

Diplomarbeit

ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG EINES PROZESSES ZUR THERMISCHEN ATOMLAGENABSCHIEDUNG VON RUTHENIUM MIT IN-SITU MESSTECHNIK

Marcel Junige



Diplomarbeit

ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG EINES PROZESSES ZUR THERMISCHEN ATOMLAGENABSCHIEDUNG VON RUTHENIUM MIT IN-SITU MESSTECHNIK

Vorgelegt von:

Marcel Junige

geboren am 23.02.1984 in Dresden

Matrikelnummer: 3011071

zum Erlangen des akademischen Grades

Diplomingenieur (Dipl.-Ing.)

Betreuer:

Dipl.-Ing. Martin Knaut

Verantwortlicher Hochschullehrer:

Prof. Dr. rer. nat. Johann Wolfgang Bartha

Tag der Einreichung:

Dresden, den 26. Januar 2010

*„Ein Versuch bedeutet
die Stellung einer an die Natur gerichteten Frage,
und eine Messung bedeutet
die Entgegennahme der von der Natur darauf erteilten Antwort.“*

Max Planck, 1942

Technische Universität Dresden
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Aufgabenstellung für die Diplomarbeit

Name des Diplomanden:

Marcel JUNIGE

geb. 23.02.1984

Thema:

„Entwicklung und Charakterisierung eines Prozesses zur thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium mit in-situ Messtechnik“

Zielstellung:

Im Rahmen der Diplomarbeit soll ein thermisch aktivierter Prozess zur Atomlagenabscheidung (ALD) von Ruthenium und Ruthenium basierten Mischschichten entwickelt und charakterisiert werden. Hierfür soll die Spektroskopische Ellipsometrie als in-situ Messtechnik entwickelt und eingesetzt werden, um durch die Beobachtung des Schichtwachstums während des Prozesses die Prozessentwicklung zu unterstützen. Die Reaktionsmechanismen zwischen dem Präkursor (Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)-Ruthenium und molekularem Sauerstoff sollen mittels verschiedener in-situ Messtechniken untersucht und ebenso die Einflüsse von Prozessparametern auf die Schichteigenschaften charakterisiert werden.

Es entstehen folgende Teilaufgaben:

1. Entwicklung eines thermischen ALD Prozesses zur Herstellung ultradünner Rutheniumschichten aus dem Präkursor (Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ruthenium und molekularem Sauerstoff
2. Entwicklung der in-situ Echtzeit Spektroskopischen Ellipsometrie zur Prozesscharakterisierung sowie zur Untersuchung des Schichtwachstums
3. Einsatz verschiedener in-situ Messtechniken zur Aufklärung chemischer Reaktionsmechanismen während der thermischen Atomlagenabscheidung
4. Bestimmung von Schichteigenschaften wie Schichtwiderstand, Kristallstruktur, Rauheit, Haftung und Schichtspannungen sowie Untersuchung der Einflüsse von Prozessparametern und Substratmaterialien auf diese Eigenschaften
5. Kombination der Rutheniumschichten mit anderen ALD Schichten zur Herstellung von Schichtstapeln oder Mischschichten zur Realisierung elektronischer Strukturen

Betreuer:

Dipl.-Ing. M. Knaut

Ausgehändigt am: 01.05.2010

Einzureichen am: 31.10.2010

Prof. Dr. phil. nat. habil. R. Tetzlaff
Vorsitzender des Prüfungsausschusses

Prof. Dr. rer. nat. J. W. Bartha
verantwortl. Hochschullehrer

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir am heutigen Tag dem Prüfungsausschuss der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik eingereichte Diplomarbeit zum Thema „Entwicklung und Charakterisierung eines Prozesses zur thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium mit in-situ Messtechnik“ 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.

Mir ist bekannt, dass die Nichteinhaltung dieser Erklärung zum nachträglichen Entzug des Diplomabschlusses führen kann.

Dresden, den 26. Januar 2010

Marcel Junige

ZUSAMMENFASSUNG

Ruthenium und sein elektrisch leitfähiges Rutheniumdioxid sind viel versprechende Kandidaten als Elektrodenmaterial in MIM (Metall-Isolator-Metall-) Kondensatoren mit hoch- ϵ_r -Dielektrika der nächsten Generation von DRAM-Speichern, als Metall-*Gate*-Elektroden in p-Kanal-MOS-Transistoren mit hoch- ϵ_r -Dielektrika, oder als Keimschicht für das direkte elektrochemische Abscheiden von Kupfer-Verbindungsleitungen.

Die ALD (Atomic Layer Deposition) wächst Materiallagen mit weniger als einem Zehntel Nanometer Dicke, indem sie gasförmige Reaktanden abwechselnd, getrennt durch spülende Pulse, in die Reaktionskammer einleitet. Dadurch wird mit jeder zyklischen Wiederholung idealerweise selbstbeendender Gas-Festkörper-Reaktionen stets die gleiche Materialmenge abgeschieden, bis eine gewünschte Schichtdicke erreicht ist.

Wie sich die Oberfläche aufgrund der Materialabscheidung während der ALD verändert, kann mit der *in-situ* SE (spektroskopische Ellipsometrie) beobachtet werden. Die Ellipsometrie misst die Änderung eines Polarisationszustand bzgl. Amplitude und Phase, nachdem ein einfallender Lichtstrahl von einer (schichtbedeckten) Oberfläche reflektiert und/ oder durch diese transmittiert wurde. Die ellipsometrischen Daten stehen im direkten Zusammenhang mit optischen Materialparametern und sind somit physikalisch interpretierbar – oder sie werden in eindimensionale strukturelle Größen, wie die Schichtdicke übersetzt.

In dieser Arbeit wurden Schichten aus Ruthenium und Rutheniumdioxid aus dem Präkursor ECPR, [(Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ruthenium(II)], und molekularem Sauerstoff per ALD gewachsen. Die chemischen Teilreaktionen wurden während der ALD von Ruthenium und Rutheniumoxid auf frisch abgeschiedenen Schichtoberflächen per *in-situ* SE, *on-site* QMS (Quadrupol-Massenspektrometrie) und XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) ohne Vakuumunterbrechung untersucht. Weiterhin wurden Experimente zum Schichtwachstum auf frisch abgeschiedenen Schichten sowie einer Ausgangssubstratoberfläche per *in-situ* und Echtzeit SE durchgeführt, wobei die folgenden Prozessparameter variiert wurden: die jeweilige Reaktanden Dosis, die Spülpulsdauern, die Substrattemperatur und der Prozessdruck.

ABSTRACT

Ruthenium and its conductive dioxide are promising candidates as electrodes in MIM (metal-insulator-metal) capacitors with high-k dielectrics of next generation DRAM (dynamic random access memory) devices, as metal-gate electrodes in pMOS-Transistors with high-k dielectrics, and as seed layer for direct electrochemical plating of copper interconnects.

ALD (atomic layer deposition) grows material layers with less than a tenth of a nanometer thickness, pulsing gaseous reactants alternately into the reaction chamber, separated by purging pulses. Hence, every cyclic recurrence of ideally self-limiting gas-solid reactions deposits a fixed material amount, until the desired film thickness is achieved.

So, the surface's chemical composition changes through material deposition during ALD, observable by *in-situ* SE (spectroscopic ellipsometry). Ellipsometry measures the polarization state's change in amplitude and phase, reflecting an incident light beam from and/ or transmitting it through a (film covered) surface. The ellipsometric data can be directly related to optical material parameters and are thus physically interpretable – or they are translated into one-dimensional structural values, like film thickness.

In this work, ruthenium and ruthenium dioxide films were grown from ECPR, [(ethyl-cyclopentadienyl)(pyrrolyl)ruthenium(II)], and molecular oxygen. Reaction mechanisms during the ALD of ruthenium and ruthenium dioxide were studied on the as-deposited film surface by *in-situ* SE, *on-site* QMS (quadrupole mass spectrometry), as well as XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) without vacuum break. Additionally, film growth experiments were performed on the as-deposited film and the initial substrate surface by *in-situ* and real-time SE, varying the process parameters: reactant doses, purging times, substrate temperature and total pressure.

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	XII
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	XX
1 Einleitung	1
I Theoretischer Teil	3
2 Ruthenium in der Mikroelektronik	4
2.1 Eigenschaften	5
2.2 Verwendung	5
3 Atomlagenabscheidung (ALD)	9
3.1 Definition	10
3.2 Ablauf	11
3.3 Hauptmerkmale	12
3.4 Weit verbreitete Irrtümer	13
3.5 Vorteile und Grenzen	13
4 Massenspektrometrie	15
4.1 Definition	16
4.2 Verwendung	16
4.3 Aufbau und Funktionsweise von Massenspektrometern	16
4.4 Massenspektrometrische Methodik	21
5 Ellipsometrie	24
5.1 Definition	25
5.2 Vorteile und Grenzen	26
5.3 Physikalische Grundlagen	27

5.4	Messprinzip	30
5.4.1	Bestimmen ellipsometrischer Rohdaten	30
5.4.2	Interpretieren ellipsometrischer Spektren	31
5.4.3	Optisches Modellieren	32

II Praktischer Teil	34
6 Chemische Reaktionen bei der thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium und Rutheniumoxid	35
6.1 Vorbemerkungen	36
6.2 Untersuchungsmethoden	36
6.3 Beobachtungen mit Auswertung	38
6.3.1 Prozessgasanalyse per Quadrupol-Massenspektrometrie	38
6.3.2 In-situ und Echtzeit Spektroskopische Ellipsometrie	47
6.3.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ohne Vakuumunterbrechung	48
6.4 Formulieren vermuteter Teilreaktionen für das Ru Schicht-auf-Schicht Wachstum	50
6.4.1 Sauerstoff-Puls	50
6.4.2 Präkursor (ECPR)-Puls	52
6.4.3 ALD-Zyklus	55
6.5 Schlussfolgerungen für die ALD von Rutheniumoxid	55
6.6 Zwischenfazit und Ausblick	57
7 Spektroskopische Ellipsometrie in-situ und in Echtzeit während der thermischen Atomlagenabscheidung	58
7.1 Vorbemerkungen	59
7.2 Datenaufnahme	59
7.2.1 Messtechnische Eckdaten	59
7.2.2 Echtzeit-Begriff bei der Atomlagenabscheidung	60
7.2.3 Nasschemisches Vorbehandeln zum Zwecke definierter Ausgangssubstrate	61
7.2.4 Temperieren der Substrate	61
7.3 Interpretieren ellipsometrischer Spektren	63
7.4 Optisches Modellieren zur Datenauswertung	65
7.5 Fehlerabschätzung	69

8	Prozessentwicklung der thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium	75
8.1	Vorbemerkungen	76
8.2	Untersuchungsmethoden	76
8.2.1	Schichtherstellung	76
8.2.2	Schichtcharakterisierung	80
8.3	Kennlinien der thermischen Ru-ALD	83
8.3.1	Zyklenanzahl	83
8.3.2	ECPR-Puls	89
8.3.3	Sauerstoff-Puls	94
8.3.4	Spülpulse	97
8.3.5	Substrattemperatur	100
8.3.6	Prozessdruck	103
8.4	Formulieren einer optimierten ALD-Prozessessequenz	106
8.5	Schichteigenschaften	108
9	Zusammenfassung und Ausblick	112
	Publikationsverzeichnis	117
	Literaturverzeichnis	119
III	Anhang	130
A	Theoretische Grundlagen verwendeter Messtechnik	131
A.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	132
B	Parametereinflüsse im monomolekularen Wachstumsmodell	133
C	Weitere Abbildungen	136

ABKÜRZUNGS-, UND SYMBOLVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

4PP	<i>four-point probe/ prober</i> (engl.: »Vierspitzenmessung/ -messgerät«)
AFM	<i>atomic force microscopy/ microscope</i> (engl.: »Rasterkraftmikroskopie/ -mikroskop«)
ALD	<i>atomic layer deposition</i> (engl.: »Atomlagenabscheidung«)
Ar	Argon
a. u.	<i>arbitrary units</i> (engl.: »willkürliche Einheiten«)
BST	Barium-Strontium-Titanat
CCD	<i>charge-coupled device</i> (engl.: »Bauteil mit Ladungskopplung«)
CNT	<i>carbon nanotube</i> (engl.: »Kohlenstoffnanoröhrchen«)
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cu	Kupfer
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> (engl.: »chemische Gasphasenabscheidung«)
DER	[2,4-(Dimethylpentadienyl)(Ethylcyclopentadienyl)Ruthenium]
DRAM	<i>dynamic RAM</i> (engl.: »dynamischer RAM«)
ECP	<i>electro-chemical plating</i> (engl.: »elektrochemisches Plattieren«)
ECPR	[(Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ruthenium(II)]
EMA	<i>effective medium approximation, effective medium theory</i> (engl.: »Effektiv-Medien-Theorie«)
ESCA	<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i> (engl.: »Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse«)
EtCp	Ethylcyclopentadienyl, (C ₇ H ₉) ⁻
FRAM	<i>ferroelectric RAM</i> (engl.: »ferroelektrischer RAM«)
g	<i>gaseous</i> (engl.: »gasförmig«)

GI	<i>grazing incidence</i> (engl.: »streifender Einfall«)
H ₂ O	Wasser
hcp	<i>hexagonal close-packed</i> (engl.: »hexagonal dichteste Kugelpackung«)
HF-Säure	. . .	Fluorwasserstoffsäure, auch: Flusssäure
IMD	<i>inter-metal dielectric</i> (engl.: »Dielektrikum zwischen Leitbahnen«)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KOH-Lauge	. .	Kaliumhydroxid-Lauge
KZ	Koordinationszahl
MFC	<i>mass flow controller</i> (engl.: »Massendurchflussregler«)
MID	<i>multiple ion detection</i> (engl.: »Messung mehrerer (ausgewählter) Ionen«)
MIM	<i>metal insulator metal</i> (engl.: »Metall Isolator Metall«)
ML	Monolage
MOS	<i>metal oxide semiconductor</i> (engl.: »Metall Oxid Halbleiter«)
N ₂	Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid, auch: Lachgas
NH ₃	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
O	(atomarer) Sauerstoff
O ₂	(molekularer) Sauerstoff
pMOS	p-Kanal-MOS
PVD	<i>physical vapor deposition</i> (engl.: »physikalische Gasphasenabscheidung«)
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
QCM	<i>quartz crystal microbalance</i> (engl.: »Quarzkristall-Mikrowiegen/ -Mikrowaage«)
QMS	<i>quadrupole mass spectrometry/ spectrometer</i> (engl.: »Quadrupol-Massenspektrometrie/ -spektrometer«)

RAM	<i>random access memory</i> (<i>engl.</i> : »Speicher mit wahlfreiem Zugriff«)
RIE	<i>reactive ion etching</i> (<i>engl.</i> : »reaktives Ionenätzen«)
rms	<i>root mean square</i> (<i>engl.</i> : »Effektivwert«)
Ru	Ruthenium
[Ru(Cp) ₂]	[Bis(Cyclopentadienyl)Ruthenium(II)], auch: Ruthenocen
[Ru(EtCp) ₂]	[Bis(Ethylcyclopentadienyl)Ruthenium(II)]
RuO ₂	Rutheniumdioxid, auch: Ruthenium(IV)oxid
RuO ₄	Rutheniumtetroxid, auch: Ruthenium(VIII)oxid
[Ru(od) ₃]	[Tri(Octan-2,4-Dionat)Ruthenium]
[Ru(thd) ₃]	[Tris(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-Heptandionato)Ruthenium]
s	<i>solid</i> (<i>engl.</i> : »fest«)
SE	<i>spectroscopic ellipsometry/ ellipsometer</i> (<i>engl.</i> : »Spektroskopische Ellipsometrie/ Spektroskopisches Ellipsometer«)
SEM	<i>scanning electron microscopy/ microscope</i> (<i>engl.</i> : »Rasterelektronenmikroskopie/ -mikroskop«)
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
Si	Silicium
SiO ₂	Siliciumdioxid
SMFD	<i>synchronous modulation of flow and draw</i> (<i>engl.</i> : »synchrone Modulation von Fließen und Absaugen«)
SNR	<i>signal-to-noise ratio</i> (<i>engl.</i> : »Signal-zu-Rausch-Verhältnis«), auch: Rauschabstand
SrRuO ₃	Strontium-Ruthenat
surf	<i>surface</i> (<i>engl.</i> : »Oberfläche«)
Ta	Tantal
Ta ₂ O ₅	Ditantalpentoxid, auch: Tantal(V)-oxid
TaN	Tantalnitrid
TDS	<i>thermal desorption spectroscopy/ spectrometer</i> (<i>engl.</i> : »thermische/s Desorptionsspektroskopie/ -spektrometer«)
TEM	<i>transmission electron microscopy/ microscope</i> (<i>engl.</i> : »Transmissionselektronenmikroskopie/ -mikroskop«)

TiN	Titannitrid
TiO ₂	Titandioxid, auch: Titan(IV)-oxid
ToRuS™	Ru-Präkursor von Air Liquide (Rutheniumtetroxid in einer Lösung)
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	<i>x-ray photoelectron spectroscopy/ spectroscope</i> (engl.: »Röntgen-Photoelektronenspektroskopie/ -spektroskop«)
XRD	<i>x-ray diffraction/ diffractometer</i> (engl.: »Röntgendiffraktometrie/ -diffraktometer«)
XRR	<i>x-ray reflectivity/ reflectometer</i> (engl.: »Röntgenreflektometrie/ -reflektometer«)

SYMBOLVERZEICHNIS

Einheiten

A	Ampere
At-%	Atomprozent
Å	Ångström
°C	Grad Celsius
eV	Elektron[en]volt
Hz	Hertz
K	Kelvin
kg	Kilogramm
L	Langmuir; $1 \text{ L} \approx 133 \text{ Pa} \cdot 10^{-6} \text{ s}$
m	Meter
min	Minute
Ω	Ohm
Pa	Pascal
s	Sekunde
scm	<i>standard cubic centimeter per minute</i> (<i>engl.</i> : »Standardkubikzentimeter pro Minute«)
u	<i>unified atomic mass unit</i> (<i>engl.</i> : »atomare Masseneinheit«); $1/12$ der Masse eines ^{12}C -Atoms; $1 \text{ u} \approx 1,660538782 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
V	Volt

Konstanten

c_0	Lichtgeschwindigkeit; $c_0 = 2,99792 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
e	Elementarladung; $1 e \approx 1,602176487 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum; $h = 4,13566733 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$

Griechische Symbole

α	...	Absorptionskoeffizient
Δ	...	ellipsometrischer Winkel, phasenmäßige Polarisationsänderung
$\underline{\epsilon}$...	komplexe dielektrische Funktion
ϵ_1, ϵ_r	...	Realteil der komplexen dielektrischen Funktion, auch: relative Permittivität
ϵ_2	...	Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion
$\langle \underline{\epsilon} \rangle$...	effektive komplexe dielektrische Funktion
λ	...	Wellenlänge
ν	...	(Licht-)Frequenz
Ψ	...	ellipsometrischer Winkel, betragsmäßige Polarisationsänderung
ρ	...	spezifischer elektrischer Widerstand
$\underline{\rho}$...	komplexes Verhältnis von Feldstärkekomponenten (ellipsometrische Grundgleichung)
τ	...	mittlere Freiflugzeit
θ	...	Einfallswinkel
ϑ_{ECPR}	...	ECPR- <i>bubbler</i> -Temperatur
$\vartheta_{\text{Substrat}}$...	Substrattemperatur

Lateinische Symbole

A_i	...	Amplitude eines i -ten Lorentz-Oszillators
B_i	...	Breite eines i -ten Lorentz-Oszillators
C_i	...	Mittenlage eines i -ten Lorentz-Oszillators
c_M	...	abgeschiedene Materialmenge
d_{Ru}	...	Ru-Schichtdicke
\vec{E}	...	elektrischer Feldstärkevektor
E_{Ph}	...	Photonenenergie
GPC	...	<i>growth per cycle</i> (<i>engl.</i> : »Schichtdickeninkrement pro Zyklus«)
i	...	Laufvariable; Index zur Bezeichnung eines i -ten Lorentz-Oszillators
j	...	imaginäre Einheit

m	Massenzahl; Summe der Anzahl aller Protonen und Neutronen in einem Atom, Ion oder Molekül;
MSE	<i>mean square error</i> (<i>engl.</i> : »mittlere quadratische Abweichung«)
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
n_1	Brechungsindex
N	Gesamtanzahl
n_2	Extinktionskoeffizient
n_{Zyklen}	Zyklusanzahl
p_T	Totaldruck
$Q_{\text{Ar-Trägergas}}$	Ar-Trägergasfluss im ECPR-Puls
Q_{O_2}	O ₂ -Fluss
$Q_{\text{Spülen}}$	Ar-Spülgasfluss
R_q	Mittenrauhwert einer Oberfläche
R_S	Schichtwiderstand
$TC^{(hkl)}$	Texturkoeffizient nach HARRIS
t_{ECPR}	ECPR-Pulsdauer
t_{O_2}	O ₂ -Pulsdauer
$t_{\text{Spülen}}$	Ar-Spülpulsdauer
z	Ladungszahl; Gesamtladung eines Ions, geteilt durch die Elementarladung (e)

ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

3.1	Veröffentlichungen zur Atomlagenabscheidung pro Jahr	10
3.2	Schematischer Ablauf eines ALD-Zyklus	12
4.1	Prinzip eines Quadrupol-Massenspektrometers	17
5.1	Schematische Darstellung des Messprinzips der Ellipsometrie	25
5.2	Polarisation von Licht	29
6.1	Zeitliche Partialdruck-Verläufe für ausgewählte m/z	42
6.2	Imaginärteil der effektiven dielektrischen Funktion bei 2 eV nach ALD-Halbzyklen.	49
6.3	Halbzyklusweise aufgenommene Röntgen-Photoelektronen-Spektren	49
6.4	Schematische Darstellung des Ru-auf-Ru-Wachstums im Sauerstoff-Puls der thermischen Atomlagenabscheidung	51
6.5	Schematische Darstellung des Ru-auf-Ru-Wachstums im Präkursor (ECPR)-Puls der thermischen Atomlagenabscheidung	54
7.1	Echtzeit-Begriff bei der Atomlagenabscheidung	60
7.2	Ellipsometrische Spektren des Imaginärteils der effektiven dielektrischen Funktion während der thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium	64
7.3	Ellipsometrische Spektren des Imaginärteils der effektiven dielektrischen Funktion während der thermischen Atomlagenabscheidung von Rutheniumoxid	64
7.4	Hoch aufgelöste Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme	66
7.5	Optisches Schichtstapelmodell für die thermische Atomlagenabscheidung von Ruthenium auf Silicium	66
7.6	Spektrum des Imaginärteils der dielektrischen Funktion für Ruthenium aus thermischer Atomlagenabscheidung	67
7.7	Ruthenium aus thermischer Atomlagenabscheidung im Vergleich mit anderen Herstellungsverfahren und der Literatur	67
7.8	Simulationsmethode zur Fehlerabschätzung bei der Ellipsometrie	70

7.9	Fehlerabschätzung für den Einfluss des Einfallswinkels auf die Ru-Schichtdickenbestimmung per Ellipsometrie	72
7.10	Fehlerabschätzung für den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der optischen Materialparameter von Silicium auf die Ru-Schichtdickenbestimmung per Ellipsometrie	72
7.11	Abhängigkeit der Sensitivität der ellipsometrischen Messung von der Ruthenium-Schichtdicke	74
8.1	Schematische Darstellung und Strukturformel des verwendeten Rutheniumpräkursors	78
8.2	Schematische Darstellung der ALD-Anlage mit angeschlossener Oberflächenanalyse-Einheit	79
8.3	Methode für eine schnelle Prozessentwicklung per Spektroskopischer Ellipsometrie <i>in-situ</i> und in Echtzeit	81
8.4	Abhängigkeit der Ru-Schichtdicke sowie der Oberflächen-Rauheit von der Zyklenanzahl	86
8.5	Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus von der Zyklenanzahl	86
8.6	Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus sowie der Ru-Schichtdicke von der ECPR-Pulsdauer	90
8.7	Homogenität des Schichtwiderstandes für ausgewählte ECPR-Pulsdauern .	92
8.8	Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus sowie der Ru-Schichtdicke von der O ₂ -Pulsdauer	95
8.9	Homogenität des Schichtwiderstandes für ausgewählte O ₂ -Pulsdauern . .	97
8.10	Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus von der Spülpulsdauer nach dem ECPR-Puls	99
8.11	Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus von der Spülpulsdauer nach dem O ₂ -Puls	99
8.12	Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus sowie der Ru-Schichtdicke von der Substrattemperatur	101
8.13	Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus vom Prozessdruck .	104
8.14	Ru-Schichtdicke mehrfach reproduzierter Abscheidungen mit dem optimierten Parametersatz	107
8.15	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer delaminierten Ru-Schicht aus thermischer ALD auf Silicium	110

8.16 Rasterkraftmikroskopie Höhenprofil einer Ru-Schicht aus thermischer ALD auf Silicium	110
8.17 Röntgendiffraktometrie-Spektrum für eine Ru-Schicht aus thermischer ALD auf Si	111
8.18 Auswertung zur Röntgendiffraktometrie. HARRIS-Texturkoeffizient identifizierter Ru-Reflexe	111
B.1 Theoretische Parametereinflüsse im monomolekularen Wachstumsmodell .	134
B.2 Superposition eines schnelleren mit einem langsameren Wachstumsvorgang	135
C.1 Bestimmen der Ätzrate von 0,5 %-iger HF-Säure	137
C.2 Abhängigkeit der Oberflächen-Rauheit eines Silicium-Substrates von der Ätzzeit in 0,5 %-iger HF-Säure	137
C.3 Temperaturabhängigkeit optischer Materialparameter für Silicium	138
C.4 Aufheizen zum Temperieren der Substrate	138
C.5 Bestimmen der Substrat-/st-Temperatur	139
C.6 Streuung der Substrattemperatur zu Prozessbeginn sowie während eines Prozesses	139
C.7 Streuung des Einfallswinkels des Ellipsometers	140
C.8 Röntgenreflektometrie-Spektrum für eine Ru-Schicht aus thermischer Atomlagenabscheidung auf Silicium	140

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Überblick wichtiger physikalischer und chemischer Eigenschaften von Ruthenium	6
4.1	Nuklidmassen und relative Häufigkeiten ausgewählter Isotope	23
6.1	Quadrupol-Massenspektrometrie-Fragmentierungsmuster ausgewählter Substanzen	40
7.1	Parameter des DRUDE-LORENTZ-Materialmodells für Ruthenium aus thermischer Atomlagenabscheidung	68
7.2	Vergleich der Ru-Schichtdickenbestimmung per Spektroskopischer Ellipsometrie, Röntgenreflektometrie und hoch aufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie	68
8.1	Gegenüberstellung bisheriger ALD-Prozesse für Ruthenium aus der Literatur und dieser Diplomarbeit	77
8.2	Zusammenstellung eines optimierten Parametersatzes der thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium mit Stand dieser Diplomarbeit	107

1 EINLEITUNG

Ruthenium (Ru) zeichnet sich durch einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand, eine relativ hohe Austrittsarbeit der Elektronen (nahe der Valenzbandkante von Silicium) und eine hohe thermische wie chemische Stabilität aus. Damit könnte es in Zukunft in folgenden drei Feldern der Mikroelektronik Verwendung finden: Als Elektrodenmaterial in Metall-Isolator-Metall-Kondensatoren, als Gate-Elektrodenmaterial in Metall-Oxid-Halbleiter-Transistoren oder als Barriere, Haftvermittler bzw. Impfschicht in Kupfer-Verdrahtungen.

Die Atomlagenabscheidung (ALD) bietet aufgrund eines einzigartigen selbstbegrenzten Wachstumsmechanismus vielversprechende Vorteile gegenüber anderen schichtzeugenden Verfahren – vor allem bei fortschreitender Miniaturisierung der Strukturen. Zu den Bedeutendsten zählen eine hoch-konforme Abscheidung in komplexen dreidimensional geformten Strukturen, selbst bei hohen Aspektverhältnissen sowie homogen auf großflächigen Substraten, eine einfache und präzise Schichtdickenkontrolle im Subnanometer-Bereich und eine gute Reproduzierbarkeit.

Für eine schnelle Prozessentwicklung und ein tieferes Verständnis der Abläufe während des ALD-Prozesses werden *in-situ* Messtechniken wie die Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) oder die Spektroskopische Ellipsometrie (SE) eingesetzt. Beide Verfahren greifen dabei nicht störend in den Prozess ein. Die Spektroskopische Ellipsometrie eignet sich darüber hinaus besonders, weil sie sehr sensitiv auf kleinste Veränderungen einer Oberfläche ist und bis zu einer Messung pro Sekunde aufnehmen kann.

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, einen Prozess für die thermisch aktivierte Atomlagenabscheidung von Ruthenium und Ruthenium basierten Mischschichten aus dem Präkursor [(Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ruthenium(II)] und molekularem Sauerstoff (O₂) zu entwickeln und zu charakterisieren.

Im theoretischen Teil dieser Diplomarbeit werden nach der Bedeutung von Ruthenium für die Mikroelektronik (Kapitel 2) grundlegende Gedanken zur Atomlagenabscheidung (Kapitel 3), Massenspektrometrie (Kapitel 4) sowie Ellipsometrie (Kapitel 5) dargelegt. Weitere Messtechniken werden ganz knapp in Anhang A vorgestellt. Der praktische Teil umfasst die beiden Herangehensweisen zur Charakterisierung eines ALD-Prozesses nach Ritala u. Leskelä [2002]: Einerseits beinhaltet Kapitel 6 Untersuchungen zu den chemischen Teilreaktionen während der ALD – und andererseits Kapitel 8 Experimente zum Schichtwachstum. Zwischen diesen beiden Teilen zum ALD-Prozess ist Kapitel 7 eingefügt, welches das Messverfahren Spektroskopische Ellipsometrie für die Prozessentwicklung *in-situ* sowie in Echtzeit entwickelt.

I THEORETISCHER TEIL

2 RUTHENIUM IN DER MIKROELEKTRONIK

2.1 EIGENSCHAFTEN

Ruthenium (Ru) ist ein silberweißes, glänzendes, oder mattgraues, sehr hartes und sprödes, paramagnetisches Metall. Wegen seiner positiven Normalpotentiale gehört es zu den Edelmetallen und ist sehr reaktionsträge. Es ist das leichteste und seltenste Element aus der Gruppe der Platinmetalle.¹ Ru kristallisiert in hexagonal dichtester Packung und soll vier kristalline Modifikationen besitzen.² In kompakter Form ist es nicht brennbar – sein Pulver allerdings explodiert beim Erwärmen. Es gilt als nicht toxisch.³ [Aaltonen 2005, S. 11; Binder 1999, S. 538 - 542] Einen Überblick wichtiger Eigenschaften von Ru gibt Tabelle 2.1.

Hinsichtlich seiner Verwendung in der Mikroelektronik zeichnet sich Ru durch seinen geringen spezifischen elektrischen Widerstand und die relativ hohe Austrittsarbeit der Elektronen (nahe der Valenzbandkante von Silicium) aus. Es hat eine sehr hohe Schmelz- sowie Siedetemperatur und ist damit thermisch sehr stabil. Auch chemisch ist Ru sehr resistent, bei Raumtemperatur sogar in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff sowie Wasser. [Binder 1999] Dennoch lässt es sich per Fotolithographie und reaktivem Ionenätzen (RIE), z. B. mit einem Chlor-Plasma, strukturieren. [Park u. a. 2008a, S. 40]

2.2 VERWENDUNG

Elektrodenmaterial in Metall-Isolator-Metall-Kondensatoren

Für Speicheranwendungen der nächsten Generation werden Metall-Isolator-Metall (MIM)-Kondensatoren untersucht, die Isolatormaterialien hoher Permittivität (ϵ_r), wie Titan-dioxid (TiO_2), Ditantalpentoxid (Ta_2O_5) und Barium-Strontium-Titanat (BST) in dynamischen Speichern mit wahlfreiem Zugriff (DRAMs) – sowie Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) in ferroelektrischen Speichern (FRAMs) enthalten.

Damit diese Anwendungen erfolgreich sind, ist die Wahl eines geeigneten Materials für die untere Elektrode sehr wichtig. Hoch- ϵ_r -Dielektrika werden im Allgemeinen in einer oxidierenden Atmosphäre bei Temperaturen über 450 °C abgeschieden und ausgeheilt. Deshalb muss das unterliegende Elektrodenmaterial stabil unter solchen Bedingungen sein. Ru bilde ein leitfähiges Oxid, das sowohl die Sauerstoff-, als auch Silicium-Diffusion verhindere, und deshalb als Diffusionsbarriere verwendet werden könne. [Aaltonen u. a. 2003b, S. C130]

¹Die Weltproduktion an Ruthenium liegt bei jährlich rund 150 kg. [Binder 1999, S. 538]

²An der Ausbildung kristalliner Modifikationen von Ru bestehen beträchtliche Zweifel. [Rard 1985, S. 3]

³Sehr giftig hingegen ist das goldgelbe Rutheniumtetroxid (RuO_4).

Tabelle 2.1 Überblick wichtiger physikalischer und chemischer Eigenschaften von Ruthenium.

chemisches Symbol	Ru
Ordnungszahl	44
Elektronenkonfiguration	[Krypton] 4d ⁷ 5s ¹
Wertigkeit	-2; 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8
Elektronegativität (Pauling-Skala)	2,2
Austrittsarbeit der Elektronen im Vakuum	4,71 eV
Standard-Atomgewicht	101,07 u
Metallatomradius (KZ 12)	1,34 · 10 ⁻¹⁰ m
Kovalenzradius (Einfachbindung)	1,24 · 10 ⁻¹⁰ m
Kristallstruktur	Magnesium-Typ (hcp)
Gitterparameter <i>a</i>	2,704 · 10 ⁻¹⁰ m
Gitterparameter <i>c</i>	4,281 · 10 ⁻¹⁰ m
Schmelztemperatur	2310 °C
Siedetemperatur	3900 °C
Massendichte (bei 20 °C)	12370 kg/m ³
Thermische Leitfähigkeit (bei 27 °C)	117 W/m K
Elektrische Leitfähigkeit (bei 20 °C)	13,12 · 10 ⁶ S/m
Spezifischer elektrischer Widerstand (bei 20 °C)	7,62 · 10 ⁻⁸ Ω m
Temperaturkoeffizient (bei 20 °C)	3,59 · 10 ⁻³ 1/K
Spezifische magnetische Suszeptibilität	+5,37 · 10 ⁻⁹ m ³ /kg

[Quellen: Binder 1999, S. 537; Lide 1999, S. 9-98; Rard 1985, S. 5]

Weiterhin sind ein kompatibler Ätzprozess, gute morphologische Stabilität und zuverlässige Hafteigenschaften notwendig, um Verwendung in elektronischen Bauelementen zu finden. Ru-Dünnschichten, die mit Hilfe entsprechender Prozessbedingungen abgetrennt werden, erfüllen diese Anforderungen. Ru hat außerdem einen relativ geringen spezifischen elektrischen Widerstand, und Trockenätzen einer dünnen Schicht sei unter Nutzung des RIE leicht durchzuführen. [Goswami u. Laxman 2004]

Schließlich hängt die Mikrostruktur der hoch- ϵ_r -Dielektrika, die ihre elektrischen Eigenschaften stark beeinflusst, entscheidend von der unteren Elektrode ab. Ru fördert, dass bestimmte Dielektrika beim Ausheilen in einer günstigen Struktur kristallisieren, sodass ihre Permittivität erhöht werde. [Kwon u. a. 2007] Eine TiO₂-Dünnschicht, die auf ozonvorbehandeltem Ru wächst,⁴ zeige ϵ_r -Werte von etwa 100, weil sie eine Rutil-Struktur bilde. Eine kristallisierte Ta₂O₅-Dünnschicht erreiche auf Ru eine sehr hohe Permittivität von 110. [Kim u. a. 2007a] Auch bei der Verwendung von Strontium-Ruthenat (SrRuO₃) als Elektrode in epitaktisch gewachsenen Einkristallkondensatoren, werde die Permittivität des dielektrischen Materials erhöht. [Yoon u. a. 2002, S. 170]

Gate-Elektrodenmaterial in Metall-Oxid-Halbleiter-Transistoren

Eine zweite potentielle Anwendung von Ru in der Mikroelektronik liegt in der *gate*-Elektrode von Metall-Oxid-Halbleiter (MOS)-Transistoren. Die wachsende Verwendung von *gate*-Dielektrika hoher Permittivität verlangt einen Wechsel bei den Elektrodenmaterialien vom polykristallinen Silicium zu Metallen. Es wird erwartet, dass Metall-*gates* eine Fülle von Vorteilen bzgl. der Skalierung von *gate*-Stapeln liefern: z. B. das Verkleinern der hoch- ϵ_r -Verarmungszone, das Vermeiden einer Boreinbringung sowie das Verringern des *gate*-Widerstandes.

Metall-*gates* können aus hitzebeständigen Siliziden oder Metallen hergestellt werden. Edelmetalle wie Ruthenium, Platin, Rhodium und Iridium werden für diesen Zweck beurteilt, da ihre Austrittsarbeit der Elektronen nahe dem gewünschten Wert für p-Kanal-MOS-Transistoren von ungefähr 5 eV liegen. [Aaltonen 2005, S. 25]

Metall-*gates* müssen bis zu Temperaturen von 1000 °C bei der Dotierstoffaktivierung thermisch stabil sein. Dies erfordert die strikte Abwesenheit von wechselseitiger Diffusion, chemischen Reaktionen und Mikrostrukturänderungen am *gate*-Elektrodenmaterial-Dielektrikum-Schichtstapel. Für Iridium wird von Bedenken bzgl. Diffusion berichtet, während Platin Schwierigkeiten mit Diffusion und Ätzbarkeit bereite. Ru wird als probater Kandidat für p-Kanal-MOS-Elektroden genannt. [Goswami u. Laxman 2004; Park u. a. 2008a]

⁴Um Rutheniumdioxid (RuO₂) auf der Ru-Oberfläche zu bilden.

Barriere, Haftvermittler oder Impfschicht für Kupfer-Verdrahtungen

Ein drittes Anwendungsfeld für Ru in der Mikroelektronik liegt künftig möglicherweise im *backend of line*. Mit der wachsenden Leistung sowie Packungsdichte mikroelektronischer Bauelemente ist Kupfer (Cu) als Leitbahnmetall eingeführt worden, um die Taktfrequenz und Zuverlässigkeit zu erhöhen.

