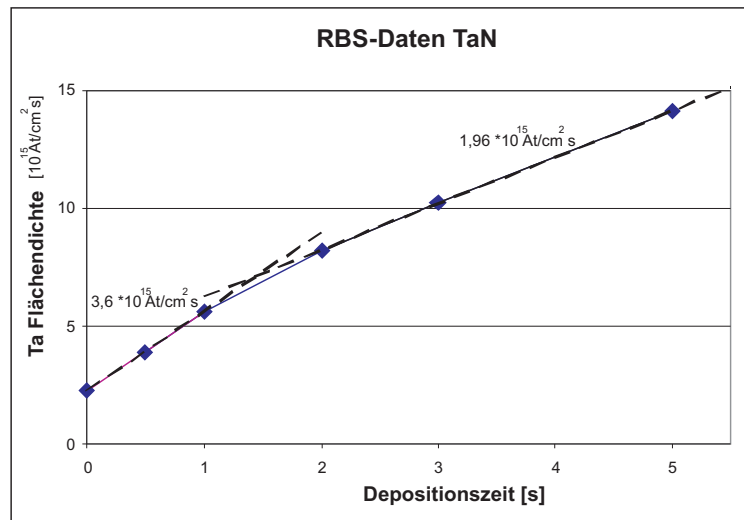
Für das verwendete ARXPS-Gerät ist für die relevanten Winkel zwischen  $20^\circ$  und  $60^\circ$  der Rauheit-Effekt, der zu einer Asymmetrie aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit führt, gering, da diese um den „Magic Angle“ bei etwa  $40^\circ$  zur Oberflächennormalen liegen, jedoch trotzdem ebenfalls eine Rolle für die Qualität und Interpretation der Messdaten spielen [31]. Nach Rasterkraftmikroskopiemessungen (AFM, engl.: atomic force microscopy) zeigen die Proben durchgehend eine RMS-Rauheit (engl. root mean square - quadratischer Mittenrauhheitswert) von 0,3 nm bis 0,5 nm und sind somit sehr eben. Die Widerstandsmessungen für Schichten einer bestimmten Kristallphase zeigen auch bei bis zu 49 Messpunkten eine globale Abweichung von unter 2 %. Nach Oswald führt Inselwachstum, das in dieser Dimension im Bereich der Abklinglänge liegt, durch Kanten- und Abschattungseffekte zu einer virtuellen Homogenisierung der Oberfläche beziehungsweise Grenzfläche [10]. Die besten Ergebnisse mit der besten Konsistenz werden mit den homogensten Modellen erreicht. PVD, als eine sehr anisotrope Depositionsmethode, kann zum einen zu einer Durchmischung aufgrund der kinetischen Eintragungsenergie führen, weist aber nach den Widerstands- und AFM-Messungen für ARXPS relevanten Dimensionen auf keine messbare Rauheit hin. In der vorliegenden Arbeit werden durch die Rekonstruktion der Schichtdicken auch Dicken unter einer realistischen Cluster- oder Atomgröße erreicht. Diese drücken damit nur eine durchschnittliche

Dicke aus und vernachlässigt die Umrechnung in den Bedeckungsgrad. Wie in Unterkapitel 2.1.2 beschrieben wurde, spielt insbesondere für das Tantalssystem die elastische Streuung an schweren Nuklei und die oben beschriebene Homogenisierung der Messergebnisse eine Rolle. Somit wird in dieser Arbeit auf die direkte Umrechnung in den Bedeckungsgrad verzichtet. In manchen Darstellungen werden Tantalcarbid und Tantalasilizid als Interfaceverbindungen summiert, um ein realistisches Bild wiederzugeben. Wenn man die beiden Interface Komponenten separat betrachtet und die Daten für die Deposition auf SiCOH und ULK vergleicht, findet man sowohl für die rekonstruierten Dicken, als auch für die Signale im Si2p- und C1s-Energiefenster meistens mehr Carbid im ULK, aber immer mehr Silizid und weniger Interfacesauerstoff im SiCOH. Dies kann das weitere Kristallwachstum des Tantals beeinflussen, da Tantalcarbid und Tantalasilizid sowohl verschiedene Kristallstrukturen, als auch verschiedene Gitterparameter aufweisen. Auch wenn diese in dünnen Schichten, die kaum größer als eine Monolage sind, auftreten, so induzieren sie dennoch eine bestimmte Vorzugskristallinität.

### 5.3.2 Wachstum der Schichten und Vergleich mit weiteren Analytikmethoden

Drei Messreihen wurden mit RBS-Messergebnissen verglichen, um die Übereinstimmung der Flächendichten von Tantal zu den berechneten Flächendichten aus den ARXPS Daten zu bestimmen. Dabei handelt es sich um eine ältere Studie von Tantal auf SiO<sub>2</sub> und um die aus den Tabellen 4.5 und 4.8 aufgeführten Tantal- und Tantalnitriddepositionen auf SiCOH [126]. RBS ist dabei eine der wenigen Messmethoden, die man für die Überprüfung von *in situ* Analysen nicht-flüchtiger Materialien verwenden kann, da diese unabhängig von der Oxidation ist. Die Ergebnisse der Elementflächendichtenbestimmung mittels ARXPS und mittels RBS entsprechen sich dabei mit einer geringen Abweichung von unter 5%. Diese gute Übereinstimmung bleibt auch nach einer Veränderung der ARXPS-Inputparameter, wie Dichte oder Zusammensetzung, von bis zu 20 % erhalten. Das macht die ARXPS Flächendichtenbestimmung zu einer relativ robusten Analysemethode und zeigt, dass die ARXPS-Daten in sich stimmig sind. Als eine Konsequenz der Flächendichtenbestimmung mittels ARXPS für die *in situ* Messungen müssen für die *ex situ* ARXPS-Messungen dieselben Tantalflächendichten herauskommen. Dies gelingt für dünne Schichten mit einer Abscheidezeit von bis zu zwei Sekunden bei 15 kW. Für dickere Schichten hat die Oxidation außerhalb des Vakuumsystems die Schichten zu sehr aufgeweitet, so dass die Signale vom unteren Interface zu sehr abgeschwächt sind, um mittels ARXPS aussagekräftige Daten zu liefern.

In Abbildung 5.5 ist die Flächendichtenentwicklung der Tantalatome im Tantalnitrid über die Abscheidezeit zu sehen. Es gibt hier zwei Phasen. Während der erste Teil der Abschei-



**Abbildung 5.5.** Die Flächendichtenentwicklung von TaN auf SiCOH mit niedriger Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss

dephase steiler ist und somit schneller Tantal abgeschieden wird, flacht dies nach etwa zwei Sekunden ab. Es zeigt sich deutlich, dass eine gewisse Zeit notwendig ist, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Analog dazu sieht man bei den rekonstruierten Interfacedicken in Tabelle 4.8 erst ab der zweiten Depositionssekunde eine Stabilisierung der Interfacedicken. Entsprechend zeigt der Tantalnitridgehalt in Tabelle 6.7 im Anhang beziehungsweise Abbildung 4.15 auf Seite 64, dass sich ebenfalls erst nach zwei Sekunden eine nennenswerte Konzentration an Nitrid gebildet hat.

Dieses Zweiphasenwachstum am Anfang deutet darauf hin, dass das Verhältnis des aufgesputterten Tantals zum durch den Ionen-Beschuss wieder entfernten Tantals am Anfang niedriger ist, oder dass die gegen den Wafer beschleunigten Tantalatome in der zweiten Phase stärker zurück reflektieren. Beides ist plausibel, da Tantal mit einer Masse von 180,9 u mehr als sechs mal schwerer als Silizium mit einer Masse von nur 28,09 u ist.

Beim Vergleich von abgeschiedenen Tantalschichten auf verschiedenen Substraten mittels XRD, wie in Abbildung 4.36 auf Seite 85 dargestellt ist, fällt auf, dass auf ULK zusätzlich die  $\alpha$ -Tantalphase wächst. Hier bestätigt sich der Verdacht, der aufgrund der Valenzbandspektren in Abbildung 4.35 angestellt wurde, dass die Kristallstruktur von Tantal auch von der Art des siliziumhaltigen Substrats abhängig ist.

Weitergehend wurden XRR-Messungen für die Untersuchung des Wachstums von etwa 10 nm Tantal auf  $\text{SiO}_2$  und auf ULK durchgeführt. In Abbildungen 5.7 und 5.6 sieht man dabei den Fit mit den modellierten Werten. Im Vergleich zeigt sich, dass die Interfaces und die Tantalpentoxid Deckschichten in beiden Fällen mit 1,6 - 1,7 nm etwa gleich dick sind. Jedoch unterscheiden sich die Tantalschichtdicken um mehr als einen Nanometer. Während auf  $\text{SiO}_2$



die Hauptschicht 7,5 nm dick ist, beträgt die Dicke der Tantalschicht auf ULK 8,8 nm. Die Tantalpentoxiddeckschicht beträgt in beiden Fällen wieder 2,0 nm. Da die Schichten in beiden Fällen mit dem selben Rezept und der selben Anlage abgeschieden worden sind, liegt die wahrscheinlichste Erklärung im Wachstum der Schichten. Während die Tantalatome beim Aufprall gegen das SiO<sub>2</sub> teilweise elastisch zurückgeworfen werden, können sie im porösen ULK früher eingebaut werden. Die mittels XRR ermittelte Rauheit liegt mit 1,0 nm nur ein wenig höher als bei der Abscheidung auf SiO<sub>2</sub> mit 0,6 nm.