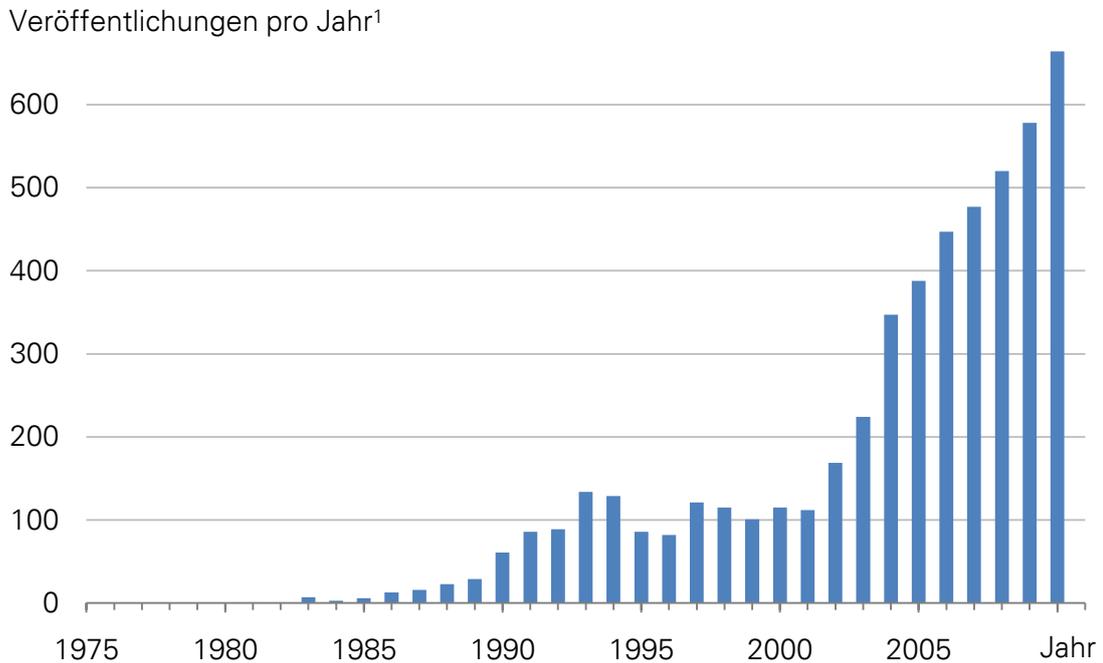
Für die Cu-Integration wird seit dem 130 nm *half-pitch* ein Materialstapel aus einem niedrig- ϵ_r -Dielektrikum zwischen den Leitbahnen (IMD), einer PVD-Ta | TaN-Barriere, einer PVD-Cu-Impfschicht, und schließlich dem ECP-Cu eingesetzt. Tantal (Ta) dient als Haftvermittler auf der niedrig- ϵ_r -IMD-Schicht und Ta | TaN als Barriere gegen Cu-Diffusion.

Elektrochemisches Plattieren (ECP) ist mittlerweile das routinemäßige Verfahren für die Abscheidung von Cu-Leitbahnen im Damascen-Prozess. Dies liegt in der superfüllenden Fähigkeit des ECP begründet, d. h. Gräben und Durchkontaktierungen werden ohne jegliche Nähte oder Hohlräume von unten nach oben gefüllt. Dafür wird jedoch ein zuverlässiger Haftvermittler, und eine dünne wie konforme Impfschicht als leitfähige Unterlage benötigt.

Eine Ru-Schicht, die per thermischer ALD unter Verwendung von molekularem Sauerstoff hergestellt werde, eigne sich hierbei ausgezeichnet, um die Grenzflächenhaftung von MOCVD-Cu auf TiN zu verbessern. [Kwon u. a. 2004a] Allerdings könne der als Reaktant genutzte Sauerstoff die unterliegende Diffusionsbarriere (Ta | TaN) an der Oberfläche oxidieren. Dies verursache den Ausfall von Leitbahnen oder steigere den Widerstand von Durchkontaktierungen. Die plasmaunterstützte ALD mit einem Ammoniak-Plasma, anstelle von Sauerstoff, ermögliche die Ru-Abscheidung ohne Oxidation der unterliegenden Diffusionsbarriere. Des Weiteren verbessere eine 2 nm dünne Ru-Schicht aus plasmaunterstützter ALD die Haftfestigkeit von MOCVD-Cu auf den Diffusionsbarrieremetallen (Ta, Ti) außerordentlich, indem chemische Cu-Ru-Bindungen ausgebildet werden. Dies beeinträchtige die Leitfähigkeit der Cu-Leitbahn jedoch keineswegs. [Kwon u. a. 2004b, S. C753]

3 ATOMLAGENABSCHEIDUNG

Abbildung 3.1 Anzahl der englischsprachigen Veröffentlichungen zur Atomlagenabscheidung (ALD) zwischen 1975 und 2011 pro Jahr.



Die Anfänge der Atomlagenabscheidung (ALD) reichen bis in die 1970er Jahre zurück, als Suntola u. Antson [1977] erstmals ein „Verfahren für die Herstellung dünner Mischschichten“ zur Patentanmeldung führen. Seitdem wächst das Interesse an der ALD aufgrund ihrer aussichtsreichen und einzigartigen Möglichkeiten auf den verschiedensten Anwendungsgebieten (siehe Abbildung 3.1). Als bedeutende Standardwerke der ALD sind das von Ritala u. Leskelä [2002] sowie das von Puurunen [2005] zu nennen. Ein aktueller Übersichtsartikel von George [2010] fasst Schlüsselkonzepte zusammen und zeigt neue Richtungen der ALD auf.

3.1 DEFINITION

Die ALD ist eine Methode der chemischen Gasphasenabscheidung zur Herstellung ultra-dünner Schichten, bei der ein anorganisches Material in einzelnen Lagen von weniger als einem Zehntel Nanometer Dicke auf einem (fast beliebigen) Ausgangssubstrat aufwächst. Hierfür werden mindestens zwei gasförmige Ausgangsstoffe einer schicht-erzeugenden chemischen Reaktion – im Unterschied zu den anderen CVD-Verfahren –

¹Die Recherche in der Internetdatenbank ISI Web of KnowledgeSM vom 01.01.2011 umfasst die oder verknüpften Suchbegriffe „atomic layer deposition“, „atomic layer epitaxy“, „digital layer deposition“ sowie „digital layer epitaxy“.

allerdings sowohl einzeln, getrennt durch spülende oder evakuierende Pulse, als auch abwechselnd, einer nach dem anderen, in die Reaktionskammer eingeleitet. Weil die Reaktanden in der Gasphase derart nicht mehr aufeinander treffen, können sie idealerweise ausschließlich an der Substratoberfläche (miteinander) reagieren. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 103; Puurunen 2005, S. 2]

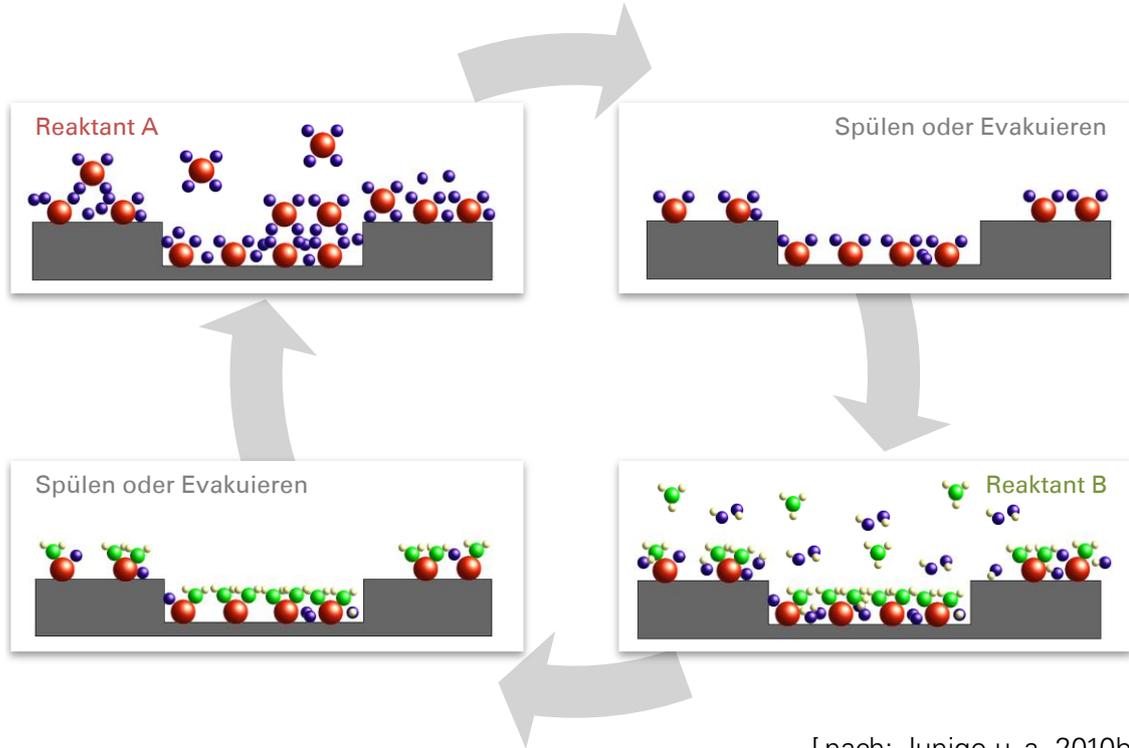
3.2 ABLAUF

Das Wachstum der einzelnen Material-Lagen bei der ALD erfolgt im einfachsten Fall durch die Wiederholung der folgenden vier charakteristischen Schritte (siehe Abbildung 3.2):

1. Einem ersten Puls zum Einleiten eines ersten gasförmigen Ausgangsstoffes (Reaktant A), der i. d. R. solange mit reaktiven funktionellen Gruppen an der Oberfläche reagiert, bis sich diese Gas-Festkörper-Reaktion mit der Zeit von selbst beendet, und idealerweise eine gesättigte monomolekulare Lage eines Präkursor-Adsorbats an der Substratoberfläche hinterlässt. Da allgemein nur der Reaktant A als Präkursor bezeichnet wird, soll dieser erste Puls zum Zwecke einer klaren Begrifflichkeit im Weiteren Präkursor-Puls heißen.
2. Einem zweiten Puls zum Spülen oder Evakuieren der Reaktionskammer, um alle Reaktant A-Moleküle, die nicht mehr an der Oberfläche reagieren konnten, sowie alle gasförmigen Reaktionsprodukte des Präkursor-Pulses aus der Gasphase zu entfernen.
3. Einem dritten Puls, entweder zum Einleiten eines zweiten gasförmigen Ausgangsstoffes (Reaktant B), der solange mit den Hinterlassenschaften des Präkursor-Pulses an der Substratoberfläche reagiert, bis sich auch diese zweite Gas-Festkörper-Reaktion mit der Zeit von selbst beendet, oder zum anderweitigen Behandeln der Oberfläche, um sie wieder für die Umsetzung des Reaktanden A im nächsten Präkursor-Puls zu aktivieren.
4. Schließlich einem vierten Puls zum Spülen oder Evakuieren der Reaktionskammer.

Alle vier Schritte bilden einen ALD-Reaktionszyklus, wobei der erste, sowie entsprechend der dritte Schritt, häufig als ALD-Halbreaktionen bezeichnet werden. Mit jeder Wiederholung dieses ALD-Zyklus wird auf der Substratoberfläche solange eine kleine festgesetzte Menge an Schichtmaterial hinzugefügt, bis eine gewünschte Schichtdicke erreicht ist. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 103 - 106; Puurunen 2005, S. 3]

Abbildung 3.2 Schematischer Ablauf eines ALD-Zyklus.



[nach: Junige u. a. 2010b]

3.3 HAUPTMERKMALE

Neben der Trennung der Reaktanden in der Gasphase und dem daraus resultierenden Stattfinden mindestens zweier ALD-Halbreaktionen ausschließlich an der Oberfläche einer wachsenden Schicht, gehört die zeitliche Sättigung dieser Gas-Festkörper Reaktionen zu den Hauptmerkmalen der ALD.

So erhält jeder Puls, der einen von beiden Reaktanden in die Kammer einleitet, sowie jeder Spül- (bzw. Evakuier-) Puls idealerweise ausreichend Zeit, um vollständig beendet zu werden: *Zum Ersten* chemisorbieren in diesem Fall die Reaktant A-Moleküle derart an der Festkörper-Oberfläche, dass sich eine vollständig gesättigte Monolage des Präkursor-Adsorbats ausbildet und keine weiteren Reaktant A-Moleküle mehr anbinden können. *Zum Zweiten* entfernen die Spülpulse dann alle überschüssigen Reaktanden-Moleküle sowie alle flüchtigen Reaktionsprodukte vollständig aus der Reaktionskammer. *Zum Dritten* wird auf diese Art das Präkursor-Adsorbat, zum alleinigen Verbleib des gewünschten Schichtmaterials, vollständig von seinen Liganden(-Fragmenten) befreit.

Unter diesen drei Ideal-Bedingungen ist die ALD als oberflächengesteuerter Prozess anzusehen, wodurch Prozessparameter, die nicht von Reaktanden, Substrat oder Temperatur abhängen, nur geringfügig oder keinen Einfluss auf das Schichtwachstum haben.

Somit erfolgt die Abscheidung durch einen einzigartigen selbstbegrenzten Mechanismus, und die Schichtdicke nimmt pro Zyklus immer in demselben Maße zu (engl.: *growth per cycle, GPC*).

In der Praxis müssen unter bestimmten Bedingungen allerdings manchmal geringe Abweichungen vom absolut selbstbegrenzten Wachstum akzeptiert werden. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 104 - 106]

3.4 WEIT VERBREITETE IRRTÜMER

Eine erste fehlerhafte Vorstellung der ALD geht davon aus, die Abscheidung erfolge immer mit einer Monolage des Schichtmaterials auf der Nächsten. Dies ist jedoch meist nicht der Fall. Stattdessen wächst in jedem Zyklus nur ein Bruchteil einer Monolage auf. Die Gründe hierfür sind entweder eine begrenzte Anzahl reaktiver Oberflächen-Stellen für die Präkursor-Adsorption, oder eine räumliche Abschirmung freier Oberflächen-Stellen durch sperrige Liganden(-Fragmente) des Präkursor-Adsorbats. Folglich enthält eine Monolage des chemisorbierten Präkursors – selbst bei gesättigter Ausbildung – zu wenige Teilchen des Schichtmaterials, um davon eine vollständige Monolage bilden zu können. Auch Umwandlungen der Schicht-Oberfläche in den ALD-Halbreaktionen können die Schichtdickenzunahme pro Zyklus verringern, wie auch erhöhen.

Eine weitere unzutreffende Annahme meint, die ALD erzeuge atomar glatte Schichten. Dies kann zwar bei epitaktischen oder amorphen Schichten der Fall sein; bei polykristallinen Schichten jedoch führen die Keimbildung sowie das Kornwachstum weitgehend zu einer messbaren Oberflächen-Rauheit, die mit wachsender Schichtdicke zunimmt. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 106]

3.5 VORTEILE UND GRENZEN

Vorteile

Im Folgenden werden wesentliche Vorteile der ALD zusammengestellt. Deren Umsetzung in der Praxis setzt allerdings stets voraus, dass die besonderen Anforderungen, die ein ALD-Prozess an seine Chemie stellt, auch weitestgehend erfüllt werden.

Sofern das Schichtwachstum über o. g. selbstbegrenzten Mechanismus stattfindet, scheidet jeder ALD-Zyklus eine festgesetzte Menge Schichtmaterial ab, sodass die Schichtdicke sehr präzise – einfach über die Anzahl der ALD-Zyklen – eingestellt und gut

reproduziert werden kann. Aufgrund der Oberflächensteuerung wachsen ALD-Schichten weiterhin sehr gleichförmig bzgl. ihrer Schichtdicke, d. h. sowohl konform auf komplexen dreidimensional geformten Strukturen, selbst bei hohen Aspektverhältnissen, als auch homogen auf großflächigen Substraten. Weil die voneinander getrennten Reaktanden dabei in einer gewissen Zeit nicht vollkommen homogen über das Substrat strömen müssen, können ALD-Prozesse relativ gut für eine Verarbeitung großer Stückzahlen aufskaliert werden.

Wenn in einem ALD-Prozess bei einer entsprechenden Temperatur jeder Reaktionspuls genügend Zeit für seine Vollendung hat, werden i. d. R. kaum Verunreinigungen in die Schichten eingebaut und äußerst saubere Schichten hoher Qualität erzeugt. Da die Abscheidung stückweise (Lage-für-Lage) erfolgt, kann sogar die Materialzusammensetzung einer wachsenden Schicht, im Idealfall bis in den atomaren Bereich hinein, eingestellt werden. Dies erlaubt die Herstellung von Nanokompositen, entweder als Schichtstapel verschiedener einzeln voneinander getrennter ultra-dünner Material-Schichten, oder als gänzlich durchmischte Schicht in Form einer Legierung. Das Ganze wird dadurch begünstigt, dass viele ALD-Prozesse in einem relativ weiten Temperaturfenster betreibbar und damit meist gut untereinander kombinierbar sind. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 106 - 108; Puurunen 2005, S. 2]

Grenzen

Als größte Einschränkung der ALD wird allgemein ihre Langsamkeit angesehen, weil mit einem ALD-Zyklus bestenfalls eine Monolage des Schichtmaterials abgeschieden wird. Indes muss dieses geringe Schichtwachstum pro Zyklus nicht zwangsläufig zu einer geringen Produktivität führen, wenn es über das gleichzeitige Prozessieren großer Stückzahlen oder großflächiger Substrate effizient ausgeglichen werden kann. Vor allem für eine mit der Miniaturisierung der Strukturen stetig abnehmende Schichtdicke verliert die Prozessdauer im Abwiegen mit den Vorteilen der ALD zunehmend an Gewicht.

Dafür erlangt eine zweite Einschränkung immer mehr an Bedeutung. Viele ALD-Prozesse weisen in der Realität starke Abweichungen von den idealen Modellvorstellung auf. Bei der ALD einiger wichtiger Materialien, wie bspw. der Metalle, werden diese realen Abläufe bisher oftmals noch nicht ausreichend verstanden, was ein Entwickeln guter und wirtschaftlich effizienter Prozesse behindert. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 106 - 108]

4 MASSENSPEKTROMETRIE

4.1 DEFINITION

Die Massenspektrometrie i. A. wird definiert als die Untersuchung einer chemischen Substanz durch ihre Überführung in gasförmige Ionen (mit oder ohne Fragmentierung) und anschließende Charakterisierung der gebildeten Ionen nach ihren Masse-zu-Ladung-Verhältnissen (m/z) sowie relativen Häufigkeiten. [Todd 1991, S. 1541]

4.2 VERWENDUNG

Damit kann erstens die chemische Struktur einer unbekanntes Substanz aufgeklärt werden, indem über jedem m/z die entsprechende relative Signalintensität in einem sog. Massenspektrum aufgetragen und dieses dann hinsichtlich spezifischer Strukturmerkmale interpretiert wird. Zweitens kann die anteilmäßige Zusammensetzung eines unbekanntes Substanzgemisches bestimmt werden, indem aus einer Bibliothek mit Referenzspektren der einzelnen Bestandteile das Massenspektrum des Gemisches rekonstruiert wird. Drittens kann aber auch der zeitliche Verlauf bestimmter chemischer Reaktionen beobachtet werden, indem ausgewählte m/z (bekanntes Substanzen) überwacht werden. Folglich findet die Massenspektrometrie sowohl in der chemischen Analytik als auch in der Vakuumtechnik Verwendung, um einerseits die Struktur unbekanntes organischer sowie anorganischer Substanzen aufzuklären oder Substanzgemische qualitativ wie quantitativ zu analysieren; bzw. um andererseits die Verteilung des Totaldruckes im Vakuumsystem verbleibender Restgase auf die Partialdrücke der verschiedenen Gas-komponenten zu bestimmen (Restgasanalyse, RGA) oder bestimmte Vakuumprozesse zu kontrollieren (Prozessgasanalyse). [Müller u. Ellefson 2010, S. 577]

4.3 AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE VON MASSENSPEKTROMETERN

Ein Massenspektrometer ist *per definitionem* (s. o.) ein Messgerät, das eine gegebene Substanzprobe erst in einen Strahl gasförmiger Ionen überführt (Ionisierung), diese Ionen dann nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis filtert (Ionentrennung) und schließlich den durchgelassenen Ionenstrom misst (Ionennachweis). Letztendlich wird als Ergebnis je nach Untersuchungsmethode entweder ein Massenspektrum oder ein zeitlicher Partialdruck-Verlauf ausgegeben (siehe auch Abschnitt 4.4). [Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 7, 11]

Bestandteile

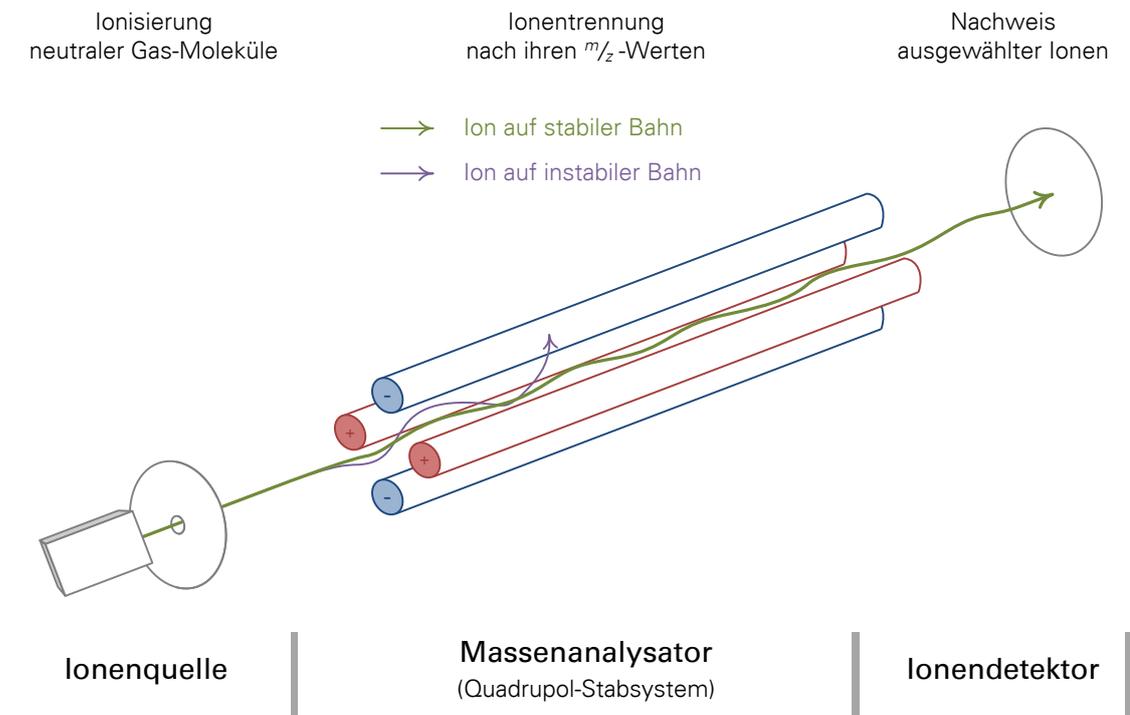
Demnach besteht jedes Massenspektrometer aus folgenden fünf Teilen:

1. einem 'Einlasssystem' zur Substanzeinführung,
2. einer 'Ionenquelle', in der die Ionisierung erfolgt,
3. einem 'Analysator' zur Trennung der Ionen nach ihren m/z ,
4. einem 'Ionendetektor' zur Messung der Ionenströme der m/z -getrennten Ionen, und
5. einer 'Einheit zur Steuerung und Datenerfassung'.

[Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 11; Müller u. Ellefson 2010, S. 577]

Jedes dieser Bauteile existiert in verschiedenen Bauformen und Funktionsweisen, die grundsätzlich frei miteinander kombinierbar sind. Dennoch existieren bevorzugte Aufbauten, wovon hier hauptsächlich das später in Kapitel 6 verwendete Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) näher beschrieben werden soll. Abbildung 4.1 zeigt stark vereinfacht dessen Aufbau und Funktionsprinzip.

Abbildung 4.1 Prinzip eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS).



Ionisierung

Nachdem eine zu untersuchende Probe im gasförmigen Zustand in ein Massenspektrometer eingebracht worden ist, werden ihre neutralen Atome, Atomgruppen oder Moleküle in der Ionenquelle zuerst einmal durch Elektronenabstraktion in positiv geladene Kationen oder durch Elektronenanlagerung in negativ geladene Anionen umgewandelt, was Ionisierung heißt. Hierbei kommen verschiedene Methoden zum Einsatz, wovon – neben der chemischen Ionisation, dem *fast atom bombardment*, der Felddesorption und der Feldionisation – v. a. die Elektronenstoßionisation zur bedeutendsten Ionisierungsart in Quadrupol-Massenspektrometern gehört. [Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 18 - 19; Schröder 1991, S. 34]

Bei der Elektronenstoßionisation (engl.: *electron impact*, EI) werden, senkrecht zum neutralen Teilchenstrom der Probe, thermische Elektronen von einer Glühkathode zu einer Anode hin beschleunigt.¹ Auf ihrem Weg wechselwirken die neutralen Teilchen der Probe mit dem so erzeugten Primärelektronenstrahl, teils durch Aufnahme der notwendigen Energie zur Abspaltung eines Elektrons (Bildung eines positiven Ions), teils durch Einbau eines Elektrons in ein unbesetztes Orbital (Bildung eines negativen Ions).² Da die Bildung positiver Ionen unter Elektronenstoßionisation 1000-mal wahrscheinlicher ist als die Bildung negativer Ionen, werden in der Quadrupol-Massenspektrometrie vorwiegend positive Ionen betrachtet. [Schröder 1991, S. 15 - 17] Wird einem Molekül über die zur Ionisierung notwendige Energie hinaus noch weitere Energie zugeführt, kann es zerbrechen, wodurch eine substanzspezifische Fragmentierung entsteht.

Zusammenfassend können somit drei verschiedene Arten von Ionen gebildet werden:

1. ein Atom- bzw. Molekül-Ion durch Entfernen eines einzelnen Elektrons vom neutralen Teilchen;
2. ein Bruchstück-Ion durch Auseinanderbrechen von Molekülbindungen bei der Ionisierung;
3. ein mehrfach geladenes Ion durch Entfernen mehrerer Elektronen vom neutralen Teilchen.

[Müller u. Ellefson 2010, S. 577 - 580]

Dabei variiert die Ausbeute der unter Elektronenbeschuss gebildeten Ionen mit der Primärelektronenenergie. Gut reproduzierbare Spektren werden typischerweise bei 70 eV

¹Der Strom der aus der Kathode emittierten Elektronen (Emissionsstrom) kann an der Anode gemessen werden.

²Daneben können noch weitere Prozesse stattfinden, wie das Entfernen mehrerer Elektronen, die Ionenpaarbildung oder eine mit Dissoziation verbundene Ionisierung.

erreicht, wo die Ionenausbeute ein flaches Maximum durchläuft und Schwankungen der Elektronenenergie folglich kaum stören. [Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 18 - 19] Bei Verwendung von Primärelektronenenergien unter 40 eV (sog. weiche Ionisationsmethode, engl.: *soft ionisation*) entsteht ein »Niederenergiespektrum«, das sich zwar schwerer reproduzieren lässt, sich dafür durch eine überwiegende Bildung von Molekülonen sowie geringe Fragmentierungsanteile auszeichnet. [Schröder 1991, S. 55 - 56, 68]

Ionentrennung

Um ein Massenspektrum zu erhalten, müssen die gebildeten Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis³ getrennt werden. Hierfür werden sie zuerst durch ein schwaches elektrisches Feld aus der Ionisierungsregion der Quelle entfernt und dann durch elektrostatische Felder beschleunigt und gebündelt. [Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 33 - 37]

Im Anschluss lassen sich die Ionen als bewegte geladene Teilchen über ihre Flugzeit, in magnetischen oder in elektrischen Feldern trennen. Letzteres ist das Prinzip eines Quadrupol-Massenanalysators, wie es Abbildung 4.1 zeigt: Eine Kombination aus statischen und hochfrequenten elektrischen Feldern regt die entlang der z-Achse fliegenden Ionen zu seitlichen Schwingungen in x- und y-Richtung an, wobei nur die Ionen mit einem bestimmten ausgewählten m/z eine stabile Flugbahn zum passieren des Quadrupol-Stabsystems erhalten. Alle anderen Ionen mit abweichenden m/z werden aufgrund ihrer instabilen Flugbahn getrennt. [Todd 1991, S. 1545]

Der Quadrupol-Massenanalysator besteht aus vier, idealerweise hyperbolischen, real jedoch meist vereinfacht runden Stabelektroden, die in der x-y-Ebene 90° zueinander versetzt, auf den Eckpunkten eines Quadrates, und in der z-Achse parallel, angeordnet sind. Wird an zwei einander gegenüberliegenden Stäben eine Wechselspannung $V \cdot \cos \omega t$ mit der Frequenz $f = \omega/2\pi$ angelegt, so bauen sich relativ zur z-Mittelachse abwechselnd positive und negative elektrische Felder auf. Die in das Quadrupol-Stabsystem eingeschossenen, und dort entlang der Mittelachse fliegenden, positiven Ionen werden davon während der positiven Phase zur Mittelachse, während der Negativen zu den Stäben hin gezogen. Dabei hängt es sowohl von der angelegten Spannung und ihrer Frequenz (Stärke und Dauer des Einwirkens alternierender Felder) als auch von der Masse und Ladung der Ionen selbst ab, wie weit diese Ablenkung der Ionen senkrecht zu ihrer geradlinigen Flugbahn ist.

³Der IUPAC-Empfehlung [Todd 1991] folgend, wird die Ionenmasse in Form der einheitslosen Massenzahl (m) und die Ionenladung in Form der ebenfalls einheitslosen Ladungszahl (z) angegeben. Auf diese Weise wird das Masse-zu-Ladung-Verhältnis im praktischen Gebrauch zwar von einer wissenschaftlich umstrittenen, dafür gut handhabbaren Zahl repräsentiert, die schlicht das Symbol m/z erhält und deren Zahlenwert ohne Gleichheitszeichen angefügt wird. [Murray 2009; Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 9]

Wird o. g. Wechselspannung im Weiteren an einem Stäbe-Paar mit einer positiven Gleichspannung $+U$ überlagert (rot in Abbildung 4.1), bewirkt dies mehr oder weniger ein Ablenken der positiven Ionen zur Mittelachse hin. Für Ionen ab einem bestimmten m/z überwiegt dieser stabilisierende Einfluss der Gleichspannung; sie können das Stäbe-Paar ungestört passieren. Ionen mit niedrigerem m/z hingegen schwingen sich so stark auf, dass sie auf einen Stab prallen, dort wieder ein Elektron erhalten, was ihre Ladung neutralisiert, und schließlich als neutrales Teilchen in die Gasphase zurückkehren. Wird am übrigen Stäbe-Paar eine um π versetzte Wechselspannung $-V \cdot \cos \omega t$, überlagert mit einer negativen Gleichspannung $-U$, angelegt (blau in Abbildung 4.1), so lenkt dies v. a. (oben ungestört passierende) Ionen über einem bestimmten m/z zu den Stäben hin ab, bis sie dort neutralisiert werden. Ionen mit niedrigerem m/z dagegen können vom positiven Feld der Wechselspannung zur Mitte des Stabsystems zurück gebracht werden. Das rote Stäbe-Paar in Abbildung 4.1 sperrt also für niedrige, das Blaue für hohe m/z . [Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 33 - 37; Müller u. Ellefson 2010, S. 589 - 592]

Durch geeignetes Abstimmen der Gleich- und Wechselspannungen kann ein Ausfiltern von Ionen mit nur einem m/z erreicht werden. Damit sind die Ionen eines m/z gerade noch von ihren Nachfolgern mit $m/z + 1$ zu unterscheiden, was Einheitsauflösung heißt. [Schröder 1991, S. 56]

Ionennachweis

Hinter dem Massenanalysator werden die nach ihrem m/z getrennten Ionen in einem geeigneten Detektor registriert. Weil bei Quadrupol-Geräten alle selektierten Ionen auf derselben (stabilen) Bahn fliegen, kann dieser Ionenauffänger direkt hinter der Austrittsöffnung des Massenfilters angebracht werden. [Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 44 - 47] Dabei kommt neben einem Faraday-Auffänger v. a. bei der Registrierung sehr kleiner Ionenströme (bis zu einigen 10^{-16} A) ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zum Einsatz. [Schröder 1991, S. 4]

In einem solchen Sekundärelektronenvervielfacher emittiert eine Konversionsdynode zunächst beim Auftreffen der wenigen einfallenden Ionen einen kleinen Sekundärelektronenstrom. Dann wird jedes emittierte Elektron zu einer nächsten Dynode hin beschleunigt und schlägt dort weitere Sekundärelektronen heraus. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ein gewünschter Verstärkungsfaktor (typischerweise zwischen 10^4 und 10^8) erreicht ist. So wird am Ende der Verstärker-Kette schließlich ein vervielfachter Sekundärelektronenstrom über einen Elektronenauffänger gemessen und über den Verstärkungsfaktor der einfallende Ionenstrom zurückgerechnet. [Schröder 1991, S. 58; Todd 1991, S. 1554]

4.4 MASSENSPEKTROMETRISCHE METHODIK

Aufnahme eines vollständigen Massenspektrums

Die herkömmliche Mess- und Anzeigart massenspektrometrischer Daten ist das kontinuierliche Überstreichen (engl.: *scan*) eines vorgewählten m/z -Intervalls und die Aufnahme der zugehörigen Ionenströme in einem tabellarisch oder grafisch repräsentierten Massenspektrum. [Müller u. Ellefson 2010, S. 604; Schröder 1991, S. 58] Darin werden die jeweiligen Ionenströme meist auf das Ion mit der höchsten Intensität (100 %), das so genannte Hauption, bezogen und in Form von relativen Intensitäten angegeben.⁴ [Schröder 1991, S. 32] Diese relativen Intensitäten im Massenspektrum zeigen also die Aufteilung des Totalionenstromes aus der Ionenquelle (vor m/z -Trennung) auf seine einzelnen Bestandteile. Dabei können sowohl alle drei Ionenarten – Atom- bzw. Molekülionen, Bruchstück-Ionen und mehrfach geladene Ionen – als auch entsprechende Isotope⁵ zur Zusammensetzung des Spektrums beitragen, wobei jede Substanz im Ionisationsprozess eine für sie charakteristische Verteilung auf die einzelnen Komponenten erhält. Diese Verteilungen sind für bekannte chemische Verbindungen in Referenzbibliotheken abgelegt (siehe z. B. Tabelle 6.1, S. Seite 40). Damit kann aus einem Massenspektrum auf die qualitative Zusammensetzung von Rest- oder Prozessgasen in einem Vakuumsystem geschlossen werden, weil die relativen Häufigkeiten von Ionen im Massenspektrum direkt mit den Partialdrücken ihrer neutralen Moleküle bzw. Atome im Gasgemisch zusammenhängen. [Müller u. Ellefson 2010, S. 577 - 580]

Allerdings kann ein Multiplett – meint das Auftreten von Ionen gleicher Massenzahl, jedoch unterschiedlicher Elementarzusammensetzung, (sog. Isobare; z. B. kann m/z 44 entweder CO_2 oder N_2O sein) in einem Substanzgemisch zur selben Zeit – die relativen Intensitäten im Massenspektrum stark verfälschen und somit die Auswertung deutlich erschweren. [Schröder 1991, S. 35, 50] Weiterhin nimmt die Aufnahme vieler m/z eine z. T. erhebliche Messzeit in Anspruch, während dessen sich der Vakuumprozess freilich nicht ändern darf. Dies wird besonders bei Untersuchungen der Atomlagenabscheidung brisant.

⁴ „Üblicherweise werden die analogen Signale, die als Gauß-Kurven im Spektrum erscheinen, zu einem Strich zusammengefasst. Dabei repräsentiert die Höhe des Strichs die relative Intensität, seine Position auf der m/z -Ordinate [sic; richtig ist: m/z -Abszisse] die Masse [sic] des detektierten Ions (Strichspektrum).“ [Schröder 1991, S. 43 - 44]

⁵ „Isotope sind chemische Elemente gleicher Ordnungszahl aber verschiedener Massenzahl (Tabelle 4.1), die sich aufgrund verschiedener Neutronenzahlen im Atomkern ergibt. [...] Da die natürlich vorkommenden chemischen Elemente meist Gemische von Isotopen sind, erscheinen ihre Ionen im Massenspektrum nicht mit der Masse [sic] der entsprechenden mittleren Atommasse, sondern getrennt nach ihren Isotopen.“ [Schröder 1991, S. 35] Dies gilt v. a. für schwere Elemente oder Moleküle mit vielen Atomen.

Messung ausgewählter m/z

Sind die typischen Substanzen einer Probe bekannt, kann das Messrezept anstatt des vollständigen Massenspektrums auf einige einzelne Ionen (d. h. auf ausgewählte m/z von Haption und charakteristischen Fragmenten) eingeschränkt werden (engl.: *multiple ion detection*, MID). Der Massenfilter springt dann zyklisch von einem m/z zum anderen und die so gesparte Zeit, steht als Messzeit zur Verfügung. Daraus ergibt sich eine 100- bis 1000-mal höhere Empfindlichkeit bei statischer bzw. eine sehr viel höhere Messgeschwindigkeit bei dynamischer Messung. Dementsprechend wird MID zum selektiven, quantitativen und sehr empfindlichen Nachweis bekannter chemischer Verbindungen in komplexen Gemischen bzw. zur *on-site* Beobachtung komplexer Vakuumprozesse in ihrem zeitlichen Ablauf eingesetzt. [Müller u. Ellefson 2010, S. 604; Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 44 - 47; Schröder 1991, S. 50]

Tabelle 4.1 Nuklidmassen und relative Häufigkeiten ausgewählter Isotope.

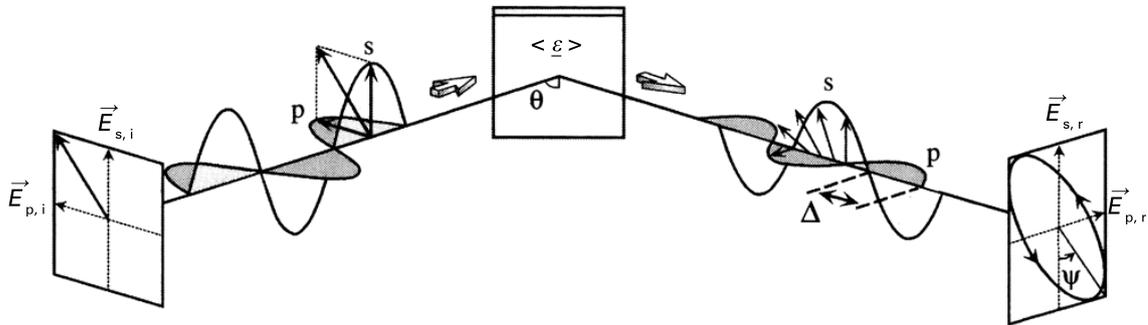
Die Nebenisotope von H, N, O und Ar (grau) können vernachlässigt werden. Dies gilt nicht für das ^{13}C -Isotop. [Schröder 1991, S. 36]
Elemente hoher Masse (siehe hier Ru) zeigen ein ausgeprägtes Isotopenmuster.

Ordnungszahl	Element	Nuklidmasse [u]	rel. Häufigkeit
1	^1H	1,008	99,985%
	^2H	2,014	0,015%
6	^{12}C	12,000	98,900%
	^{13}C	13,003	1,100%
7	^{14}N	14,003	99,634%
	^{15}N	15,000	0,366%
8	^{16}O	15,995	99,762%
	^{17}O	16,999	0,038%
	^{18}O	17,999	0,200%
18	^{36}Ar	35,968	0,337%
	^{38}Ar	37,963	0,063%
	^{40}Ar	39,962	99,600%
44	^{96}Ru	95,908	5,520%
	^{98}Ru	97,905	1,880%
	^{99}Ru	98,906	12,700%
	^{100}Ru	99,904	12,600%
	^{101}Ru	100,906	17,000%
	^{102}Ru	101,904	31,600%
	^{104}Ru	103,905	18,700%

[Quelle: Schröder 1991, S. 69 ff.]

5 ELLIPSOMETRIE

Abbildung 5.1 Schematische Darstellung des Messprinzips der Ellipsometrie.



[nach: Fujiwara 2007, S. 82]

5.1 DEFINITION

Die Ellipsometrie im Allgemeinen ist ein optisches Messverfahren zum indirekten Charakterisieren von Grenzflächen bzw. dünnen Schichten zwischen zwei Medien. Sie misst die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ als Änderung des Polarisationszustandes entsprechend in Betrag und Phase, nachdem ein einfallender Lichtstrahl an einer (schichtbedeckten) Oberfläche reflektiert und/ oder durch diese transmittiert wurde.

Bei der Spektroskopischen Ellipsometrie (SE) im Besonderen erfolgt dies für mehrere Wellenlängen in einem bestimmten Bereich (einem sogenannten Spektrum). Dies erhöht die Informationstiefe und erleichtert die später beschriebene Auswertung.

Dabei werden die Spektren von Ψ und Δ entweder wellenlängenweise in Spektren bestimmter optischer Materialeigenschaften wie Brechungsindex oder dielektrischer Funktion umgerechnet und dann interpretiert – oder sie werden unter bestimmten vereinfachenden Annahmen über optische Modelle in besser zu handhabende geometrische oder elektronische Größen wie Schichtdicke oder Leitfähigkeit übersetzt.

Voraussetzung ist jedoch stets, dass ausreichend viele Parameter der Probe bekannt sind. Damit lebt die Ellipsometrie immer auch von anderen referenzierenden Messtechniken.

[Azzam u. Bashara 1987; Tompkins u. Irene 2005; Fujiwara 2007]

5.2 VORTEILE UND GRENZEN

Vorteile

Die Ellipsometrie ermöglicht das zerstörungsfreie und kontaktlose, sowie kosteneffektive, weil schnelle Messen. Dadurch greift sie bei der Beobachtung eines Herstellungsprozesses nicht störend in diesen ein¹ und ist somit ausgezeichnet für die Prozessentwicklung und -kontrolle *in-situ* sowie in Echtzeit geeignet.

Weiterhin zeichnet sich die Ellipsometrie durch ihre breitgefächerten Anwendungsmöglichkeiten aus. Neben organischen oder anorganischen Proben können genauso Metalle, Halbleiter oder Isolatoren, wie Feststoffe, Flüssigkeiten oder Plasmen untersucht werden. [Fujiwara 2007]

Gegenüber einfachen intensitätsbasierten Reflexions- (bzw. Transmissions-)Messungen bietet die Ellipsometrie drei weitere Vorteile: Eine gleichbleibend hohe Präzision,² eine Sensitivität auf die Anwesenheit selbst extrem dünner Schichten (von weniger als einer Monolage) an der Oberfläche, und einen doppelt so großen Informationsgehalt, weil für jede Wellenlänge zwei Größen (Ψ und Δ) gemessen werden. [Woollam Co., Inc. 2009, S. 22]

Grenzen

Indes muss berücksichtigt werden, dass ein Ellipsometer keine Schichtdicken oder anderweitigen Materialparameter misst. Diese werden stets indirekt unter den idealisierenden Annahmen eines optischen Modells aus den ellipsometrischen Rohdaten Ψ und Δ berechnet. Daher ist das Resultat der Charakterisierung einer (schichtbedeckten) Oberfläche per Ellipsometrie immer nur so gut wie das angenommene Modell. [Tompkins 2006, S. 35]

¹Sofern die Wellenlänge und Intensität des einfallenden Lichts richtig gewählt werden.

²Weil die Änderungen des Polarisationszustandes durch relative Intensitätsverhältnisse definiert sind (siehe hierzu später Gleichung (5.7) sowie 5.8), sind ellipsometrische Messungen unempfindlich gegenüber Schwankungen der absoluten Intensität des einfallenden Strahls einer entsprechenden Lichtquelle.

5.3 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

Lichtwellen und Photonen

Licht ist eine transversale elektromagnetische Welle mit Frequenzen ν im Bereich von ($3 \cdot 10^{11}$ bis $3 \cdot 10^{16}$) Hz. Dies entspricht einer Wellenlänge im Vakuum von 1 mm bis 10 nm. Dabei ist die Geschwindigkeit des Lichts c_0 stets unabhängig von der Wellenlänge.

Lichtwellen in Festkörpern sind mit einer induzierten Bewegung elektrischer Ladungen von Elektronen und Atomkernen verbunden und stellen aus makroskopischer Sicht elektrische Ströme dar.³ Der elektrische Feldstärkevektor (\vec{E}) zur Beschreibung einer Lichtwelle, die sich in einem Medium ausbreitet, wird aus den MAXWELL'schen Gleichungen als Lösung der Wellengleichung für eine harmonische ebene transversale Welle abgeleitet [Krauthäuser 2009]:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{j(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \quad , \quad (5.1)$$

$$\text{mit } \vec{k} = k \vec{e}_k = \omega \cdot \sqrt{\mu \underline{\epsilon}} \cdot \vec{e}_k \quad (5.2)$$

Hierbei sind $j = \sqrt{-1}$ die imaginäre Einheit, t die Zeit, \vec{r} der Ortsvektor, \vec{E} die Amplitude und Richtung der räumlichen Auslenkung, $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz; und \vec{k} der komplexe Wellenvektor in Ausbreitungsrichtung, μ die Permeabilität sowie $\underline{\epsilon}$ die komplexe dielektrische Funktion.

Breiten sich zwei Lichtwellen im Vakuum mit der Zeit in dieselbe Richtung aus, überlagern sich ihre elektrischen Felder. Damit lässt sich eine Lichtwelle, die sich zeitlich ohne Beschränkung der Allgemeinheit in z-Richtung ausbreiten soll, in zwei elektrische Feldstärkekomponenten zerlegen, die räumlich jeweils parallel zur x- sowie zur y-Achse schwingen:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_x(z, t) + \vec{E}_y(z, t) \quad (5.3)$$

Dabei erfordert eine korrekte Beschreibung, dass die Phasenlage beider Wellen berücksichtigt wird:

$$\vec{E} = |\vec{E}| \cdot e^{j\varphi} \quad (5.4)$$

Aus Gleichung (5.1) bis (5.4) folgt dann:

$$\underline{\vec{E}}(z, t) = E_{0x} \vec{e}_x \cdot e^{j(\omega t - kz + \varphi)} + E_{0y} \vec{e}_y \cdot e^{j(\omega t - kz + \varphi + \delta)} \quad (5.5)$$

³Eine induzierte Magnetisierung kann vernachlässigt werden, da die Bewegung der magnetischen Momente zu langsam ist, um den schnellen optischen Schwingungen nachzufolgen.

Hierin sind φ die Phase einer Feldstärke, und $\delta = \varphi_y - \varphi_x$ die relative Phasendifferenz zwischen der x - und y -Komponente.

Außerdem zeigt Licht Teilchencharakter und wird quantisiert in Form von Photonen emittiert oder absorbiert. Die Energie eines solchen Photons E_{Ph} berechnet sich über das PLANCK'sche Wirkungsquantum h aus der Lichtfrequenz ν bzw. der Wellenlänge λ zu:

$$E_{\text{Ph}} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c_0}{\lambda} \quad , \quad (5.6)$$

und liegt entsprechend im Bereich von $(1,24 \cdot 10^2 \text{ bis } 1,24 \cdot 10^{-3}) \text{ eV}$. [Fujiwara 2007]

Polarisation von Licht

Ist die räumliche Auslenkung einer Lichtwelle völlig zufällig, wird sie unpolarisiert genannt. Dies ist der natürliche Fall.

Erfolgt die Schwingung einer Lichtwelle hingegen räumlich gerichtet, d. h. zeigt die Amplitude des elektrischen Feldstärkevektors in *eine* bestimmte Richtung, heißt dieses Licht polarisiert. Dabei ergeben sich prinzipiell drei verschiedene Möglichkeiten, die Abbildung 5.2 zusammenfasst:

- (i) Bei der plus bzw. minus 45° -linearen Polarisation (Abbildung 5.2a) sind die Feldstärkekomponenten in x - sowie in y -Richtung amplitudenmäßig gleich groß ($E_{0x} = E_{0y}$) und schwingen gleich- bzw. gegenphasig ($\delta \in \{0, \pm\pi\}$).

Bei zeitlicher Ausbreitung des Lichts entlang der z -Achse oszilliert der zusammengesetzte Feldstärkevektor $\vec{E}(z, t)$ damit entlang einer Geraden in der x - y -Ebene.

- (ii) Bei der rechts- bzw. links-zirkularen Polarisation (Abbildung 5.2b) sind die x - und y -Feldstärkekomponente amplitudenmäßig ebenfalls gleich groß, schwingen jedoch um plus bzw. minus 90° phasenverschoben ($\delta \in \{\pm\pi/2\}$).

Der zusammengesetzte Feldstärkevektor rotiert auf einem Kreis.

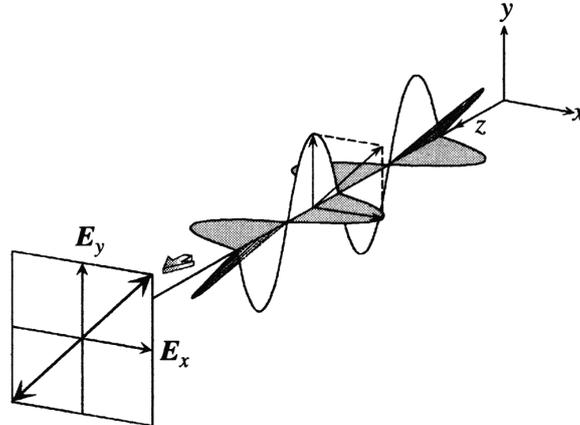
- (iii) Bei der elliptischen Polarisation (Abbildung 5.2c) sind entweder die Amplituden der Feldstärkekomponenten ungleich groß, oder die relative Phasendifferenz weicht von den bisher genannten Werten ab.

Der zusammengesetzte Feldstärkevektor rotiert auf einer Ellipse. Dies ist in der Natur der allgemeine Fall.

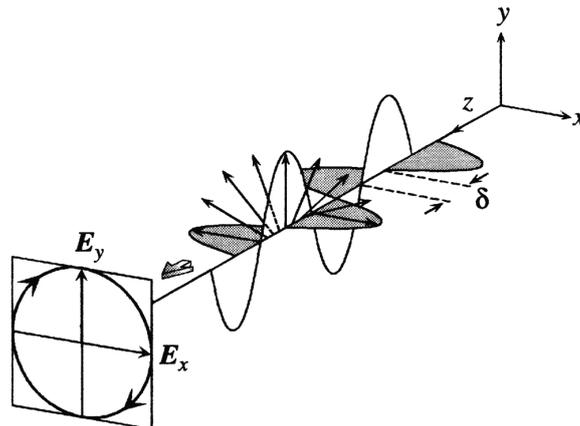
[Fujiwara 2007, S. 50 - 52]

Abbildung 5.2 Polarisation von Licht.

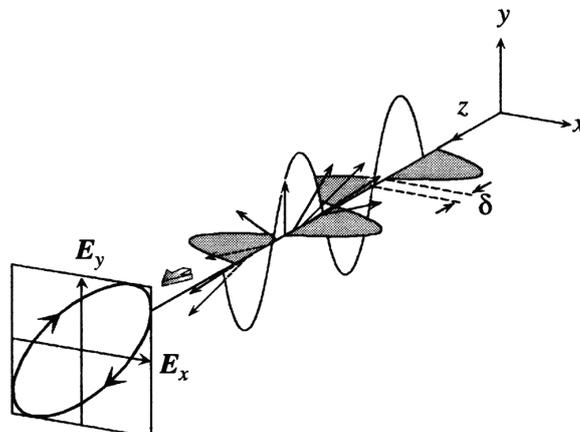
a Lineare Polarisation mit $E_{0x} = E_{0y}$ und $\delta \in \{0, \pm\pi\}$.



b Zirkulare Polarisation mit $E_{0x} = E_{0y}$ und $\delta \in \{\pm\pi/2\}$.



c Elliptische Polarisation mit $E_{0x} \neq E_{0y}$ oder $\delta \in \mathbb{R} \setminus \{0, \pm\pi/2, \pm\pi\}$.



5.4 MESSPRINZIP

Abbildung 5.1 auf Seite 25 zeigt ganz allgemein das Messprinzip der Ellipsometrie. Dabei fällt Licht bekannter Polarisation unter einem schrägen Winkel θ auf eine zu untersuchende Probe und wird (zumindest teilweise) durch sie transmittiert bzw. von ihrer Oberfläche reflektiert.⁴ Während dessen ändert sich der Polarisationszustand des Lichts in Abhängigkeit von geometrischen und physikalischen Eigenschaften der Probe. Schließlich wird dieser geänderte Polarisationszustand des reflektierten Lichts messtechnisch erfasst.

5.4.1 Bestimmen der ellipsometrischen Rohdaten Ψ , Δ

Der einfallende und der reflektierte Lichtstrahl verlaufen stets in einer Ebene, die rechtwinklig auf der Probenoberfläche steht und Einfallsebene heißt.⁵ Weiterhin lassen sich die elektrischen Felder der beiden Strahlen im Vakuum jeweils analog Gleichung (5.5) in zwei Anteile zerlegen, die rechtwinklig aufeinander stehen: in einen p -Anteil parallel und einen s -Anteil senkrecht zur Einfallsebene.

In Abbildung 5.1 ist die einfallende Lichtwelle bekanntermaßen linear polarisiert. Bei der Transmission durch die bzw. der Reflexion an der Probenoberfläche zeigen die p - und s -Feldstärkeanteile typischerweise unterschiedliche Änderungen ihrer Amplituden und Phasen.⁶ Damit ist die reflektierte Lichtwelle meist elliptisch polarisiert.

Im Detektor des Ellipsometers wird schließlich das Amplitudenverhältnis $\tan \Psi$ sowie die Änderung der relativen Phasendifferenz Δ vom p - zum s -Anteil des reflektierten Lichtstrahls, jeweils normiert auf die Anteile des einfallenden Lichts, bestimmt:

$$\tan \Psi = \frac{E_{0p,r}/E_{0p,i}}{E_{0s,r}/E_{0s,i}} \quad (5.7)$$

$$\Delta = \delta_r - \delta_i \quad (5.8)$$

⁴Der Index i steht für einfallend (engl.: *incident*) – der Index r für reflektiert (engl.: *reflected*).

⁵Die Einfallsebene wird durch die Oberflächennormale und den Wellenvektor des einfallenden Strahles eindeutig definiert. [Irene 2010]

⁶Während der s -Feldstärkeanteil immer das Reflexionsverhalten von Wellen am festen Ende, d. h. einen Phasensprung von 180° aufweist, kann der p -Anteil in Abhängigkeit vom Einfallswinkel sowohl ein Reflexionsverhalten am festen, als auch am losen Ende zeigen.

Ψ und Δ werden dabei als ellipsometrische Winkel bezeichnet und stellen die gemessene Änderung des Polarisationszustands bzgl. Betrag und Phase dar. In der ellipsometrischen Grundgleichung von DRUDE werden beide wie folgt miteinander verknüpft:

$$\underline{\rho} = \tan \Psi \cdot e^{j\Delta} \quad , \quad (5.9)$$

wobei $\underline{\rho}$ ein komplexes Verhältnis von Feldstärkeanteilen darstellt.

5.4.2 Interpretieren ellipsometrischer Spektren

Um die Ausbreitung eines elektrischen Feldes im Festkörper zu beschreiben, wird in Gleichung (5.1) ein komplexer Wellenvektor \vec{k} eingeführt. Dies berücksichtigt, dass ein Festkörper im Gegensatz zum Vakuum frequenzabhängig und verzögert auf die Anregung durch ein äußeres elektrisches Feld reagiert.

Als Maß für die dielektrische Antwort einer Festkörperoberfläche auf die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gilt die komplexe dielektrische Funktion (engl.: *dielectric response function*):

$$\underline{\epsilon} = \epsilon_1 + j\epsilon_2 \quad (5.10)$$

Ihr Realteil (ϵ_1) bezieht sich auf die Speicherung, ihr Imaginärteil (ϵ_2) auf den Verlust von Energie innerhalb des Festkörpers.

Die komplexe dielektrische Funktion ist über die elementaren Anregungen eines Festkörpers⁷ direkt mit dessen elektronischer Struktur verknüpft. [Cobet 1999, S. 7] Regt zum Beispiel ein Photon einen Bandübergang von Ladungsträgern im Festkörper an, so wird es dabei absorbiert. Der Absorptionskoeffizient α des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes ist wie folgt mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion verknüpft:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \epsilon_2 = \frac{2\pi}{hc} \cdot E_{\text{Ph}} \cdot \epsilon_2 \quad , \quad (5.11)$$

Damit ist die Absorption eines Photons in Abhängigkeit von seiner Wellenlänge bzw. Energie im ϵ_2 -Spektrum als sogenannte Absorptionsbande sichtbar.

⁷Zu den elementaren Anregungen eines Festkörpers zählen u. a. das Schwingen der Gitteratome um ihre Gleichgewichtslage (Phononen) und zum spezielleren Fall der elektronischen Anregungen bspw. das Elektron-Loch-Paar (Exziton).

Für elektrisch leitende Festkörper gibt das DRUDE-LORENTZ-Modell eine gute Beschreibung der Abhängigkeit dieser Absorptionsbanden von der Wellenlänge an [Woollam Co., Inc. 2009, S. 230 - 231]:

$$\underline{\epsilon}(\lambda) = \epsilon_1(\infty) - \frac{j 4\pi \hbar^2}{\rho \cdot (\hbar\lambda + j\lambda^2 \tau)} + \sum_{i=0}^N \frac{A_i B_i C_i}{C_i^2 - \lambda^2 - j B_i \lambda} \quad (5.12)$$

Hierin heißt der zweite Summand DRUDE-Term und beschreibt Wechselwirkungen von Photonen mit dem freien Elektronengas eines Metalls, wobei ρ den spezifischen elektrischen Widerstand im stationären Fall und τ die mittlere Freiflugzeit der Elektronen darstellen. Die LORENTZ-Oszillatoren im anschließenden Summenterm beschreiben jeweils die Absorption von Photonen durch einen *Interbandübergang* gebundener Ladungen, wobei A_i die Amplitude, B_i die Breite und C_i die Mittenlage eines jeweiligen i -ten Oszillators angeben.

Aus den ellipsometrisch gemessenen Daten wird die komplexe dielektrische Funktion über folgende Gleichung erhalten [Tompkins u. Irene 2005, S. 391]:

$$\underline{\epsilon} = \sin^2 \theta \cdot \left[1 + \tan^2 \theta \cdot \left(\frac{1 - \underline{\rho}}{1 + \underline{\rho}} \right)^2 \right] \quad (5.13)$$

Genau genommen gilt dies zwar nur für die Reflexion an einer mathematisch scharfen Grenzfläche zwischen einem optisch isotropen massiven Festkörper (engl.: *bulk*) und der Umgebung. Dennoch wird Gleichung (5.13) auch auf nicht-ideale, bspw. schichtbedeckte Oberflächen angewandt, weil die dielektrische Funktion im Gegensatz zu den eher abstrakten ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ sowohl unabhängig vom Einfallswinkel als auch physikalisch interpretierbar ist. Zur Abgrenzung vom idealen Fall wird dann von einer effektiven oder pseudo-dielektrischen Funktion $\langle \underline{\epsilon} \rangle$ gesprochen, die in spitzen Klammern steht.

5.4.3 Optisches Modellieren

Um ein gemessenes Spektrum $\underline{\rho}_{\text{Experiment}}$ der ellipsometrischen Winkel in einfacher zu handhabende ingenieurtechnische Größen zu übersetzen, wird die untersuchte Probe unter bestimmten vereinfachenden Annahmen optisch modelliert und ein entsprechendes Spektrum $\underline{\rho}_{\text{Modell}}$ berechnet. Ein numerischer Algorithmus sucht dann unter Anpassung ausgewählter Modellparameter nach der bestmöglichen Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentellen Spektrum, indem er die mittlere quadratische Abweichung (engl.: *mean squared error, MSE*) minimiert [Woollam Co., Inc.

2006, S. 2-50]:

$$MSE = \frac{1}{2N - M} \cdot \sum_{i=1}^N \left(\left| \frac{\Psi_{i, \text{Modell}} - \Psi_{i, \text{Experiment}}}{\sigma_{i, \Psi}} \right|^2 + \left| \frac{\Delta_{i, \text{Modell}} - \Delta_{i, \text{Experiment}}}{\sigma_{i, \Delta}} \right|^2 \right) \quad (5.14)$$

Hierin sind N die Anzahl gemessener Wellenlängen (Ψ -, Δ -Paare), M die Anzahl variabler Parameter im Modell und σ die entsprechenden experimentellen Standardabweichungen der einzelnen Datenpunkte i .

Es gibt zwar keinen allgemein gültigen MSE -Wert, ab dem eine Modellanpassung als gut oder als schlecht gilt, weil neben den Abweichungen zwischen Modell und Experiment im Zähler auch die Streuung der experimentellen Daten im Nenner eingeht. Dennoch gibt der MSE einen Anhaltspunkt über die Güte der Modellanpassung experimenteller Daten im relativen Vergleich untereinander, wenn die Messung am selben Gerät und unter denselben Bedingungen erfolgt.

Um eine dünne Schicht auf einem Substrat per Ellipsometrie zu untersuchen, können zwei Ansätze verfolgt werden, vorausgesetzt die optischen Eigenschaften von Umgebung und Substrat sind bekannt:

- (i) Das Anpassen von ρ_{Modell} an $\rho_{\text{Experiment}}$ unter Annahme eines bestimmten Probenaufbaus zum Bestimmen der optischen Konstanten in Form von Brechungsindex (n_1) sowie Extinktionskoeffizient (n_2) oder als DRUDE-LORENTZ-Parameter.
Für absorbierende Schichten muss hierbei die Dicke bekannt sein.
- (ii) Das Anpassen von ρ_{Modell} an $\rho_{\text{Experiment}}$ unter Verwendung bekannter optischer Konstanten (bspw. aus der Literatur oder von einer Referenzprobe) zum Bestimmen von geometrischen Größen, wie der Schichtdicke oder der Oberflächen-Rauheit.

Für ein korrektes optisches Modell werden in beiden Fällen ausreichende Kenntnisse zur analysierten Probe benötigt, die aus geeigneten anderen Messverfahren stammen.

II PRAKTISCHER TEIL

**6 CHEMISCHE REAKTIONEN
BEI DER THERMISCHEN
ATOMLAGENABSCHIEDUNG
VON RUTHENIUM
UND RUTHENIUMOXID**

6.1 VORBEMERKUNGEN

Mit den Untersuchungen dieses Kapitels soll ein erstes prinzipielles Verständnis der chemischen Reaktionsmechanismen während der thermischen ALD von Ru aus dem heteroleptischen¹ Präkursor [(Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ruthenium(II)], dessen chemische Struktur in Abbildung 8.1 gezeigt und der im Folgenden als ECPR abgekürzt wird, mit molekularem Sauerstoff (O₂) entwickelt werden. Dies legt den Grundstein für die spätere Prozessentwicklung mit in-situ Messtechniken, da erst zur optischen Modellierung bei der Auswertung ellipsometrischer Rohdaten in Kapitel 7 und später zur Erklärung komplexer Beobachtungen bei der Prozessentwicklung in Kapitel 8 auf die Erkenntnisse dieses Kapitels zurückgegriffen werden muss.

Bevor es nun *in medias res* geht, sollen am Anfang noch zwei Überlegungen stehen: *Zum Ersten* sind ALD-Prozesse in zwei Bereiche zu unterteilen, die jeweils ein grundsätzlich verschiedenes Reaktionsverhalten aufweisen können: einerseits das Anfangswachstum auf einem initialen Substrat, das sich deutlich vom Schichtmaterial unterscheidet, und andererseits das Schicht-auf-Schicht-Wachstum. Da die Untersuchung von Letzterem zunächst einen besseren Zugang bietet und dies gleichzeitig die Grundlage für darauf aufbauende weitläufige Untersuchungen des Anfangswachstums bildet, wird in dieser Diplomarbeit ausschließlich das Ru-Schicht-auf-Schicht-Wachstum betrachtet.

Zum Zweiten gibt Elliott [2010a, S. 9179] einen ersten Einblick in das Grundprinzip der ALD von Edelmetallen aus homoleptischen¹ Präkursoren mit Sauerstoff: Die Metallabscheidung sei nur über die Reduktion des zentralen Metallions im Präkursor, für ECPR bspw. von Ru²⁺ zu Ru⁰, also durch Elektronenaufnahme, möglich. Daher widerspreche es der Intuition, dass der zweite Reaktant in Metall-ALD-Prozessen (hier O₂) ein Oxidationsmittel (also ebenfalls ein Elektronenakzeptor) ist. Die beiden Elektronen für die Reduktion des Metalls stammen jeweils von einem Liganden.

6.2 UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die Experimente dieses Kapitels werden mit einem optimierten Parametersatz aus Tabelle 8.2 an einer ALD 300-Anlage der Firma FHR Anlagenbau GmbH durchgeführt, die in Abschnitt 8.2.1 näher beschrieben ist. Zur Untersuchung der Oberflächenreaktionen wird stets erst eine Ru-Schicht von ca. 6 nm Dicke aus min. 100 ALD-Zyklen auf einer Si-Scheibe von 300 mm Durchmesser frisch abgeschieden.

¹Als homoleptisch werden Koordinationsverbindungen mit gleichen, als heteroleptisch mit verschiedenartigen Liganden bezeichnet.

In einem ersten Schritt wird die chemische Zusammensetzung der Gasphase, wohin flüchtige Produkte aus den ALD-Oberflächenreaktionen entweichen, vor Ort (*on-site*) und in Echtzeit mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Baureihe HPR-30 aus dem Hause Hiden Analytical Ltd. analysiert (Prozessgasanalyse). Dabei wird das Gasmisch aus dem Reaktorvolumen zunächst über eine Blende² von 20 μm Durchmesser in das QMS eingeleitet, und dort per Elektronenstoßionisation mit einer Primärelektronenenergie von 100 eV und einem Emissionsstrom von 1,2 mA ionisiert.³ Danach fokussiert und beschleunigt eine Spannung von -90 V die (vorwiegend positiv) ionisierten Atome, Atomgruppen bzw. Moleküle und schießt sie zur Trennung nach ihren Masse-zu-Ladung-Verhältnissen (m/z) in ein Quadrupol-Stabsystem ein. Die derart selektierten Ionen detektiert ein Sekundärelektronenvervielfacher mit einer Verstärkerspannung von 860 V. Schließlich gibt eine Steuer- und Datenerfassungs-Einheit den zum jeweiligen m/z gehörenden Partialdruck⁴ mit min. sechs Datenpunkten pro Sekunde in seinem zeitlichen Verlauf über das Programm MASsoft Professional v. 6.29.0.62 aus. Dabei werden in separaten Experimenten stets nur wenige ausgewählte m/z einer vermuteten Substanz überwacht (MID, siehe auch Abschnitt 4.4).

In einem zweiten Schritt rückt die schichtbedeckte Substratoberfläche selbst in den Fokus der Betrachtungen. Hierbei wird die Änderung ihrer elektronischen Struktur im Verlauf des ALD-Prozesses am unmittelbaren Ort der chemischen Reaktionen (*in-situ*) sowie in Echtzeit mit einem Spektroskopischen Ellipsometer (SE) vom Typ M-2000[®] FI der J. A. Woolam Co., Inc. untersucht. Nach jeder alternierenden Exposition mit dem Präkursor ECPR bzw. dem zweiten Reaktanden O_2 erfolgt eine entsprechende Messung im nachgelagerten Spülpuls. Das folgende Kapitel 7 beinhaltet eine detaillierte Darstellung hierzu.

Die chemische Zusammensetzung der Schichtoberfläche wird nach den jeweiligen ALD-Halbreaktionen ohne Vakuumunterbrechung in einer angeflanschten Oberflächenanalyse-Einheit Multiprobe[®] der Firma Omicron Nanotechnology per Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. Hierfür wird ein Substratbruchstück von ca. $(5 \times 5) \text{ mm}^2$ Größe auf eine spezielle Halterung montiert und aus 150 Zyklen ungefähr 10 nm dick mit Ru beschichtet. Dann wird der ALD-Prozess halbzyklusweise für eine XPS-Messung unterbrochen: Nach einem entsprechenden ECPR- bzw. O_2 -Puls wird der Reaktor mit

²Der Totaldruck im Reaktorvolumen von 200 Pa wird hinter der Blende auf $(1 \text{ bis } 4) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ im QMS reduziert, um eine Streuung des Ionenstrahles an Gasteilchen zu vermeiden. Die verwendete Blende besitzt bereits den kleinsten bisher am Institut verfügbaren Durchmesser.

³Das Gehäuse der Ionenquelle liegt auf einem Potenzial von 4,5 V.

⁴„Der Partialdruck p_i einer Gasart i verhält sich zu seinem zugehörigen Ionenstrom I_i , wie

$$p_i = \frac{I_i}{K_i} \quad , \quad (6.1)$$

wobei K_i die mittels einer Kalibrierprozedur bestimmte Partialdruck-Empfindlichkeit für die spezifische Gaskomponente ist.“ [Müller u. Ellefson 2010, S. 577 - 580]

Argon gespült und evakuiert, die Probe zum XPS geschleust und gemessen, um anschließend zurück in den Reaktor geschleust und aufgeheizt einem erneuten O₂- bzw. ECPR-Puls ausgesetzt zu werden. Weitere Ausführungen zur Theorie der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie sowie zu den Parametern des verwendeten Messgerätes enthält Anhang A.1.

6.3 BEOBACHTUNGEN MIT AUSWERTUNG

6.3.1 Prozessgasanalyse per Quadrupol-Massenspektrometrie

Möglichkeiten der Prozessgasanalyse

Die Prozessgasanalyse mit einem QMS erlaubt es theoretisch, die chemische Zusammensetzung eines unbekanntes Gasgemisches, und somit die chemischen Reaktionsprodukte, die während eines ALD-Prozesses als flüchtige Gase an der Oberfläche entstehen und den Reaktor über die Gasphase verlassen, in ihrer Art (qualitativ) sowie in ihren relativen Mengen (quantitativ), und darüber hinaus in ihrem zeitlichen Verlauf, zu bestimmen. [Budzikiewicz u. Schäfer 2005, S. 11]

Schwierigkeiten bei der praktischen Anwendung der Prozessgasanalyse auf den vorliegenden Ru-ALD-Prozess

Fehlende Kalibrierung. Eine Kalibrierung des verwendeten QMS ist bisher nicht erfolgt. So ist die Grundempfindlichkeit des Messgerätes K_{QMS} , die üblicherweise mit Bezug auf die Empfindlichkeit eines Referenzgases wie Stickstoff (N₂) oder Argon (Ar) bestimmt wird [Müller u. Ellefson 2010, S. , 589 - 592], derzeit unbekannt.

Beim Versuch, K_{QMS} über die Empfindlichkeit von Ar zu bestimmen, ließ sich mit den in Abschnitt 6.2 beschriebenen Parametern bisher kein zuverlässiger Wert finden. Stattdessen offenbart sich eine Empfindlichkeitsabnahme mit steigendem Totaldruck in der Prozesskammer für den Bereich um 200 Pa, was hauptsächlich im Verlust ionisierter Ar-Atome auf ihrem Weg von der Ionenquelle zum Detektor aufgrund von Zusammenstößen mit neutralen Gasteilchen begründet ist. [Müller u. Ellefson 2010, S. 593] Demnach ist für die Zukunft eine Senkung des Totaldruckes im Messgerät zur Stabilisierung der Empfindlichkeit (Unabhängigkeit vom Totaldruck) ratsam, was entweder über einen verringerten Prozessdruck in der Kammer (unvorteilhaft) oder über einen verkleinerten Blendendurchmesser zwischen Kammer und QMS erreichbar ist.

Dann könnten die in Tabelle 6.1 zusammengestellten gasartspezifischen Empfindlichkeiten K_i zur Rekonstruktion eines aufgenommenen Massenspektrums aus den Referenzspektren der Bibliothek herangezogen werden, was bislang verwehrt bleibt.

Neben der soeben beschriebenen Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Totaldruck und der Gasart, kann die Empfindlichkeit K_i für eine Gasart i auch noch erheblich vom Zusammenspiel mit anderen Gasarten im Gasgemisch beeinflusst werden. Der Grund ist, dass einerseits Stöße zwischen Ionen und Neutralteilchen durch Ladungsübergang das Verhältnis der Ionenarten untereinander und andererseits Raumladungseffekte in der Ionenquelle die Wahrscheinlichkeit für die Ionenextraktion in das Quadrupol-Stabsystem verändern können. Nicht zuletzt wird vor einer Veränderung von Empfindlichkeiten mit der Zeit gewarnt, z. B. durch Alterung oder nach Ausheizzyklen. [Jousten 2010, S. 627, 661 - 663]

Multipllett. m/z 44 kann sowohl auf die Anwesenheit von CO_2 , als auch von N_2O hinweisen – beides sind mögliche Reaktionsprodukte im studierten ALD-Prozess. Mglw. treten also Ionen gleicher Massenzahl, jedoch unterschiedlicher Elementarzusammensetzung, zur selben Zeit im untersuchten Substanzgemisch der gasförmigen Reaktionsprodukte auf (Multipllett). Dies kann nicht nur die relativen Intensitäten im Massenspektrum stark verfälschen, sondern erschwert v. a. die qualitative sowie quantitative Auswertung. [Schröder 1991, S. 35, 50]

Verfügbarkeit des zu untersuchenden Substanzgemisches. Die beiden ALD-Halbzyklen bringen flüchtige Reaktionsprodukte aufgrund ihrer ALD-charakteristischen selbstlimitierenden Oberflächenreaktionen jeweils nur in geringen Mengen und nur für wenige zehntel Sekunden hervor. Spülende Pulse dazwischen trennen nicht nur die Reaktanden in der Gasphase voneinander, sondern entfernen auch die zu identifizierenden Reaktionsprodukte aus der Kammer. Die reproduzierbare Aufnahme eines vollständigen Massenspektrums (*scan*) über ein ausreichendes m/z -Intervall benötigt dagegen einige zehn Sekunden und ist daher nicht möglich. In der Folge wird ohne vollständiges Massenspektrum eine exakte quantitative Analyse praktisch unmöglich und selbst qualitative Aussagen über die Bestandteile des Gasgemisches, d. h. welche Reaktionsprodukte im ALD-Prozess gebildet werden, deutlich erschwert. Sichere Aussagen zur qualitativen Gaszusammensetzung sind damit v. a. deshalb heikel, weil mehrere mögliche Reaktionsprodukte in Frage kommen, deren substanzspezifische Fragmentierungsmuster sich unübersichtlich überlagern. Diese Überlagerung wäre ev. mit Hilfe der üblichen Rekonstruktion eines (in einem bestimmten m/z -Intervall) vollständig aufgenommenen Massenspektrums aus den einzelnen Referenzspektren einer Bibliothek (wie in Tabelle 6.1) eindeutig aufzuklären.

Tabelle 6.1 Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS)-Fragmentierungsmuster ausgewählter Substanzen bei Elektronenstoß-Ionisation mit 70 eV.

Die m/z der Hauptionen sind fett gedruckt, Ionen aus Nebenisotopen (auch ^{13}C) vernachlässigt.

Substanz Ion	Massenzahl (m)	Ladungszahl (z)	m/z	rel. Empfindlichkeit
Ar				
$^{40}\text{Ar}^{2+}$	40	2	20	10,7%
$^{40}\text{Ar}^+$	40	1	40	100,0%
CO				
$^{12}\text{C}^+$	12	1	12	4,5%
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	28	1	28	100,0%
CO₂				
$^{12}\text{C}^+$	12	1	12	6,0%
$^{16}\text{O}^+$	16	1	16	8,5%
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	28	1	28	11,4%
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$	44	1	44	100,0%
H₂O				
$^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	17	1	17	23,0%
$^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$	18	1	18	100,0%
N₂				
$^{14}\text{N}^+$	14	1	14	7,2%
$^{14}\text{N}_2^+$	28	1	28	100,0%
N₂O				
$^{14}\text{N}^+$	14	1	14	12,9%
$^{16}\text{O}^+$	16	1	16	5,0%
$^{14}\text{N}_2^+$	28	1	28	10,8%
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	30	1	30	31,1%
$^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}^+$	44	1	44	100,0%
NO₂				
$^{14}\text{N}^+$	14	1	14	9,6%
$^{16}\text{O}^+$	16	1	16	22,3%
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	30	1	30	100,0%
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$	46	1	46	37,0%
O₂				
$^{16}\text{O}^+$	16	1	16	11,4%
$^{16}\text{O}_2^+$	32	1	32	100,0%

[Quelle: Hiden 2010]

Ergebnisse der Prozessgasanalyse

Trotz der genannten Schwierigkeiten führt die Aufnahme von zeitlichen Partialdruck-Verläufen für ein bis zwei ausgewählte m/z (von Hauption und charakteristischen Fragmenten) einer jeweils vermuteten Substanz dennoch zu verwertbaren Ergebnissen. Abbildung 6.1 stellt hierzu die separat in aufeinanderfolgenden Experimenten aufgenommenen Partialdruck-Verläufe für m/z folgender möglicher Reaktionsprodukte zusammen: Wasser (H_2O : m/z 18, 17); Kohlenstoffdioxid (CO_2 : m/z 44, 28); Distickstoffmonoxid (auch: Lachgas, N_2O : m/z 44, 30, 28); Stickstoffdioxid (NO_2 : m/z 46, 30); Ammoniak (NH_3 : m/z 17, 16); Kohlenstoffmonoxid (CO : m/z 28); und Stickstoffmonoxid (NO : m/z 30).

Darin sind den eigentlich untersuchten fünf ALD-Zyklen jeweils drei aufeinanderfolgende, durch 20-sekündige Ar-Spülpulse voneinander getrennte O_2 - bzw. ECPR-Pulse vor- bzw. nachgelagert. Hierbei treten Signalhübe auf, die von der Ionisierung und Fragmentierung eines zugehörigen Reaktanden in der Ionenquelle direkt von diesem Ausgangsstoff selbst, und damit nicht von Reaktionsprodukten der ALD stammen. Damit stellen sie ein entsprechendes Untergrundsignal dar. In der Darstellung sind in Anbetracht dessen nur diejenigen m/z ausgewählt, deren Signale während der fünf ALD-Zyklen sowohl deutlich über dem Rauschniveau als auch über eben erwähnten Untergrundsignalen liegen.