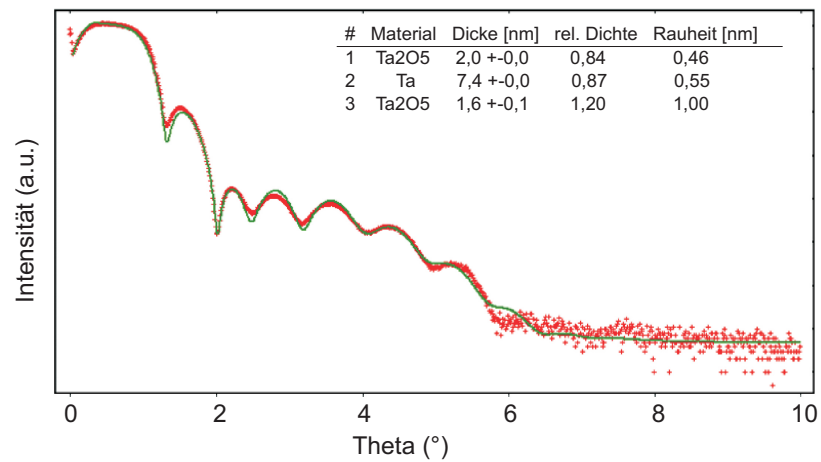


Abbildung 5.6. XRR-Messung von 10 nm Tantal auf SiO<sub>2</sub>

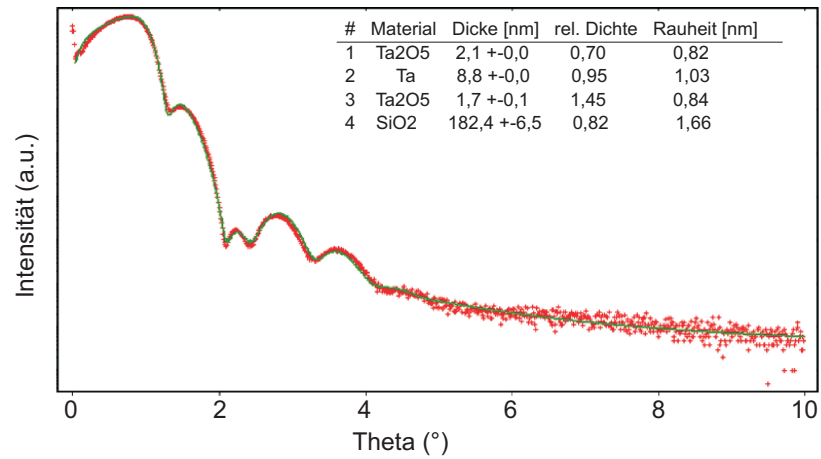
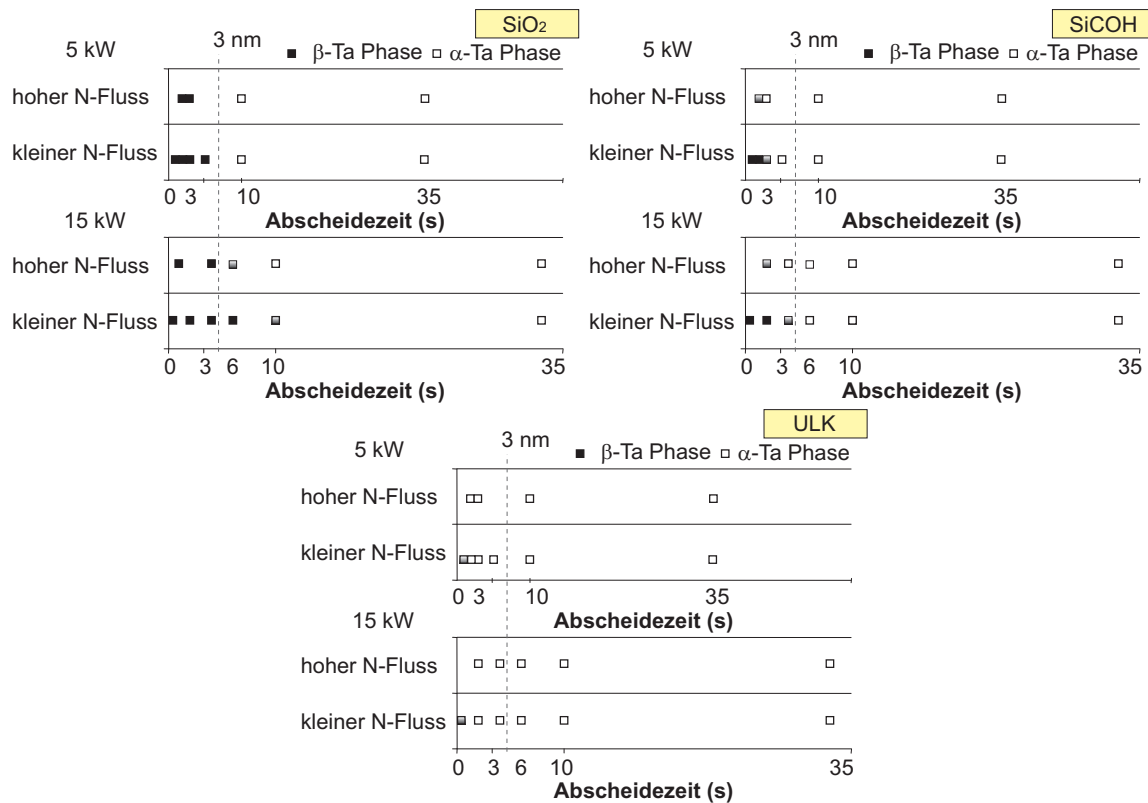


Abbildung 5.7. XRR-Messung von 10 nm Tantal auf ULK

## 5.4 TaN/Ta Doppelschichtbarrieren

### 5.4.1 Auswirkung auf die Kristallstruktur

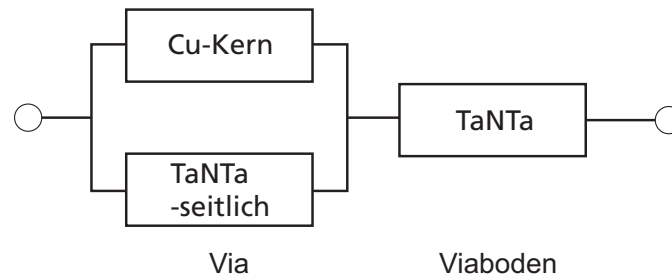


**Abbildung 5.8.**  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tantalphasenwachstum aufgetragen für unterschiedliche Abscheiderezepten und -zeiten für TaN auf SiO<sub>2</sub>, SiCOH und ULK

Auf den Tantalschichten mit verschiedener Dicke und verschiedenem Stickstoffgehalt wurden 20 nm Tantal abgeschieden und diese dann anschließend teilweise mit XRD auf ihre Kristallstruktur überprüft. Nachdem eine Korrelation zwischen Ta-Kristallstruktur und dem Widerstand festgestellt wurde, beschränkte sich die Mehrzahl der restlichen Tests auf 4-Punkt Widerstandsmessungen. In Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse im Zusammenhang mit den vorhergehenden Studien zu Tantalnitrideinzelschichten und der Abbildung 5.3 dargestellt. Die Parameter wurden dabei entsprechend in die Doppelschichtabscheidung übernommen und anhand des Widerstands den Phasen zugeordnet. Dabei wurden  $\beta$ -Phasen für Schichtwiderstände über 70  $\Omega$ /sq angenommen und schwarz markiert und  $\alpha$ -Phasen für Schichtwiderstände unter 25  $\Omega$ /sq angenommen und weiß markiert. Alle Schichtwiderstandswerte, die dazwischen lagen wurden als Mischphasen mit grau deklariert.

Die vier in Abbildung 5.8 dargestellten Abscheiderezepte wurden testweise auch auf je zwei bis drei strukturierte Wafer angewendet, um zu überprüfen, ob die Ergebnisse darauf übertragbar sind. Die ausgesuchte Verdrahtungsebene befindet sich im oberen Drittel des

Chips und das umgebende Material ist an den Seitenwänden mittels CVD abgeschiedenes  $\text{SiO}_2$  und am Boden Kupfer aus der vorangegangenen Metallisierungsebene. Die Barriere-schicht, die sich am Boden des Vias bildet, geht dabei mit dem Kupfer eine Serienschaltung ein, während die Barriere an den Seitenwänden eine Parallelschaltung mit dem Kupfer des Vias darstellt. Dies ist schematisch in Abbildung 5.9 dargestellt. Der Serienwiderstand hat



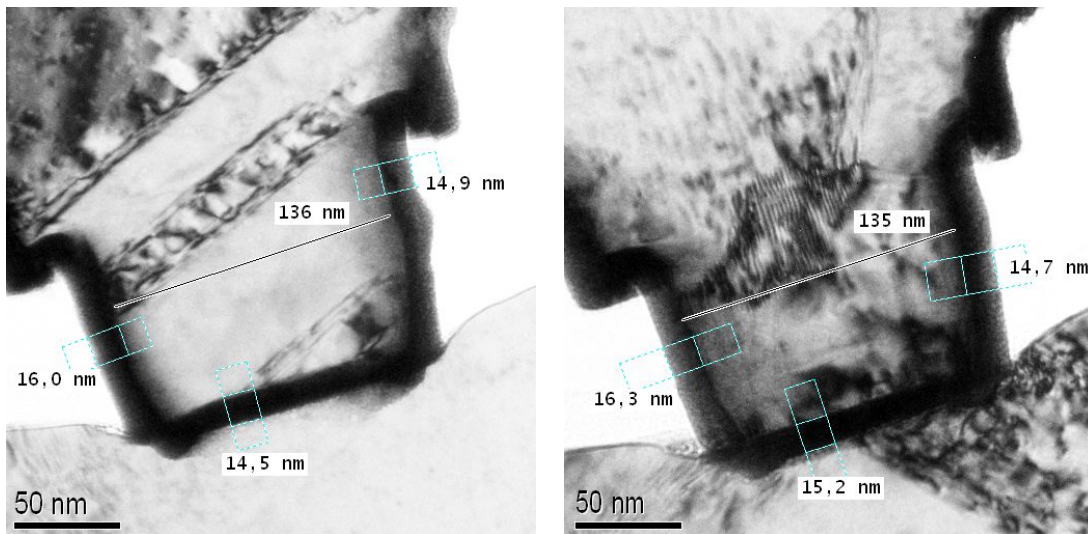
**Abbildung 5.9.** Parallel- und Serienschaltung im Via

dabei einen viel größeren Einfluss auf den Leitungswiderstand  $R$ . Wenn der Widerstand im  $\alpha$ -Tantal einen etwa zehnmal höheren spezifischen Widerstand  $\rho$  besitzt, dann ist aufgrund des linearen Zusammenhangs aus Gleichung 5.1 das Längenäquivalent  $l$  für eine Kupferschicht zehnmal die Tantalstärke, wobei  $A$  den Viaquerschnitt darstellt.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (5.1)$$

Es ist folglich davon auszugehen, dass die Tantalphase bei gleichbleibenden Barriere-dicken den Kontaktwiderstand verändern kann. Dafür muss zuerst geprüft werden, ob die Barrieren aus den verschiedenen Rezepten in den Vias vergleichbare Dimensionen haben, damit sicher-gestellt ist, dass die Leitungswiderstandsunterschiede nicht auf einen geänderten Querschnitt oder auf einer unterschiedlichen Viahöhe beruhen. Auf den Transmissionselektronenmikro-skopbildern in Abbildung 5.10 sieht man die Barriredoppelschichten in einer Viastruktur, die aus etwa 3 nm Tantalnitrid und über 9 nm Tantal bestehen. Für das Tantalnitrid wur-den im linken Bild Standardbedingungen mit einer Abscheideleistung von 15 kW und einem Stickstofffluss von 18 sccm und im rechten Bild eine hohe Stickstoffkonzentration mit einer Abscheideleistung von 5 kW und einem Stickstofffluss von 30 sccm verwendet. Im Gegensatz zu den empfohlenen Rezepten des Herstellers gibt es in dieser hier gezeigten Abscheideserie keinen Resputterschritt, um das Ergebnis dadurch nicht zu beeinflussen. Die Schichtdicken der Barrieren haben sich in beiden Fällen als ähnlich erwiesen und somit lässt sich der Ein-fluss durch eventuell unterschiedliche Dimensionierungen bei verschiedenen Rezepten ver-nachlässigen.