Welche Reaktionsprodukte entstehen? Wegen ausgeprägter Signalhübe bei m/z 18 und 17 kann das Entstehen von H_2O als nachgewiesen gelten. Aus der Anwesenheit von m/z 44 und 28 sowie von m/z 44, 30 und 28 kann entweder auf die Bildung von CO_2 oder von N_2O oder von beidem geschlossen werden. Das Auftreten von NO_2 , NH_3 , CO oder NO kann anhand der bisherigen Messergebnisse nicht ausgeschlossen werden.⁵

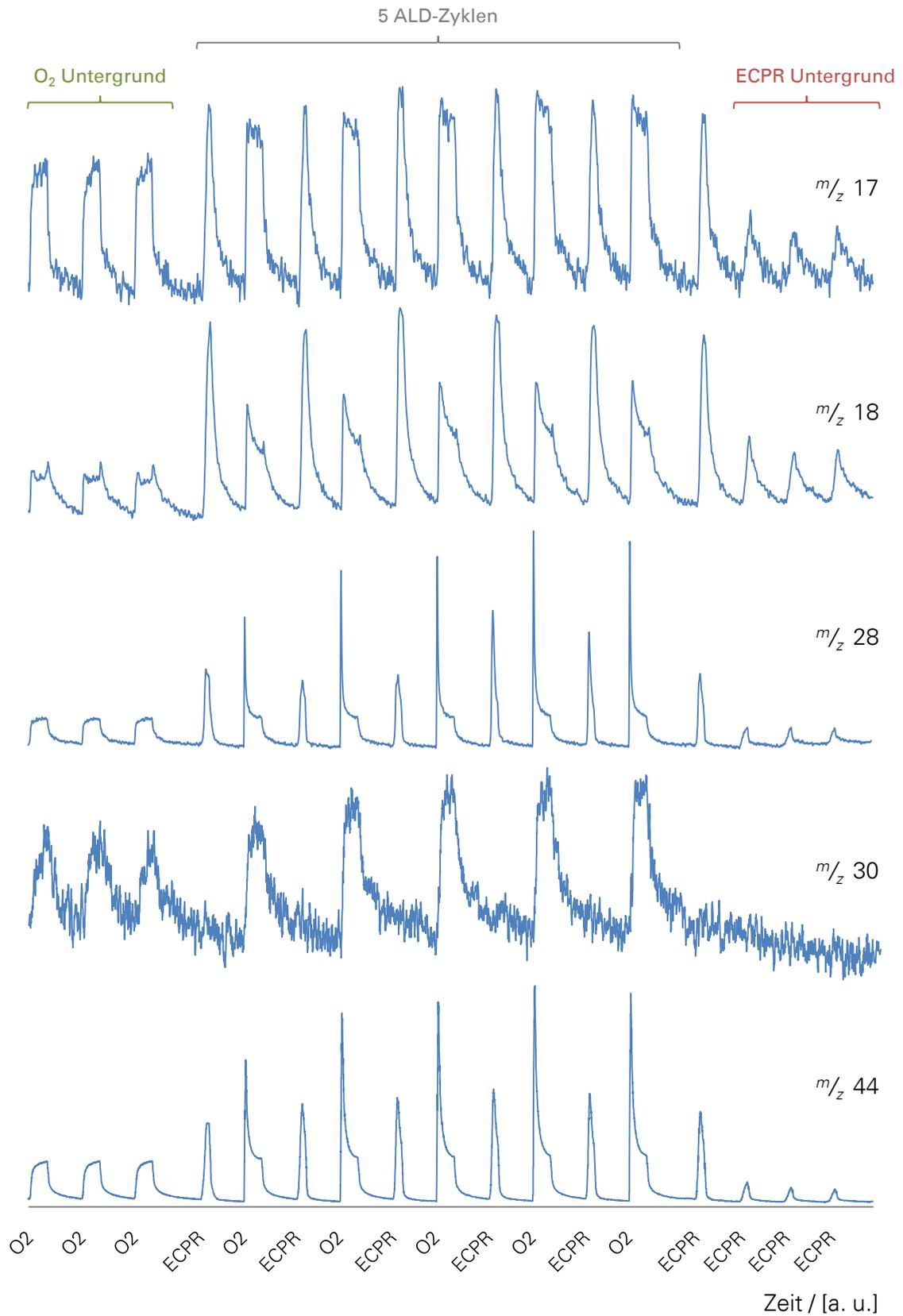
Um eine stöchiometrische Brutto-Gleichung für die vermutete ALD-Gesamtreaktion formulieren zu können, werden zunächst nachstehende vereinfachende Annahmen getroffen:

Zum Ersten mögen zeitweilig unvollständig oxidierte Liganden-Fragmente, oder Reaktionsprodukte (wie CO oder NO), am Ende stets vollständig an der Ru-Oberfläche oxidieren. Dies wird von einer Beobachtung in Abschnitt 8.5 gestützt, nach der Verunreinigungen durch C, N oder O in den hergestellten Ru-Schichten vernachlässigbar gering ausfallen.

⁵Mglw. kann künftig über ein »Niederenergiespektrum« das Entstehen von CO sowie NO ausgeschlossen werden. »Niederenergiespektren« werden mit einer Primärelektronenenergie unter 40 eV aufgenommen. Sie zeichnen sich durch überwiegendes Bilden des Moleküliions und sehr geringe Fragmentationsanteile aus. [Schröder 1991, S. 55 - 56] So kann bspw. CO_2 mit dem Hauption bei m/z 44 ohne Fragmentierung bei m/z 28 ionisiert werden. Ein Nichtauftreten von m/z 28 im »Niederenergiespektrum«, belegt dann recht sicher die Abwesenheit von CO im Gasgemisch.

Abbildung 6.1 Zeitliche Partialdruck-Verläufe für ausgewählte m/z .

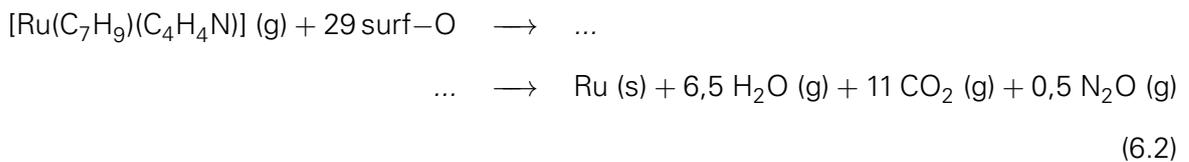
Partialdruck / [a. u.]



Zum Zweiten sollen die gasförmigen Reaktionsprodukte nicht auf der wachsenden Ru-Schicht-Oberfläche readsorbieren.

Zum Dritten werden als Reaktionsprodukte hauptsächlich H_2O , CO_2 und N_2O angenommen.

So folgt als Brutto-Gleichung der ALD-Gesamtreaktion, in der das Ru^{2+} -Zentralion des ECPR-Moleküls an der Ru-Oberfläche zu elementarem Ru^0 reduziert wird, und die beiden ECPR-Liganden, Ethylcyclopentadienyl (EtCp , C_7H_9^-) sowie Pyrrolyl ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$), ebendort vollständig oxidieren:



Die Varianten hier ausgelassener Zwischenschritte sind bei Elliott [2010a und v. a. 2010b] für homoleptische Präkursoren eingehend beschrieben.

Wann entstehen die Reaktionsprodukte? In Abbildung 6.1 übertrifft die Signalintensität aller Ionenspuren (außer m/z 30) in beiden ALD-Halbzyklen den entsprechend vor- bzw. nachgelagerten Untergrund. Das bedeutet, die vermuteten Reaktionsprodukte entstehen sowohl während der O_2^- , als auch während der ECPR-Pulse. Damit läuft die Brutto-Reaktion nach Gleichung (6.2) nicht innerhalb eines einzelnen Schrittes vollständig ab. Vielmehr werden die ECPR-Liganden in zwei Teilschritten, den beiden ALD-Halbreaktionen, oxidiert. Dies mag auf den ersten Blick verwundern, da O-enthaltende Reaktionsprodukte nach der herkömmlichen Vorstellung von ALD, mit einer Trennung der Reaktanden in der Gasphase durch spülende Pulse, keinesfalls bei der Präkursor-Adsorption im ECPR-Puls, dafür allein bei der Oxidation der Liganden(-Fragmente) eines ECPR-Adsorbats im O_2 -Puls, entstehen sollten. Woher stammt also der Sauerstoff für die Oxidationsreaktionen während des ECPR-Pulses, wenn nicht aufgrund der Ar-Spülung aus der Gasphase?

Eine erste Antwort hierauf geben Aaltonen u. a. [2003b], die zur thermischen ALD eines homoleptischen Ru-Präkursors, $[\text{Ru}(\text{Cp})_2]$, mit O_2 berichten: Weil Sauerstoff enthaltende Reaktionsprodukte während des Präkursor-Pulses entstehen, müsse sich während des vorhergehenden O_2 -Pulses eine Schicht adsorbierten Sauerstoffs an der Ru-Oberfläche gebildet haben, und diese Schicht müsse stabil während des zwischengelagerten Spülpulses gewesen sein. Während des Präkursor-Pulses reagieren dann Teile der Liganden mit den adsorbierten O-Atomen und werden so zu den Reaktionsprodukten oxidiert. [Aaltonen u. a. 2003b, S. C130 - C131]

Wie viel Reaktionsprodukt entsteht im ECPR-Puls? Die arithmetische Auswertung der zeitlichen Partialdruck-Verläufe aus Abbildung 6.1 für m/z 18 sowie 44 gibt Einblick, in welcher relativen Menge der ECPR-Halbzyklus die vermuteten Reaktionsprodukte erzeugt. Hierfür werden die beiden genannten Partialdruck-Verläufe nach folgendem Algorithmus bearbeitet:

1. Nullsetzen des Rauschniveaus, indem vom gesamten Signalverlauf der Mittelwert aus 5 s am Ende des letzten Spülpulses subtrahiert wird.
2. Berechnen der Flächen unter dem so korrigierten Partialdruck-Verlauf, für jeden ALD-Halbzyklus, sowie für jeden vor- bzw. nachgelagerten O₂- bzw. ECPR-Puls getrennt, durch Addition der infinitesimalen Flächenstückchen $dA(t_n) = p_i(t_n) \cdot dt$, wobei $p_i(t_n)$ den momentanen Partialdruck und $dt = t_n - t_{n-1}$ den Zeitabstand eines Messwertes zu seinem Vorgänger symbolisieren.
3. Bilden der jeweiligen Mittelwerte aus den so berechneten Flächen der zugehörigen drei O₂-Untergrund-Pulse ($A_{O_2\text{-Untergrund}}$), fünf ECPR-ALD-Pulse (A_{ECPR}), fünf O₂-ALD-Pulse (A_{O_2}) und drei ECPR-Untergrund-Pulse ($A_{ECPR\text{-Untergrund}}$).
4. Bereinigen der Menge an Reaktionsprodukt, die in einem ALD-Halbzyklus (wo auch immer) gebildet wird, vom betreffenden Untergrund, der an den Kammerwänden oder bei der Ionisierung von ECPR bzw. O₂ selbst entsteht. Dies liefert durch entsprechende Subtraktion die Menge an Reaktionsprodukt, die eine ALD-Halbreaktion ausschließlich an der Ru-Oberfläche hervorbringt.
5. Ermitteln des relativen Mengenverhältnisses der im ECPR-ALD-Puls gebildeten Reaktionsprodukte, bezogen auf die Gesamtmenge:

$$\frac{A_{ECPR} - A_{ECPR\text{-Untergrund}}}{A_{ECPR} - A_{ECPR\text{-Untergrund}} + A_{O_2} - A_{O_2\text{-Untergrund}}} \quad (6.3)$$

Das relative Mengenverhältnis der im ECPR-Puls gebildeten Reaktionsprodukte beträgt für m/z 18, also H₂O, (49 ± 13) % und für m/z 44, also CO₂ und/ oder N₂O, (45 ± 11) %. D. h. ungefähr die Hälfte der H- sowie der C-Atome in den Liganden wird während des ECPR-Pulses, und die verbleibende Hälfte während des folgenden O₂-Pulses zu H₂O sowie CO₂ oxidiert. Dabei ist bisher nicht bekannt, wie die verbleibenden H- und C-Atome an der Ru-Oberfläche vorliegen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass unter den sauerstoffarmen Bedingungen des ECPR-Pulses etwas CO gebildet wird, was ein noch größeres relatives Mengenverhältnis der im ECPR-Puls umgesetzten C-Atome ergäbe, als hier auf der Basis von CO₂ berechnet. Aussagen zur Umsetzung oder den Verbleib von N-Atomen an der Ru-Oberfläche können nicht sicher getroffen werden.

Wie viel Sauerstoff befindet sich nach einem gesättigten O₂-Puls an der Ru-Oberfläche?

In Kapitel 8 wird das Schichtdickeninkrement pro Zyklus (*GPC*) im Sättigungsbereich, d. h. für in beiden ALD-Halbzyklen zeitlich beendete Oberflächenreaktionen, zu $(0,84 \pm 0,04) \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ bestimmt. Zudem stellt Abschnitt 8.5 für eine standardmäßig abgeschiedene ALD-Ru-Schicht keine erkennbare Vorzugsorientierung fest. Als Gitterkonstante der kristallographischen Elementarzelle soll hier daher der Mittelwert aus *a* und *c* (gemäß Tabelle 2.1) von $3,49 \text{ \AA}$ angesetzt werden. Damit kann das *GPC* nun ersatzweise mit $0,24 \text{ ML}/\text{Zyklus}$ geschrieben werden. Des Weiteren wird auf der Grundlage obiger QMS-Daten angenommen, dass ungefähr 49 % der H-Atome sowie 45 % der C-Atome aus den Liganden im ECPR-Puls zu H₂O sowie CO₂ oxidieren.⁶ Nach Maßgabe von Gleichung (6.2) werden hierfür im ECPR-Puls folglich rund 13 O-Atome für jedes adsorbierende Präkursor-Molekül, resp. für jedes abzuscheidende Ru-Atom, benötigt. Im Endeffekt ergibt sich daraus für eine Ru-Schicht, die mit $0,24 \text{ ML}/\text{Zyklus}$ wächst, dass die Ru-Oberfläche nach dem O₂-Puls in einem Bereich von etwa drei Monolagen (ML) mit O-Atomen bedeckt sein muss.

Aaltonen u. a. [2003b, S. C131] geben für die ALD des homoleptischen Präkursors [Ru(Cp)₂], mit einem gesättigten *GPC* von $0,45 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ (entsprechend $0,2 \text{ ML}/\text{Zyklus}$), und einem Umsatz von 15 O-Atomen pro adsorbierendem [Ru(Cp)₂]-Molekül im Präkursor-Puls, ebenfalls einen Bereich von drei Monolagen für die Sauerstoff-Bedeckung nach dem O₂-Puls an.⁷ Beide ALD-Prozesse arbeiten unter ähnlichen Prozessbedingungen hinsichtlich Kammerdruck (in beiden Fällen 200 Pa) sowie Substrattemperatur (Sollwerte von hier 330 °C bzw. dort 350 °C), und sollten daher nach dem O₂-Puls gleich viele O-Atome an der Ru-Oberfläche aufweisen.⁸ Insofern sind die oben getroffenen Abschätzungen also konsistent mit der Literatur.

Es ist jedoch Folgendes zu beachten: Beide Präkursoren (ECPR wie [Ru(Cp)₂]) enthalten das Kation Ru²⁺ und unterscheiden sich lediglich in ihren Liganden. Pyrrolyl⁹ ist ungefähr genauso groß wie der Cp-Ligand und EtCp ist geringfügig größer. Damit weist ECPR im Vgl. zu [Ru(Cp)₂] nach der Adsorption auf der Ru-Oberfläche eine größere sterische Hinderung auf. Nach Elliott [2010a, S. 9181] sollte dies zu einem geringeren gesättigten *GPC* für den ECPR-Prozess führen – das Gegenteil ist aber der Fall. Als mög-

⁶Die oxidierte Menge N-Atome ist vernachlässigbar klein.

⁷Allerdings rechnen Aaltonen u. a. für ihre vorzugsweise (002)-orientierten Schichten lediglich mit der kleineren Gitterkonstante *a* von $2,7 \text{ \AA}$. Auf den vorliegenden Prozess angewandt, ergäbe dies ein gesättigtes *GPC* von $0,31 \text{ ML}/\text{Zyklus}$ und damit eine etwas größere Sauerstoff-Bedeckung von vier Monolagen.

⁸Befindet sich im vorliegenden Prozess nach dem O₂-Puls trotz ähnlicher Temperatur- und Druckbedingungen geringfügig mehr Sauerstoff an der Ru-Oberfläche als bei Aaltonen u. a. [2003b], ist dies ein Hinweis auf das Entstehen von NO₂ bei der Oxidation des Pyrrolyl-Liganden. NO₂ zerfällt allerdings noch an der Oberfläche und baut Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht ein. Nach Böttcher u. Niehus [1999, S. 3190] wird mit einer NO₂-Exposition im Vgl. zur O₂-Exposition bei gleicher Dosis eine deutlich höhere Sauerstoff-Bedeckung erreicht (mehr als neun im Vgl. zu drei Monolagen, für eine Dosis von $(1,5 \cdot 10^7) \text{ L}$ (ca. 2000 Pa s) und eine Substrattemperatur von 600 K (ca. 327 °C)).

⁹Bei einer angenommenen η⁵-Koordination von ECPR. Siehe hierzu Abbildung 8.1a.

liche Ursachen nennt Elliott eine höhere Bedeckung der Ru-Oberfläche mit O-Atomen oder eine unvollständige Oxidation der Liganden (z. B. zu CO anstatt CO₂). Obwohl sich für den vorliegenden Prozess Hinweise auf beides finden lassen, deuten o. g. Beobachtungen und Abschätzungen eher auf eine untergeordnete Rolle dieser Ursachen. Vielmehr wird ein Effekt des heteroleptischen Präkursors ECPR vermutet, aufgrund dessen die Oberfläche im ECPR-Puls deutlich dichter mit Ru-Atomen bedeckt werden kann. Dies ist das Ausbilden der sog. σ -Koordination von ECPR, wobei der Pyrrolyl-Ligand senkrecht, anstatt parallel, zur Oberfläche angeordnet wird und insofern eine geringere sterische Hinderung verursacht (siehe Abbildung 8.1b).

Wie eine Ru-Oberfläche über einen mehrlagigen Bereich hinweg mit Sauerstoff bedeckt werden kann, beschreiben Böttcher u. Niehus [1999]. Sie untersuchen sehr detailliert die Bedingungen für das Eindringen von O-Atomen in den oberflächennahen Bereich (engl.: *subsurface region*) eines Ru-Einkristalls mit thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS). Demnach adsorbieren O₂-Moleküle zuerst dissoziativ, d. h. in Form von O-Atomen, an der (hierfür katalytisch wirkenden) Ru-Oberfläche und bilden dort eine gesättigte O-Monolage aus. Danach können auf die so abgesättigte O–Ru-Oberfläche treffende O₂-Moleküle nur noch sorbieren, indem sie ein O-Atom zwischen benachbart adsorbierte O-Atome der geschlossenen O-Monolage implantieren und diese derart verspannen, dass ein anschließender Sprung eines angelagerten O-Atoms in den oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht gelingt. Vermutlich wird dies durch thermische Schwingungen der O–Ru-Oberfläche hervorgerufen, die einerseits Sauerstoff-Leerstellen als neu verfügbare Anlagerungsstellen auf der O–Ru-Oberfläche schaffen und andererseits ein weiteres Eindringen von atomarem Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich ermöglichen. Dabei findet molekularer Sauerstoff erst ab einer Substrattemperatur von 550 K (ca. 277 °C) den Weg in eine glatte und bereits etwas oberhalb von 350 K (ca. 77 °C) in eine aufgeraute Ru-Oberfläche, wobei die Sauerstoff-Menge im oberflächennahen Bereich mit der Rauheit ansteigt. Neben der Rauheit hängt der Sauerstoff-Gehalt der Ru-Oberfläche auch von der O₂-Dosis (Prozessdruck und Einwirkdauer), der Substrattemperatur und der eingesetzten Sauerstoff enthaltenden Gasart ab und setzt in jedem Fall erst eine vollständige Sättigung der oberflächenadsorbierten O-Monolage voraus. [Böttcher u. Niehus 1999, S. 3186, 3194]

Der vorliegende Ru-ALD-Prozess erfolgt bei einer Substrattemperatur von 330 °C (Sollwert, entsprechend 256 °C Istwert), was im Bereich der berichteten Temperaturschwelle für das Eindringen von O-Atomen in eine glatte, aber weit oberhalb der Temperaturschwelle für das Eindringen in eine raue Ru-Oberfläche liegt. Zwar weisen die hier hergestellten ALD-Ru-Schichten laut Abschnitt 8.5 nur eine sehr geringe Rauheit von 0,874 nm (rms) auf, doch sollte insbesondere ihre nanokristalline Beschaffenheit einen ähnlich förderlichen Kanal für das Einwandern von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich haben, wie die bei Böttcher u. Niehus untersuchte Oberflächen-Aufräumung eines Ru-Einkristalls.

Zusammenfassend wird angenommen, dass während des O_2 -Pulses O-Atome in einen oberflächennahen Bereich von drei Monolagen der Ru-Schicht eindringen und somit o. g. mehrlagige Sauerstoff-Bedeckung ermöglichen. Festzuhalten ist auch, dass obige Ausführung bisher nur eine grobe Abschätzung geben. Es kann also nicht mit eindeutiger Sicherheit gesagt werden, wie viel Sauerstoff genau in den oberflächennahen Bereich eingebracht wird. Hierfür eignen sich andere Messmethoden wie das Quarzkristall-Mikrowiegen (QCM). Dennoch zeigen die bisherigen Ergebnisse unbestritten, dass deutlich mehr als nur eine einzige auf der Ru-Oberfläche adsorbierte Monolage von O-Atomen zur Oxidation von Liganden im ECPR-Puls beitragen.

6.3.2 In-situ und Echtzeit Spektroskopische Ellipsometrie

Das Hauptmerkmal der Atomlagenabscheidung ist, dass ihre chemischen Reaktionen ausschließlich an der Substratoberfläche stattfinden, weshalb die beiden Reaktanden (ECPR und O_2) in der Gasphase durch spülende Pulse voneinander getrennt werden. Die bisherigen QMS-Untersuchungen konnten die Produkte der ALD-Reaktionen allerdings nur über die Gasphase nachweisen und so beruhen die bisherigen Erkenntnisse auf der Annahme, diese Reaktionsprodukte werden vorwiegend an der Ru-Oberfläche gebildet. Aus diesem Grund soll sich der Blick nun auf die mit einer Ru-Schicht bedeckte Substratoberfläche selbst richten.

Die Abbildungen 7.2 sowie 7.3 im nachfolgenden Kapitel 7 stellen hierfür die ellipsometrischen Spektren des Imaginärteils der effektiven dielektrischen Funktion $\langle \epsilon_2 \rangle$ für die zunehmende Bedeckung einer Si-Oberfläche mit Ru sowie mit Rutheniumoxid (RuO_x) zusammen. Sie zeigen eine deutliche Änderung im Spektren-Habitus, sowohl für die ersten ALD-Zyklen auf dem initialen Si-Substrat (Anfangswachstum), als auch für die weiteren ALD-Zyklen auf einer ultra-dünnen Ru- bzw. RuO_x -Schicht zunehmender Dicke (Schicht-auf-Schicht-Wachstum).¹⁰ Damit ist die Spektroskopische Ellipsometrie (SE) sensitiv genug für Untersuchungen des Wachstums über den gesamten ALD-Prozess. Allerdings zeigt der Bereich unter 100 Zyklen viele bisher unverstandene Phänomene, nicht nur in der Auswertung der SE-Rohdaten, sondern auch bei den chemischen Reaktionsmechanismen der ALD. Daher bleibt die Betrachtung auch im Folgenden auf das Ru-Schicht-auf-Schicht-Wachstum beschränkt.

Abbildung 6.2 liefert hierzu einen detaillierten Einblick in den Ru-ALD-Prozess nach 100 erfolgten Zyklen. Es wird der zeitdiskrete $\langle \epsilon_2 \rangle$ -Verlauf für eine ausgewählte Photonenenergie von 2 eV gezeigt, weil hier zum Einen die annähernde Transparenz von Silicium (keine Photonenabsorption) eine ungestörte Beobachtung der wachsenden Ru-Signale ermöglicht, und weil zum Anderen ein für Ru charakteristischer Interband-Übergang

¹⁰Für eine konkrete Auswertung der Spektren sei hier auf Abschnitt 7.3 verwiesen.

ganz in der Nähe liegt und somit eindeutig zuordenbare Signaländerungen sicherstellt. Dabei wird halbzyklusweise eine deutliche Änderung von $\langle \epsilon_2 \rangle$ beobachtet. Da diese Änderungen sehr prägnant ausfallen, ist eine fundamentale Wandlung der Ru-Oberfläche mit jeder ECPR- bzw. O₂-Exposition anzunehmen, was ein eindeutiges Indiz für das Stattfinden chemischer Oberflächenreaktionen darstellt. Über deren genaue Natur allerdings lässt sich aus den SE-Rohdaten allein nichts ablesen.

In Verbindung mit der bisherigen Erkenntnis aus den vorangestellten QMS-Untersuchungen, dass sich nach jedem O₂-Puls in mehr als einer Monolage Sauerstoff an der Ru-Oberfläche befindet, kann die zugehörige Abnahme von $\langle \epsilon_2 \rangle$, d. h. eine geringere Photonenabsorption beim Interband-Übergang nahe 2 eV, als klares Anzeichen für das Ausbilden einer sauerstoffhaltigen Deckschicht gewertet werden. Dabei wird es die Aufgabe künftiger Anstrengungen sein, die Dicke dieser Deckschicht über optische Modellierungen zu bestimmen und anschließend hinsichtlich verschiedener Prozessparameter-Abhängigkeiten zu untersuchen.

6.3.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ohne Vakuumunterbrechung

Im Folgenden soll die Ru-bedeckte Substratoberfläche nach jeder ALD-Halbreaktion im Röntgen-Photoelektronenspektroskop (XPS) direkt bzgl. ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert werden, um die Gestalt der per SE beobachteten Änderung der Ru-Oberfläche durch die jeweilige ECPR- bzw. O₂-Exposition aufzuklären. Abbildung 6.3 stellt hierfür die XP-Spektren für Sauerstoff 1s- sowie für Ruthenium 3d-Elektronen nebeneinander. Diese sind für je vier aufeinanderfolgende ALD-Halbzyklen auf einer Ru-Schicht von ca. 10 nm Dicke aufgenommen,¹¹ wobei die Wiederholung der beiden Halbzyklen die Reproduzierbarkeit der folgenden Ergebnisse belegt.

Die Auswertung des Spektrenausschnitts für O 1s-Elektronen (in Abbildung 6.3, links) zeigt *zum Ersten* die Anwesenheit von Sauerstoff an der Ru-Oberfläche nach jedem zehnekündigen O₂-Puls in ausgeprägter Menge,¹² trotz des Spülens mit Ar und anschließenden Evakuierens. *Zum Zweiten* kann die Lage der maximalen Signalintensität

¹¹ Damit ist die Ru-Schichtdicke größer als die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen vom Si-Substrat, sodass in diesem Bereich kein Si-Substratsignal mehr erhalten wird.

¹² Unter den vereinfachenden Annahmen, dass *erstens* der eingedrungene Sauerstoff gleichmäßig in der Tiefe unter der Ru-Oberfläche angeordnet ist, *zweitens* diese somit isotrope sauerstoffhaltige Deckschicht abrupt von der darunter liegenden sauerstofffreien Ru-Schicht getrennt ist, und *drittens* die Dicke der sauerstoffhaltigen Deckschicht kleiner als die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen aus der darunter liegenden sauerstofffreien Ru-Schicht ist, kann die Dicke der Deckschicht mit einer Formel nach Cumpson u. Seah [1997, S. 435] aus den XPS-Daten zu ungefähr drei Monolagen abgeschätzt werden. Für eine Verwertung dieser Zahl muss weiterhin angenommen werden, dass der Transfer ins Ultrahochvakuum (UHV) zur XPS-Messung diese Bedeckung gegenüber dem Zustand in der ALD-Kammer unter einem konstanten Druck von 200 Pa während des Prozesses nicht ändert.

Abbildung 6.2 Imaginärteil der effektiven dielektrischen Funktion $\langle \epsilon_2 \rangle$ bei einer Photonenenergie (E_{Ph}) von 2 eV nach ALD-Halbzuklen.

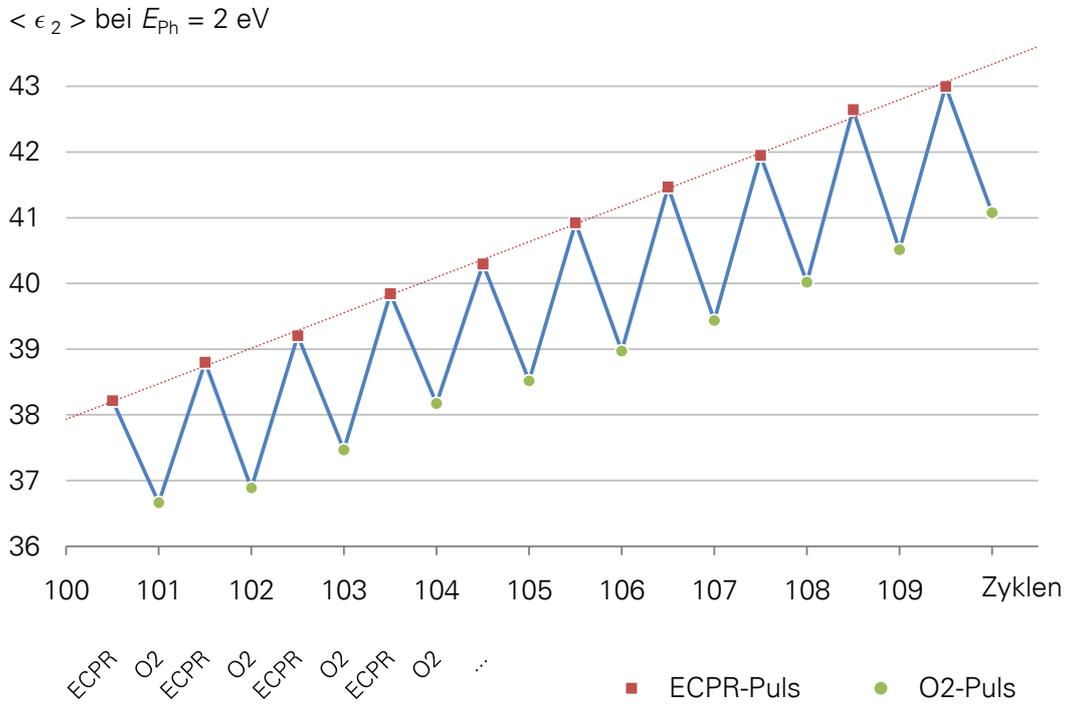
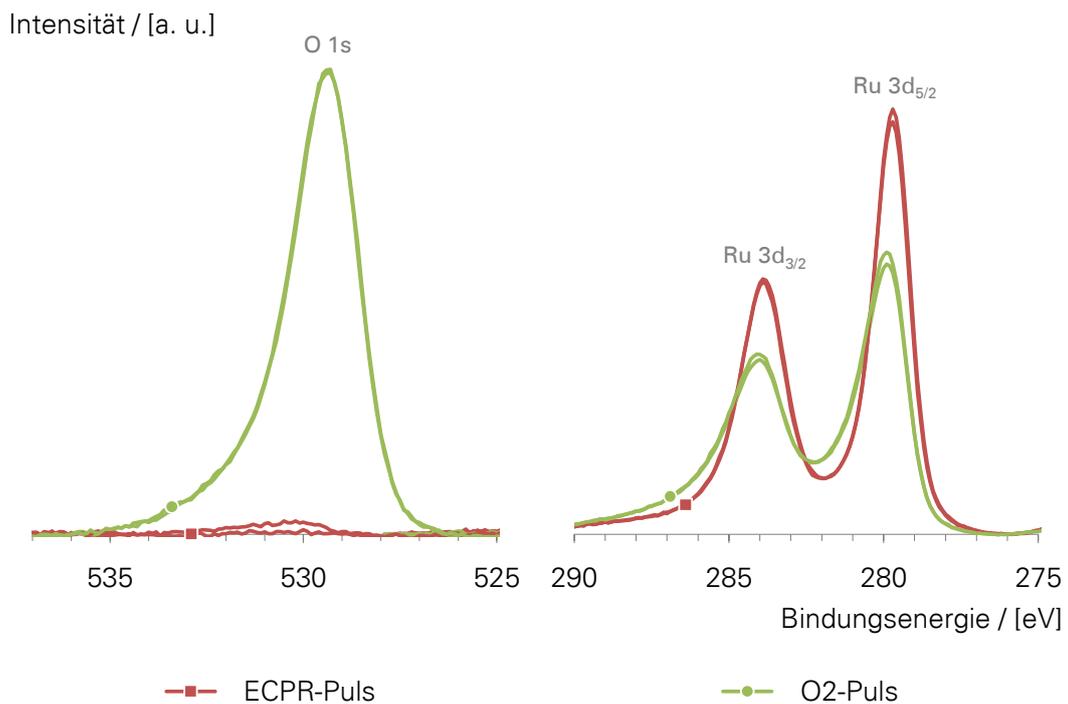


Abbildung 6.3 Halbzuklenweise aufgenommene Röntgen-Photoelektronen (XP)-Spektren für Sauerstoff 1s- (links) sowie für Ruthenium 3d-Elektronen (rechts).



bei einer Bindungsenergie von ungefähr 529,4 eV nach Shen u. a. [1991, S. 59] einem Sauerstoff im Ru-Gitter der Art O^{2-} zugeordnet werden. *Zum Dritten* verweist der Abfall der Signalintensität unter die Nachweisgrenze auf das vollständige Entfernen allen Sauerstoffs von der Ru-Oberfläche nach jedem gesättigten (fünfsekündigen) ECPR-Puls.

Im Spektrenausschnitt für Ru 3d-Elektronen (in Abbildung 6.3, rechts) ist ausschließlich nach O_2 -Pulsen ein zusätzlicher Signalanteil bei etwas höheren Bindungsenergien zu beobachten.¹³ Dies weist auf eine chemische Bindung von Ru mit einem elektronegativerem Element (wie bspw. Sauerstoff) hin [Pireaux u. Sporken 1991, S. 115] und stimmt mit oben zweitgenannter Beobachtung für O 1s-Elektronen überein.¹⁴

Damit ist zu vermuten, dass die Sauerstoff-Bedeckung nach O_2 -Pulsen in Form einer dünnen RuO_x -Schicht stattfindet. Dabei müssen die Forderungen von Elliott [2010a, S. 9180], nach einer gesättigten Ausbildung dieser Deckschicht¹⁵ wie auch nach einer geringen Stabilität dieses Rutheniumoxids erfüllt sein, sodass zum Einen das Durchoxidieren des darunter liegenden Ru-Schichtmaterials ausbleibt, und zum Anderen der oberflächlich gebundene Sauerstoff im nächstfolgenden ECPR-Puls leicht zur Oxidation verfügbar ist.

6.4 FORMULIEREN VERMUTETER TEILREAKTIONEN FÜR DAS RU SCHICHT-AUF-SCHICHT WACHSTUM

Die Erkenntnisse aus den experimentellen Beobachtungen des vorhergehenden Abschnitts zusammenfassend, sollen nun unter Berücksichtigung von Literaturangaben die wesentlichen Vorgänge für das Ru-auf-Ru-Wachstum zusammengestellt werden.

6.4.1 Sauerstoff-Puls

Abbildung 6.4a. Bei der Betrachtung des O_2 -Pulses wird davon ausgegangen, dass ein vorhergehender Präkursor-Puls eine gesättigte Monolage ECPR-Adsorbat (in irgendeiner Art) auf der Ru-Oberfläche hinterlassen hat. Mit Anlieferung von molekularem

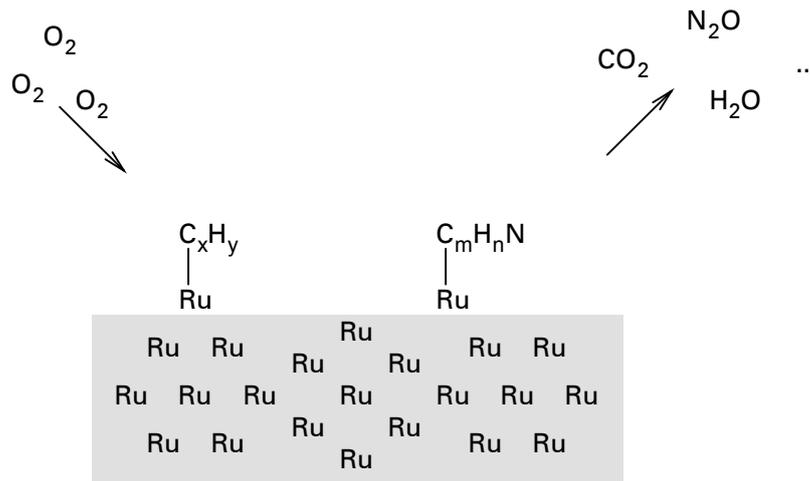
¹³Die Bindungsenergien von Ru 3d_{5/2}-Elektronen nach Chan u. a. [1997, S. 341] liegen bei (279,96 bis 280,3) eV für elementares Ruthenium im Vgl. zu (280,68 bis 281,9) eV für wasserfreies Rutheniumdioxid (RuO_2).

¹⁴Die Elektronegativität von Sauerstoff ist mit 3,44 größer als die von Ruthenium mit 2,2 (Pauling-Skala). [Lide 1999, S. 9-98]

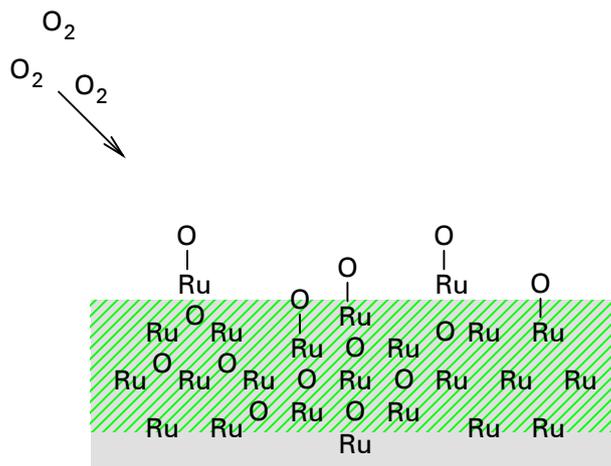
¹⁵Eine Bestätigung für das gesättigte Ausbilden der RuO_x -Deckschicht gibt zum Einen die Sättigung des GPC mit ausreichender O_2 -Pulsdauer in Abbildung 8.8 und ebenso bei Park u. a. [2008b, S. 7347]; zum Anderen die Beobachtung, dass im Verlauf des Gesamtprozesses eine metallische Ru-Schicht anstatt RuO_x abgeschieden wird.

Abbildung 6.4 Schematische Darstellung des Ru-auf-Ru-Wachstums im Sauerstoff-Puls der thermischen Atomlagenabscheidung.

a Vollständige Oxidation der organischen Bestandteile eines ECPR-Adsorbats.



b Ausbilden einer dünnen gesättigten RuO_x -Deckschicht durch dissoziative O_2 -Adsorption auf und Eindringen von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht.



[überarbeitet nach: Junige u. a. 2010a]

Sauerstoff an diese Oberfläche, wird zuerst das ECPR-Adsorbat oxidiert. Laut QMS entstehen dadurch vermutlich hauptsächlich H_2O , CO_2 und N_2O , wobei derzeit weitere Reaktionsprodukte (wie NO_2 , NH_3 , CO oder NO) nicht ausgeschlossen werden können.

Abbildung 6.4b. Nachdem die organischen Sorbate oxidiert (und die Reaktionsprodukte entfernt) wurden, ist die Ru-Oberfläche weiterhin dem angelieferten molekularen Sauerstoff ausgesetzt. O_2 kann ebenda immer mehr dissoziativ, d. h. in Form von O-Atomen, adsorbieren. Per QMS und XPS konnte nachgewiesen werden, dass die Ru-Oberfläche nach einem zehnekündigen O_2 -Puls mit wesentlich mehr als nur einer einzigen adsorbierten Monolage O-Atomen bedeckt ist.

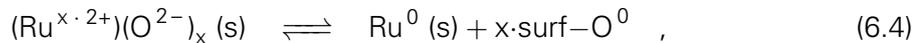
Eine mögliche Erklärung hierfür liefern Böttcher u. Niehus [1999]: Sobald eine gesättigte Monolage O-Atome auf der Ru-Oberfläche adsorbiert ist, können weitere O-Atome aufgrund thermischer Schwingungen in den oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht eindringen. Zwar ist es voraussichtlich von der Substrattemperatur, dem Prozessdruck und der Beschaffenheit der Ru-Schicht selbst abhängig, wie weit die O-Atome in den oberflächennahen Bereich vordringen, es sollte jedoch in jedem Falle eine Sättigung nach hinreichend langer O_2 -Exposition eintreten.¹⁵

In der ALD-Literatur besteht dabei bisher keine Einigung darüber, wie der Sauerstoff nach dem O_2 -Puls an der Ru-Oberfläche vorliegt. Aaltonen u. a. sprechen [2003b] zunächst ganz allgemein von einem Belag adsorbierter O-Atome an der Ru-Oberfläche, der sowohl dissoziativ adsorbierte O-Atome auf der Oberfläche, als auch bewegliche O-Atome im oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht enthält und während des Ar-Spülpulses stabil sein muss. Elliott stellt [2010a] Teilreaktionen für die Edelmetall-ALD aus homoleptischen Präkursoren auf, die ganz wesentlich auf der katalytischen Wirkung einer gesättigten reaktiven Metalloxid-Deckschicht basieren. Die vorliegende Diplomarbeit liefert insofern per XPS (und SE) erstmals direkt einen deutlichen Hinweis auf die Anwesenheit einer dünnen RuO_x -Deckschicht im Anschluss an den O_2 -Puls (grün schraffiert in Abbildung 6.4b).

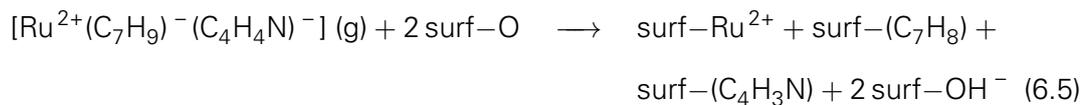
6.4.2 Präkursor (ECPR)-Puls

Da Sauerstoff enthaltende Reaktionsprodukte auch im ECPR-Puls per QMS beobachtet werden, müssen ECPR-Moleküle an der Oberfläche mit Sauerstoff reagieren. Die nachfolgend aufgestellten Teilreaktionen orientieren sich an den Ausführungen von Elliott [2010a, S. 9170 - 9180] für homoleptische Edelmetall-Präkursoren. Es wird hier vereinfachend angenommen, dass weder die unterschiedliche Zusammensetzung der ECPR-Liganden noch der Stickstoff im Pyrrolyl-Ligand, die nun vorgeschlagenen Oberflächenreaktionen besonders beeinflussen.

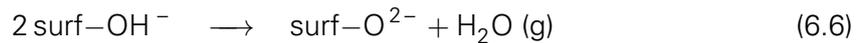
Abbildung 6.5a. Zunächst wird angenommen, dass die im vorhergehenden O₂-Puls gebildete dünne RuO_x-Deckschicht (grün schraffiert) aufgrund ihrer geringen Stabilität leicht O-Atome an der Oberfläche freigeben kann:



sobald frisch angelieferte ECPR-Moleküle auf diese Oberfläche treffen. Dann könnte jeder ECPR-Ligand ein Proton zusammen mit einem Elektronenpaar abstrahieren, sodass als unmittelbare Zwischenprodukte je eine Oberflächen-Hydroxyl-Gruppe pro Ligand sowie entsprechende oberflächlich gebundene Liganden-Fragmente entstehen:¹⁶



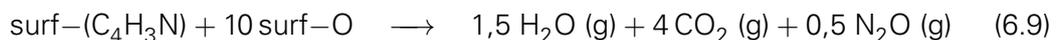
Bei ausreichender thermischer Energie könnte ein jedes Proton der Hydroxyl-Gruppen über die Oberfläche diffundieren, bis es mit einer anderen Hydroxyl-Gruppe ein flüchtiges Wasser-Molekül bildet. Zurück bliebe ein O²⁻-Anion:¹⁷



Dieses O²⁻-Anion könnte sein Elektronenpaar an das zentrale Ru²⁺-Kation des ECPR-Moleküls abgeben und es damit zu elementarem Ru⁰ reduzieren. Es verbliebe ein reaktives O-Atom an der Oberfläche:



Dieses und weitere allmählich aus der RuO_x-Deckschicht ausdiffundierende O-Atome reagieren schließlich mit Teilen der adsorbierenden Liganden-Fragmente (hauptsächlich zu H₂O, CO₂ und N₂O) reagieren, wobei eine vollständige Oxidation aller Liganden-Fragmente durch die begrenzte Anzahl an O-Atomen bzw. deren Nachlieferungs-geschwindigkeit verhindert wird:¹⁸



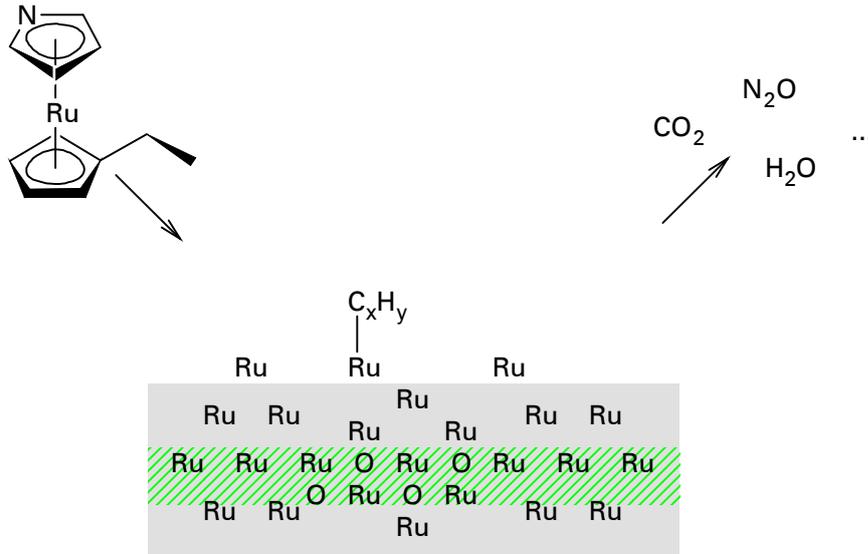
¹⁶Nach Elliott [2010a] können diese Liganden-Fragmente entweder flüchtige Moleküle sein, die desorbieren, oder an der Oberfläche adsorbierende Zwischenprodukte, die später weiter oxidieren. Flüchtige organische Moleküle sind per QMS allerdings nicht belegt.

¹⁷Neben der Abgabe von Wasser, können die Oberflächen-Hydroxyl-Gruppen nach Elliott [2010a] auch weitere Liganden in einer Brønsted-Reaktion freisetzen; doch finden sich hierfür in den QMS-Ergebnissen keine Belege.

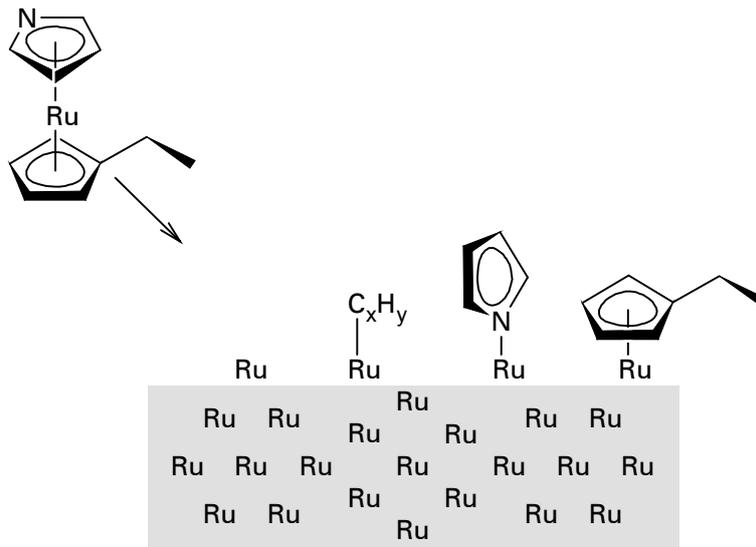
¹⁸Mit zunehmender Sauerstoff-Verarmung wird das Entstehen von CO bzw. NO wahrscheinlicher. Die Gleichungen 6.8 und 6.9 werden im ECPR-Puls nicht beendet.

Abbildung 6.5 Schematische Darstellung des Ru-auf-Ru-Wachstums im Präkursor (ECPR)-Puls der thermischen Atomlagenabscheidung.

- a ECPR-Adsorption unter (teilweiser) Oxidation von Liganden(-Fragmenten) und Ausdiffundieren von Sauerstoff aus dem oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht.**



- b Sättigung der ECPR-Adsorption.**



[überarbeitet nach: Junige u. a. 2010a]

Abbildung 6.5b. Am Ende eines gesättigten ECPR-Pulses sind sämtliche O-Atome aus der Ru-Oberfläche verbraucht, wie das vollständige Verschwinden der RuO_x -Deckschicht laut XPS zeigt. Durch die (teilweise) Oxidation adsorbierender Liganden-Fragmente (entsprechend unvollendeter Gleichungen 6.8 sowie 6.9), entstehen Freiräume an der Oberfläche, die es möglicherweise weiteren ECPR-Molekülen erlauben, ohne einer Reaktion mit Sauerstoff, dissoziativ zu adsorbieren. [Elliott 2010a, S. 9180] So würde im weiteren Verlauf eine gesättigte Monolage ECPR-Adsorbat ausgebildet, die neben Liganden-Bruchstücken aufgrund o. g. Reaktionen mit O-Atomen eventuell auch vollständige Liganden aus dissoziativer Adsorption enthält.

An dieser Stelle deutet ein größeres *GPC* des vorliegenden ECPR-ALD-Prozesses gegenüber dem $[\text{Ru}(\text{Cp})_2]$ -ALD-Prozess von Aaltonen u. a. [2003b] (trotz gleicher Ru^{2+} -Kationenzahl der Präkursoren) auf die verminderte sterische Hinderung der adsorbierten ECPR-Liganden (EtCp sowie Pyrrolyl) im Vgl. zu Cp, was aber nur mit einer bevorzugten Ausbildung der platzsparenden σ -Koordination von Pyrrolyl erreichbar ist.

6.4.3 ALD-Zyklus

Im nächsten O_2 -Puls werden zunächst die adsorbierten Liganden(-Fragmente) vollständig (zu Ende) oxidiert und anschließend erneut eine dünne RuO_x -Deckschicht ausgebildet. Damit beginnt der ALD-Zyklus in der bereits beschriebenen Art und Weise von vorn.

6.5 SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE ALD VON RUTHENIUMOXID

Motivation. Das elektrisch leitfähige Rutheniumdioxid (RuO_2) könnte als untere Elektrode von Metall-Isolator-Metall (MIM)-Kondensatoren in dynamischen Speichern mit wahlfreiem Zugriff (DRAMs) der nächsten Generation eingesetzt werden,¹⁹ da es hervorragende Eigenschaften als Unterlage für Dielektrika mit hoher Permittivität (ϵ_r) besitzt. [Kim u. a. 2007a] Ditantalpentoxid (Ta_2O_5)-Dünnschichten auf Ru bspw., die unter N_2O -Plasma (bei höchstwahrscheinlicher RuO_2 -Bildung an der Grenzfläche) auskristallisieren, besitzen ein ϵ_r von 110 [Lin u. a. 1999]. Titandioxid (TiO_2)-Dünnschichten, die bei 250 °C aufwachsen und anschließend bei 500 °C nachbehandelt werden, erreichen schließlich auf einer RuO_2 -Oberfläche, dank der Ausbildung einer Rutil-Struktur, ϵ_r -Werte von etwa 100 [Kim u. a. 2004].

¹⁹Der spezifische elektrische Widerstand eines massiven RuO_2 -Festkörpers beträgt $46 \mu\Omega\text{cm}$. [Park u. a. 2008a, S. 39]

Stand der Literatur. Kwon u. a. [2004a] stellen für die ALD von $[\text{Ru}(\text{EtCp})_2]$ mit O_2 fest, dass es vom Verhältnis der Menge adsorbierter Präkursor-Moleküle zum O_2 -Partialdruck abhängt, welches Schichtmaterial (Ru oder RuO_2) abgeschieden wird. Ein zunehmender O_2 -Partialdruck ändert das abgeschiedene Schichtmaterial von Ru zu RuO_2 , wobei der Übergang abrupt ab einem bestimmten O_2 -Partialdruck stattfindet. Wann dieser abrupte Übergang erfolgt, sei wiederum vom Bedeckungsgrad mit oberflächlich adsorbierten Präkursor-Molekülen abhängig. Park u. a. [2008b] beobachten für die ALD von $[\text{Ru}(\text{Cp})_2]$ mit O_2 eine Zunahme des *GPC* und des spezifischen elektrischen Widerstands (d. h. ein Wachstum von RuO_2) mit steigendem O_2 -Fluss bei konstanter Pulsdauer. Einen abrupten Übergang stellen sie allerdings nicht fest. Eine Veränderung der O_2 -Pulsdauer bei konstantem Fluss bewirke hingegen keine signifikante Änderung.

Überlegung. Auf der Grundlage der im Abschnitt 6.4 dargestellten Teilreaktionen wird für die Abscheidung von RuO_2 die folgende Überlegung angestellt:²⁰ Im ECPR-Puls sollen immer nur wenige O-Atome von der Oberfläche entfernt und stets ausreichend Sauerstoff in der RuO_x -Deckschicht belassen werden, woraufhin diese Deckschicht mit jedem ALD-Zyklus zur massiven Schicht heranwächst. Hierfür soll die Menge angelieferter ECPR-Moleküle im Präkursor-Puls drastisch reduziert werden, um den Verbrauch von Oberflächen-Sauerstoff in Oxidationsreaktionen, und damit die Ursache für das Ausdiffundieren von Sauerstoff aus dem oberflächennahen Bereich, einzudämmen. Dabei sollte grundsätzlich jeder Parameter, der die ECPR-Dosis beeinflusst (Bubblertemperatur, Prozessdruck im Präkursor-Puls sowie ECPR-Pulsdauer), wirksam sein, obgleich in verschieden starker Ausprägung.²¹ Darüber hinaus muss die sichere Sättigung des O_2 -Pulses, resp. das Erreichen der maximalen Ausweitung der RuO_x -Deckschicht nach jedem O_2 -Puls, gewährleistet sein.²²

Umsetzung. Für eine verkürzte ECPR-Pulsdauer von 1 s kann bei sonst unveränderten Prozessbedingungen (O_2 -Pulsdauer von 10 s) eine Schicht aus (nicht-stöchiometrischem) RuO_x abgeschieden werden, wie es Abbildung 7.3 per SE zeigt und Messungen per XPS bestätigen. Damit ist hier der Grundstein für weitere Untersuchungen zur RuO_2 -Prozessentwicklung sowie zur eingehenden Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten gelegt.

²⁰Dieser Gedanke wird von einer anlagenspezifischen Einschränkung motiviert, wonach der O_2 -Massendurchflussregler (MFC) mit 200 sccm bereits an seiner Obergrenze betrieben wird und somit der Ansatz von Park u. a. [2008b], durch einen höheren O_2 -Fluss RuO_2 abzuscheiden, nicht verfolgt werden kann.

²¹Da der Verbrauch von Oberflächen-Sauerstoff einerseits, und das Ausdiffundieren von O^{2-} -Anionen aus tieferliegenden Bereichen andererseits, verschieden schnell von statten gehen, könnten auch andere Prozessparameter mit Einfluss auf die Reaktionskinetik, wie bspw. die Substrattemperatur, zum oxidischen Wachstum führen.

²² NO_2 sorgt im Vgl. zu O_2 für ein sehr viel stärkeres Eindringen von Sauerstoff in einen Ru-Einkristall. [Böttcher u. Niehus 1999] Siehe auch Fußnote 8 auf Seite 45. Es sollte daher als oxidierender Reaktant in einem künftigen RuO_x -Prozess erwogen werden.

6.6 ZWISCHENFAZIT UND AUSBLICK

Nach dem gegenwärtigen Stand wird davon ausgegangen, dass bei dem betrachteten optimierten Ru-ALD-Prozess auf einem Ru-bedeckten Substrat nach jedem Präkursor-Puls eine gesättigte Bedeckung mit ECPR-Liganden(-Fragmenten) und weiterhin nach jedem O₂-Puls eine dünne gesättigte RuO_x-Deckschicht mit oxidierbaren O²⁻-Anionen an der Ru-Oberfläche vorliegt. Dabei spielt oberflächlich gebundener Sauerstoff für den ALD-Gesamtprozess, insbesondere für eine erste Aufspaltung der ECPR-Moleküle im Präkursor-Puls, eine entscheidende Rolle. Elliott [2010a] folgend, wird die Wachstumsreaktion daher als RuO_x-katalysierte Redox-Reaktion des Ru-Präkursors (unter vorübergehender Bildung von Hydroxyl-Gruppen) beschrieben. Hierbei zeigen sich starke Parallelen zu Redox-Reaktionen in der heterogenen Katalyse: In jedem ALD-Zyklus durchläuft die Ru-Oberfläche in einem Bereich von etwa drei Monolagen eine Ru²⁺/ Ru⁰-Umwandlung, wodurch aber nur ein Bruchteil als elementares Ru⁰-Schichtmaterial oben auf frisch abgeschieden wird.²³ Die Beteiligung des restlichen Oberflächenbereiches an der Reaktion dient der Zersetzung der ECPR-Liganden, von denen jeder ein einziges Elektron für die Metall-Reduktion an die Oberfläche abgibt. [Elliott 2010a, S. 9181]

Liefert ein Präkursor-Puls nur wenige ECPR-Moleküle an die O–Ru-Oberfläche, wird nur etwas Oberflächen-Sauerstoff verbraucht, weil tieferliegende O²⁻-Anionen nicht schnell genug aus der RuO_x-(Deck-)Schicht ausdiffundieren können. Damit wächst dann eine massive RuO_x-Schicht anstelle von metallischem Ru.

Diese Erkenntnisse liefern von nun an eine mögliche Erklärung für die fundamentale Wandlung der Ru-Oberfläche mit jeder ECPR- bzw. O₂-Exposition, wie sie Abbildung 6.2 per SE zeigt. Auf dieser Grundlage lassen sich künftig optische Modelle zur Auswertung von SE-Rohdaten erstellen, um bspw. den Einfluss von Prozessparametern, zum Einen auf die Ausdehnung der RuO_x-Deckschicht nach jedem O₂-Puls, zum Anderen auf die Kinetik der RuO_x entfernenden Reaktionen im ECPR-Puls,²⁴ aufzuklären.

Des Weiteren ergeben sich vorläufige Aussagen für das Anfangswachstum während der ersten ALD-Zyklen auf einem Fremdsubstrat. Fehlt einem Ausgangssubstrat nach der O₂-Exposition die reaktive Metalloxid-Deckschicht, die als Katalysator für die ECPR-Aufspaltung im Präkursor-Puls wirkt, so muss der Ru-Präkursor auf der initialen Substrat-Oberfläche womöglich unter erschwerten Bedingungen adsorbieren. Ein substratinhibiertes Wachstum mit Inselbildung wäre die Folge.

²³Wird die Effektivität der Präkursor-Umsetzung an diesem Bruchteil bemessen, dann ergibt sich für den vorliegenden ECPR- im Vgl. zum [Ru(Cp)₂]-Präkursor von Aaltonen u. a. [2003b] eine Verbesserung von 5,5 % auf 8 %.

²⁴Neben dem akademischen Interesse besteht das vorrangige Ziel solcher Untersuchungen aus einer möglichst kurzen ECPR-Pulsdauer, um eine schnelle ALD-Sequenz zu erhalten, sowie aus einer möglichst effektiven Umsetzung, d. h. einem sparsamen Verbrauch, des kostenintensiven ECPR-Präkursors.

**7 SPEKTROSKOPISCHE
ELLIPSOMETRIE
IN-SITU UND IN ECHTZEIT
WÄHREND DER THERMISCHEN
ATOMLAGENABSCHIEDUNG**

7.1 VORBEMERKUNGEN

Während der Atomlagenabscheidung (ALD) ändert sich die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche und damit ihre elektronische Struktur aufgrund von Materialabscheidung. Diese Änderung kann mit der oberflächensensitiven Spektroskopischen Ellipsometrie (SE) während des ALD-Prozesses sowohl an Ort und Stelle (*in-situ*) als auch in Echtzeit beobachtet werden, ohne dabei störend einzugreifen.

Langereis u. a. [2009] geben einen aktuellen Überblick zur Anwendung der SE auf das Studium von ALD-Prozessen.

7.2 DATENAUFNAHME

7.2.1 Messtechnische Eckdaten

Für die Untersuchung der ALD von Ruthenium (Ru) und Rutheniumdioxid (RuO_2) *in-situ* und in Echtzeit ist ein Spektroskopisches Ellipsometer mit rotierendem Kompensator (engl.: *rotating compensator ellipsometer*, RCE) vom Typ M-2000[®] FI der J. A. Woolam Co., Inc. derart an der Reaktionskammer angebaut, dass ein unter ca. 64° einfallender Lichtstrahl über Ar-gespülte Fenster (ohne Absperrschieber, engl.: *shutter*)¹ an einer (schichtbedeckten) Substratoberfläche reflektiert werden und schließlich ungehindert den Analysator erreichen kann (siehe Abbildung 8.2c).²

Dabei werden stets vollständige Ψ -, Δ -Spektren mit 673 Wellenlängen im Bereich von (250 bis 1690) nm³ mit zwei ladungsgekoppelten (engl.: *charge-coupled device*, CCD-) Zeilen-Detektoren aufgenommen, und mit dem Programm CompleteEASE[™] v. 4.28 weiter verarbeitet. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl.: *signal-to-noise ratio*, SNR) zu verbessern, erfolgt jede Messung für insgesamt zehn Sekunden und bei zwei definierten Polarisationszuständen des einfallenden Lichtstrahls.

¹Bei einem Prozessdruck von 200 Pa liegt die mittlere freie Weglänge von Argon (Ar) unter $100\ \mu\text{m}$. Dies gewährleistet sehr viele Zusammenstöße der Spülgasteilchen auf ihrem 30 cm langen Weg vom Fenster in die Prozesskammer mit entgegenkommenden Reaktanden-Teilchen. Somit können die Fenster ohne *shutter* betrieben, und ausschließlich mit einer Ar-Fensterspülung von Beschichtungen frei gehalten werden.

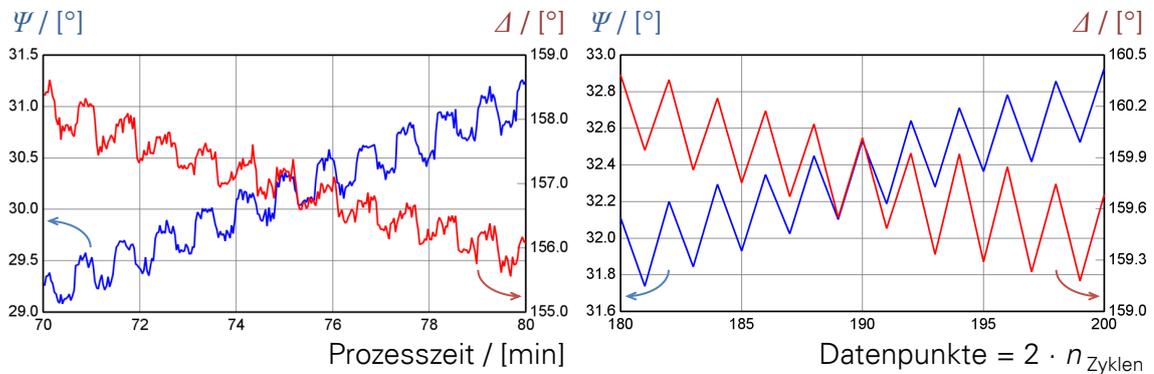
²Der Einfallswinkel, und die Änderung des Polarisationszustandes bei der Transmission des einfallenden sowie des reflektierten Lichtstrahles durch die Kammerfenster, wird vom Steuerprogramm des Ellipsometers automatisch über eine Kalibrierung anhand einer Standardprobe aus Silicium mit 25 nm Siliciumdioxid bestimmt. Damit ist jede weitere Messung einer anderen Probe entsprechend korrigiert.

³Dies entspricht einem Bereich der Photonenenergie von (4,96 bis 0,73) eV.

Abbildung 7.1 Echtzeit-Begriff bei der Atomlagenabscheidung.

a Zeitkontinuierliche Messungen.

**b Zeitdiskrete Messungen,
synchron zu den ALD-Halbzyklen.**



7.2.2 Echtzeit-Begriff bei der Atomlagenabscheidung

Die Zeit t ist zweifelsohne eine kontinuierliche Größe. Sie wird bei der Beobachtung schichtzeugender Verfahren herangezogen, um eine Abscheiderate $\frac{\partial c_M}{\partial t}$ zu beschreiben, die sich als Anstieg einer pro Zeiteinheit insgesamt an der Oberfläche abgeschiedenen Materialmenge c_M ergibt.

Bei der ALD enden die Reaktionen an der Oberfläche aufgrund des typischen selbstbegrenzten Wachstumsmechanismus mit der Zeit von selbst. So stellen sich jeweils halbzyklusweise stabile (gesättigte) Zustände an der Oberfläche ein (siehe Kapitel 3). Entsprechend ist die Zyklanzahl n_{Zyklen} ganz klar eine diskrete Größe. Aus ihr geht die wichtigste Kenngröße zur Beschreibung eines ALD-Prozesses hervor: das Materialwachstum pro Zyklus (engl.: *growth per cycle, GPC*) [nach: Puurunen 2005, S. 23 - 24]:

$$GPC = \Delta c_M = \frac{c_{M1} - c_{M2}}{n_{\text{Zyklus}, 2} - n_{\text{Zyklus}, 1}} = \frac{c_{M1} - c_{M2}}{1 \text{ Zyklus}} \quad (7.1)$$

Damit verlangt der begriffliche Zusatz „Echtzeit“ bei der *in-situ* Untersuchung eines ALD-Prozesses per SE nicht zwangsläufig eine kontinuierliche Datenerfassung (Abbildung 7.1a). Aufgrund des Wunsches nach der Bestimmung des GPC in Form einer Schichtdickenzunahme pro Zyklus, erfordert es vielmehr eine diskrete Messung, synchron zu den (Halb-)Zyklen des ALD-Prozesses (Abbildung 7.1b). Dem wird hier nachgekommen, indem jede Messung immer zu Beginn eines Ar-Spülpulses durch eine eigens entworfene und umgesetzte Steuerschaltung auslöst wird.

7.2.3 Nasschemisches Vorbehandeln zum Zwecke definierter Ausgangssubstrate

Um einerseits ein reproduzierbar sauberes Ausgangssubstrat für die Abscheidung sowie Charakterisierung von Ru zu erhalten und andererseits die Komplexität des untersuchten Schichtstapels zu reduzieren, werden Substratbruchstücke aus einkristallinem Silicium (Si) verwendet, deren natives Oxid mit der nachstehenden nasschemischen Vorbehandlung entfernt wird:

- (i) Zweiminütiges Baden in Aceton (auch Propanon genannt) der Reinheit VLSI Selectipur[®] von BASF SE, um organische Verunreinigungen zu entfernen.
- (ii) Zweiminütiges Baden in 2-Propanol (auch Isopropylalkohol oder Isopropanol genannt) der Reinheit VLSI Selectipur[®] von BASF SE, um Reste von Aceton zu verdünnen.
- (iii) Zweiminütiges Abspülen unter fließendem Reinstwasser, das VDI-Richtlinie 2083, Blatt 13.2, S. 4 - 6 genügt, um Verunreinigungen sowie Reste von 2-Propanol zu lösen und wegzuspülen.
- (iv) Trocknen durch Anblasen mit gereinigtem Stickstoff (N₂), um den verbleibenden Wasserfilm zu entfernen.
- (v) Zweiminütiges Baden in 0,5 %-iger Fluorwasserstoffsäure (HF-Säure) aus institutseigener Herstellung, um das native Siliciumdioxid zu ätzen.
- (vi) Zweiminütiges Abspülen unter fließendem Reinstwasser.
- (vii) Trocknen durch Anblasen mit gereinigtem Stickstoff.

Dass ein Bad in 0,5 %-iger HF-Säure von 2 min ausreicht, das native Oxid einer Si-Oberfläche von typischerweise nicht mehr als 2 nm Dicke vollständig zu entfernen, zeigt eine Voruntersuchung an einem 140 nm thermisch gewachsenen Siliciumdioxid (SiO₂) in Abbildung C.1. Dabei wird die Oberfläche nur geringfügig aufgeraut, wie eine weitere Voruntersuchung an einem einkristallinen Si mit nativem Oxid in Abbildung C.2 per SE sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM) belegt. Weiterhin wird die weitgehende Abwesenheit des nativen Oxids sowie von Rückständen der HF-Säure oder anderweitigen Verunreinigungen nach einer o. g. Vorbehandlung per Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen.

7.2.4 Temperieren der Substrate

Beim vorliegend untersuchten ALD-Prozess handelt es sich um einen thermisch aktivierten. Daher werden die Substrate für eine erfolgreiche Abscheidung innerhalb der Kammer auf eine gewünschte Substrattemperatur $\vartheta_{\text{Substrat}}$ geheizt.

Nun wechselwirken aber während der ellipsometrischen Messung die Photonen des einfallenden Lichtstrahls mit den thermischen Schwingungen der Gitteratome, den Phononen. [siehe hierzu: Cardona 2010] Hieraus ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der optischen Materialparameter, wie es Abbildung C.3 beispielhaft für den Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion ϵ_2 von Si zeigt. Dies ermöglicht zwar einerseits das Bestimmen einer Substrattemperatur im Vakuum, was sonst schwer zugänglich ist – es muss aber andererseits als Fehlerquelle bei der optischen Modellierung zur Auswertung der SE-Rohdaten berücksichtigt werden (siehe dazu später in Abschnitt 7.5).

Aufheizen der Substrate. Wie lange es dauert, bis ein Si-Ausgangssubstrat eine gewünschte Temperatur erreicht, zeigt Abbildung C.4. Hierbei wird unter einem Ar-Fluss von 200 sccm zunächst für 20 min bei einem höheren Druck von 300 Pa geheizt, um möglichst schnell eine gewünschte Temperatur zu erreichen. Anschließend wird für 10 min bei einem Prozessdruck von 200 Pa gewartet, bis eine weitgehend konstante Temperatur von etwa 260 °C erreicht ist.

Bestimmen der Substrat-Ist-Temperatur. Im Vakuum findet der Wärmeübergang von der resistiv beheizten Substrathalterung zur Trägerscheibe sowie den darauf gelegten Substratbruchstücken deutlich schlechter statt, als unter Normalbedingungen. Inwiefern eine eingestellte *Soll*-Temperatur von der tatsächlich auf dem Si-Substrat erreichten *Ist*-Temperatur abweicht, stellt Abbildung C.5 dar.

Dabei zeigen die Ergebnisse, bei denen die Substrattemperatur per SE über ein optisches Modell mit den temperaturabhängigen Materialparametern von Si ermittelt wird,⁴ eine gute Übereinstimmung mit per Thermopaaren direkt gemessenen Werten. Des Weiteren wird deutlich, dass die *Ist*- bezüglich der *Soll*-Temperatur über folgenden linearen Zusammenhang korrigiert werden kann:

$$\vartheta_{\text{Ist}} = 0,74 \cdot \vartheta_{\text{Soll}} + 12,11 \text{ °C} \quad (7.2)$$

Regulieren einer konstanten Substrattemperatur. Um möglichst reproduzierbare Bedingungen von einem Tag zum anderen zu schaffen, werden sowohl die Substrattemperatur als auch der Druck während des Prozesses auf jeweils feststehende Werte geregelt. Weil sich dadurch die Temperatur auch innerhalb eines Prozesses so wenig wie möglich ändert, verringert dies gleichzeitig Querempfindlichkeiten bei der Erhebung der SE-Rohdaten, die aus der Temperaturabhängigkeit der optischen Materialparameter des Ausgangsmaterials Si sowie des Schichtmaterials Ru bzw. RuO₂ entstehen.

⁴Das tabellarische Material-Modell mit den temperaturabhängigen optischen Materialparametern (n_1 , n_2) von Si ist im Programm CompleteEASE™ v. 4.28 ohne Quellenangabe enthalten.

7.3 INTERPRETIEREN ELLIPSOMETRISCHER SPEKTREN

In Abschnitt 5.4.2 wird die effektive komplexe dielektrische Funktion $\langle \underline{\epsilon} \rangle$ eingeführt. Sie beschreibt die optischen Eigenschaften einer schichtbedeckten Festkörperoberfläche, und wird über Gleichung (5.13) direkt aus den ellipsometrisch gemessenen Ψ -, Δ -Spektren erhalten. Ihr Imaginärteil $\langle \epsilon_2 \rangle$ ist über Gleichung (5.11) mit der Wahrscheinlichkeit einer Photonenabsorption verknüpft, und enthält damit Informationen über die elektronische Struktur der untersuchten Oberfläche.

Abbildung 7.2 sowie 7.3 stellen die entsprechenden $\langle \epsilon_2 \rangle$ -Spektren für eine zunehmende Bedeckung von einkristallinem Si (jeweils dicke blaue Linie) mit Ru (rote Linien in Abbildung 7.2) bzw. mit RuO_x (grüne Linien in Abbildung 7.3) nach ausgewählten Zyklenzahlen eines zugehörigen thermisch aktivierten ALD-Prozesses zusammen. Dabei nehmen jeweils im ultravioletten Bereich der Photonenenergie zwei Si-typische Absorptionsbanden allmählich mit der Zyklenzahl ab.⁵ Gleichzeitig wachsen im infraroten Bereich der für Metalle typische DRUDE-Term aufgrund von *Intra*bandübergängen des freien Elektronengases sowie im sichtbaren weitere Absorptionsbanden (LORENTZ-Oszillatoren) aufgrund von *Inter*bandübergängen gebundener Ladungen.

Für eine ausreichend dicke Schicht am Ende des ALD-Prozesses kann im Vergleich der beiden Abbildungen 7.2 und 7.3 das Schichtmaterial (Ru im Gegensatz zu RuO_x) aufgrund seiner jeweiligen elektronischen Struktur eindeutig unterschieden werden.⁶ Die jeweilige Materialzuordnung basiert auf einer direkten chemischen Analyse der hergestellten Schichten per Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).

Solange noch kein adäquates optisches Modell für die Auswertung der SE-Rohdaten existiert, kann die Reaktionskinetik des ALD-Schichtwachstum damit im relativen Vergleich von Prozessparametervariationen untersucht werden. Dazu wird die zeitliche Veränderung von $\langle \epsilon_2 \rangle$ für eine ausgewählte Photonenenergie betrachtet, wie es Abbildung 6.2 zeigt.

Abbildung 7.2 Ellipsometrische Spektren des Imaginärteils der effektiven dielektrischen Funktion $\langle \epsilon_2 \rangle$ während der thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium auf Silicium.

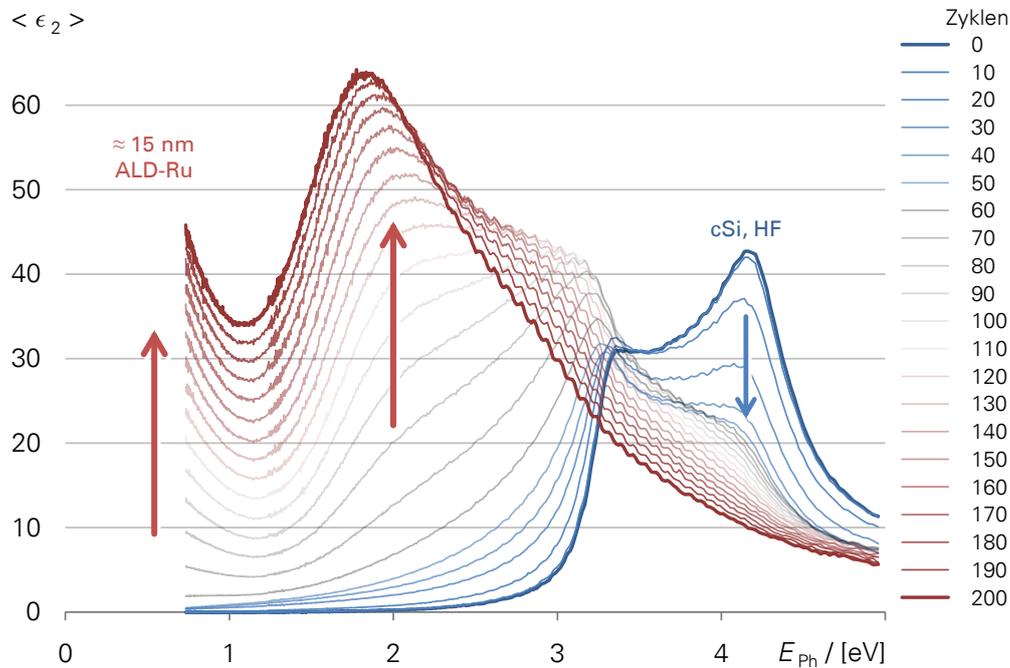
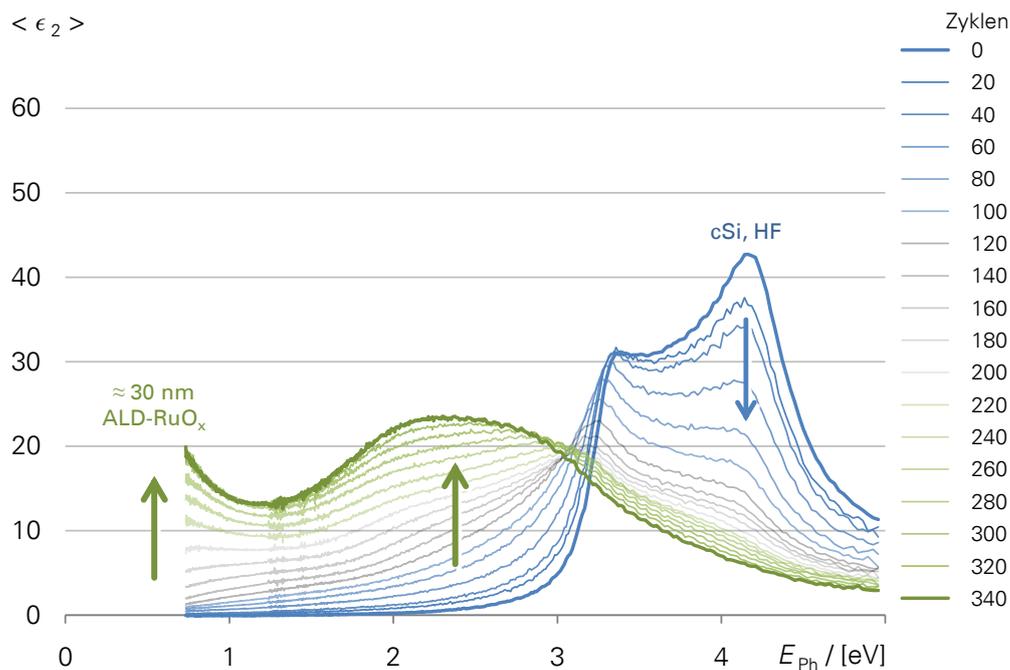


Abbildung 7.3 Ellipsometrische Spektren des Imaginärteils der effektiven dielektrischen Funktion $\langle \epsilon_2 \rangle$ während der thermischen Atomlagenabscheidung von Rutheniumoxid auf Silicium.