Über die automatisierte Kontaktwiderstandsmessung über den ganzen Wafer können die Wi-derstände in den Vias der gewünschten Metallisierungsebene bestimmt werden.



**Abbildung 5.10.** TEM-Abbildung von Viabarrieren mit Standardrezept (links) und mit hohem Stickstoffanteil im Tantalnitrid (rechts).

In Abbildung 5.11 sind die ermittelten durchschnittlichen Widerstände pro Kontakt zusammen mit der mittleren Abweichung für alle vier verwendeten Rezepte aufgetragen. Im Vergleich zum Standardrezept (rot) bringt das Rezept mit höherem Stickstofffluss (blau) keine Verbesserung, sondern führt zu einer Verbreiterung der mittleren Abweichung. Es kommt erst zu einer leichten Verbesserung der Widerstandswerte durch Herabsetzung der Abscheideleistung (lila) und damit einer weiteren Erhöhung des Stickstoffgehalts. Einen deutlicheren Unterschied sieht man bei einer zusätzlichen Erhöhung des Stickstoffflusses bei niedriger Abscheideleistung (orange). Hierbei überlappt die obere Spanne des Widerstands kaum noch mit der unteren Spanne des Standardrezeptes. Wenn man nun die Ergebnisse mit denen aus Abbildung 5.8 vergleicht, bei denen die vier Rezepte auf unstrukturierten Wafern verwendet worden sind, sieht man an der gelbe Fläche ( $\text{SiO}_2$ ) bei etwa 3 nm, dass sich die grüne und die rote Linie gerade an der Grenze befinden und es im Tantal somit auch zu Mischkristallen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tantal kommen kann. Das Rezept mit dem höchsten Stickstoffwert im Tantalnitrid (orange) ist bei dieser TaN-Dicke für die Deckschicht auch deutlich in der ermittelten  $\alpha$ -Tantal Zone und zeigt bei den strukturierten Proben ebenfalls den geringsten Kontaktwiderstandswert. Die höhere mittlere Abweichung in den Viawiderständen lässt sich damit erklären, dass es im Phasenwechselbereich zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wachstum nur geringer Unterschiede bedarf, um eine Kristallstruktur zu bevorzugen. Weiterhin sind die Rezepte im Gegensatz zum Standardrezept nicht auf eine Uniformität über den gesamten Wafer optimiert, wofür die Magnete angepasst werden müssen.

Es zeigt sich, dass die Phasenausbildung der 20 nm dicken Tantalschicht nicht nur vom Tan-

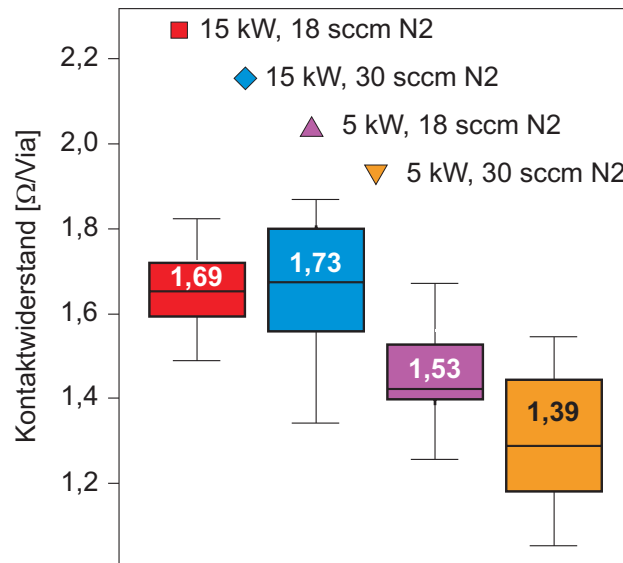
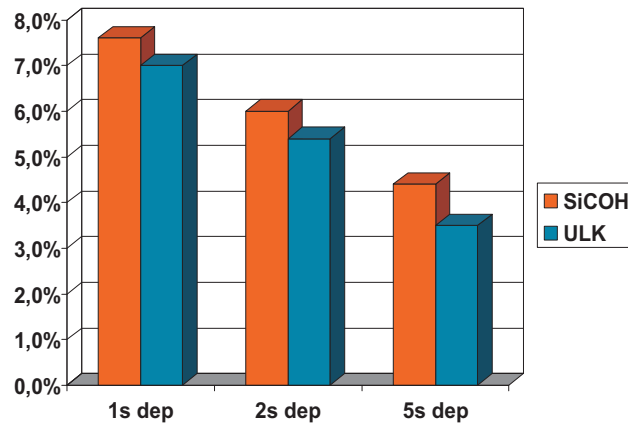


Abbildung 5.11. Vergleich der Kontaktwiderstände der vier benutzten Rezepte

talnitrid, sondern auch vom Substrat des Tantalnitrids abhängig ist. Die gestaffelten Farbebenen in Abbildung 5.8 zeigen, dass es auf  $\text{SiO}_2$  (gelbe Fläche) am schwersten ist  $\alpha$ -Tantal zu erzeugen, aber zu  $\text{SiCOH}$  (+blau) und dann zu ULK (+lila) hin  $\alpha$ -Wachstum zunehmend einfacher herzustellen ist und die Tantalnitridzwischen-schicht dünner und stickstoffärmer sein kann. Bei ULK ist letztendlich nur noch eine sehr dünne Tantalnitridschicht nötig, um eine  $\alpha$ -Tantalschicht abzuschneiden und selbst ohne eine Tantalnitridzwischen-schicht entsteht zumindest eine  $\alpha/\beta$ -Tantal-Mischschicht, wie auf den XRD-Aufnahmen in Abbildung 4.36 zu sehen ist. Wenn man die Interfaces untereinander vergleicht, ist erkennbar, dass von  $\text{SiO}_2$ , über  $\text{SiCOH}$  bis hin zu ULK weniger Silizid vorhanden ist, was in Abbildung 5.12 nochmals verdeutlicht wird. Dafür taucht bei den leichter  $\alpha$ -Tantal induzierenden Substraten  $\text{SiCOH}$  und ULK das Tantalcarbid im Interface auf. Somit liegt die Vermutung nahe, dass das Tantal-silizid das  $\beta$ -Wachstum fördert. Nach der Kristallausprägung ist dies auch plausibel, da die Gitterabstände des tetragonalen  $\beta$ -Tantals und des Tantal-silizids ähnlich sind.

Die Tantaloxidausbildung am Interface hat nach den vorliegenden Ergebnissen keinen nennenswerten Einfluss auf die Phasenausbildung. Einen weiteren Beleg für den Einfluss des Silizids auf die Ausbildung der  $\alpha$ - beziehungsweise  $\beta$ -Phase liefern die Ergebnisse der Bias-Spannung Studien. Hier wird bei einer geringeren angelegten Leistung weniger Silizid am Interface erzeugt. Durch die 4-Spitzenmessungen an den Doppelschichten zeigt sich, dass dabei der Schichtwiderstand des Tantals etwas niedriger ist und somit mehr  $\alpha$ -Tantal vorliegt.

Für die Abscheidung auf Kupfer verhält sich das Kristallwachstum ähnlich wie für die



**Abbildung 5.12.** Vergleich des Tantalsilizidgehalts bei Abscheidung auf SiCOH und auf ULK

Abscheidung auf SiCOH. Um das Kristallwachstum *in situ* zu untersuchen, hat sich hier die Auswertung des mittels XPS aufgenommenen Valenzbandes als günstig erwiesen. So wurde im Unterkapitel 4.8.2 die starke Korrelation der beiden Kristallphasen mit den verschiedenen Steigungen an der Fermikante, die durch Röntgenbeugung und Widerstandsmessung überprüft worden sind, behandelt. Durch Widerstandsmessungen wäre es nicht möglich, die Phase zu bestimmen, da das leitfähigere Kupfersubstrat die Ergebnisse ansonsten dominiert. Die *in situ* XPS-Valenzbandmessung kann als Methode etabliert werden, zwischen der Tantal- und der Kupferabscheidung oder vor eventuellen *in situ* Nachbehandlungen die vorherrschende Tantalphase zu bestimmen.

#### 5.4.2 Technologische Auswirkung der Ergebnisse

Um die Performance der Kupfermetallisierung zu erhöhen, wurde in dieser Arbeit der Fokus auf die Qualität des Tantals hinsichtlich Kristallwachstum und Leitfähigkeit gelegt, da sowohl die Barrierenleitfähigkeit einen Anteil am Kontaktwiderstand hat, als auch  $\alpha$ -Tantal das Wachstum einer bevorzugten Kupferorientierung begünstigt [117]. Um die Dicke der Tantalnitridschicht nicht zu erhöhen, gibt es die Möglichkeit, den Stickstoffanteil im Tantalnitrid durch Erniedrigung der Abscheideleistung oder Änderung des Stickstoffflussregimes zu erhöhen, die Bias-Spannung herabzusetzen oder das Substrat hin zu porösem Organosilikatglas zu verändern. Die Herabsetzung der Abscheideleistung für die Tantalnitridabscheidung kann dabei erst moderat erfolgen, da bei 5 kW Leistung noch prozessrelevante Komponenten, wie zum Beispiel die Uniformität über den Wafer, erst in den Griff zu bekommen sind. Jedoch ist es bei den immer kleiner werdenden Strukturen kaum ein Problem die Abscheidegeschwindigkeit dadurch etwas zu verringern. Die Erhöhung des Stickstoffflusses und die

Vorstabilisierung der Stickstoffatmosphäre in der Abscheidkammer sind aktuelle Trends, die erst seit kurzen umgesetzt werden und durch diese Arbeit vorweggenommen wurden.

In der Praxis werden die Seiten der Kontaktlöcher im dichten oder porösen SiCOH durch das Ätzen beschädigt und dadurch sowohl der Kohlenstoff selektiv entfernt, als auch die Poren geschlossen. Um die so erhöhte Permittivität  $\epsilon_r$  zu erniedrigen, wird in der Industrie durch aufwendige Oberflächenreparaturverfahren versucht, Kohlenstoff wieder an den Randzonen einzubringen und die Porosität wieder zu erhöhen. Die Rekonstruktion der ULK-Schicht ist, wie diese Arbeit gezeigt hat, auch wichtig für die Optimierung der Leitfähigkeit durch die Kristallstrukturausbildung der Barriere, da das beschädigte Material ansonsten dem als Substrat unvorteilhaften  $\text{SiO}_2$  ähnlich ist. Somit ist eine Oberflächenbehandlung des Substrates eine Möglichkeit, die krz-Kristallstruktur zu induzieren.