7.4 OPTISCHES MODELLIEREN ZUR DATENAUSWERTUNG

Um die ellipsometrischen Rohdaten in einfacher zu handhabende geometrische Größen zu übersetzen, werden im Folgenden zunächst die optischen Materialparameter für Ru aus thermischer ALD anhand einer Referenzschicht bestimmt, die mit einem optimierten Parametersatz aus Tabelle 8.2 hergestellt, und deren geometrischer Schichtaufbau direkt per Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) ermittelt wurde. Abbildung 7.4 sowie 8.16 zeigen die entsprechenden Aufnahmen hierzu. Es ist ersichtlich, dass zwischen der $(10,7 \pm 0,6)$ nm dick abgeschiedenen Ru-Schicht und dem einkristallinen Si-Festkörper eine Zwischenschicht existiert, deren Dicke bei $(1,3 \pm 0,4)$ nm liegt.⁷ Die Oberflächen-Rauheit beträgt 0,87 nm (rms).

Damit folgt für die optische Modellierung der in Abbildung 7.5 angegebene Schichtstapel. Hierbei werden die einzelnen Schichten idealisierend als optisch isotrop und mit lateral vollkommen parallelen Grenzflächen angenommen. Die Oberflächen-Rauheit R_q wird über einen Ansatz der Effektiv-Medien-Theorie (EMA) modelliert und ebenso wie die einzelnen Schichtdicken bei den oben genannten Werten festgesetzt. Für die beobachtete Zwischenschicht werden die optischen Konstanten einer Si–SiO₂ Grenzfläche nach Herzinger u. a. [1998] angenommen. Das Si-Substrat wird mit temperaturabhängigen optischen Materialparametern (siehe auch Abbildung C.3)⁴ bei einer vorher bestimmten Substrattemperatur von 256 °C modelliert.

Damit ist der Schichtaufbau durch ausreichend viele bekannte Modellparameter beschrieben, sodass die optischen Materialparameter der Ru-Schicht nun aus denjenigen SE-Rohdaten extrahiert werden können, die für o. g. Referenzprobe während des Herstellungsprozesses erhoben wurden. Hierfür wird das am Prozessende nach dem 150. ECPR-Puls ellipsometrisch gemessene Spektrum ausgewählt, weil für den anschließenden O₂-Puls das Eindringen von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht beobachtet wurde (siehe Abbildung 6.3). Der Fehler durch ein Präkursor-Adsorbat, das sich nach dem ECPR-Puls noch an der Oberfläche ausbildet, wird hingegen als vernachlässigbar klein angenommen.

Das in Abbildung 7.6 enthaltene ϵ_2 -Spektrum repräsentiert die extrahierten optischen Materialparameter von Ru aus thermischer ALD, und Tabelle 7.1 enthält die DRUDE-LORENTZ-Parameter der mathematischen Beschreibung hierzu. Die Anzahl und Lage der

⁴Die Absorptionsbanden von Si bei $E_{T1} = 3,4$ eV sowie $E_{T2} = 4,2$ eV stehen jeweils im Zusammenhang mit einem indirekten (*Interband*-)Übergang gebundener Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband.

⁶Für die optischen Materialparameter von Ru siehe Abbildung 7.6 sowie Tabelle 7.1. – Für Rutheniumdioxid (RuO₂) wird in der jeweils nachstehenden Literaturquelle ein *Interband*übergang von $p_1 \rightarrow d_2$ -Elektronen bei 2,85 eV [Belkind u. a. 1992, S. 246]; 2,45 eV [Liao u. a. 1996, S. 77]; 2,86 eV [Hones u. a. 1995, S. 3079]; sowie 2,8 eV [Quelle 10 in: Hones u. a. 1995, S. 3079] angegeben.

⁷Über das Entstehen oder die genaue Zusammensetzung der Zwischenschicht kann bisher nichts Genaues ausgesagt werden.

Abbildung 7.4 Hoch aufgelöste Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM)-Aufnahme nach der thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium auf Silicium.

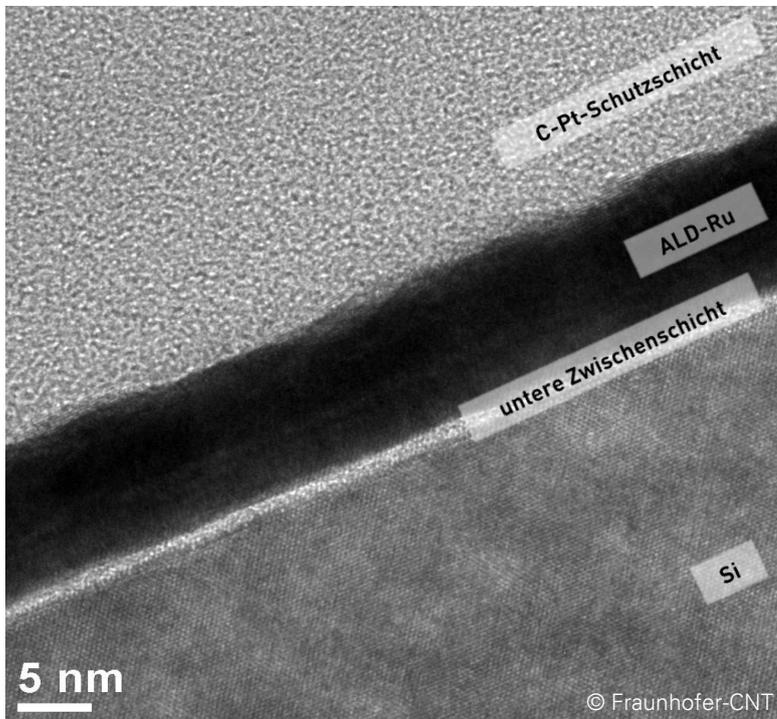


Abbildung 7.5 Optisches Schichtstapelmodell für die thermische Atomlagenabscheidung von Ruthenium auf Silicium.

<p>3 Oberflächen-Rauheit Effektiv-Medien-Theorie (EMA) mit 50 % Luft und 50 % der darunter liegenden Schicht 2</p>	R_q
<p>2 Ruthenium aus thermischer Atomlagenabscheidung temperaturunabhängige DRUDE-LORENTZ-Parameter bei 256 °C (siehe Tabelle 7.1)</p>	d_{Ru}
<p>1 Zwischenschicht (Si–SiO₂-Grenzfläche) temperaturunabhängige (n_1, n_2) bei Raumtemperatur, tabellarisch [nach Herzinger u. a. 1998]</p>	1,3 nm
<p>0 Silicium-Substrat temperaturabhängige (n_1, n_2), tabellarisch⁴</p>	1 mm 256 °C

Abbildung 7.6 Spektrum des Imaginärteils der dielektrischen Funktion (ϵ_2) für ein massives Ruthenium-Schichtmaterial aus thermischer Atomlagenabscheidung, bei 256 °C.

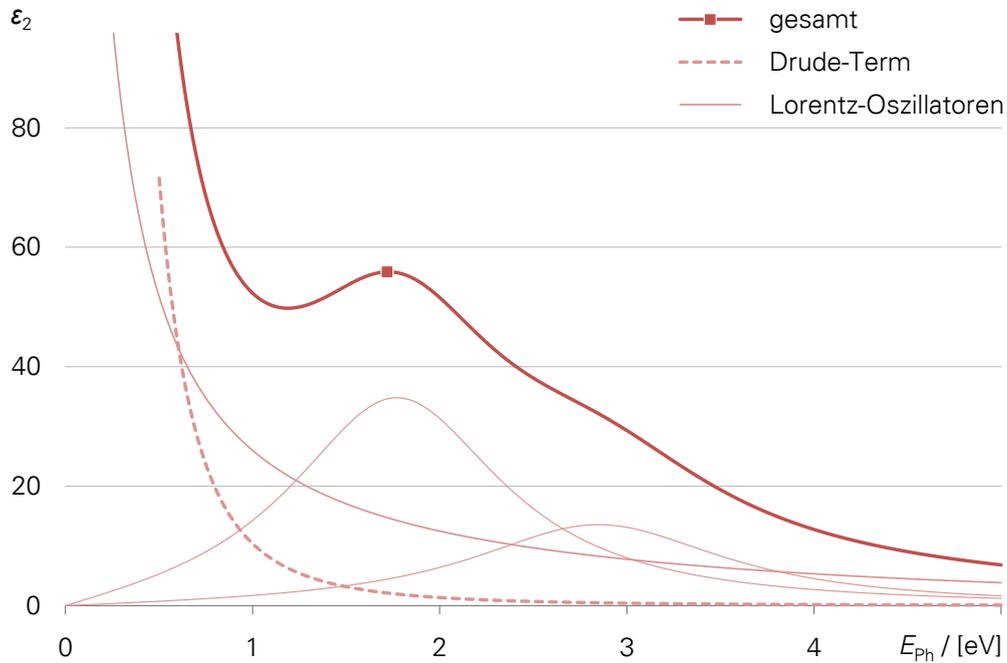
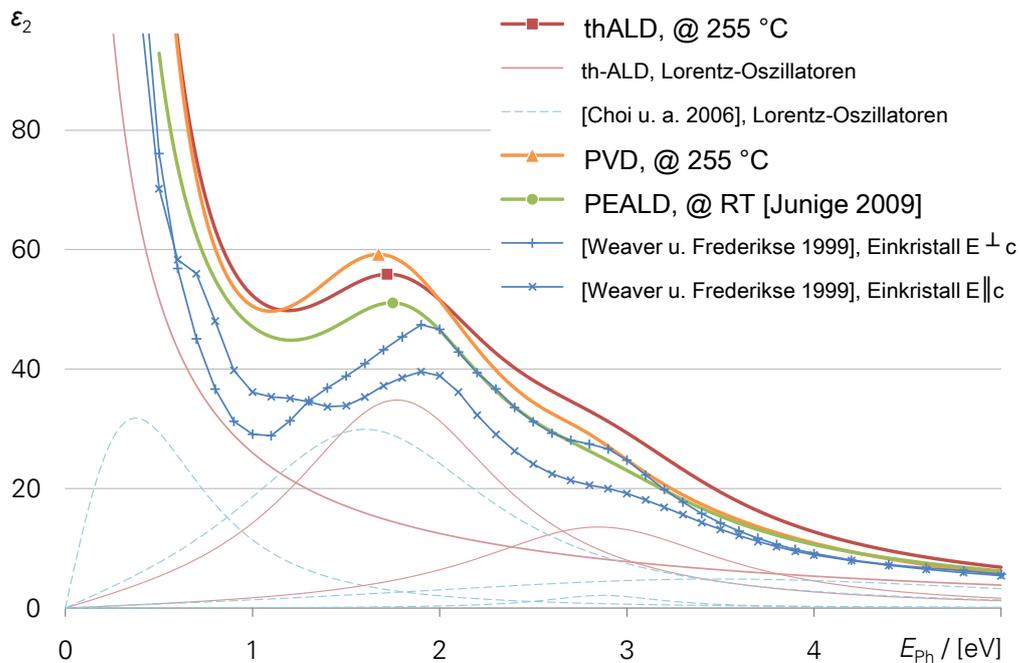


Abbildung 7.7 Ruthenium aus thermischer Atomlagenabscheidung im Vergleich mit anderen Herstellungsverfahren und der Literatur.



[aus: Junige u. a. 2011]

Tabelle 7.1 Parameter des DRUDE-LORENTZ-Materialmodells für Ruthenium aus thermischer Atomlagenabscheidung, bei 256 °C.

In dieser Tabelle erfolgt die Beschreibung des DRUDE-Terms mit den Parametern gemäß Gleichung (5.12), und der LORENTZ-Oszillatoren über die Photonenenergie (E_{Ph}) wie folgt:

$$\epsilon(E_{\text{Ph}}) = \epsilon_1(\infty) + \sum_{i=0}^N \frac{A_i B_i C_i}{C_i^2 - E_{\text{Ph}}^2 - j B_i E_{\text{Ph}}} \quad (7.3)$$

i	A_i	B_i / [eV]	C_i / [eV]
1	34,005	8,211	0,766
2	33,638	1,397	1,900
3	13,294	1,663	2,966

$$\rho = 37,541 \mu\Omega\text{cm}$$

$$\tau = 2,800 \cdot 10^{-15} \text{ s}$$

$$\epsilon_1(\infty) = 2,252$$

Tabelle 7.2 Vergleich der Ru-Schichtdickenbestimmung per Spektroskopischer Ellipsometrie (SE), Röntgenreflektometrie (XRR) und hoch aufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM).

Zyklusanzahl	d_{Ru} / [nm]		
	SE	XRR	HRTEM
50	$2,1 \pm 0,2$	k. A.	k. A.
100	$6,6 \pm 0,7$	5,76	k. A.
150	$10,7 \pm 0,8$	9,46	$10,7 \pm 0,6$

LORENTZ-Oszillatoren orientiert sich an den Angaben von Choi u. a. [2006]. Wie Abbildung 7.7 verdeutlicht, stimmt das Ergebnis gut mit den Materialdaten von Ru-Schichten aus anderen Herstellungsverfahren sowie mit den Angaben in der Literatur überein.

Damit kann dieses gefundene Materialmodell von Ru aus thermischer ALD für die Auswertung der SE-Rohdaten, die während eines ALD-Prozesses erhoben werden, im folgenden Kapitel 8 verwendet werden, um die Dicke der hergestellten Schichten noch während des Prozesses zu bestimmen. Dabei stehen die Schichtdickenwerte, die per SE in mehreren Prozessen mit dem optimierten Parametersatz bestimmt wurden (siehe hierfür Abbildung 8.14), in sehr guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen von Röntgenreflektometrie (XRR) sowie hoch aufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) an o. g. Referenzprobe, wie Tabelle 7.2 belegt.

7.5 FEHLERABSCHÄTZUNG

Identifizierte Fehlerquellen

Für die Spektroskopische Ellipsometrie während der thermisch aktivierten Atomlagenabscheidung von Ru werden folgende Fehlerquellen identifiziert:

- (i) Eine Streuung des Messsignals durch Rauschen.⁸
- (ii) Ein Schwanken des Einfallswinkels, weil das Hubsystem der Substrathalterung bei jedem Positionieren eines Ausgangssubstrates im Strahlengang des Ellipsometers eine geringfügig variierende Endlage erreicht.
- (iii) Effekte der Kammerfenster, die bspw. von Temperaturschwankungen stammen und beim Kalibrieren nicht berücksichtigt werden.⁹
- (iv) Die oben erwähnte Temperaturabhängigkeit der optischen Materialparameter für das Si-Ausgangssubstrat (siehe Abbildung C.3) wie auch das wachsende Ru-Schichtmaterial.
- (v) Eine Oberflächen-Rauheit, die sich im Verlauf des Prozesses verändert. Darunter zählt sowohl eine mikroskopische Rauheit aufgrund von Inselwachstum auf einem Fremdsubstrat, als auch eine makroskopische Rauheit aufgrund von Delamination der Ru-Schichten ab einer Dicke von etwa 15 nm.⁹
- (vi) Eine Zwischenschicht an der Ru–Si-Grenzfläche, über deren Entstehen oder Zusammensetzung bisher nichts ausgesagt werden kann.¹⁰

⁸Das Rauschen wird durch eine zehnhundertfache Datenaufnahme auf ein Minimum reduziert.

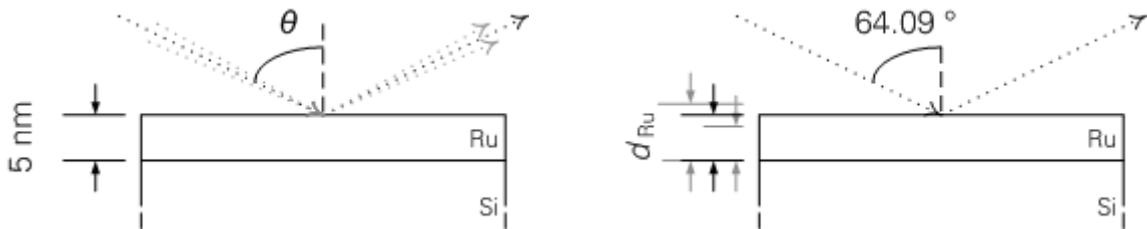
⁹Diese Fehlerquelle muss als vernachlässigbar klein angenommen werden.

¹⁰Es muss angenommen werden, dass diese Zwischenschicht zu Beginn eines jeden Ru-ALD-Prozesses immer in der gleichen Weise entsteht.

Abbildung 7.8 Simulationsmethode zur Fehlerabschätzung bei der Ellipsometrie – hier beispielhaft für den Einfallswinkel.

a Generieren ellipsometrischer Spektren für einige Werte der schwankenden Größe unter Vorgabe der Ru-Schichtdicke.

b Anpassen der Ru-Schichtdicke für einen festgesetzten Mittelwert der schwankenden Größe.



- (vii) Mögliche Abhängigkeiten der optischen Materialparameter von den Wachstumsbedingungen (Prozessparametern).⁹
- (viii) Effekte ultradünner metallischer Schichten (engl.: *size effects*), wonach sich die optischen Materialparameter von Metallen mit abnehmender Schichtdicke verändern.
- (ix) Eine zunehmende Absorption von Licht, das durch eine wachsende Ru-Schicht transmittiert und ab einer bestimmten Dicke nicht mehr ausreichend am unterliegenden Si-Substrat reflektiert wird. Hierdurch nimmt die Sensitivität der ellipsometrischen Messung auf Änderungen der Ru-Schichtdicke mit wachsender Dicke ab.

Simulationsmethode zur Fehlerabschätzung

Um den Einfluß ausgewählter Fehlerquellen auf die Bestimmung der Ru-Schichtdicke aus einem optischen Modell abschätzen zu können, werden optische Simulationen nach folgender Vorgehensweise herangezogen (siehe Abbildung 7.8): Zuerst wird durch mehrfaches Wiederholen der Mittelwert und die Schwankungsbreite (in Form der 1,96-fachen Standardabweichung)¹¹ eines beeinflussenden Parameters bestimmt. Dann

¹¹Dies berücksichtigt 95 % der gemessenen Daten.

werden über ein entsprechend modifiziertes optisches Modell die ellipsometrischen Spektren für eine jeweils festgelegte Ru-Schichtdicke (von 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm) bei verschiedenen Werten der schwankenden Größe rechnerisch nachgebildet (Abbildung 7.8a). Schließlich werden die generierten Daten über ein optisches Modell ausgewertet, indem der fehlerbehaftete Parameter bei seinem Mittelwert festgesetzt und ausschließlich die Ru-Schichtdicke für eine Anpassung freigegeben wird (Abbildung 7.8b). So stellt die Differenz aus angepasster und vorgegebener Ru-Schichtdicke den Dickenfehler dar. Dabei wird angenommen, dass keine Korrelationen zwischen Parametern der Probe existieren, und sich auf diese Weise jede Fehlerquelle einzeln abschätzen lässt.

Fehlerabschätzung

Einfallswinkel. Abbildung C.7 bestimmt den Einfallswinkel des Ellipsometers an der Kammer jeweils nach neuem Positionieren des Kalibriersubstrates zu durchschnittlich $(64,09 \pm 0,01)^\circ$. Dabei muss das Kalibriersubstrat erst für 30 min gemäß der Beschreibung in Abschnitt 7.2.4 aufgeheizt werden (rote Rechtecke), um Querbeeinflussungen durch die Substrattemperatur beim Bestimmen des Einfallswinkels zu vermeiden.

Abbildung 7.9 verdeutlicht, dass eine Streuung des Einfallswinkel im beobachteten Bereich von $0,01^\circ$ keinen Einfluss auf die Bestimmung der Ru-Schichtdicke hat. Erst bei einer Abweichung des Einfallswinkels zu seinem Mittelwert von einem Grad, würde die Ru-Schichtdicke deutlich verfälscht, wobei Art und Stärke der Verfälschung dann von der Dicke selbst abhängen.

Temperaturabhängigkeit der optischen Materialparameter von Silicium. Abbildung C.6 bestimmt die Substrattemperatur jeweils am Prozessbeginn zu durchschnittlich $(256 \pm 10)^\circ\text{C}$ (rote Rechtecke). Die Streuung während eines (durch Ar-Pulsen nachgebildeten) Prozesses liegt mit $\pm 5^\circ\text{C}$ noch darunter (blaue Punkte).

Abbildung 7.10 zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der optischen Materialparameter von Si bei einer Schwankung der Substrattemperatur von bis zu 50°C kaum Einfluss auf die Dickenbestimmung hat und dies unabhängig von der Ru-Schichtdicke gilt. Der Einfluss einer Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Ru ist bisher allerdings noch nicht aufgeklärt.

Abbildung 7.9 Fehlerabschätzung für den Einfluss des Einfallswinkels auf die Ru-Schichtdickenbestimmung per Ellipsometrie.

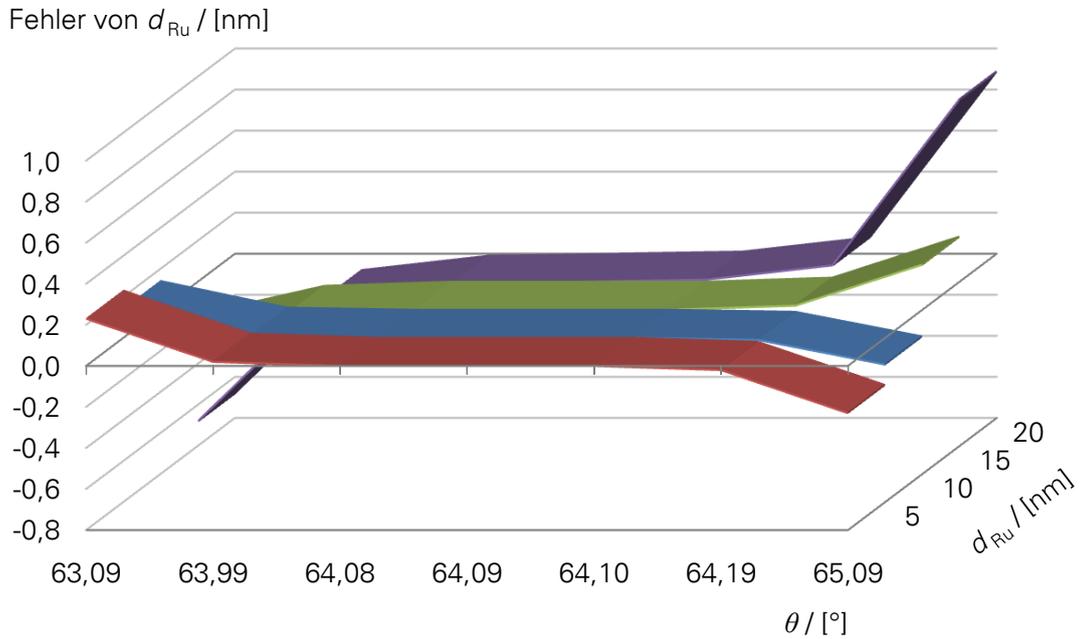
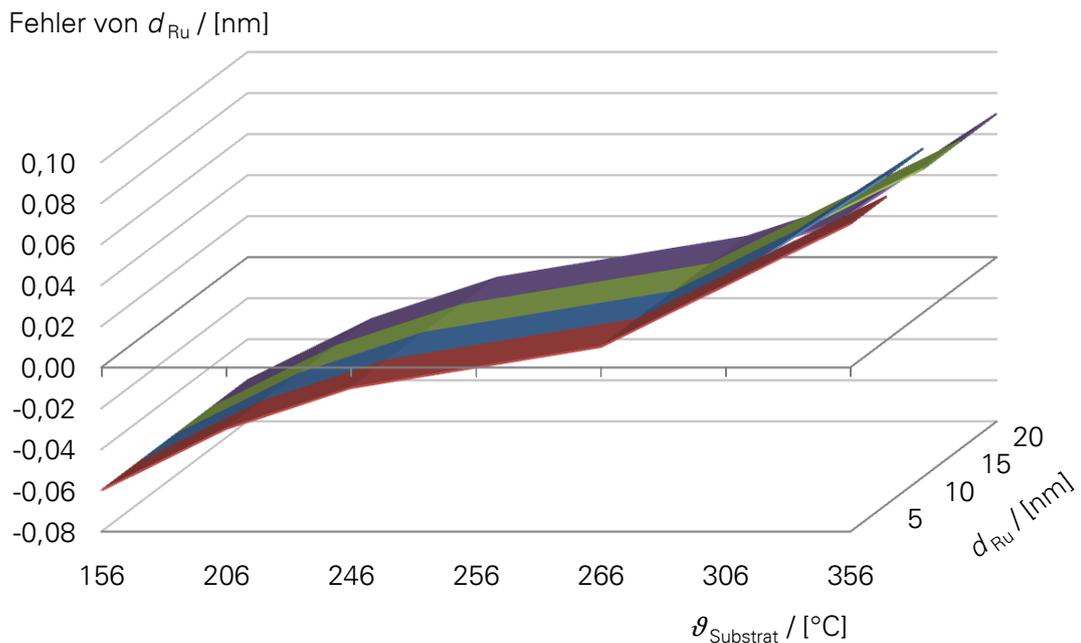


Abbildung 7.10 Fehlerabschätzung für den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der optischen Materialparameter von Silicium auf die Ru-Schichtdickenbestimmung per Ellipsometrie.



Untergrenze der Schichtdickenbestimmung für Ruthenium

Erreicht die Ru-Schichtdicke bzw. Ru-Kristallitgröße den Bereich der mittleren freien Weglänge der Elektronen oder unterschreitet diesen,¹² werden die Leitungselektronen sowohl an der Schichtoberfläche [Dingle 1950; Fuchs 1938] als auch an den Korngrenzen [Mayadas u. Shatzkes 1970] gestreut, reflektiert und transmittiert (elektrische *size effects*). Dadurch erhöht sich der spezifische elektrische Widerstand bei kleiner werdender Ru-Schichtdicke und kann nicht mehr als konstant bzgl. der Dicke angesehen werden.

Nach Kao [1966] folgt weiterhin aus einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (des Reziproken spezifischen elektrischen Widerstandes), ebenfalls eine Änderung der optischen Materialparameter mit der Ru- Schichtdicke (optischer *size effect*). Dies wird auch in Gleichung (5.12) anhand des direkten Einflusses des spezifischen elektrischen Widerstandes auf den DRUDE-Term sichtbar.

Weil die optische Modellierung bisher nur schichtdickenunabhängige Materialparameter erlaubt, wird der Fehler der Dickenbestimmung umso größer, je dünner die Ru-Schicht ist. Dabei ist bisher nicht bekannt, wo genau die Untergrenze für eine fehlerfreie Dickenbestimmung liegt. Eine Untersuchung der Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Ru-Schichtdicke kann hierüber in Zukunft Aufschluss geben.

Obergrenze der Schichtdickenbestimmung für Ruthenium

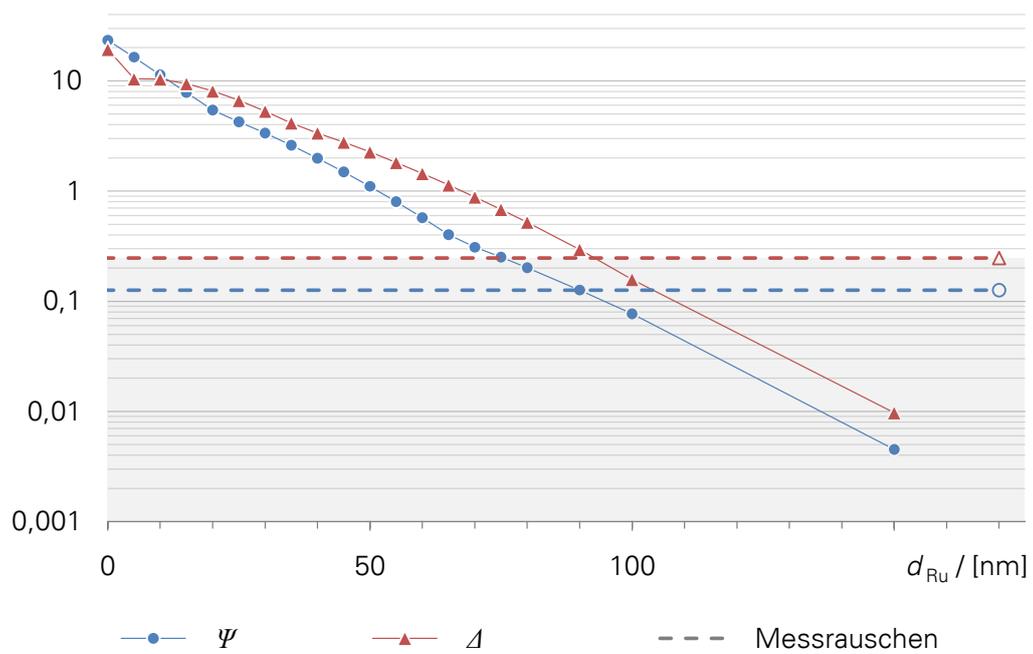
Abbildung 7.11 nähert sich der Frage, wo die Obergrenze der Dickenbestimmung für Ru mit dem verwendeten Ellipsometer liegt. Dabei werden zuerst die (Ψ , Δ)-Spektren für eine Reflexion an der Si-Oberfläche mit einer entsprechend dicken Ru-Bedeckung unter Verwendung des optischen Schichtstapelmodells aus Abbildung 7.5 mathematisch nachgebildet. Anschließend wird die mittlere Abweichung jeder Simulation zum (Ψ , Δ)-Spektrum für eine Reflexion am massiven Ru-Festkörper bestimmt und in Abbildung 7.11 für die einzelnen Ru-Schichtdicken gegenübergestellt.

Daraus ergeben sich zwei Aussagen: *Zum Ersten* sind Ψ -, Δ -Spektren im Wellenlängenbereich des verwendeten Ellipsometers für Ru-Schichtdicken bis etwa 50 nm deutlich von denen eines massiven Ru-Festkörpers zu unterscheiden. *Zum Zweiten* können Ru-Schichten von mehr als 100 nm Dicke als massiv angesehen werden, weil ihre Ψ -, Δ -Spektren nur unterhalb des Rauschniveaus des Messgerätes von denen eines massiven Ru-Festkörpers abweichen.

¹²Für Metalle liegt die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Bereich von (10 bis 100) nm.

Abbildung 7.11 Abhängigkeit der Sensitivität der ellipsometrischen Messung von der Ruthenium-Schichtdicke.

(Abweichung von Ψ, Δ) / [°]



8 PROZESSENTWICKLUNG DER THERMISCHEN ATOMLAGENABSCHIEDUNG VON RUTHENIUM

8.1 VORBEMERKUNGEN

In der Halbleitertechnologischen Praxis, insbesondere bei der Atomlagenabscheidung (ALD) von Metallen, erfolgt das Schichtwachstum oftmals weitaus komplexer als nach den Modellvorstellungen der Theorie. Um eine gewünschte ultra-dünne Ruthenium (Ru)-Schicht in hoher Qualität, reproduzierbar, und homogen auf großflächigen Substraten herstellen zu können, müssen daher neben den Reaktionsmechanismen der ALD (Kapitel 6) auch die Abhängigkeiten des Schichtwachstums von verschiedenen Prozessparametern verstanden werden. Die entsprechenden Untersuchungen zur Prozessentwicklung der thermisch aktivierten ALD von Ru behandelt dieses Kapitel.

In der Literatur wird über die ALD von Ru aus verschiedenen Präkursoren berichtet. Einen aktuellen Stand hierüber stellt Tabelle 8.1 zusammen.

8.2 UNTERSUCHUNGSMETHODEN

8.2.1 Schichtherstellung

Reaktanden. Die vorliegende Diplomarbeit verwendet einen neuartigen heteroleptischen Präkursor, dessen vollständige Bezeichnung [(Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)-Ruthenium(II)] im Folgenden als ECPR abgekürzt wird. Es ist eine goldgelbe, bei Raumtemperatur flüssige und giftige Koordinationsverbindung von Praxair Technology, Inc., deren chemische Struktur Abbildung 8.1 zeigt. [Meiere 2009]

Ähnlich dem verwandten $[\text{Ru}(\text{EtCp})_2]$, zeichnet sich ECPR durch einen relativ hohen Dampfdruck von 20 Pa bei 80 °C sowie eine gute thermische Stabilität aufgrund seiner Zersetzungstemperatur über 350 °C aus. Gegenüber anderen organometallischen Ru-Präkursoren erwarten Meiere u. a. [2008] einen verbesserten Bedeckungsgrad, vor allem bei der Keimbildung im Anfangswachstum der thermisch aktivierten ALD. Dies werde durch einen möglichen Koordinations-Isomerismus von ECPR begünstigt, wonach der Pyrrolyl-Ligand über seinen Stickstoff vertikal an das Ru^{2+} -Zentralion anbinde, und somit einen besseren räumlichen Zugang zum Metall-Zentrum biete.

Das flüssige ECPR wird in einem Dosiersystem (engl.: *bubbler*) auf durchschnittlich 80 °C geheizt und von einem Trägergas, Argon (Ar), in die Reaktionskammer befördert. Als zweiter Reaktant der ALD wird molekularer Sauerstoff (O_2), als spülendes Gas ebenfalls Ar verwendet. Beide Gase sind von der Reinheit 6.0 (d. h. 99,9999 %), um möglichst wenige Verunreinigungen in die wachsenden Schichten einzubringen.

Tabelle 8.1 Gegenüberstellung bisheriger ALD-Prozesse für Ruthenium aus der Literatur und dieser Diplomarbeit.

	Ru-Präkursor	Verdampfungs- temperatur [°C]	zweiter Reaktant	$\vartheta_{\text{Substrat}}^1$ [°C]	p_T^1 [Pa]	Substratmaterialien	Inkubations- phase [Zyklen]	GPC [ÅZyklus]	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]
Thermisch aktivierte Atomlagenabscheidung:									
[Aaltonen u. a. 2003a]	[Ru(Cp) ₂]	45 .. 70	Luft	250 .. 450 (350)	1000	Al ₂ O ₃	100 .. 200	0,45	13
[Min u. a. 2003]	[Ru(od) ₃]	200	O ₂	325 .. 375 (300)	133	SiO ₂	k. A.	≈ 0,67	k. A.
[Aaltonen u. a. 2004]	[Ru(thd) ₃]	100	Luft	325 .. 450 (350)	1000	Al ₂ O ₃	> 200	0,36	< 20
[Kwon u. a. 2004a]	[Ru(EtCp) ₂]	80	O ₂	270	130	TiN	k. A.	1,50	15
[Gatineau u. Dussarrat 2007]	ToRuS™	k. A.	H ₂	200 .. 300	130 .. 670	Si; SiO ₂	0	1,80	k. A.
[Kim u. a. 2007b]	DER	200	O ₂	230 .. 280 (250)	k. A.	Si; SiO ₂ ; TiO ₂ ; TiN	≈ 0	0,40	< 18
[Kwon u. a. 2007]	[Ru(EtCp) ₂]	80	O ₂	270	130 .. 670 (130)	Si; SiO ₂	k. A.	≈ 1,00	15
[Zhang u. a. 2007]	[Ru(Cp) ₂]	60	O ₂	330	333	SiO ₂ ; Al ₂ O ₃	> 400	k. A.	k. A.
[Heo u. a. 2008]	DER	k. A.	O ₂	250	k. A.	SiCOH	> 1.000	0,40	k. A.
[Meiere u. a. 2008]	ECPR	90	O ₂	315	k. A.	k. A.	50 .. 100	≈ 1,00	k. A.
[Meiere u. a. 2008]	[Ru(EtCp) ₂]	80	O ₂	315	k. A.	k. A.	100 .. 150	≈ 1,00	k. A.
[Park u. a. 2008a]	[Ru(Cp) ₂]	85	O ₂	300	k. A.	TaN _x ; Ta ₂ O ₅ ; Si; SiO ₂	> 800	1,20	14
[Park u. a. 2008a]	[Ru(EtCp) ₂]	65	O ₂	300	k. A.	TaN _x ; Ta ₂ O ₅ ; Si; SiO ₂	> 800	1,80	16
[Yim u. a. 2008]	[Ru(EtCp) ₂]	80	O ₂	300	400	Ta; TaN; HfO ₂ ; SiC; SiN; La ₂ O ₃ ; Al ₂ O ₃ ; Ta ₂ O ₅	> 200	0,44 .. 0,49	15
Diese Diplomarbeit	ECPR	80	O ₂	150 .. 400 (256)	100 .. 500 (200)	Si; SiO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; TiN; TaCN; HfO ₂ ; Ti; Pt; Ta	≈ 20	0,84 ± 0,04	24 ± 2
Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung:									
[Kwon u. a. 2004b]	[Ru(EtCp) ₂]	80	NH ₃ -Plasma	270	400	TiN	0	0,38	12
[Ko u. a. 2005]	[Ru(EtCp) ₂]	k. A.	NH ₃ -Plasma	20 .. 400 (250 .. 290)	k. A.	TiN	k. A.	k. A.	11 .. 15
[Meiere u. a. 2008]	ECPR	90	NH ₃ -Plasma	330	k. A.	k. A.	k. A.	0,50	≤ 30
[Park u. a. 2008a]	[Ru(EtCp) ₂]	85	NH ₃ -Plasma	300	k. A.	TaN _x ; Ta ₂ O ₅ ; Si; SiO ₂	0	0,80	< 20
[Greenslit u. a. 2009] ²	ECPR	k. A.	NH ₃ -Plasma	250	40	SiO ₂ ; WCN	k. A.	k. A.	k. A.
[Junige 2009]	[Ru(EtCp) ₂]	75	N ₂ -, H ₂ -Plasma	120 .. 420 (270)	110	Si; SiO ₂ ; SiCOH	0	0,29 .. 0,31	28
[Kumar u. a. 2009] ³	ECPR	k. A.	NH ₃ -Plasma	300	67	SiO ₂ ; TaN	k. A.	k. A.	k. A.
[Xie u. a. 2009]	[Ru(EtCp) ₂]	80	NH ₃ -Plasma	100 .. 270	k. A.	TaN	≈ 50	0,20	14

¹Die Werte ohne Klammern geben einen untersuchten Bereich und die Werte in Klammern einen Arbeitspunkt an.