Die Ergebnisse dieser Studie legen nahe, dass Tantalasilizid das  $\beta$ -Tantal Wachstum fördert und dass dies desto besser unterdrückt werden kann, je mehr Tantalcarbid vorhanden ist. So wächst  $\alpha$ -Tantal besser auf SiCOH als auf  $\text{SiO}_2$  und besser auf ULK als auf SiCOH.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden sowohl Tantalschichten, als auch Tantalnitridschichten unter verschiedenen Abscheideleistungen auf SiO<sub>2</sub>, SiCOH und ULK mittels PVD abgeschieden. Zusätzlich wurden durch Veränderung der Bias-Spannung, *in situ* Nachbehandlung bei 300 °C und über 400 °C und Veränderung des Stickstoffregimes während der TaN-Beschichtung die Zusammensetzung der Barrierschichten verändert und untersucht. Zum Schluss wurden TaN/Ta Doppelschichtbarrieren hergestellt, wie sie auch industriell eingesetzt werden, und die untere Tantalnitridzwischen-schicht nach den Parametern der Einzelschichtexperimente angepasst.

Als Untersuchungsmethode hat sich das der PVD-Anlage *in situ* angeschlossene winkel-aufgelöste XPS als sehr wertvoll erwiesen, und es konnten damit sowohl chemische Informationen aus dem Interfacebereich der Einzelschichten, als auch die Anteile der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Die Doppelschichten wurden mittels Widerstandsmessung, Röntgenbeugung (XRD) und XPS hinsichtlich der Ausbildung der Tantal-kristallstruktur untersucht und unter Berücksichtigung der verschiedenen Substrate und Abscheideparameter verglichen.

Ziel dieser Arbeit war es die durch die immer geringer werdenden Strukturgrößen und Barri-erendicken auftauchenden Hindernisse in der Kupfermetallisierung hinsichtlich der konven-tionellen Tantal PVD-Prozesse mittels *in situ* ARXPS zu untersuchen. Durch das Verständnis der Barriereentwicklung sollten anschließend Messpraktiken ausgelotet und Lösungsansätze für Abscheideprozesse bis unterhalb des aktuellen Technologiestands von 32 nm gefunden werden.

Nach intensiven ARXPS-Studien war es möglich, Veränderungen im Interface zwischen den Tantalschichten und dem Substrat zu analysieren und deren Auswirkungen auf die Phasenausbildung des Tantals zu studieren. Zudem konnte durch ARXPS neben der mo-dellabhängigen Bestimmung der Barri-erendicken von bis zu 5 nm dünnen Schichten auch auf eine robuste Weise deren Tantal-Flächendichtebelegung festgelegt werden. Jedoch ist die Auswertung mittels ARXPS sehr aufwendig und bedarf ständiger Kontrolle der Rekon-struktions- und Fitmodelle. Somit ist diese Methode der Barri-erentiefenprofilierung von Tan-tal nur bedingt alltagstauglich. Im Laufe der Arbeit wurde das XPS-Valenzband zur *in situ*



Unterscheidung der kubischen  $\alpha$ -Tantalphase und der tetragonalen  $\beta$ -Tantalphase herangezogen und als eine alternative Bestimmungsmethode zur Kristallstruktur neben XRD und der Widerstandsmessung als erweiterte XPS-Analytik von Tantalschichten etabliert.

Die elektrischen und kristallographischen Eigenschaften der Tantalschicht in der Barriere können bei gleichzeitiger Schrumpfung der Strukturen beibehalten werden, indem man den Stickstoffgehalt der zuerst abgeschiedenen Tantalnitridschicht erhöht oder zu einem anderen Substrat übergeht. Der Einbau des Stickstoffs lässt sich besonders gut für sehr dünne Schichten mittels *in situ* XPS beobachten. Dabei wurde ein positiver Trend hinsichtlich des  $\alpha$ -Tantalwachstums durch Erhöhung des Stickstoffflusses, früheren Stickstoffeinlasses und erniedrigter Abscheideleistung erzielt. Eine Erklärung dafür kann die bessere Isolation zum Substratinterface sein, welches bei  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiCOH}$  üblicherweise das nicht gewollte tetragonale  $\beta$ -Tantal zur Folge hat.

Das Substrat kann entweder an sich variiert werden, oder man verändert das Zusammenspiel der abgeschiedenen Tantalatome und des Substrates, indem man die Oberfläche verändert. Sowohl beim Wechsel von Siliziumdioxid über  $\text{SiCOH}$  zu ULK, als auch durch das Reduzieren der Bias-Spannung findet sich weniger Tantalsilizid am Interface und gleichzeitig wird die Nukleation der  $\alpha$ -Tantalphase begünstigt, wie in Abbildung 5.12 auf Seite 105 zu sehen ist. Eine weitere Methode der direkten Einflussnahme auf das Interface findet durch das Erhitzen einer sehr dünnen Tantalschicht auf  $\text{SiCOH}$  bei  $400^\circ\text{C}$  statt. Hierbei bildet sich mehr Tantalcarbid als Tantalsilizid am Interface und eine nachfolgend abgeschiedene Tantalschicht zeigt deutliche  $\alpha$ -Tantalphasenanteile. Somit zeigt sich das Tantalsilizid im Interface, beziehungsweise dessen Ersetzung durch Tantalcarbid, als mutmaßliche Quelle für die Tantalphasenbildung und somit wichtig für die in der Einleitung aufgeworfene Fragestellung bezüglich des Verständnisses des komplexen Zusammenspiels zwischen dem Substrat, den verschiedenen PVD-Abscheideregimes und den Nukleierungsmechanismen. So zielen alle Methoden das präferierte  $\alpha$ -Tantal zu bilden darauf hin die Tantalschicht möglichst gut vom Silizid-Interface zu isolieren, oder die Silizidbildung gleich bei der Bildung zu unterdrücken.

Nach dem Vergleich verschiedener Tantal/-Tantalnitridrezepte auf blanken siliziumhaltigen Substraten wurden auch Barrieredoppelschichten nach den bewährten Rezepten auf einer in der selben Anlage *in situ* hergestellten Kupferkeimschicht abgeschieden, da sich üblicherweise in strukturierten Proben unterhalb der Vias Kupfer der vorherigen Metallisierungsebene befindet. Durch Valenzbanduntersuchungen an den auf Kupfer abgeschiedenen Doppelschichten wurde bei Variation der Tantalnitridabscheideparameter auch festgestellt, dass es bei einem höheren Stickstoffgehalt in dieser Zwischenschicht zu einem steileren Anstieg an der Fermikante kommt. In strukturierten Proben ändert sich bei gleich bleibenden

---

Dimensionen der Kontaktwiderstand ebenfalls gemäß der Reihenfolge, wie sie auch bei den nicht strukturierten Proben für den Schichtwiderstand zu sehen war. Somit sind die Ergebnisse der Studie auch auf reale Systeme übertragbar. Hier kann es lohnenswert sein, die weiteren in dieser Arbeit erprobten Einflüsse auf die Kristallausbildung, wie die Biasspannung, das Annealregime und die Substratabhängigkeit, ebenfalls auf strukturierte Proben anzuwenden und zu bewerten.

Durch weitere Oberflächenmodifikationen der Substrate kann das Wachstum weiter beeinflusst werden. So werden beim Ätzen der Strukturen die Randbereiche der Vias beschädigt. Dies wird im nach hinein durch so genannte „Repair“-Chemikalien rückgängig zu machen versucht, was sich durch eine veränderte Oberflächenchemie, vor allem hinsichtlich des Kohlenstoffs, bemerkbar macht. Durch diese Wiederherstellung des Kohlenstoff an den Grenzgebieten und das damit verbundene Erhöhen des Tantalcarbids, welches sich während der Tantalabscheidung bildet, kann dies somit zu einem positiven Effekt hinsichtlich der  $\alpha$ -Phasenausbildung führen. Dies kann dahingehend im Zusammenhang mit weiteren umfangreichen „Repair“-Chemikalienstudien untersucht werden. Andere Modifikationen, um die Oberfläche anstatt mit Kohlenstoff mit Stickstoff aus Ammoniak zu terminieren, sind ebenfalls viel versprechend und könnten somit ebenfalls mit untersucht werden [83].

Anstatt mittels PVD abgeschiedenem Tantalnitrid ist auch mittels ALD oder CVD abgeschiedenes Tantalnitrid als Zwischenschicht interessant. Bei rein thermischen ALD erhält man Schichten mit sehr hohem Stickstoffanteil und erst durch Plasma unterstütztes ALD wird dies kontrollierbar, und zudem wird durch das Plasma ebenfalls der Kohlenstoffanteil reduziert [133]. Über Tantalverbindungen hinaus sind auch andere Übergangsmetalle und deren Verbindungen als Zwischenschicht denkbar. Mögliche Kandidaten sind hierbei zum Beispiel Ruthenium, Kobalt und Titan.

Die winkelaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie stößt bei Laborgeräten an messtechnische Grenzen. Die Algorithmen sind meist nicht universell einsetzbar und müssen sich weiterhin beweisen [10]. Besonders die Behandlungen der Rauheit und der elastischen Streuung stellen eine Herausforderung dar. Die Nachteile von Laborgeräten können durch ARXPS an einem Synchrotron minimiert werden. Für weitergehende Studien ist es anzuraten zur Referenzierung des Barrierematerialgehalts und dem Vergleich zu den mittels ARXPS erzielten Ergebnissen, soweit es möglich ist, RBS Messungen anzuschließen.

## Literaturverzeichnis

- [1] D.R. Lide, Herausgeber. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press LLC., 2006.
- [2] *ITRS 2011. Information Technology Roadmap for Semiconductors*. [Http://public.itrs.net](http://public.itrs.net).
- [3] C. Palacio, J. J. M. Sanz und J.M. Martinez-Duart, *Thin Solid Films* **124** (1985), 243.
- [4] S. Hofmann und J. Sanz, *Fresenius Z AnalChem* **314** (1983), 215.
- [5] L.G. Feinstein und R. Huttemann, *Thin Solid Films* **16** (1973), 129.
- [6] S. Kohli, P.R. McCurdy, C.D. Rithner, P.K. Dorhout, A.M. Dummer, F. Brizuela und C.S. Menoni, *Thin Solid Films* **469-470** (2004), 404.
- [7] A. Einstein, *Ann. Phys. Leipzig* **17** (1905), 132.
- [8] *ISI Web of Science; www.isiknowledge.com*.
- [9] J.E. Castle und C.J. Powell, *Surface and Interface Analysis* **36** (2004), 225.
- [10] A. Herrera-Gomez, J.T. Grant, P.J. Cumpson, M. Jenko, F.S. Aguirre-Tostado, C.R. Brundle, T. Conard, G. Conti, C.S. Fadley, J. Fulghum, K. Kobayashi, L. Kövèr, H. Nohira, R.L. Opila, S. Oswald, R.W. Paynter, R.M. Wallace, W.S.M. Werner und J.Wolstenholme, *Surface and Interface Analysis* **41** (2009), 840.
- [11] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. 3. Auflage. Springer-Verlag Berlin, 2003.
- [12] C. Fadley, R. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov und S. Bergström, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **4** (1974), 93.
- [13] D.J. Kennedy und S.T. Manson, *Physical Review A* **5** (1972), 227.
- [14] R.F. Reilman, A. Msezane und S.T. Manson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8** (1976), 389.
- [15] C. Powell und A. Jablonski, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **178-179** (2010), 331.
- [16] J. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8** (1976), 129.
- [17] J.W. Cooper und S.T. Manson, *Physical Review* **177** (1969), 157.

- [18] J.M. Conny und C.J. Powell, *Surface and Interface Analysis* **29** (2000), 856.
- [19] M. Seah und M. Brown, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **95** (1998), 71.
- [20] R. Hesse: *Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse von Photoelektronenspektren und deren Verifizierung mittels mathematisch-numerischer Verfahren*. Universität Leipzig, Dissertation, 2006.
- [21] P.S. Bagus, F. Illas, G. Pacchioni und F. Parmigiani, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **100** (1999), 215.
- [22] J.F. Moulder, W.F. Stickle und K.D. Bomben: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. ULVAC-PHI. Inc., 1995.
- [23] D. Briggs und J. Rivière: *Practical Surface Analysis*, Band 1. 2. Auflage. Wiley, Chichester, UK, 1990.
- [24] J. Castle, H. Chapman-Kpodoa, A. Proctorb und A. Salvic, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **106** (2000), 65.
- [25] D.A. Shirley, *Physical Review B* **5** (1972), 4709.
- [26] S. Tougaard, *Surface and Interface Analysis* **11** (1988), 453.
- [27] I. 18115. *Surface chemical analysis - Vocabulary*. ISO, Geneva, 2001.
- [28] Tanuma, Penn und Powell, *Surface and Interface Analysis* **21** (1993), 165.
- [29] Powell und Jablonski. *NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database Version 1.0*. National Institute of Standards and technology, Gaithersburg, MD, USA (2001).
- [30] P. Cumpson und M.P. Seah, *Surface and Interface Analysis* **25** (1997), 430.
- [31] S. Oswald und F. Oswald, *Journal of Applied Physics* **100** (2006), 104504.
- [32] M. Kozłowska, R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, R. Hübner und K. Wetzig, *Surface and Interface Analysis* **36** (2004), 1600.
- [33] R. Paynter, *Surface and Interface Analysis* **27** (1999), 193.
- [34] M. Seah, J. Qiu, P. Cumpson und J. Castle, *Surface and Interface Analysis* **21** (1994), 336.
- [35] M. Seah und R. White, *Surface and Interface Analysis* **33** (2002), 960.
- [36] J. Hill, D. Royce, C. Fadley, L. Wagner und F. Grunthaner, *Chemical Physics Letters* **44** (1976), 225.
- [37] R. Champaneria, P. Mack, R. White und J. Wolstenholme, *Surface and Interface Analysis* **35** (2003), 1028.

- [38] S. Tougaard, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **5** (1987), 1275.
- [39] S. Tougaard, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **178-179** (2010), 128.
- [40] A. Livesey und G. Smith, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **67** (1994), 439.
- [41] R.L. Opila und J. Eng-Jr, *Progress in Surface Science* **69** (2002), 125.
- [42] C. Duller, *Austrian Journal of Statistics* **32** (2003), 183.
- [43] Thermo Electron Corporation, East Grinstead, England. *Theta300 - Operators Reference Manual*, ha600070. Auflage. 3.
- [44] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken und G. Teichert: *Moderne Röntgenbeugung*, Band 1. B. G. Teubner Verlag, 2005. ISBN 3519005220.
- [45] L. Parratt, *Physical Review* **95** (1954), 359.
- [46] D.K. Bowen und T. Brian K: *X-Ray Metrology in Semiconductor Manufacturing*. CRC Press, 2006. ISBN 0849339288.
- [47] L. Nevot und P. Croce, *Rev. Phys. Appl.* **15** (1980), 761.
- [48] K. Stoev und K. Sakurai, *The Rigaku Journal* **14** (1997), 22.
- [49] L. Reimer: *Transmission Electron Microscopy*. 2. Auflage. Springer-Verlag, 1989. ISBN 3540504990.
- [50] C.R. Brundle, J. Charles A. Evans und S. Wilson, Herausgeber. *Encyclopedia of Materials Characterization*. Materials Characterization. Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 0750691689.
- [51] A.A. Istratov und E.R. Weber, *Jour. Electrochem. Soc.* **149** (2002), G21.
- [52] D. Edelstein, C. Uzoh, C.C. Jr., P. DeHaven, P. Buchwalter, A. Simon, E. Cooney, S. Malhotra, D. Klaus, H. Rathore, B. Aganvala und D. Nguyen: *A High Performance Liner for Copper Damascene Interconnects*. *A High Performance Liner for Copper Damascene Interconnects*, In *Proc. IITC*. (2001) Seiten 9–11.
- [53] J. Baumann: *Herstellung, Charakterisierung und Bewertung von leitfähigen Diffusionsbarrieren auf Basis von Ta, Ti und W für die Kupfermetallisierung von Siliciumschaltkreisen*. Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 2003. ISBN: 3-8322-2532-3.
- [54] G.S. Chen, P.Y. Lee und S.T. Chen, *Thin Solid Films* **353** (1999), 264.
- [55] M. Stavrev, D. Fischer, F. Praessler, C. Wenzel und K. Drescher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999), 993.
- [56] P. Gallais, J. Hantzpergue, J. Remy und D. Roptin, *Thin Solid Films* **165** (1988), 227.

- [57] K. Holloway, P.M. Fryer, C.C. Jr., J.M.E. Harper, P.J. Bailey und K.H. Kelleher, *Journal of Applied Physics* **71** (1992), 5433.
- [58] S. Jain, V. Zubkov, T. Nowak, A. Demos und J.C. Rocha, *Solid State Tech.* **48** (2005), 236120.
- [59] A. Grill, *Journal of Applied Physics* **93** (2003), 1785.
- [60] B. Chandran, R. Mahajan, M. Bohr, C.H. Jan und Q. Vu, *Future Fab International* **17** (2004), 121.
- [61] M.M. Chow, J.E. Cronin, W.L. Guthrie, C.W. Kaanta, B. Luther, W.J. Patrick, K.A. Perry und C.L. Standley. *Method for producing coplanar multi-level metal/insulator films on a substrate and for forming patterned conductive lines simultaneously with stud vias*, 12 1988. Patent.
- [62] D. Edelstein, C. Uzoh, C.C. Jr., P. DeHaven, P. Buchwalter, A. Simon, E. Cooney, S. Malhotra, D. Klaus, H. Rathore, B. Aganvala und D. Nguyen: *A High Performance Liner for Copper Damascene Interconnects. A High Performance Liner for Copper Damascene Interconnects*, In *Proc. IITC.* (1997).
- [63] P.C. Andricacos, *ECS INTERFACE* **8** (1999), 32.
- [64] A.E. Braun, *Semiconductor International* **4** (1999).
- [65] A. Grill: *Cold Plasma in Materials Fabrication.* IEEE Press, 1993.
- [66] T.P. Chiang, Y.D. Cong, P. Ding, J. Fu, H.H. Tang und A. Tolia. *Plasma reactor and shields generating self-ionized plasma for sputtering*, 06 2002. Patent.
- [67] A.A. Mayo, S. Hamaguchi, J.H. Joo und S.M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** (1997), 1788.
- [68] K. Seshan, Herausgeber. *Handbook of Thin Film Deposition - Processes and Technologies.* 2. Auflage. Noyes Publications, 2002.
- [69] H. Wolf, R. Streiter, M. Friedemann, P. Belsky, O. Bakaeva, T. Letz und T. Gessner, *Microelectronic Engineering* **87** (2010), 1907.
- [70] G. Franz: *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik.* Springer, 2003.
- [71] Applied Materials, Inc. *Endura HP PVD - Functional description.*
- [72] S. Rossnagel, *IBM Journal of Research and Development* **43** (1999), 163.
- [73] M. Zier: *Untersuchungen zu Schichtwachstum und Grenzflächen an Ta-basierten Dünnschichten mittels XPS.* TU-Dresden, Dissertation, 2007.
- [74] A. Cros und K. Tu, *Journal of Applied Physics* **60** (1986), 3323.
- [75] R. Beyers, *Journal of Applied Physics* **56** (1984), 147.

- [76] A. Lemonds, T. Bolom, W. Ahearn, D. Gay, J. White und J. Ekerdt, *Thin Solid Films* **488** (2005), 9.
- [77] S. Murarka: *Silicides for VLSI applications*. Academic Press, New York, 1983.
- [78] F. Himpsel, F. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. Yarmoff und G. Hollinger, *Physical Review B* **38** (1988), 6084.
- [79] F.R. McFeely, K.Z. Zhang und M.M.B. Holl, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996), 2824.
- [80] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche, M. Kozłowska und K. Wetzig, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **137-140** (2004), 229.
- [81] X. Zhao, N. Magtot, M. Leavy und J. Kelber, *Thin Solid Films* **415** (2002), 308.
- [82] J.W. Lee, M.H. Ham, W.J. Maeng, H. Kim und J.M. Myoung, *Microelectronic Engineering* **84** (2007), 2865.
- [83] J. Wilks und J. Kelber, *Applied Surface Science* **255** (2009), 9543.
- [84] C.L. Tien, *Applied Surface Science* **255** (2008), 2890.
- [85] I. Karmakov, A. Konova, E. Atanassova und A. Paskaleva, *Applied Surface Science* **255** (2009), 9211.
- [86] E. Atanassova, D. Spassov, A. Paskaleva und K. Kostov, *Applied Surface Science* **253** (2006), 2841.
- [87] H.J. Park, A. Mao, D.-L.-Kwong und J.M. White, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000), 2522.
- [88] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult und P. Marcus, *Materials Science and Engineering* **B55** (1998), 134.
- [89] J. Tong, D. Martini, N. Magtoto und J. Kelber, *J. Va. Sci. Technol. B* **21** (2003), 293.
- [90] S.J. Wang, H.Y. Tsai, S.C. Sun und M.H. Shiao, *Jpn. J. Appl. Phys* **40** (2001), 6212.
- [91] G.S. Chen und S.C. Huang, *Journal of The Electrochemical Society* **148** (2001), G424.
- [92] S. Kim und B. Cha, *Thin Solid Films* **475** (2005), 202.
- [93] P. Violet, E. Blanquet und O.L. Bacq, *Microelectronic Engineering* **83** (2006), 2077.
- [94] C. Stampfl und A.J. Freeman, *Physical Review B* **71** (2005), 024111.
- [95] W.J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto und K. Domen, *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003), 1798.
- [96] A. Arranz und C. Palacio, *Applied Physics A* **81** (2005), 1405.
- [97] W.H. Lee, J.C. Lin und C. Lee, *Materials Chemistry and Physics* **68** (2001), 266.