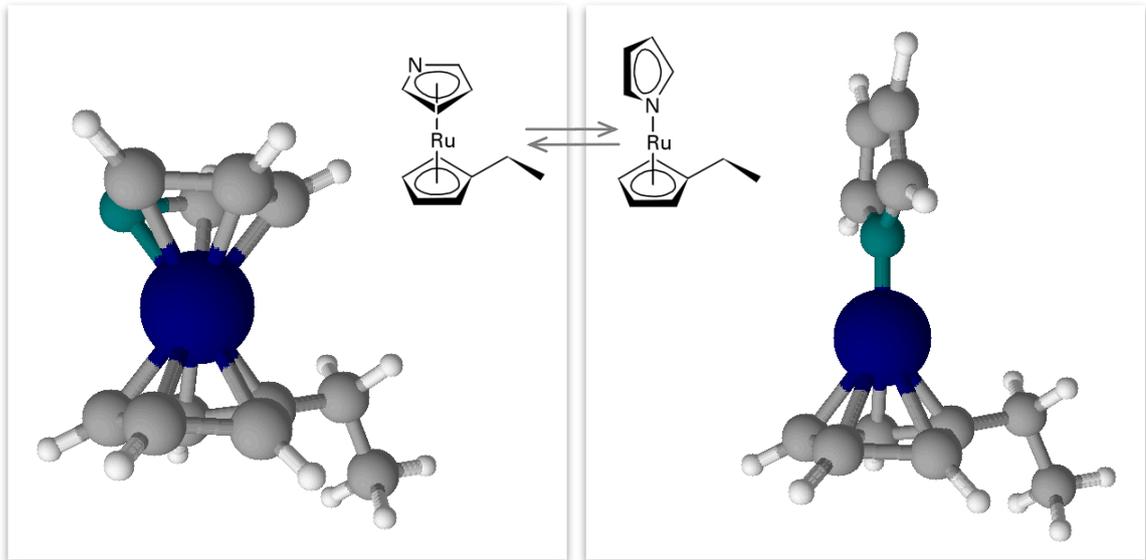
²WCN-Ru-Mischschichten

³TaN-Ru-Mischschichten

Abbildung 8.1 Schematische Darstellung und Strukturformel des verwendeten Ru-Präkursors [(Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ruthenium(II)].

a In η^5 -Koordinat.

b In σ -Koordinat.



[nach: Meiere u. a. 2008; Junige u. a. 2010a]

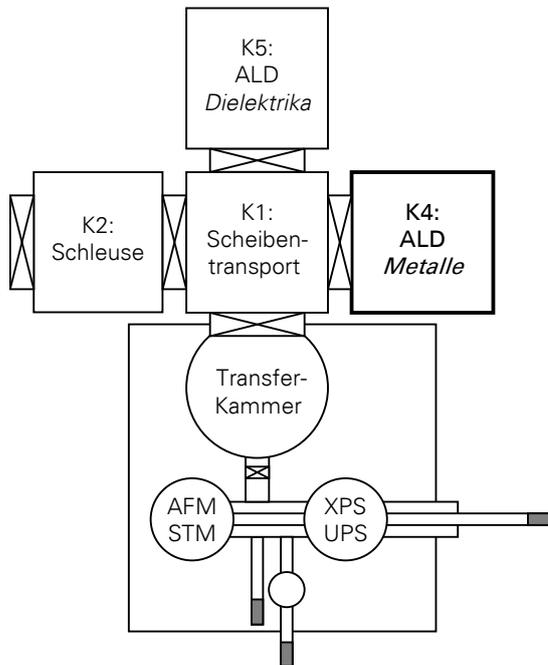
Anlagentechnik. Wie die Untersuchungen zu chemischen Reaktionen in Kapitel 6, werden die nachfolgenden Experimente zum Schichtwachstum an einer ALD 300-Anlage der Firma FHR Anlagenbau GmbH durchgeführt, die Schmidt u. a. [2008] erstmals vorstellen. Abbildung 8.2a zeigt ihren schematischen Aufbau. Es handelt sich um ein Vakuumverbundsystem, das eine Schleuse, ein Transportsystem für die Bearbeitung von 300 mm Scheiben und zwei unabhängig arbeitende Reaktionskammern jeweils für die ALD von dielektrischen sowie von metallischen Dünnschichten, mit einer Oberflächenanalyse-Einheit im Ultrahochvakuum (UHV) zusammenfügt.

Die Ru-Abscheidung findet in Vakuumkammer 4 dieser ALD 300-Anlage statt. Abbildung 8.2c stellt deren Aufbau im Detail dar. Die Reaktionskammer ist an einen Vakuum-pumpstand einschließlich Abgassystem angeschlossen. Damit wird im Ruhe-Modus ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ Pa erreicht. Im Prozess-Modus kann ein Drosselventil mit Hilfe einer zugehörigen Baratron-Druckmessröhre einen festgelegten Prozessdruck in Echtzeit nachstellen (siehe Abbildung 8.2b), indem es seinen für Gase passierbaren Rohrquerschnitt anpasst.

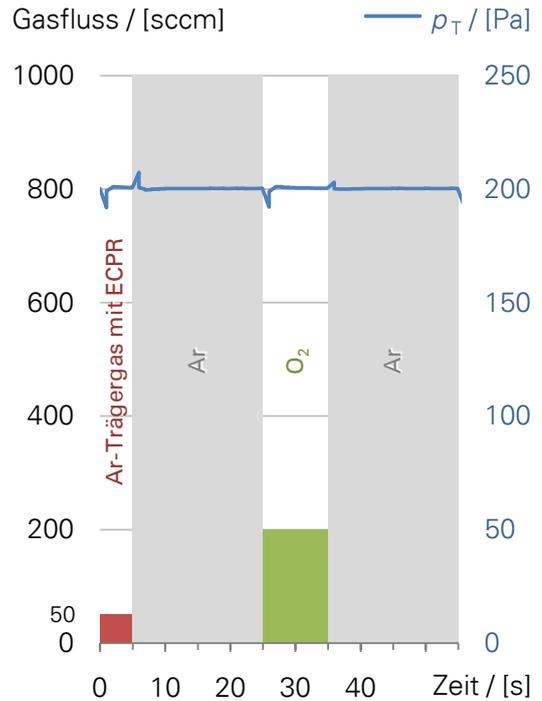
Eine Gasversorgung über Edelstahlleitungen, einschließlich mehrerer *bubbler* für flüssige Präkursoren, reguliert mit Massendurchflussreglern (MFCs) und schnell schaltenden sowie langlebigen ALD-Membranventilen die gewünschten Gasflüsse sowie die

Abbildung 8.2 ALD 300-Anlage von FHR Anlagenbau GmbH mit angeschlossener Oberflächenanalyse-Einheit Multiprobe® von Omicron Nanotechnology GmbH.

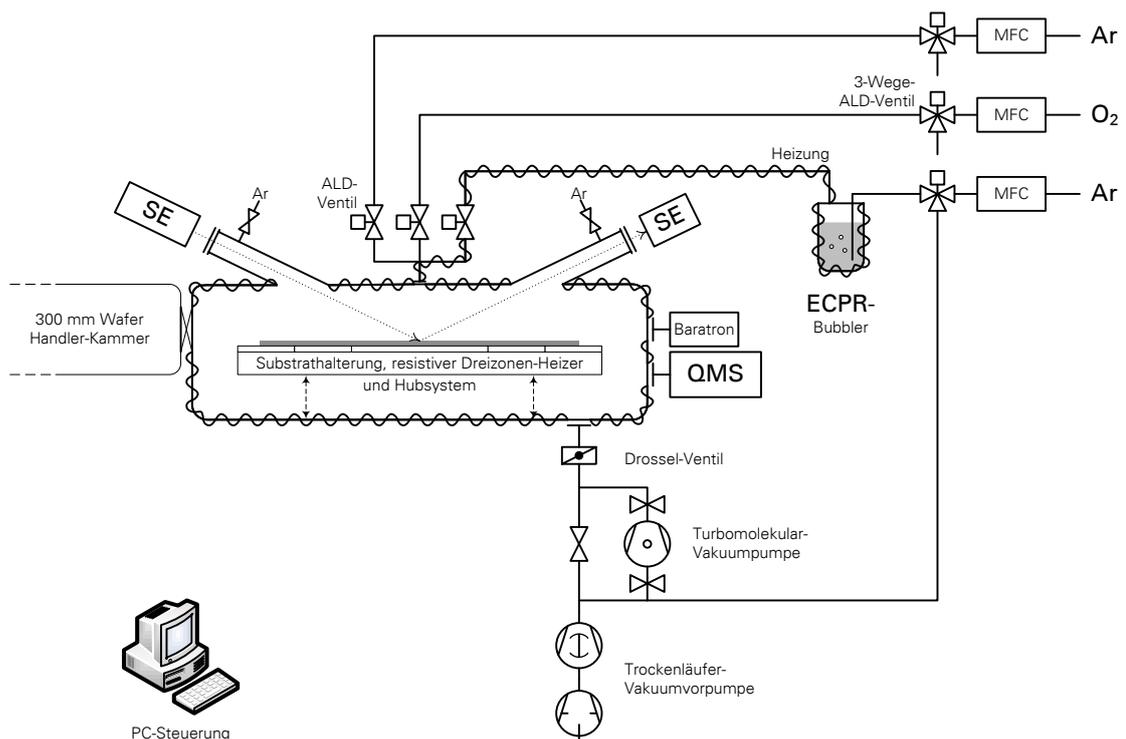
a Zwei-Kammer-Vakuumreaktor mit Oberflächenanalyse-Einheit.



b Sequenz der Gaspulse und Prozessdruck (p_T) eines ALD-Zyklus.



c Metall-Kammer mit *in-situ*-Messtechnik im Detail.



ALD-Pulssequenz, wie es Abbildung 8.2b zeigt. Dabei werden die Prozessgase entsprechend einzeln zwischen der Abgasleitung und dem Gaseinlass zur Reaktionskammer hin und her geschaltet (synchrone Modulation von Fließen und Abpumpen, engl.: *synchronous modulation of flow and draw*, SMFD). [George 2010, S. 115 - 116]

Der Gaseinlass in die Kammer erfolgt von oben, lediglich durch ein angeschweißtes Rohrendstück (nicht durch eine Gasdusche). Er befindet sich lateral in der Mitte zu und vertikal ungefähr in einem Abstand von 10 mm über einem platzierten Substrat. Damit liegt eine Sonderform des *crossflow*-Reaktors vor, bei dem die Gase zwar ebenfalls lateral über das Substrat fließen, allerdings nicht von einem Scheibenrand zum anderen, sondern von der Scheibenmitte ausgehend zum -rand.⁴

Zum Temperieren des flüssigen Ru-Präkursors und dem Vermeiden von Kondensation an kälteren Stellen sind der ECPR-*bubbler* (i. d. R. 80 °C), die Gaszuleitungen (90 °C) sowie die Reaktionskammerwände selbst (100 °C) mit einer gestaffelten Heizung versehen. Die Substrate in der Kammer werden über einen resistiven Dreizonenheizer der hubfähigen Substratauflage auf eine Ist-Temperatur von (150 bis 400) °C erhitzt (siehe hierzu Abschnitt 7.2.4).

8.2.2 Schichtcharakterisierung

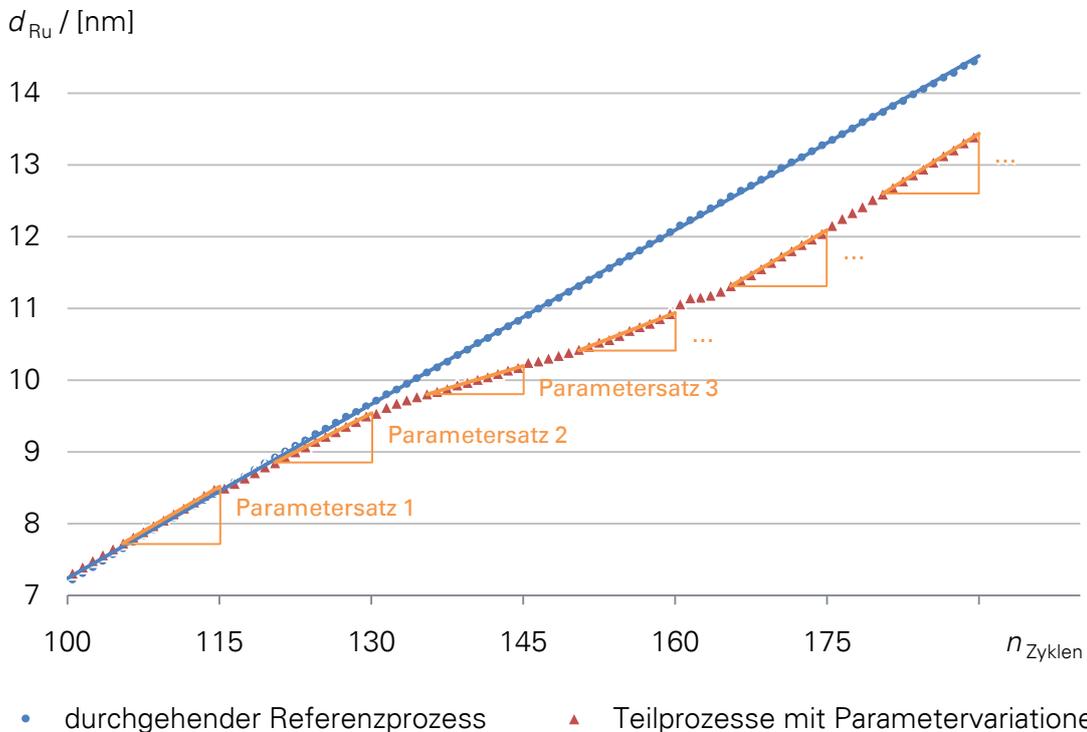
In-situ. Zur Untersuchung des Ru-Schichtwachstums während der thermischen ALD *in-situ* sowie in Echtzeit, ist ein Spektroskopisches Ellipsometer (SE) der Art M-2000® FI von J. A. Woolam Co., Inc. auf der Reaktionskammer angebracht. Das vorhergehende Kapitel 7 beschreibt detailliert, wie die SE-Messungen realisiert werden, und was dabei zu beachten ist.

Daher wird an dieser Stelle auf eine Übersetzung der ellipsometrischen Rohdaten in einfacher zu handhabende ingenieurtechnische Größen zurück gegriffen, und die Abhängigkeit der Ru-Schichtdicke bzw. des Schichtdickeninkrements pro Zyklus (*GPC*) für jeden Prozessparameter getrennt über folgende zwei methodischen Ansätze untersucht:

Zum Ersten wird ein durchgehender ALD-Prozess in einzelne Teilprozesse von 15 Zyklen Länge zerteilt, die nacheinander genau einen Prozessparameter pro Teilprozess variieren (siehe dazu Abbildung 8.3). Bei der anschließenden Auswertung der SE-Rohdaten zur Bestimmung des *GPC* nach Gleichung (7.1), werden die ersten fünf von 15 Zyklen vernachlässigt und ausschließlich der eingeschwungene Zustand des Schichtwachstums in den verbleibenden zehn Zyklen berücksichtigt.

⁴Ein Nachteil dieser mittigen Konstruktion ist, dass sich in einer Zone von ca. 3 cm Durchmesser, wo die Prozessgase das erste Mal auf das Substrat treffen, vermutlich Verunreinigungen absetzen (Getterbereich). [Ritala u. Leskelä 2002, S. 112]

Abbildung 8.3 Methode für eine schnelle Prozessentwicklung per Spektroskopischer Ellipsometrie (SE) *in-situ* und in Echtzeit.



[nach: Junige u. a. 2010b]

Um während der einzelnen kurzen Teilprozesse Effekte des Anfangswachstums von Ru auf Si zu vermeiden und ein stabiles Schicht-auf-Schicht-Wachstum zu erhalten, wird vorher eine geschlossene Ru-Schicht von etwa 6,6 nm Dicke aus 100 ALD-Zyklen mit einem optimierten Parametersatz gemäß Tabelle 8.2 abgeschieden. Anschließend werden in sechs aufeinanderfolgenden Teilprozessen entsprechend sechs *GPC*-Datenpunkte einer Parametervariation ermittelt.⁵

Zum Zweiten werden durchgehende Prozesse von 150 Zyklen Länge mit jeweils einem einzigen Parametersatz pro Prozess untersucht. Dabei liefert die Auswertung der Ru-Schichtdicke nach 100 sowie 150 Zyklen erste Aussagen zum Anfangswachstum von Ru auf einem HF-gedippten Si-Substrat. Des Weiteren werden mit diesen unzerlegten 150 Zyklen-Versuchen charakteristische Stellen in den ALD-Kennlinien abgesichert, indem die Anzahl an *GPC*-Datenpunkten vergrößert wird.⁶

⁵Ab ungefähr 190 ALD-Zyklen ist die kumuliert abgeschiedene Ru-Schicht schließlich zu dick und delaminiert langsam vom unterliegenden Si-Substrat (siehe Abbildung 8.15).

⁶Hierfür wird jeder durchgehende 150 Zyklen-Prozess bei der Datenauswertung ab dem 100. Zyklus quasi in fünf Teilprozesse zerlegt. Dabei kann hier ein bereits eingeschwungener Zustand des Schichtwachstums angenommen werden, sodass die Quasi-Zerteilung aller zehn Zyklen erfolgt.

Ohne Vakuumunterbrechung. Die oben kurz erwähnte Oberflächenanalyse-Einheit im UHV vom Typ Multiprobe® der Omicron Nanotechnology GmbH ermöglicht an kleineren Substratbruchstücken von ungefähr $(5 \times 5) \text{ mm}^2$ neben der Bestimmung der Rauheit von Oberflächen per Rasterkraftmikroskopie (AFM) die Aufklärung ihrer chemischen Zusammensetzung per Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Dabei verbleibt eine Probe zwischen Herstellung und Messung ständig im Hochvakuum,⁷ wodurch Verunreinigungen sowie Veränderungen der frisch hergestellten ultra-dünnen Schichten über die äußere Luft vermieden werden.

Ex-situ. Nach der Herstellung werden die Ru-Schichten aus der Vakuumanlage ausgeschleust und ausgewählte Proben hinsichtlich folgender Eigenschaften mit dem jeweils genannten Messverfahren untersucht.

Der Schichtwiderstand (R_S) wird per Vierspitzenmessung (4PP) an einem entsprechenden Prober ResMap 178 von Creative Design Engineering, Inc. bestimmt, und die Haftung auf einem unterliegenden Ausgangssubstrat per Rasterelektronenmikroskopie (SEM) sichtbar gemacht.⁸ Die Kristallinität wird am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) per Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (GIXRD) an einem zugehörigen Diffraktometer XRD 3003 T/T der Seifert-FPM GmbH unter einem Einfallswinkel von $0,5^\circ$ hinsichtlich Vorzugsorientierungen und Korngrößen analysiert. Schließlich wird die Massendichte am Fraunhofer-Center Nanoelektronische Technologien (CNT) per Röntgenreflektometrie (XRR) bestimmt.

Des Weiteren kann die Homogenität des Schichtwachstums auf großflächigen Substraten schnell und einfach mit R_S -Vierspitzenmessungen untersucht werden, weil der Schichtwiderstand (über den spezifischen elektrischen Widerstand (ρ)) in direktem Zusammenhang mit der Ru-Schichtdicke (d_{Ru}) steht:

$$R_S = \frac{\rho}{d_{\text{Ru}}} \quad (8.1)$$

Je kleiner der Schichtwiderstand, desto dicker ist die Ru-Schicht. Zu diesem Zweck werden zwei Si-Substrate mit natürlichem Oxid in Form von 1 cm breiten und 15 cm langen Streifen entlang des Durchmessers einer 300 mm Scheibe angeordnet, und nach der Ru-Beschichtung der R_S -Verlauf entlang des Scheibendurchmessers aufgenommen.

⁷Der Basisdruck in der Transport-Kammer liegt bei $1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$.

⁸Schichtspannungen werden über eine Verbiegungsmessung beschichteter Scheiben per Laserprofilometrie ebenfalls untersucht, was bisher allerdings keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert.

8.3 KENNLINIEN DER THERMISCHEN RU-ALD

8.3.1 Zyklanzahl

Parametereinflüsse und Motivation

Die Variation der Zyklanzahl zählt zu den wichtigsten Kennlinien eines ALD-Prozesses, aus der sich sowohl Aussagen über das Anfangswachstum auf einem bestimmten Ausgangssubstrat, als auch zum Wachstum des Schichtmaterials auf sich selbst (Schicht-auf-Schicht-Wachstum) ablesen lassen.

Diese Kennlinie wird in der vorliegenden Arbeit per Spektroskopischer Ellipsometrie (SE) *in-situ* und in Echtzeit für jeden einzelnen untersuchten Prozess aufgenommen, und im Folgenden beispielhaft anhand eines Prozesses mit optimiertem Parametersatz aus Tabelle 8.2 erläutert.

Sofern die Oberflächen-Reaktionen mit der Zeit von selbst enden, und die Reaktanden in der Gasphase ausreichend voneinander getrennt sind, erfolgt das Schichtwachstum der ALD idealerweise nach einem einzigartigen selbstbegrenzten Mechanismus nur an der Oberfläche eines (schichtbedeckten) Substrates. Dann wächst jeder ALD-Zyklus exakt die gleiche Materialmenge auf (engl.: *growth per cycle, GPC*), und eine gewünschte Schichtdicke kann sehr präzise – einfach über die Anzahl der ALD-Zyklen – eingestellt werden.

Indes muss berücksichtigt werden, dass sich eine untersuchte Oberfläche erst vom Ausgangssubstrat- (Si) zum wachsenden Schichtmaterial (Ru) wandelt. Während die Reaktanden im aller ersten Zyklus noch auf ein reines Si-Substrat treffen, erfolgen die Reaktionen bereits ab dem zweiten Zyklus an einer Oberfläche, die von den Reaktanden immer mehr verändert wird, bis sie nach einem gewissen Übergangsbereich schließlich nur noch aus Ru besteht. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 106]

Wie im Ausblick von Kapitel 6 bereits angedeutet, kann diese Wandlung der chemischen Oberflächen-Zusammensetzung allerdings auch eine Änderung im Wachstumsmechanismus bedingen, wodurch sich das Schichtwachstum (messbar über das *GPC*) in den ersten Zyklen noch verändert, bis es nach einer ausreichenden Zyklanzahl allmählich einen stabilen Wert erreicht.

Klassifizierung. Das ALD-Wachstum wird von Puurunen auf der Grundlage dieser Änderung des *GPC* mit der Zyklusanzahl in drei Gruppen eingeteilt:

- (i) Das lineare Wachstum hat bereits vom ersten Zyklus an ein bzgl. der Zyklusanzahl konstantes *GPC* und liegt damit stets im Sättigungsbereich.
- (ii) Das substratgeförderte Wachstum hat zu Beginn ein höheres *GPC* als im Sättigungsbereich.
- (iii) Das substratgehemmte Wachstum vom Typ 1 oder Typ 2 hat zu Beginn ein niedrigeres *GPC* als im Sättigungsbereich.

Beim substratgehemmten Wachstum vom Typ 2 geht das *GPC* zusätzlich erst durch ein Maximum, bevor es sich bei seinem konstanten Wert einschwingt.

[Puurunen 2005, S. 26 - 27]

Wachstumsmodus. Dabei beschreibt der Wachstumsmodus, in welcher Weise das ALD-abgeschiedene Material auf einer Oberfläche angeordnet wird. Puurunen unterscheidet davon für die ALD folgende Drei:

- (i) Beim zweidimensionalen Wachstum (*layer-by-layer*- oder FRANK-VAN-DER-MERWE-Wachstum) setzt sich das abgeschiedene Material immer in der niedrigsten ungefüllten Ebene ab und eine Monolage des ALD-gewachsenen Materials bedeckt die Oberfläche vollständig.
- (ii) Beim Inselwachstum (VOLMER-WEBER-Wachstum) lagern sich die neuen Materialteilchen bevorzugt am ALD-gewachsenen Material an.
- (iii) Beim zufälligen Wachstum (engl.: *random deposition*) können neue Materialteilchen an allen Oberflächengruppen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit anbinden. Es ist ein statistischer Wachstumsmodus.

Bei einer Abhängigkeit des *GPC* von der Zyklusanzahl, kann sich der Wachstumsmodus im Verlauf eines ALD-Prozesses auch ändern. [Puurunen 2005, S. 27]

Einer naiven Vorstellung der ALD folgend, wäre ausschließlich ein zweidimensionales Wachstum zu erwarten, da ein Höhenwachstum mit mehr als einer Monolage des Schichtmaterials für die ALD *per definitionem* (eines selbstbegrenzten Wachstumsmechanismus) ausgeschlossen ist. Allerdings können auch die anderen Wachstumsmodi auftreten, weil in Wahrheit jeder Zyklus – aufgrund der räumlichen Ausdehnung adsorbierender Liganden – immer nur weniger als eine geschlossene Monolage elementaren Rutheniums abgescheidet.

Beobachtungen

Abbildung 8.4 zeigt die Abhängigkeit des Ru-Wachstums auf einem HF-gedippten Si-Substrat von der Zyklanzahl (n_{Zyklus}).

Darin stellt die dicke durchgezogene blaue Linie mit Punkt am Ende diejenige Ru-Schichtdicke ($d_{\text{Ru, SE}}$) dar, die per SE *in-situ* und in Echtzeit während des ausgewählten ALD-Prozesses nach jedem ECPR-Puls gemäß dem Schichtstapelmodell aus Abbildung 7.5 bestimmt wird.

Die dicke durchgezogene grüne Linie mit Dreieck am Ende entspricht der mittleren Oberflächen-Rauheit ($R_{\text{q, SE}}$) und die feine hellgraue Strich-Punkt-Linie dem Modellfehler (MSE) desselben Schichtstapelmodells.⁹

Weil die Rauheit hier über eine Effektiv-Medien-Theorie (EMA) mit 50 % Luft und 50 % des Ru-Schichtmaterials angepasst wird, kann eine Hälfte der Rauheit auch der Ru-Schichtdicke zugerechnet werden (dicke gestrichelte hellblaue Linie).

Die blauen Rauten bei 50, 100 sowie 150 Zyklen stellen Mittelwerte der wie genannt korrigierten Ru-Schichtdicke (d_{Ru}) aus mehrfach reproduzierten Versuchen mit den entsprechenden einfachen Standardabweichungen als Fehlerbalken dar (siehe dazu auch Abbildung 8.14).

Abbildung 8.5 zeigt das Schichtdickeninkrement pro Zyklus (GPC) in Abhängigkeit von der Zyklanzahl. Es wird anhand der dicken gestrichelten hellblauen Kennlinie aus Abbildung 8.4 punktweise über eine lineare Interpolation in einem Bereich von 10 Zyklen als Anstieg der Ru-Schichtdicke bestimmt (siehe Gleichung (7.1)).

Ru-auf-Ru-Wachstum. Im Bereich oberhalb des 100. ALD-Zyklus nimmt die Ru-Schichtdicke weitgehend linear mit der Zyklanzahl zu. Damit kommt als Wachstumsmodus nach Puurunen [2005] entweder ein zweidimensionales oder ein zufälliges Wachstum in Frage. Das entsprechend gesättigte GPC beträgt $(0,84 \pm 0,04) \text{ \AA}/\text{Zyklus}$. Ein geringer MSE belegt eine gute Modellanpassung bei der Auswertung der SE-Rohdaten. Bis 150 ALD-Zyklen (ca. 10 nm Dicke) werden auf diese Weise spiegelnde glatte Ru-Schichten hergestellt.

Mit weiter zunehmender Zyklanzahl werden die Ru-Schichten dicker, wobei sie ab etwa 190 ALD-Zyklen allmählich vom unterliegenden Si-Substrat delaminieren und Blasen bilden (siehe Abbildung 8.15). Dadurch entstehen milchig weiße Schichten, die für den Einsatz in einer integrierten Schaltung unbrauchbar sind.

⁹Eine Bestätigung dieser Kurve mit einem direkten Messverfahren, wie AFM, steht bisher noch aus.

Abbildung 8.4 Abhängigkeit der Ru-Schichtdicke (d_{Ru}) sowie der mittleren Oberflächen-Rauheit (R_q) von der Zyklanzahl (n_{Zyklus}).

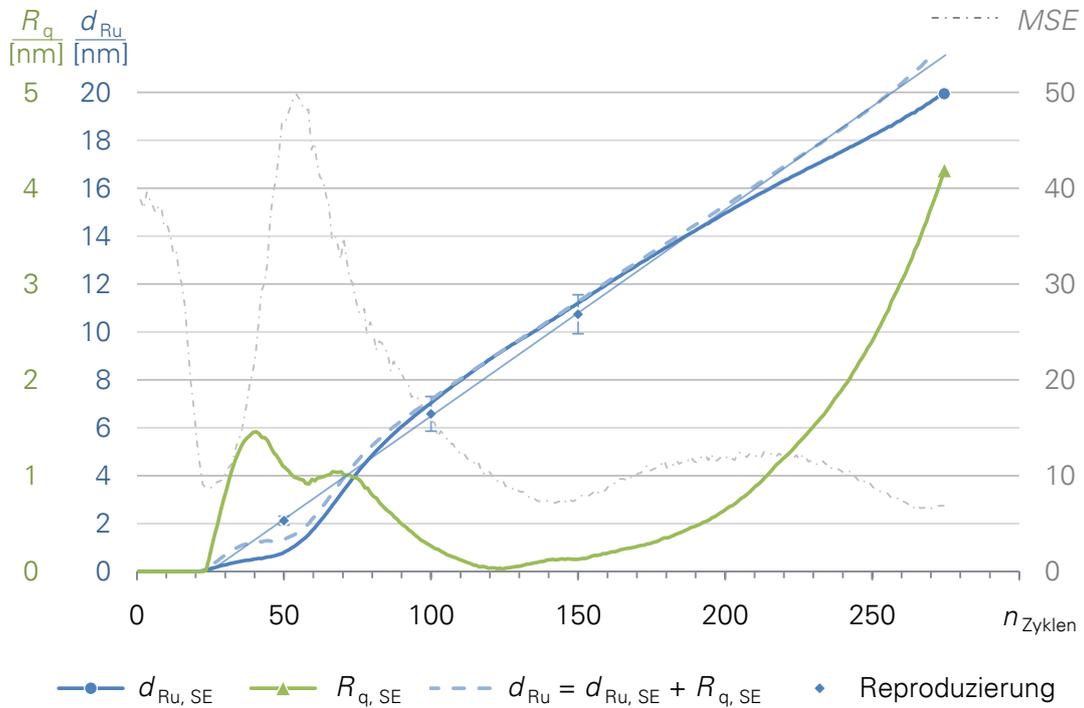
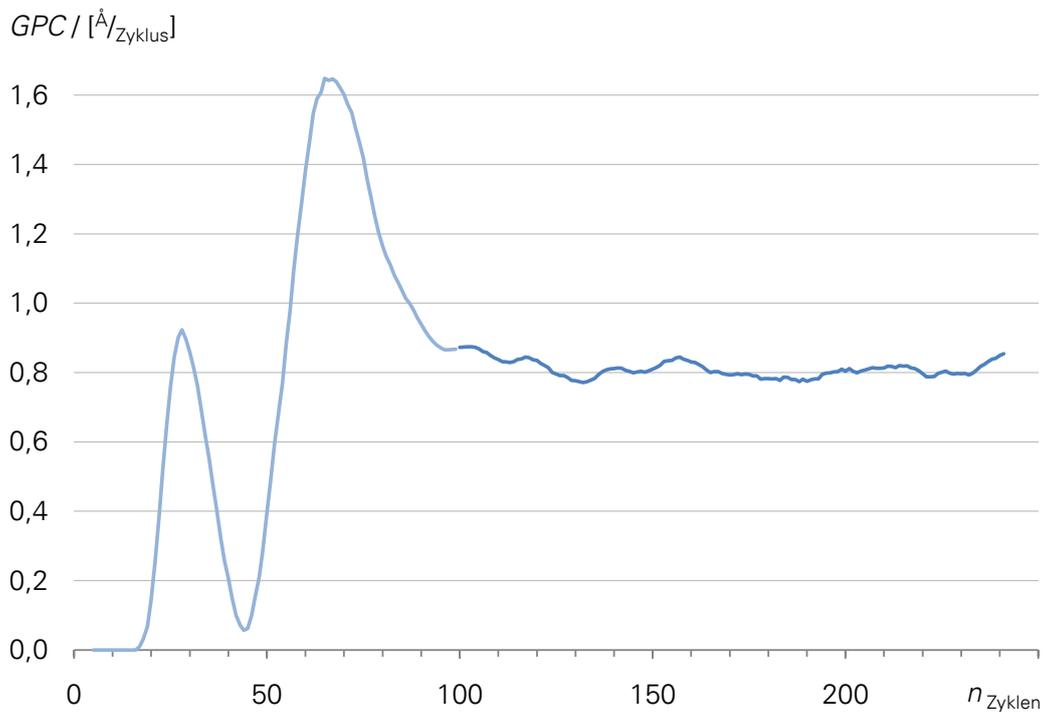


Abbildung 8.5 Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus (GPC) von der Zyklanzahl (n_{Zyklus}).



Dies kann an der ALD 300-Anlage von FHR unterbunden werden, indem die Ru-Schichten nach einer ersten Abscheidung von 5 nm ohne Vakuumunterbrechung in die angefügte ALD-Kammer 5 geschleust und dort in Ar-Atmosphäre unter einem Lampen-Feld für 10 min bei 600 °C zwischengetempert werden. Die daran angeschlossene Abscheidung (nach dem Zurückschleusen in Kammer 4) liefert Ru-Schichten, die bis zu einer Dicke von insgesamt mindestens 20 nm spiegelnd glänzend bleiben.¹⁰

Anfangswachstum auf Silicium. Im Bereich unterhalb des 100. ALD-Zyklus unterliegt das Ru-Wachstum auf Si verschiedenen nicht-idealen Effekten, die mit dieser Diplomarbeit jedoch nicht aufgeklärt werden können. Weiterhin verweist ein erhöhter MSE in diesem Bereich auf Schwierigkeiten bei der Auswertung der SE-Rohdaten mit dem angenommenen Schichtstapelmodell.

Weil in der Literatur hierzu bisher äußerst wenige Berichte existieren, bietet das Anfangswachstum auf verschiedenen mikroelektronisch relevanten Substraten ein reichhaltiges Betätigungsfeld für eine künftige Erforschung.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst beobachtet, dass die Ru-Schichtdicke nicht-linear mit der Zyklenanzahl zunimmt, während die Oberfläche von Si ausgehend zum Ru-Schichtmaterial gewandelt wird. Dabei verweist der entsprechende Verlauf des *GPC* sehr deutlich auf ein substratgehemmtes Wachstum vom Typ 2, dem nach Puurunen eindeutig der Modus des Inselwachstums zugeordnet ist.

Da sich das *GPC* im gesamten Bereich unterhalb 100 ALD-Zyklen verändert, verlangt dieser Übergangsbereich (bis zum Erreichen eines konstanten *GPC*) genaugenommen als Ganzes die Bezeichnung Initialisierungsphase.

Darin ist eine echte Inkubationsphase, also ein Bereich, in dem keinerlei Ru-Wachstum vorliegt (*GPC* ist gleich Null), nur bis 20 Zyklen zu finden – im Übrigen etwa dort, wo die extrapolierte Gerade der reproduzierten Ru-Schichtdicken von 100 sowie 150 ALD-Zyklen (blaue Rauten in Abbildung 8.4) die Abszissenachse schneidet. Diese Inkubationsphase bleibt unverändert von einer nasschemischen Vorbehandlung des Si-Substrates von 2 min in 0,5 %-iger Kaliumhydroxid (KOH)-Lauge nach dem HF-Dip.¹¹

¹⁰Die verbesserte Haftung nach dem zwischengefügten Tempern geht vermutlich aus einem verringerten Verspannen der Ru-Schichten aufgrund einer veränderten Vorzugsorientierung der Ru-Kristallite hervor (siehe Abbildung 8.18). Allerdings hat dieses Zwischentempern einen negativen Einfluss auf die mikroskopische Oberflächen-Rauheit (R_q per AFM 1,800 nm (rms), im Vergleich zu 0,928 nm (rms) ohne Zwischenbehandlung) sowie die Homogenität der Schichtabscheidung von der Mitte zum Rand einer 300 mm Scheibe.

¹¹Ziel einer solchen Substratvorbehandlung ist, die Oberfläche mit Hydroxyl-Gruppen zu funktionalisieren.

Verglichen mit Literaturangaben zur Initialisierung anderer thermisch aktivierter Ru-ALD-Prozesse auf Si- oder SiO₂-Substraten, meist erst weit oberhalb 200 Zyklen (siehe hierzu Tabelle 8.1), stellt eine hier gefundene Inkubationsphase von lediglich 20 ALD-Zyklen für die thermische ALD aus ECPR und O₂ eine erhebliche Verbesserung dar.

Verschiedene Ausgangsmaterialien. Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, ob Ru-Schichten auch auf den wie folgt aufgezählten Ausgangsmaterialien neben Si wachsen: 140 nm thermisch gewachsenes SiO₂, 10 nm thALD-Al₂O₃, 10 nm CVD-TiN, 20 nm oxidiertes thALD-TaCN, (56 bzw. 103) nm PVD-HfO₂, 150 nm gesputtertes Ti, 100 nm aufgedampftes Pt, 200 nm β -Ta, sowie vertikal ausgerichtete mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (engl.: *carbon nanotubes*, CNTs).

Dabei wird für alle untersuchten Ausgangssubstrate ein verringerter Schichtwiderstand nach der Abscheidung im Vergleich zu vorher gemessen. Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop (SEM) zeigen entsprechende geschlossene Ru-Schichten, die je nach Substratmaterial etwas besser oder schlechter haften, und im Bereich um 30 nm etwas dicker oder dünner ausfallen.

Damit wird hier festgestellt, dass der vorliegende thermisch aktivierte ALD-Prozess prinzipiell eine Ru-Beschichtung auf allen untersuchten Materialien befähigt, wenngleich das Ru-Wachstum auf jedem einzelnen Material erst zu einem späteren Zeitpunkt tiefgründig untersucht werden kann.

Schlussfolgerungen

Für die Variation der Zyklenanzahl wird zusammenfassend ein substratgehemmtes Inselwachstum bis zum 100. ALD-Zyklus und danach ein lineares Wachstum mit einem weitgehend konstanten GPC von $(0,84 \text{ pm}0,04) \text{ \AA/Zyklus}$ festgestellt.