- [98] J. Liu, J. Bao, M. Scharnberg, W.C. Kim, P.S. Ho und R. Laxman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** (2005), 1107.
- [99] H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer und F. Benesovsky, *Monatshefte für Chemie* **84** (1952), 1.
- [100] A.L. Bowman, *J. phys. Chem.* **65** (1961), 1596.
- [101] P.M. McKenna, *Ind. Eng. Chem* **28** (1936), 767.
- [102] M. Schütte: *Neue Wege zu Metallsiliziden*. Universität Hannover, Dissertation, 2004.
- [103] H. Inui, A. Fujii, T. Hashimoto, K. Tanaka, M. Yamaguchi und K. Ishizuka, *Acta Materialia* **51** (2003), 2285.
- [104] Y. Zhou, Z. Xie, H. Xiao, P. Hu und J. He, *Vacuum* **83** (2009), 286.
- [105] L.A. Clevenger, A. Mutscheller, J.M.E. Harper, C. Cabral-Jr. und K. Barmak, *Journal of Applied Physics* **72** (1992), 4918.
- [106] M. Traving, I. Zienert, E. Zschech, G. Schindler, W. Steinhögl und M. Engelhardt, *Applied Surface Science* **252** (2005), 11.
- [107] J.C. Tsao, C.P. Liu, Y.L. Wang, Y.S. Wang und K.W. Chen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008), 501.
- [108] S. Rengarajan, M.A. Miller, P. Ding und T.P. Chiang. *Low Resistivity Tantalum Nitride/Tantalum Bilayer Stack*, 1 2003. Patent WO2003009372.
- [109] N. Nnolim, T. Tyson und L. Axe, *Journal of Applied Physics* **93** (2003), 8.
- [110] M. Neumann und K. Kuepper, *Surface Science* **603** (2009), 1613.
- [111] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche und K. Wetzig, *Applied Surface Science* **252** (2005), 234.
- [112] S. Oswald, M. Zier, R. Reiche und K. Wetzig, *Surface and Interface Analysis* **38** (2006), 590.
- [113] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche und K. Wetzig, *Microchim Acta* **156** (2007), 99.
- [114] S. Oswald und F. Oswald, *Interface and Surface Science* **40** (2008), 700.
- [115] K. Hamioud, V. Arnal, A. Farcy, V. Jousseau, A. Zenasni, B. Icard, J. Pradelles, S. Manakli, P. Brun, G. Imbert, C. Jayet, M. Assous, S. Maitrejean, D. Galpin, C. Monget, J. Guillan, S. Chhun, E. Richard, D. Barbier und M. Haond, *Microelectronic Engineering* **87** (2010), 316.
- [116] J. Wilks, N. Magtoto, J. Kelber und V. Arunachalam, *Applied Surface Science* **253** (2007), 6176.



- [117] H. Donohue, J. Yeoh, K. Giles und K. Buchanan, *Microelectronic Engineering* **64** (2002), 299.
- [118] H. Donohue. *Deposition of a Tantalum Film*, 01 2003. Patent WO 03/008660.
- [119] J.J. Senkevich, T. Karabacak, D.L. Bae und T.S. Cale, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** (2006), 534.
- [120] R. Hoogeveen, M. Moske, H. Geisler und K. Samwer, *Thin Solid Films* **275** (1996), 204.
- [121] Y. Wu und M. Eizenberg, *Thin Solid Films* **514** (2006), 33.
- [122] E. Eisenbraun, O. van der Straten, Y. Zhu, K. Dovidenko und A. Kaloyeros, *IEEE* (2001), 207.
- [123] J. Liu: *Formation of Ultra-thin Ta-based Cu Diffusion Barrier with Atomic Layer Deposition*. The University of Texas at Austin, Dissertation, 2006.
- [124] H. Wojcik, M. Friedemann, F. Feustel, M. Albert, S. Ohsiek, J. Metzger, J. Voss, J. Bartha und C. Wenzel: *A comparative study of thermal and plasma enhanced ALD Ta-N-C films on SiO<sub>2</sub>, SiCOH and Cu substrates. A comparative study of thermal and plasma enhanced ALD Ta-N-C films on SiO<sub>2</sub>, SiCOH and Cu substrates*, In *International Interconnect Technology Conference - IEEE*. (2007).
- [125] C.J. Powell und J.M. Conny, *Surface and Interface Analysis* **41** (2009), 804.
- [126] L. Gerlich. *Die Charakterisierung von dünnen Tantalsschichten auf SiO<sub>2</sub> mittels XPS*. Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 2008.
- [127] G. Tasneem, C. Tomastik, S. Gerlhold, W. Wernder, W. Smekal und C. Powell, *Surface and Interface Analysis* **43** (2010), 934.
- [128] E. Atanassova, T. Dimitrova und J. Koprinarova, *Applied Surface Science* **84** (1995), 193.
- [129] E. Atanassova und D. Spassov, *Applied Surface Science* **135** (1998), 71.
- [130] T.E. Kim, S. Han, W. joon Son, E. Cho, H.S. Ahn und S. Shin, *Computational Materials Science* **44** (2008), 577.
- [131] G. Tasneem, W.W.W. Smekal und C. Powell, *Surface and Interface Analysis* **42** (2010), 1072.
- [132] P.J. Cumpson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **73** (1995), 25.
- [133] H. Kim, C. Detavenier, O. van der Straten, S.M. Rosnagel, A.J. Kellock und D.G. Park, *Journal of applied Physics* **98** (2005), 014308.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Anzahl Veröffentlichungen von 1991 bis 2010 über XPS und AES. . . . .	4
2.2	Energiediagramm für den XPS-Emissionsprozess. . . . .	5
2.3	Differentieller Wirkungsquerschnitt $d\sigma$ und Raumwinkelement $d\Omega$ . . . . .	7
2.4	Elektronenbindungsenergien nach der Atomzahl $Z$ aufgetragen. . . . .	8
2.5	Schemaische Darstellung der elastischen Streuung von Photoelektronen. . . . .	11
2.6	Korrekturfaktoren für die Einrechnung des elastischen Anteils der DDF. . . . .	12
2.7	Winkelprofil und relatives Tiefenprofil einer dicken Tantalschicht mit oxidierter Deckschicht. . . . .	14
2.8	Exponentieller Abfall des Siliziumsignals in SiCOH und in Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	16
2.9	Schichtstapel für Tantal auf SiCOH. . . . .	16
2.10	Exponentieller Abfall der zu erwartenden Signale aus verschiedenen Tiefen in einem Schichtstapel. . . . .	17
2.11	Die Hauptkomponenten des Röntgen-Photoelektronenspektrometers . . . . .	19
2.12	Optische Entsprechung für die Punkt-zu-Punkt und die -zu-Fläche Abbildung.	20
2.13	GIXRD-Aufbau nach der asymmetrischen Bragg-Geometrie. . . . .	22
2.14	Prinzip der Röntgenreflektometrie. . . . .	23
2.15	TEM - Tecnai-Modell der Firma FEI und schematische Darstellung. . . . .	24
3.1	Der Einfluss der Signalverzögerung als Funktion der Technologiegeneration [60].	27
3.2	Dual-Damascene Prozess I mit Resiststrukturierung und je zwei Ätzschritten	28
3.3	Dual-Damascene Prozess II mit Barrier/Seed Beschichtung strukturierter Wafer	29
3.4	PVD Kammer mit Plasmaprozessen . . . . .	30
3.5	Endura2 Clustertool von Applied Materials, Inc. . . . .	32
3.6	Endeffektor aus der Endura von Applied Materials, Inc. . . . .	33
3.7	Vakuumbereiche des Depositionsclusters und der XPS-Kammern . . . . .	34
3.8	Sequenz für die Barrier/Seed Beschichtung und für die <i>in situ</i> XPS-Analysen	35
3.9	Beispiel eines 5 kW TaN Beschichtungsrezepts für a) stickstoffreiches TaN mit vorstabilisiertem Gasfluss und b) Standard TaN. . . . .	36
3.10	Übersichtsspektrum einer Tantalnitridschicht auf Organosilikatglas . . . . .	38
3.11	Zustandsdichtendiagramm von Tantal für die krz und die tetragonale Kristallstruktur. . . . .	43
4.1	Fit-Beispiel für Si2p, O1s und C1s XPS-Spektren . . . . .	46
4.2	Fit-Beispiel für das Ta4f XPS-Spektrum. . . . .	47
4.3	XPS Spektren nach der Abscheidung von Ta auf SiCOH bei niedriger Abscheideleistung. . . . .	51
4.4	<i>In situ</i> XPS Winkelprofile von Ta auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung.	51

4.5	Alterungsstudie: XPS Spektren von Ta auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung. . . . .	53
4.6	<i>In situ</i> und <i>ex situ</i> XPS Winkelprofile von Ta auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung. . . . .	55
4.7	<i>In situ</i> XPS Spektren von Ta auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung. . . . .	55
4.8	<i>In situ</i> XPS Spektren von Ta auf ULK bei niedriger Depositionsleistung. . . . .	57
4.9	<i>In situ</i> XPS Winkelprofile von Ta auf ULK bei niedriger Depositionsleistung. . . . .	58
4.10	<i>In situ</i> XPS Spektren von Ta auf ULK bei hoher Depositionsleistung. . . . .	59
4.11	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf SiO <sub>2</sub> gestaffelt für N-Einlasszeitpunkt. . . . .	60
4.12	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf SiO <sub>2</sub> bei hoher Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss. . . . .	61
4.13	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf SiO <sub>2</sub> bei hoher Depositionsleistung und hohem Stickstofffluss. . . . .	62
4.14	<i>In situ</i> XPS Winkelprofile von TaN auf SiO <sub>2</sub> bei hoher Depositionsleistung. . . . .	63
4.15	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung. . . . .	64
4.16	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung mit hohem Stickstofffluss. . . . .	65
4.17	<i>In situ</i> XPS Winkelprofile von TaN auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss. . . . .	67
4.18	<i>In situ</i> XPS Winkelprofile von TaN auf SiCOH bei niedriger Depositionsleistung und bei hohem Stickstofffluss. . . . .	67
4.19	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss. . . . .	68
4.20	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung mit hohem Stickstofffluss. . . . .	69
4.21	<i>In situ</i> XPS Winkelprofile von TaN auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung. . . . .	71
4.22	<i>In situ</i> XPS Winkelprofile von TaN auf SiCOH bei hoher Depositionsleistung und hohem Stickstofffluss. . . . .	71
4.23	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf ULK bei niedriger Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss. . . . .	72
4.24	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN auf ULK bei niedriger Depositionsleistung und hohem Stickstofffluss. . . . .	73
4.25	<i>In situ</i> XPS Winkelprofile von TaN auf ULK bei niedriger Depositionsleistung. . . . .	74
4.26	<i>In situ</i> XPS Spektren von Tantal auf SiO <sub>2</sub> mit verschiedenem Bias. . . . .	75
4.27	<i>In situ</i> XPS Spektren von Tantal auf SiCOH mit verschiedenem Bias. . . . .	76
4.28	<i>In situ</i> XPS Spektren von Tantalnitrid auf SiO <sub>2</sub> mit verschiedenem Bias. . . . .	77
4.29	<i>In situ</i> XPS Spektren modifizierter Tantal-auf-SiO <sub>2</sub> Schichten. . . . .	78
4.30	<i>In situ</i> XPS Spektren modifizierter Tantal-auf-SiCOH Schichten. . . . .	79
4.31	XRD-Reflexe von etwa 20 nm dicken Tantalschichten auf SiCOH mit verschiedenen Zwischenanhealtemperaturen. . . . .	80
4.32	XRD-Reflexe der Tantaldeckschicht für verschiedene Substrate und TaN-Zusammensetzungen der 3 nm dicken Zwischenschicht. . . . .	82
4.33	Widerstand der Tantaldeckschicht in Abhängigkeit der TaN Schichtdicke. . . . .	83
4.34	XRD für die Tantalmischphase und die $\alpha$ -Tantalphase. . . . .	83
4.35	Valenzband-XPS für 20 nm Tantal auf verschiedenen Substraten. . . . .	85

4.36	XRD von 10 nm Ta auf SiO <sub>2</sub> und auf ULK. . . . .	85
4.37	Valenzband-XPS für 20 nm Tantal auf verschieden dickem TaN und für verschieden Dicke Tantalschichten direkt auf SiCOH und ULK . . . . .	86
4.38	<i>In situ</i> XPS-Valenzbandaufnahme von TaN/Ta Doppelbarrieren auf Kupfer. .	87
4.39	<i>In situ</i> XPS Spektren von TaN/Ta auf Cu für TaN mit niedrigem und hohem Stickstoffgehalt. . . . .	87
5.1	Schichtstapel für Tantal auf SiCOH . . . . .	89
5.2	Stickstoffgehalte von bei 5 kW und 18 sccm Stickstofffluss abgeschiedenen TaN-Schichten auf verschiedenen Substraten . . . . .	91
5.3	Stickstoffgehalt gegen Depositionszeit aufgetragen für unterschiedliche Abscheideparameter . . . . .	95
5.4	XRD-Reflexe für stickstoffreiche TaN <sub>x</sub> Schichten . . . . .	96
5.5	Die Flächendichtenentwicklung von TaN auf SiCOH mit niedriger Depositionsleistung und niedrigem Stickstofffluss . . . . .	99
5.6	XRR-Messung von 10 nm Tantal auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	100
5.7	XRR-Messung von 10 nm Tantal auf ULK . . . . .	100
5.8	α- und β-Tantalphasenwachstum aufgetragen für unterschiedliche Abscheide-rezepten und -zeiten für TaN auf SiO <sub>2</sub> , SiCOH und ULK . . . . .	101
5.9	Parallel- und Serienschaltung im Via . . . . .	102
5.10	TEM-Abbildung von Viabarrieren mit Standardrezept und mit hohem Stickstoffanteil im Tantalnitrid. . . . .	103
5.11	Vergleich der Kontaktwiderstände der vier benutzten Rezepte . . . . .	104
5.12	Vergleich des Tantalsilizidgehalts bei Abscheidung auf SiCOH und auf ULK .	105

# Tabellenverzeichnis

1.1	Barrierendickenentwicklung laut ITRS2011 für die erste Metallisierungsebene	2
2.1	Dublettaufspaltung.	9
3.1	Physikalische und chemische Eigenschaften von Tantal	26
3.2	Prozessparameter der Tantalabscheidung in der EnCoRe PVD Kammer von Applied Materials, Inc.	37
3.3	Charakteristische Photoelektronenlinien (PE) und deren Bindungsenergien (BE) [22].	39
3.4	Bindungsenergien von Si und Si-O- bzw. Si-Ta-Verbindungen.	39
3.5	Bindungsenergien von verschiedenen Ta-O Verbindungen.	40
3.6	Bindungsenergien von Ta-C und C-C Verbindungen.	40
3.7	Ta4f-Bindungsenergien vom metallischen Tantal und von Tantalnitridverbindungen.	41
3.8	Physikalische und chemische Eigenschaften von Tantalverbindungen [53, 93, 99, 100, 101].	42
4.1	Versuchsreihe für hohe Depositionsleistungen.	45
4.2	Versuchsreihe für niedrige Depositionsleistungen.	46
4.3	Mit CasaXPS einzustellende Parameter.	48
4.4	Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der aufgenommenen Photoemissionen der unterschiedlichen Orbitale.	48
4.5	ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit niedriger Leistung abgeschiedenem Ta auf SiCOH und Ta auf ULK.	52
4.6	<i>In situ</i> und <i>ex situ</i> ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für zwei Sekunden lang mit niedriger Leistung abgeschiedenen Ta Schichten auf SiCOH.	54
4.7	ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit hoher Leistung und niedrigem Stickstofffluss abgeschiedenem TaN auf SiO <sub>2</sub> .	63
4.8	ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit niedriger Leistung abgeschiedenen TaN Schichten	66
4.9	ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit hoher Leistung abgeschiedenen TaN Schichten	70
4.10	ARXPS-Daten zu Dicken und Flächendichten für mit niedriger Leistung abgeschiedenen TaN Schichten	75
4.11	Vergleich der verschiedenen Bias-Spannungen hinsichtlich Silizid und Carbiddbildung für Tantal auf SiCOH.	77
4.12	Vergleich von zwei Sekunden Tantalabscheidungen nach verschiedenen Temperaturbehandlungen hinsichtlich Silizid- und Carbiddbildung	78

4.13	Vergleich der unterschiedlichen Abscheidemodi einer etwa 3 nm dicken Tantalnitrid-Zwischenschicht durch die resultierende Tantalphase . . . . .	81
4.14	Vergleich der Tantalphasen bei verschiedenen dicken Tantalnitridschichten. . . . .	82
6.2	Bindungsenergien für Ta auf SiCOH mit geringer Abscheideleistung . . . . .	125
6.3	Bindungsenergien für Ta auf SiCOH mit hoher Abscheideleistung . . . . .	125
6.4	Bindungsenergien für Ta auf ULK mit niedriger Abscheideleistung . . . . .	125
6.5	Bindungsenergien für TaN auf SiO <sub>2</sub> mit hoher Abscheideleistung und niedrigem Stickstofffluss . . . . .	126
6.6	Bindungsenergien für TaN auf SiO <sub>2</sub> mit hoher Abscheideleistung und hohem Stickstofffluss . . . . .	126
6.7	Bindungsenergien für TaN auf SiCOH mit niedriger Abscheideleistung und niedrigem N-Fluss . . . . .	126
6.8	Bindungsenergien für TaN auf SiCOH mit niedriger Abscheideleistung und hohem N-Fluss . . . . .	126
6.9	Bindungsenergien für TaN auf SiCOH mit hoher Abscheideleistung und niedrigem N-Fluss . . . . .	127
6.10	Bindungsenergien für TaN auf SiCOH mit hoher Abscheideleistung und hohem N-Fluss . . . . .	127
6.11	Bindungsenergien für TaN auf ULK mit niedriger Abscheideleistung und sowohl niedrigem als auch hohem N-Fluss . . . . .	127

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFM	atomic force microscope (Rasterkraftmikroskop)
ALD	atomic layer deposition (Atomlagenabscheidung)
ARXPS	angle resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy (winkelaufgelöste XPS)
a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheiten)
BE	Bindungsenergie
BEOL	Back End Of Line
CS2	Cumpson Seah 2 (Formel)
CAE	constant analyser energy
CMP	chemisch-mechanisches Polieren
CNT	Fraunhofer Center Nanoelektronische Technologien
CVD	chemical vapour deposition (chemische Dampfphasenabscheidung)
DC	direct current (Gleichstrom)
DDF	depth distribution function (Tiefenverteilungsfunktion)
Dep.	Deposition(s)
EAL	effective attenuation length (effektive Abklinglänge)
et al.	et alii (Latein: und andere/und Kollegen)
EnCoRe	Enhanced Coverage with Resputtering
FOUP	front opening unified pod
FWHM	full width at half maximum (Halbwertsbreite)
GIXRD	grazing incidence XRD (Röntgenbeugung bei streifenden Einfall)
HV	high vacuum
IFW	Institut für Werkstoffforschung, Dresden
ILD	inter-level dielectric
IMFP	inelastic mean free path (mittlere inelastische Weglänge)
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
LL	load lock
LTS	long through sputtering
MFC	mass flow controller
MSQ	methyl silsesquioxane
NIST	National Institute of Standards and Technology
PDMAT	Pentakis(dimethylamino)Tantal
PVD	physical vapour deposition (Physikalische Dampfphasenabscheidung)
RDP	relative depth plot (relative Tiefenverteilung)
RF	radio frequency
RGA	Restgasanalysator

Abkürzung	Bedeutung
$R_s$	Schichtwiderstand
sccm	standard cubic centimeters per minute
SiCOH	organo silicate glass (Si, C, O, H)
SIMS	secondary ion mass spectrometry
SIP	self-ionized plasma (Selbstionisierendes Plasma)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UHV	ultra high vacuum
ULK	ultra-low-k
UPS	Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)
XRR	X-ray reflectometry (Röntgenreflektometrie)



# Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
$\alpha$	Regler für Regularisierungsmethoden
$\beta$	Asymmetrieparameter
$c$	Konzentration
$d$	Schichtdicke
$e$	Elementarladung eines Elektrons $=1,602 \cdot 10^{-19}$ C
$E_p$	Passenergie
$\epsilon_r$	Permittivität
$g$	Gitterkonstante
$\Delta H_B^0$	Bildungsenthalpie
$I$	Photoelektronenintensität
$J_0$	Photonenintensität
$\kappa$	alternativer Ausdruck der Permittivität $\epsilon_r$
$L_A(\gamma, \beta)$	Winkelverteilung der Elektronen
$\lambda$	Abklinglänge
$h$	Plancksches Wirkungsquantum $= 4,1357 \cdot 10^{-15}$ eVs
$N_A$	Avogadrokonstante $= 6,022 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$
$\nu$	Frequenz
$p$	Druck in mbar (bei torr gilt: 1 torr = 1,33 mbar)
$\phi, W$	Austrittsarbeit
$\rho$	spezifischer Widerstand
$Q$	Qualitätsfaktor
$R_S$	Schichtwiderstand
$S$	Entropie
$\sigma$	totaler Wirkungsquerschnitt
$\sigma_k$	Varianz der k-ten Messung
$t$	Schichtdicke (engl.: thickness)
$T(E_A)$	Transmissionsfunktion
$\theta$	Photoelektronenaustrittswinkel relativ zur Oberflächennormalen
$u$	atomare Masseneinheit
$V_r$	Verzögerungsspannung
$W$	Austrittsarbeit (engl.: work function)
$\chi^2$	Fehler zwischen gemessenen und berechneten Daten
$\Delta\Omega$	infinitesimales Raumwinkelement

# Anhang

**Tabelle 6.2.** Bindungsenergien für Ta auf SiCOH mit geringer Abscheideleistung

dep.zeit [s]	0,5	1	2	3	5	10
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,5	22,5	22,3	22,2	22,0	22,0
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,7	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5
BE von O1s [eV]	530,9	530,9	530,9	530,9	530,9	530,9
BE von C1s [eV]	282,6	282,6	282,6	282,6	282,6	282,6

**Tabelle 6.3.** Bindungsenergien für Ta auf SiCOH mit hoher Abscheideleistung

dep.zeit [s]	1	2	8	16
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,0	22,0	21,9	21,9
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,5	98,5	-	-
BE von O1s [eV]	531,0	531,0	530,9	530,9
BE von C1s [eV]	282,5	282,5	-	-

**Tabelle 6.4.** Bindungsenergien für Ta auf ULK mit niedriger Abscheideleistung

dep.zeit [s]	1	2	5
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,2	22,1	21,9
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,6	98,6	98,6
BE von O1s [eV]	531,0	531,0	531,0
BE von C1s [eV]	282,5	282,5	282,5

**Tabelle 6.5.** Bindungsenergien für TaN auf SiO<sub>2</sub> mit hoher Abscheideleistung und niedrigem Stickstofffluss

dep.zeit [s]	1	2	10	35
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,0	22,0	22,0	22,0
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,5	98,5	-	-
BE von O1s [eV]	531,0	531,0	530,9	530,9
BE von N1s [eV]	397,6	397,6	397,6	397,7
N/Ta (At%)	2,7	10,2	18,0	18,9

**Tabelle 6.6.** Bindungsenergien für TaN auf SiO<sub>2</sub> mit hoher Abscheideleistung und hohem Stickstofffluss

dep.zeit [s]	1	2	10	35
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,4	22,4	22,4	22,6
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,6	98,6	-	-
BE von O1s [eV]	531,0	530,9	530,8	530,8
BE von N1s [eV]	397,6	397,6	397,6	397,8
N/Ta (At%)	17,4	25,7	31,8	35,8

**Tabelle 6.7.** Bindungsenergien für TaN auf SiCOH mit niedriger Abscheideleistung und niedrigem N-Fluss

dep.zeit [s]	0,5	1	2	3	5
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,1	22,1	22,1	22,1	22,2
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,7	98,5	98,5	98,5	98,5
BE von O1s [eV]	530,9	530,9	530,9	530,9	530,9
BE von C1s [eV]	282,5	282,5	282,5	282,5	282,5
BE von N1s [eV]	397,5	397,5	397,5	397,5	397,5
N/Ta (At%)	-	4,2	9,5	16,4	23,1

**Tabelle 6.8.** Bindungsenergien für TaN auf SiCOH mit niedriger Abscheideleistung und hohem N-Fluss

dep.zeit [s]	1	2	3	10	35
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,2	22,2	22,4	22,9	24,1
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5
BE von O1s [eV]	530,9	530,7	530,7	530,7	530,7
BE von C1s [eV]	282,5	282,5	282,5	(282,5)	-
BE von N1s [eV]	397,3	397,3	397,4	397,5	397,5
N/Ta (At%)	-	16,6	21,0	41,4	54,2

**Tabelle 6.9.** Bindungsenergien für TaN auf SiCOH mit hoher Abscheideleistung und niedrigem N-Fluss

dep.zeit [s]	1	2	4	6	10	35
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,1	22,1	22,1	22,1	22,1	22,1
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,5	98,5	98,5	-	-	-
BE von O1s [eV]	530,9	530,9	530,9	530,9	530,9	530,9
BE von C1s [eV]	282,5	282,5	282,5	282,5	-	-
BE von N1s [eV]	397,5	397,5	397,5	397,5	397,5	397,6
N/Ta (At%)	4,1	10,4	17,6	17,8	19,2	21,6

**Tabelle 6.10.** Bindungsenergien für TaN auf SiCOH mit hoher Abscheideleistung und hohem N-Fluss

dep.zeit [s]	2	4	6	10	35
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,2	22,2	22,2	22,4	22,4
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]		98,5	98,5	-	-
BE von O1s [eV]	530,9	530,8	530,8	530,7	530,7
BE von C1s [eV]	282,5	282,5	282,5	-	-
BE von N1s [eV]	397,5	397,5	397,5	397,7	397,7
N/Ta (At%)	16,1	23,8	17,8	26,7	29,9

**Tabelle 6.11.** Bindungsenergien für TaN auf ULK mit niedriger Abscheideleistung und sowohl niedrigem als auch hohem N-Fluss

dep.zeit [s]	1	2	3	2	3
BE von Ta4f <sub>7/2</sub> [eV]	22,2	22,2	22,2	22,4	22,4
BE von Si2p <sub>3/2</sub> [eV]	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5
BE von O1s [eV]	530,9	530,9	530,8	530,7	530,8
BE von C1s [eV]	282,5	282,5	282,5	282,5	282,5
BE von N1s [eV]	397,5	397,5	397,5	397,3	397,3
N/Ta (At%)	1,8	10,3	16,1	28,0	31,5

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. D. Schmeißer vom Lehrstuhl für angewandte Physik/Sensorik der BTU Cottbus möchte ich mich für die akademische Betreuung des Themas und die Übernahme des Erstgutachtens bedanken. Zudem bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls, die immer diskussionsbereit waren, und besonders bei Herrn Dr. K. Henkel für seine konstruktiven Vorschläge und Kollegialität.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Industriebetreuerin Frau Dr. S. Ohsiek und ihrer unermüdlichen Unterstützung und Geduld bei vielen konstruktiven Gesprächen. Herrn Dr. C. Klein möchte ich auf diesem Wege ebenfalls für seine immerwährende Diskussionsbereitschaft und kritischen Hinterfragungen herzlich danken. Zudem danke ich Herrn Prof. Dr. E. Zschech und seinem Nachfolger Dr. H.-J. Engelmann, die mich mit ihrem Team des „Center of Complex Analysis“ von Globalfoundries Dresden konstruktiv unterstützt haben und stets für eine gute Arbeitsatmosphäre sorgten.

Für das Gelingen dieser Arbeit hat auch die Unterstützung von Seiten der „Thin Films“ Abteilung von Globalfoundries beigetragen. Vor allem Herrn Dr. J. Metzger, Herrn M. Geiß und Herrn M. Friedemann gebührt mein Dank für ihr Vertrauen und ihre wertvollen Anregungen. Als Leiter des KUWANO Forschungsprojekts will ich hiermit Herrn Dr. A. Preuß herzlich danken und natürlich bin ich auch für die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF-Project No. 13N9082), die für die Arbeit essenziell war, dankbar.

Herrn Prof. Dr. P. Kücher und den Mitarbeitern des Fraunhofer Centers für nanoelektronische Technologien möchte ich mich für die organisatorischen Belange und den Hilfestellungen, ohne diese die Arbeit nicht möglich gewesen wäre, bedanken.

Schließlich möchte ich meiner Freundin Anika dafür danken, dass sie mich immer unterstützt und motiviert hat.

# Erklärung

## zur selbständigen Anfertigung der Dissertation

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

## über frühere Promotionsanträge

Es haben zuvor keine erfolglosen Promotionsversuche stattgefunden.

## zur Nichtverletzung von Schutzrechten bei Veröffentlichung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2007 bis Januar 2012 am Fraunhofer-Center Nanoelektronische Technologien (CNT) in Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. D. Schmeißer (BTU Cottbus) und Frau Dr. S. Ohsiek (Globalfoundries Dresden) angefertigt. Die Veröffentlichung der Dissertation verletzt keine bestehenden Schutzrechte.

Hiermit erkläre ich, dass ich die bestehende Prüfungsordnung der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik der Brandenburgischen Technischen Universität in Cottbus anerkenne.

Dresden, 04. Februar 2012

# Wissenschaftliche Beiträge

## Veröffentlichungen

**Ultrathin TaN/Ta barrier modifications to fulfill next technology node requirements**

**Gerlich, L.**; Ohsiek, S.; Klein, C.; Geiss, M.; Friedemann, M.; Kücher, P.; Schmeisser, D.  
Interconnect Technology Conference and 2011 Materials for Advanced Metallization (IITC/MAM)  
Proceedings, 2011 IEEE International, S.1-3

**Interface engineering for the TaN/Ta barrier film deposition process to control Ta-crystal growth**

**Gerlich, L.**; Ohsiek, S.; Klein, C.; Geiss, M.; Friedemann, M.; Kücher, P.; Schmeisser, D.  
Microelectronic Engineering, **106** (2013), 63-68,

**Electrical Property Improvements of Ultra Low-k ILD using a Silylation Process feasible for Process Integration**

Oszinda T.; Schaller, M.; **Gerlich, L.**;; Fischer, D.; Leppack, S.; Bartsch, C.; Schulz, S.  
Interconnect Technology Conference and 2011 Materials for Advanced Metallization (IITC/MAM)  
Proceedings, 2011 IEEE International, S.1-3

**Atomic layer deposition of titanium dioxide thin films from Cp\*Ti(OMe)<sub>3</sub> and ozone**

Rose, M.; Niinistö, J.; Wilde, L.; Michalowski, P.; **Gerlich, L.**; Endler, I.; Bartha, J.W.  
Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and interfaces **113** (2009), Nr.52, S.21825-21830

**Thermal ALD of Cu via reduction of CuxO films for the advanced metallization in spintronic and ULSI interconnect systems**

Mueller, S.; Waechtler, T.; Hofmann, L.; Tuchscherer, A.; Mothes, R.; Gordan, O.; Lehmann, D.; Haidu, F.; Ogiewa, M.; **Gerlich, L.**; Shao-Feng Ding; Schulz, S.E.; Gessner, T.; Lang, H.; Zahn, D.R.T.; Xin-Ping Qu  
Semiconductor Conference Dresden (SCD), 2011, ISBN:978-1-4577-0431-4

## **Konferenz-/Workshopbeiträge**

### **Investigation of ultra thin barrier films with in situ ARXPS**

**Gerlich, L.;** Ohsiek, S.; Klein, C.; Friedemann, M.; Metzger, J.; Geiß, M.; Kücher, P.; Zschech, E.; Schmeißer D.

MSE 2008, Nürnberg, 01.-04.09.2008 (Poster)

### **In situ ARXPS analysis of TaNx barrier films on SiCOH**

**Gerlich, L.;** Ohsiek, S.; Klein, C.; Friedemann, M.; Metzger, J.; Geiß, M.; Kücher, P.; Zschech, E.; Schmeißer D.

ECASIA 2009, Antalya (Türkei), 18.-23.20.2009 (Vortrag)

### **In situ XPS characterization of thin tantalum based barrier films**

**Gerlich, L.;** Ohsiek, S.; Klein, C.; Kücher, P.; Schmeisser, D.

Cracow workshop - Frontiers of materials sciences 2010, Krakau (Polen), 04.-08.10.2010 (Vortrag)

### **Ultrathin TaN/Ta barrier modifications to fulfill next technology node requirements**

**Gerlich, L.;** Ohsiek, S.; Klein, C.; Geiss, M.; Friedemann, M.; Kücher, P.; Schmeisser, D.

Interconnect Technology Conference and 2011 Materials for Advanced Metallization (IITC/MAM), Dresden, 09.-12.05.2012 (Poster)