Dies ermöglicht im Folgenden eine schnelle Prozessentwicklung mit getrennten Teilprozessen von jeweils 15 Zyklen Länge, wie es in Abschnitt 8.2.2 genauer beschrieben steht, in einem Bereich ab dem 100. bis zum 200. ALD-Zyklus.

8.3.2 ECPR-Puls

Parametereinflüsse und Motivation

Das Ru-Schichtwachstum wird im Präkursor-Puls grundsätzlich von folgenden drei Faktoren beeinflusst:

- (i) Der Anzahl an Präkursor-Molekülen, die die Oberfläche erreichen.
- (ii) Der Reaktionskinetik der Chemisorption, ganz gleich ob wirkliche Chemisorption oder Austauschreaktionen stattfinden.
- (iii) Der Kinetik anderweitiger Reaktionen an der Oberfläche, die wieder Chemisorptionsstellen eröffnen.¹²

[Ritala u. Leskelä 2002, S. 139 - 140]

Die Anzahl der Präkursor-Moleküle, die eine (schichtbedeckte) Substratoberfläche erreichen, wird von der ECPR-Dosis bestimmt und hängt von der *bubbler*-Temperatur zum Einstellen des ECPR-Dampfdruckes, vom Ar-Trägergasfluss zum Transport der Präkursor-Moleküle aus dem *bubbler* in die Kammer, von der ECPR-Pulsdauer und dem Prozessdruck ab.

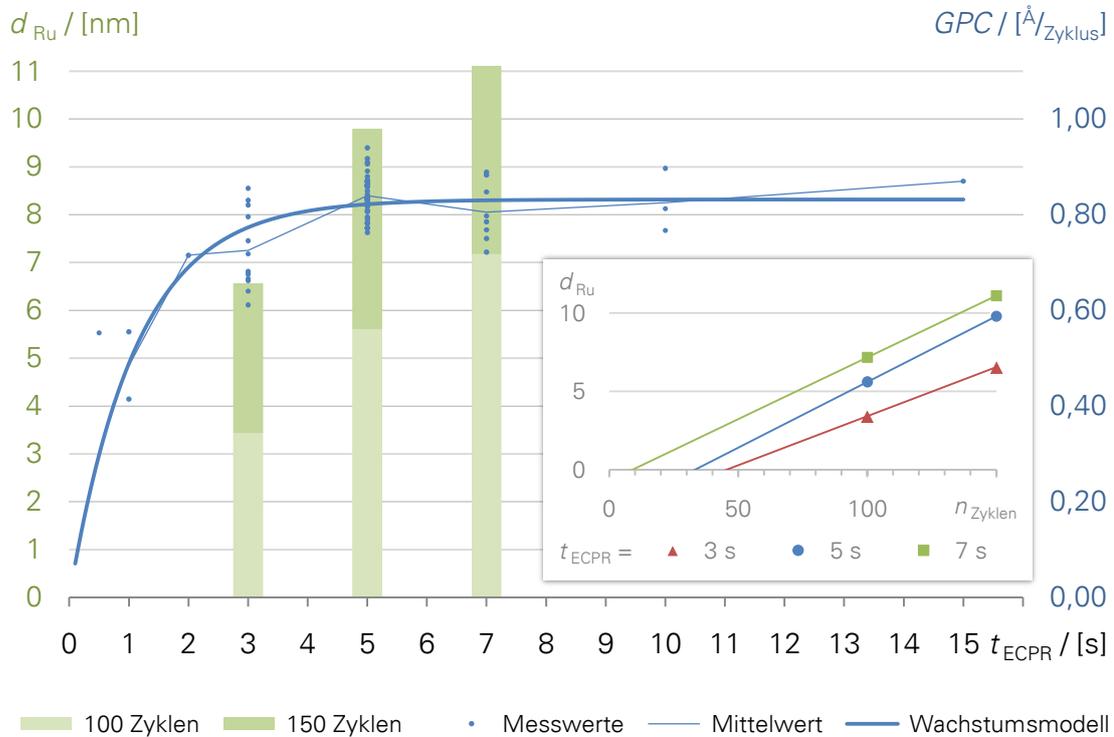
Da Voruntersuchungen für eine *bubbler*-Temperatur um 80 °C sowie für einen Ar-Trägergasfluss um 50 sccm einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf das *GPC* feststellen (hier nicht gezeigt), werden beide Parameter zu den genannten Werten festgehalten. Des Weiteren wird der Prozessdruck bei 200 Pa festgesetzt, um eine Querverbeeinflussung zu vermeiden. Somit wird im Präkursor-Puls ausschließlich die ECPR-Pulsdauer variiert, um einerseits möglichst wenige Präkursor-Moleküle zu verbrauchen und andererseits zeitlich gesättigte Oberflächenreaktionen zu gewährleisten.

Beobachtungen

Abbildung 8.6 zeigt zum Einen das *GPC* aus 15 Zyklen Teilprozessen im Bereich des Ru Schicht-auf-Schicht-Wachstums als blaue Punkte und Linien, und zum Anderen die Ru-Schichtdicke (d_{Ru}) aus durchgehenden 150 Zyklen Prozessen auf einem Si-Ausgangssubstrat als grüne Säulen, in Abhängigkeit von der ECPR-Pulsdauer (t_{ECPR}).

¹²Zeitweilig können chemisorbierende Spezies (z. B. sperrige Liganden eines Präkursor-Moleküls) andere noch freie reaktive Oberflächenstellen der Umgebung abschirmen, bis sie umgeordnet werden oder desorbieren.

Abbildung 8.6 Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus (*GPC*) sowie der Ru-Schichtdicke (d_{Ru}) von der ECPR-Pulsdauer (t_{ECPR}).



Kinetisches Wachstumsmodell. Um einen besseren Zugang zur Beschreibung des Ru-auf-Ru-Wachstums zu erhalten, werden die experimentellen *GPC*-Daten (blaue Punkte) über einen mechanistischen Ansatz der nicht-linearen Regression mit einem einfachen monomolekularen Wachstumsmodell angepasst [Seber u. Wild 1989, S. 328]:

$$GPC(t) = GPC_{sat} \cdot \left[1 - e^{-kt}\right] \quad (8.2)$$

Die darin enthaltenen und bei der Regression an die experimentellen Daten angepassten Variablen sind hinsichtlich des ALD-Schichtwachstums wie folgt interpretierbar: Der begrenzende Endwert GPC_{sat} als Sättigungswert der zyklusweisen Ru-Schichtdickenzunahme, bei dem sich Oberflächen-Reaktionen zeitlich von selbst beendet haben; und der Skalierparameter k als ein Proportionalitätsfaktor, der vor allem durch die Reaktionskinetik sowie den Massentransport in der Reaktionskammer bestimmt wird. Abbildung B.1 untersucht die Einflüsse der jeweiligen Variablen auf das modellierte *GPC*.

Das Bestimmtheitsmaß der Kurvenanpassung R^2 von 98 % belegt eine sehr gute Übereinstimmung der Funktionswerte des *GPC*-Wachstumsmodells (dicke blaue Linie) mit

den Mittelwerten der Datenpunkte (dünne blaue Linie).

Des Weiteren veranschaulicht die klein eingesetzte Grafik in Abbildung 8.10, dass die experimentellen Daten für einen optimierten Parametersatz aus Tabelle 8.2 normalverteilt nach GAUSS sind. Somit können Abweichungen einzelner Messwerte von ihrem Mittelwert einer zufälligen Schwankung des ALD-Prozesses oder einem zufälligen Messfehler zugeschrieben werden.

Ru-auf-Ru-Wachstum. Mit einer ausreichenden ECPR-Pulsdauer ab etwa 5 s sättigt das *GPC* im Bereich des Schicht-auf-Schicht-Wachstums bei $(0,84 \pm 0,04) \text{ \AA}/\text{Zyklus}$.

Zwar liefern auch eine höhere *bubbler*-Temperatur oder ein größerer Ar-Trägergasfluss mehr Präkursor-Moleküle an die Oberfläche, wodurch – zumindest ansatzweise – eine lange ECPR-Pulsdauer zur Absättigung mit Präkursor-Molekülen vermieden werden kann. Doch hängt das *GPC* meist nicht im gleichen Maße von der Teilchenanzahl wie von der Pulsdauer ab. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 139 - 140]

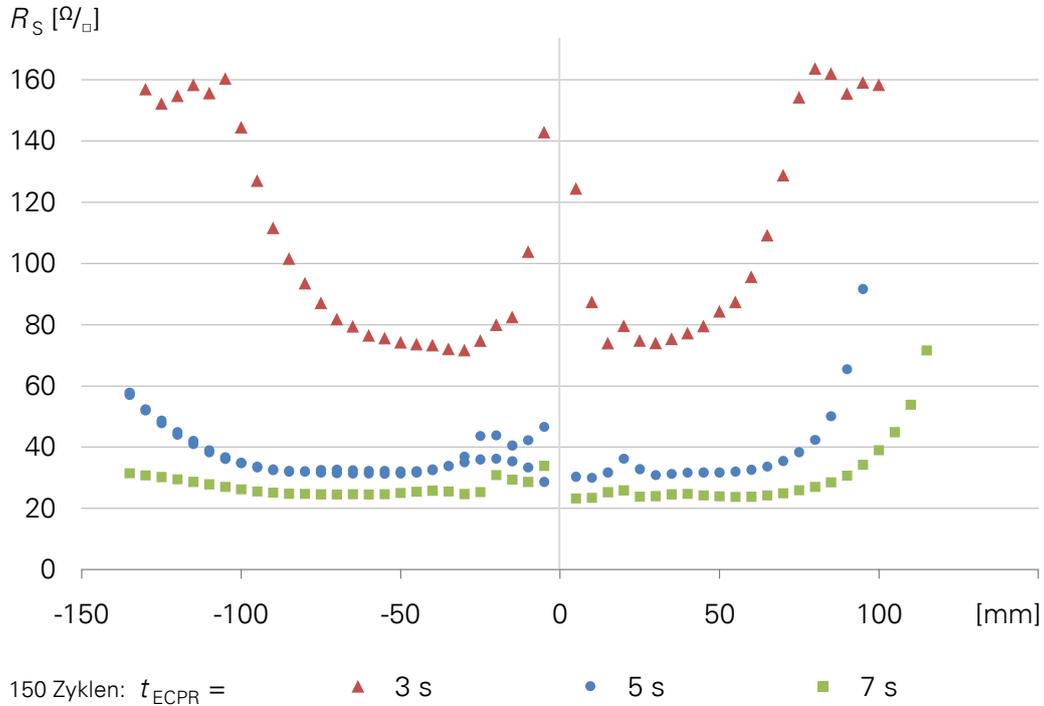
Gerade im vorliegenden Fall ist zu erwarten, dass diejenigen Oberflächen-Reaktionen, die weitere Chemisorptionsstellen eröffnen, langsam ablaufen. So können vermutlich frisch angelieferte ECPR-Moleküle zwar erst schnell mit dem oberflächenadsorbierten Sauerstoff des vorhergehenden O_2 -Pulses reagieren und so an der Oberfläche anbinden (siehe Abbildung 6.5a), doch werden die adsorbierenden Liganden(-Fragmente) nur langsam oxidiert, weil der hierfür nötige Sauerstoff erst allmählich aus dem oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht ausdiffundiert (siehe Abbildung 6.5b).

Damit ist ein vorrangiger Einfluss der Reaktionskinetik zu erwarten, weshalb in der vorliegenden Diplomarbeit eine längere Prozessdauer in Kauf genommen werden muss, selbst wenn dies einen verringerten Scheibendurchsatz bedeutet. Im Gegenzug wird versucht, die Effizienz des Prozesses über einen sparsamen Verbrauch des teuren Ru-Präkursors zu erhöhen.

Anfangswachstum auf Silicium. Während das *GPC* für das Ru-auf-Ru-Wachstum bereits nach einer ECPR-Pulsdauer von 5 s sättigt, kann dies für die Ru-Schichtdicke nach 100 bzw. 150 ALD-Zyklen auf Si nicht beobachtet werden (grüne Balken in Abbildung 8.6).

Dies resultiert aus einem verzögerten Anfangswachstum von Ru auf dem Si-Ausgangssubstrat, wie es die in Abbildung 8.6 klein eingesetzte Grafik verdeutlicht. Demnach verkürzt sich die Länge der Initialisierungsphase mit zunehmender ECPR-Pulsdauer, d. h. je länger oder je mehr Präkursor-Moleküle an der Si-Oberfläche auftreffen. Bisher ist al-

Abbildung 8.7 Homogenität des Schichtwiderstandes (R_S) entlang des Durchmessers einer Ru-beschichteten 300 mm Si-Scheibe für drei ausgewählte ECPR-Pulsdauern (t_{ECPR}).



lerdings nicht bekannt welcher Parameter der ECPR-Dosis das Anfangswachstum auf Si stärker beeinflusst: die Pulsdauer oder die Anzahl der Präkursor-Moleküle.

Schichteigenschaften. Wie bereits in Abschnitt 6.5 beschrieben, wächst bei einer verkürzten ECPR-Pulsdauer von 1 s eine (nicht-stöchiometrische) Rutheniumoxid-Schicht. Es wird daher vermutet, dass umso mehr Sauerstoff in der Ru-Schicht verbleibt, je mehr die ECPR-Pulsdauer in den Untersättigungsbereich hinein verkürzt wird. Eine detaillierte Untersuchung hierzu per XPS steht bisher noch aus.

Homogenität. Solange das Schichtwachstum nach dem ALD-typischen selbstbegrenzten Mechanismus erfolgt, müssen die Gasflüsse der einzelnen Reaktanden über ein großflächiges Substrat nicht vollkommen gleichmäßig sein, um eine homogene Abscheidung zu erhalten. Es werden nur ausreichend viele Reaktanden-Moleküle benötigt, um eine gesättigte Monolage an (Präkursor-)Adsorbat auszubilden. Anschließend werden überschüssige Reaktanden-Moleküle mit den Reaktionsprodukten aus der Kammer gespült. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 106 - 108] Somit können Ungleichmäßigkeiten in den einzelnen Gasflüssen über eine längere Pulsdauer ausgeglichen werden.

Abbildung 8.7 zeigt die Homogenität einer Ru-Abscheidung entlang des Durchmessers einer 300 mm Scheibe anhand der geometrischen Verteilung ihres Schichtwiderstandes (R_S) für drei ausgewählte ECPR-Pulsdauern. Der Gaseinlass befindet sich bei Null über der Scheibenmitte, die Abgasleitung entsprechend nach links bzw. rechts am Rand.

Mit zunehmender ECPR-Pulsdauer nimmt der Schichtwiderstand insgesamt ab, d. h. die Ru-Schichten werden dicker, wie bereits in Abbildung 8.6 per SE beobachtet. Darüber hinaus wird die Ru-Abscheidung mit längerer ECPR-Pulsdauer deutlich homogener, weil mehr Präkursor-Moleküle von der Scheibenmitte her in die Kammer eingelassen werden und auf ihrem Weg zum Scheibenrand mit der Oberfläche reagieren.

Erfolgt der Einlass von ECPR im Gegensatz nur für kurze Zeit (z. B. 3 s), werden unterwegs bereits sämtliche Präkursor-Moleküle an der Oberfläche umgesetzt, woraufhin sich zwei verschiedene Regionen auf dem Substrat ausbilden: eine mit soweit gleichmäßiger und eine Andere fast ohne Schichtbedeckung. Je schärfer die Grenze zwischen beiden Regionen, desto höher ist die Reaktivität des Präkursors. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 111]

Im vorliegenden Fall wird mit der längsten untersuchten ECPR-Pulsdauer von 7 s die beste Homogenität erreicht, wobei der linke im Vergleich zum rechten Teil der Si-Scheibe vermutlich aufgrund eines Effektes der Kammergeometrie besser beschichtet wird. Eine vollständig homogene Beschichtung über die gesamte 300 mm Scheibe wird jedoch im bisher untersuchten Bereich von keinem Parametersatz erreicht.

Schlussfolgerungen

Während das Schichtwachstum für eine ECPR-Pulsdauer von 5 s sättigt, sobald eine ausreichend dicke Ru-Schicht vorhanden ist, benötigen das Anfangswachstum auf Si sowie die Homogenität über eine 300 mm Scheibe eine deutlich längere Dauer. Demnach hat die ECPR-Dosis einen starken Einfluss auf die Länge der Initialisierungsphase, weshalb in Zukunft über eine Zweiteilung des Parametersatzes nachzudenken ist, um einerseits das Anfangswachstum und andererseits das Ru-auf-Ru-Wachstum optimal zu gestalten.

Weiterhin wird deutlich, dass vorwiegend eine langsame Reaktionskinetik und weniger die Anzahl angelieferter ECPR-Moleküle das Schichtwachstum beeinflusst. Daher sollte in Zukunft eine Kühlfalle in der Abgasleitung installiert werden, wie es Okamoto u. a. [2002] berichten, um unverbrauchte Präkursor-Moleküle aufzufangen und später nach entsprechender Aufbereitung wieder zu verwenden.¹³

¹³Bei Okamoto u. a. [2002] zeigt ein wieder verwerteter Ru-Präkursor, $[\text{Ru}(\text{EtCp})_2]$, die gleichen guten

8.3.3 Sauerstoff-Puls

Parametereinflüsse und Motivation

Der O₂-Puls erfüllt grundsätzlich zwei Aufgaben: *Zum Ersten* muss das ECPR-Adsorbat vollständig von seinen Liganden(-Fragmenten) befreit; und *zum Zweiten* die Oberfläche wieder für eine Adsorption von ECPR-Molekülen im nächstfolgenden Präkursor-Puls aktiviert werden. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 104 - 105] Dabei wird die Oxidation der Liganden(-Fragmente) hauptsächlich von folgenden zwei Faktoren bestimmt:

- (i) Der Anzahl an O₂-Molekülen, die an der Oberfläche auftreffen.
Der zugehörige Parameter ist die O₂-Dosis, die vom entsprechenden Fluss sowie der Pulsdauer abhängt.
- (ii) Der Kinetik der Oberflächenreaktionen.

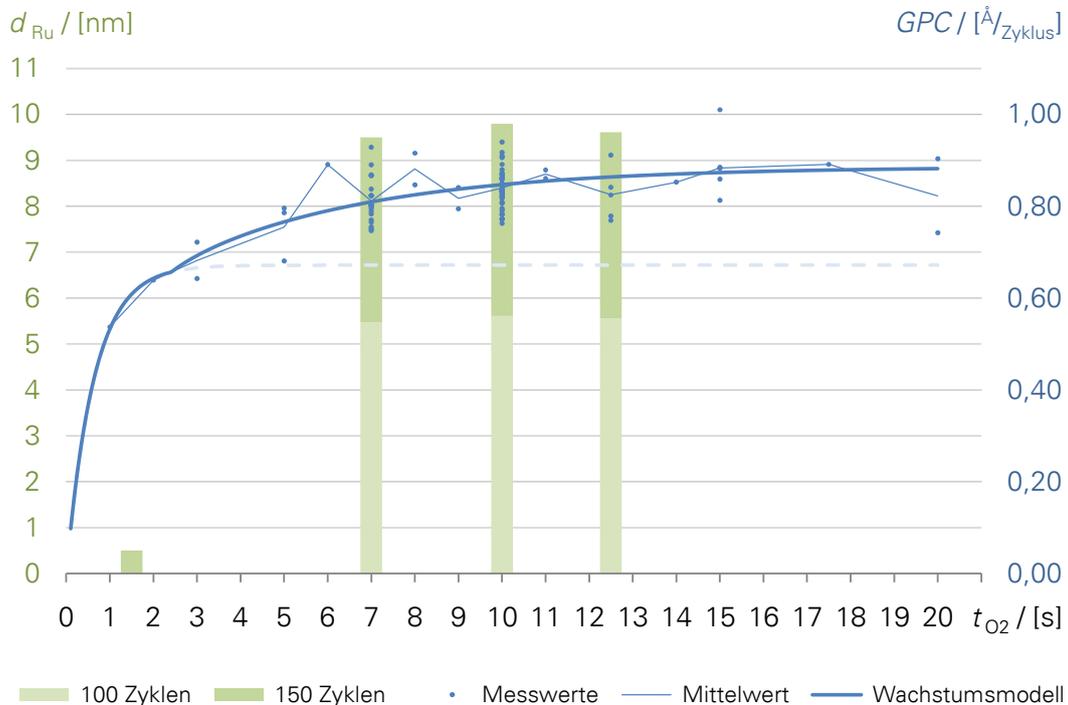
Aus Kapitel 6 ist weiterhin bekannt, dass o. g. Reaktivierung der Oberfläche im vorliegenden Prozess maßgeblich durch eine katalytisch wirkende RuO_x-Deckschicht bewerkstelligt wird, die nach jedem O₂-Puls an der Ru-Schichtoberfläche verbleibt. Die Ausbildung dieser RuO_x-Deckschicht wird im Wesentlichen von folgenden weiteren Faktoren bestimmt:

- (iii) Der Substrattemperatur sowie dem Prozessdruck beim Ausbilden einer gesättigten Monolage von O-Atomen an der Ru-Oberfläche und dem anschließenden Eindringen von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich.
- (iv) Der (Diffusions-)Geschwindigkeit von Sauerstoff beim Eindringen in die Ru-Oberfläche.

Um Querbeeinflussungen während der Untersuchungen zum O₂-Puls zu vermeiden, werden die Substrattemperatur bei einem Ist-Wert von etwa 256 °C und der Prozessdruck bei 200 Pa festgesetzt. Damit sich weiterhin keine Verunreinigungen (wie z. B. Liganden-Reste) in die wachsende Ru-Schicht einbauen, sollen die Oxidations-Reaktionen vollständig beendet werden. Dafür wird eine möglichst hohe O₂-Dosis benötigt. Gleichzeitig ist jedoch auf eine hohe Produktivität zu achten, weshalb die O₂-Pulsdauer nur so lang wie nötig ausfallen darf. Es wird daher ein O₂-Fluss an der Obergrenze des entsprechenden MFC von 200 sccm ohne Ar-Verdünnung gewählt und nachstehend die O₂-Pulsdauer mit dem Ziel variiert, eine 300 mm Scheibe gerade noch homogen zu beschichten.

Eigenschaften bzgl. Reinheit und Rauheit der MOCVD-hergestellten Ru-Schichten, wie frischer Präkursor.

Abbildung 8.8 Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus (*GPC*) sowie der Ru-Schichtdicke (d_{Ru}) von der O₂-Pulsdauer (t_{O_2}).



Beobachtungen

Ru-auf-Ru-Wachstum. Abbildung 8.8 veranschaulicht eine Sättigung des *GPC* im Bereich des Schicht-auf-Schicht-Wachstums für eine genügend lange O₂-Pulsdauer von 10 s (blaue Punkte und Linien).

Diese Sättigung steht mit einem Bericht von Park u. a. [2008b, S. 7347] in Einklang, und zeigt an, dass die Vorgänge an der Oberfläche im O₂-Puls mit der Zeit von selbst enden. Somit ist ein wesentliches Merkmal der ALD sichergestellt, obwohl Kapitel 6 per QMS und XPS darlegt, dass anstelle einer einfachen Monolage oberflächenadsorbierter O-Atome ein deutlich größerer Bereich der Ru-Oberfläche (von ca. drei Monolagen) am Schichtwachstum beteiligt ist.

Des Weiteren nimmt das *GPC* auch bei längeren O₂-Pulsdauern nicht ab, was auf die Abwesenheit ätzender Reaktionen hindeutet.

Das einfache Wachstumsmodell aus Gleichung (8.2) muss für die korrekte Anpassung der *GPC*-Daten in Abbildung 8.8 erweitert werden. Dies basiert auf der Annahme, dass im O₂-Puls zwei Teilvorgänge mit unterschiedlicher Geschwindigkeit stattfinden: ein Schnellerer (gestrichelte hellblaue Linie) sowie ein Langsamerer – und sich diese Teilvorgänge gegenseitig überlagern (durchgezogene blaue Linie).

Der schnellere Vorgang könnte die anfängliche Oxidation eines ECPR-Adsorbats, und der Langsamere die nachfolgende Ausbildung einer reaktiven RuO_x -Deckschicht durch allmähliches Eindringen von Sauerstoff in die Ru-Oberfläche sein. Abbildung B.2 beinhaltet eine mathematische Beschreibung der Superposition beider Vorgänge.

Anfangswachstum auf Silicium. Die Ru-Schichtdicke nach einem durchgehenden Prozess von 100 bzw. 150 ALD-Zyklen (grüne Säulen in Abbildung 8.8) ist weitgehend unabhängig von der O_2 -Pulsdauer, sofern diese in einem Bereich über 7 s variiert wird, wo das *GPC* des Ru-auf-Ru-Wachstums bereits gesättigt ist.

Wird die O_2 -Pulsdauer darunter verkürzt (z. B. auf 1,5 s), verlängert dies die Initialisierungsphase (an der SE-Messposition) auf über 150 ALD-Zyklen. Damit hat die O_2 -Pulsdauer einen starken Einfluss auf die Länge der Initialisierungsphase. Doch im Gegensatz zum ECPR-Puls sättigt das Anfangswachstum auf einem Si-Ausgangssubstrat im O_2 -Puls schneller als das Ru-auf-Ru-Wachstum. Deshalb fällt die O_2 -Pulsdauer hier weniger ins Gewicht.

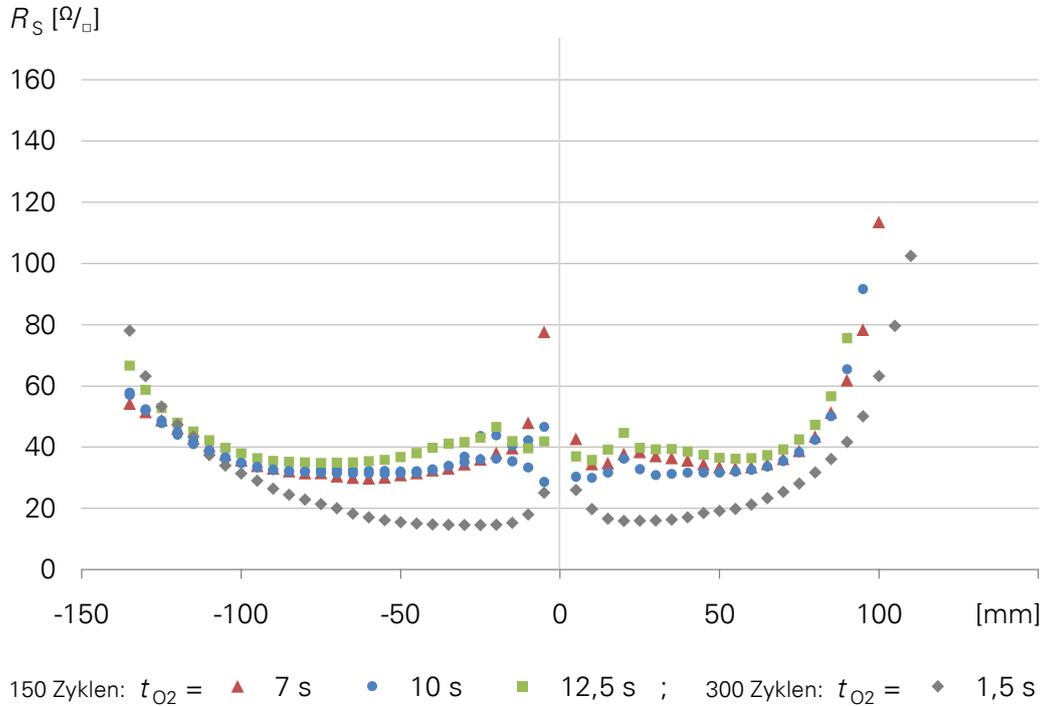
Homogenität. Abbildung 8.9 zeigt die Homogenität des Schichtwiderstandes für vier ausgewählte O_2 -Pulszeiten. Ähnlich der Beobachtungen im Anfangswachstum, hat die O_2 -Pulsdauer kaum Einfluss auf die Homogenität der Schichtabscheidung, sofern sie innerhalb des Sättigungsbereiches des *GPC* variiert. Der beobachteten Inhomogenität kann daher nicht mit einer Verlängerung der Pulsdauer im O_2 -Puls, sondern nur entsprechend Abbildung 8.7 im ECPR-Puls begegnet werden.

Wird die O_2 -Pulsdauer auf 1,5 s in den Untersättigungsbereich hinein verkürzt, findet die Ru-Abscheidung deutlich ungleichmäßiger statt. Es werden zu wenige O_2 -Moleküle in die Reaktionskammer eingelassen, um alle Oberflächen-Reaktionen auf ihrem Weg vom Gaseinlass in der Scheibenmitte zum -rand hin vollständig beenden zu können.

Schlussfolgerungen

Die O_2 -Pulsdauer besitzt einen starken Einfluss auf das gesamte Ru-Schichtwachstum, weil mit der Zeit Sauerstoff in die Ru-Oberfläche eindringt und eine so ausgebildete RuO_x -Deckschicht die ECPR-Adsorption im darauf folgenden Präkursor-Puls wesentlich befördert. Allerdings fallen die Einflüsse der O_2 -Pulsdauer auf die Initialisierungsphase eines reinen Si-Ausgangssubstrats sowie die Homogenität der Schichtabscheidung, im Vergleich zu den Vorgängen des Ru-auf-Ru-Wachstums geringer aus. Daher orientiert sich das Minimum der O_2 -Pulsdauer bisher an einem für das Ru-auf-Ru-Wachstum optimalen Wert von 10 s.

Abbildung 8.9 Homogenität des Schichtwiderstandes (R_S) entlang des Durchmessers einer Ru-beschichteten 300 mm Si-Scheibe für vier ausgewählte O_2 -Pulsdauern (t_{O_2}).



Möglicherweise kann in Zukunft jedoch ein schnellerer ALD-Prozess entwickelt werden, indem das Eindringen von Sauerstoff in die Ru-Oberfläche (durch Verkürzen der O_2 -Pulsdauer auf etwa 3 s) unterbunden wird, sobald eine ausreichend (etwa drei Monolagen) dicke Ru-Schicht das Si-Ausgangssubstrat bedeckt. Bei dieser schnelleren Abscheidung wird allerdings besonders auf die Homogenität sowie die Abwesenheit von Verunreinigungen zu achten sein.

8.3.4 Spülpulse

Parametereinflüsse und Motivation

Die Spülpulse sollen alle überschüssigen Reaktanden-Moleküle sowie Reaktionsprodukte des vorhergehenden Reaktions-Pulses aus der Kammer entfernen. Wird nicht genügend gespült, treffen sich die Reaktanden in der Gasphase und verschiedene CVD-Effekte verschlechtern die Schichtabscheidung. Um eine Trennung der Reaktanden bei möglichst kurzer Prozessdauer gerade noch zu gewährleisten, werden ein größtmöglicher Fluss des Ar-Spülgases von 1.000 sccm gewählt, und im Folgenden die Dauern der beiden Spülpulse jeweils einzeln untersucht.

Beobachtungen

Spülpuls nach dem ECPR-Puls. Abbildung 8.10 zeigt das *GPC* im Bereich des Ru-auf-Ru-Wachstums unter Variation der Spülpulsdauer nach dem ECPR-Puls ($t_{\text{Spülen, ECPR}}$). Darin setzen ernstzunehmende CVD-Effekte vermutlich erst unterhalb 7 s ein.

Allerdings wird in einem durchgehenden Prozess von 150 ALD-Zyklen, bei dem im Vergleich zum optimierten Parametersatz aus Tabelle 8.2 allein die Spülpulsdauer nach dem ECPR-Puls auf 7 s verkürzt ist, vermutlich Sauerstoff in die Schicht eingebaut.¹⁴ Damit beeinflusst die Spülpulsdauer nach dem ECPR-Puls die Schichteigenschaften, was sehr ungewöhnlich ist. Möglicherweise hält das Ausdiffundieren von Sauerstoff aus dem oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht im Anschluss an den ECPR-Puls noch den gesamten Spülpuls an. Ist dieser zu kurz, verbleibt Sauerstoff in der wachsenden Schicht.

Spülpuls nach dem Sauerstoff-Puls. Abbildung 8.11 zeigt das *GPC* im Bereich des Ru Schicht-auf-Schicht-Wachstums unter Variation der Spülpulsdauer nach dem O₂-Puls ($t_{\text{Spülen, O}_2}$). Hierbei setzen CVD-Effekte möglicherweise erst unterhalb 5 s ein. Ein näheres Untersuchen dieser verkürzten Spülpulsdauer in einem durchgehenden Prozess von 150 ALD-Zyklen steht bisher noch aus.

Schlussfolgerungen

Die Optimierung der Spülpulse ist mit Stand der Diplomarbeit noch nicht vollkommen abgeschlossen, weil zumindest die Spülpulsdauer nach dem ECPR-Puls die Schichteigenschaften beeinflusst. Daher wird bisher weiterhin zum 20-sekündigen Spülen geraten.

Da eine deutliche Abnahme des *GPC* bei langem Spülen nach beiden Reaktanden-Pulsen ausbleibt, kann über die jeweilige Adsorption ausgesagt werden, dass sie irreversibel im zeitlichen Rahmen des Experiments stattfindet. Dies belegt eine Chemisorption der Reaktanden und schließt Physisorption weitgehend aus. [Puurunen 2005, S. 22]

¹⁴Dies wird hier angenommen, weil das ellipsometrische Spektrum nach 150 ALD-Zyklen in seinem Habitus deutlich vom Spektrum einer Ru-bedeckten Si-Oberfläche abweicht und stattdessen eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum einer RuO_x-bedeckten Si-Oberfläche aufweist, wie es Abbildung 7.3 zeigt.

Abbildung 8.10 Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus (GPC) von der Spülpulsdauer nach dem ECPR-Puls ($t_{\text{Spülen, ECPR}}$).

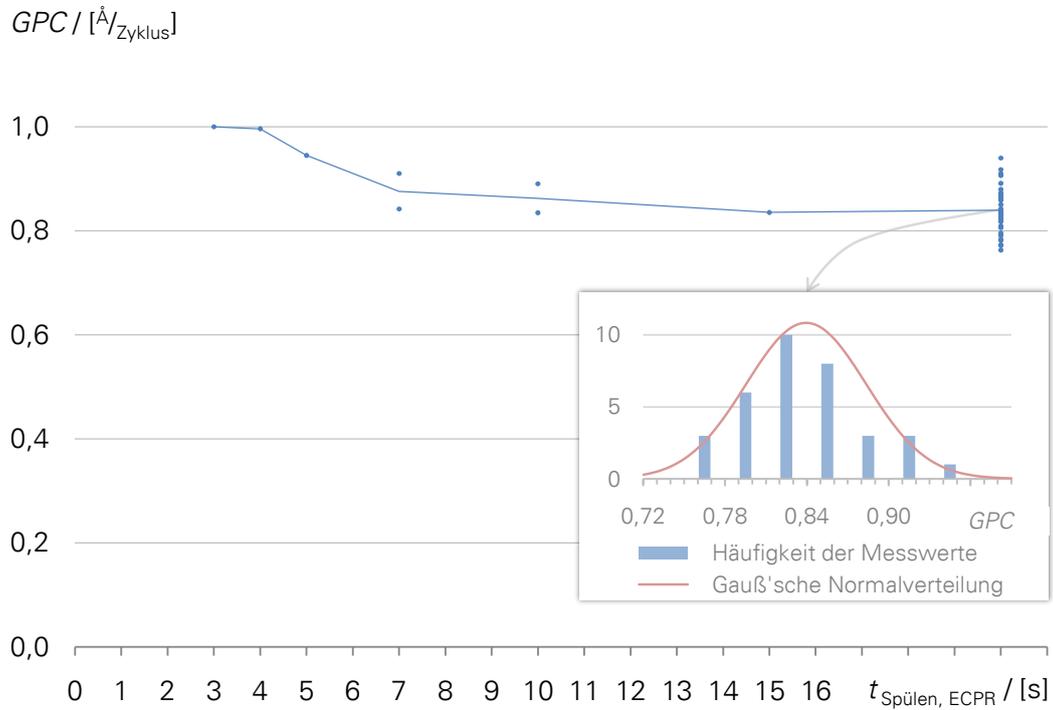
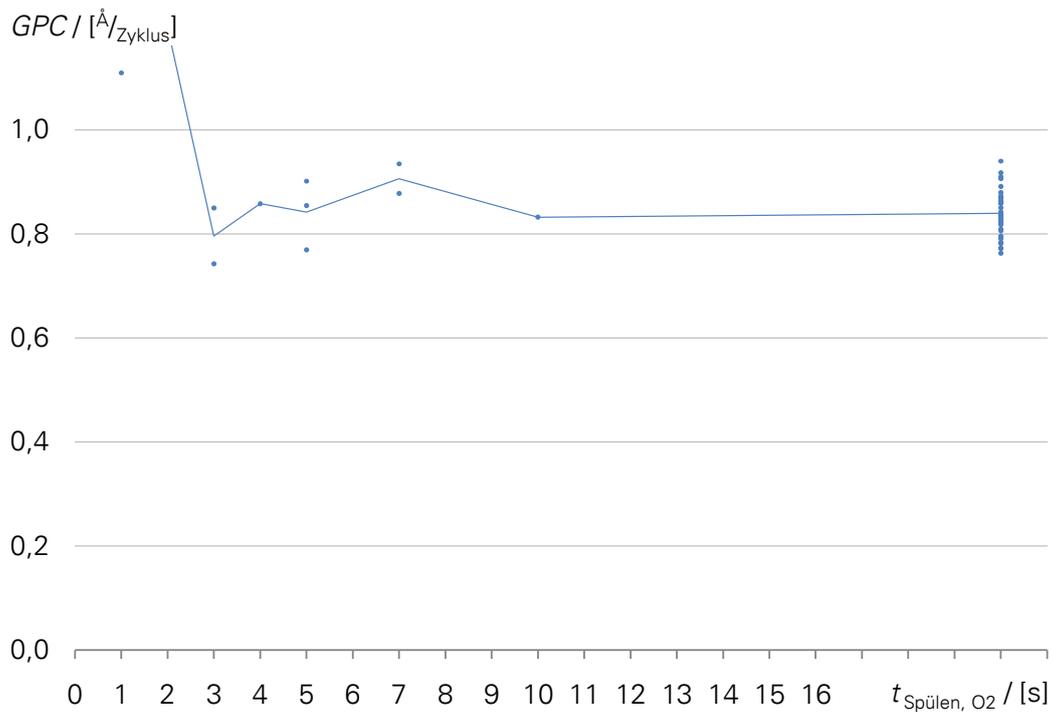


Abbildung 8.11 Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus (GPC) von der Spülpulsdauer nach dem O_2 -Puls ($t_{\text{Spülen, } O_2}$).



8.3.5 Substrattemperatur

Parametereinflüsse und Motivation

Für den Kennlinienverlauf der Substrattemperatur sind grundsätzlich viele verschiedene Varianten denkbar. Ritala u. Leskelä [2002, S. 141] sowie Puurunen [2005, S. 26] geben hierüber einen theoretischen Überblick.

Der interessante Temperaturbereich ist dabei der, bei dem sich die Oberflächen-Reaktionen mit der Zeit von selbst beenden und das Schichtwachstum somit unabhängig von den Pulsdauern der Reaktanden eingestellt werden kann. Dieser Bereich wird häufig ALD-Fenster genannt. Das *GPC* kann in diesem Bereich sowohl konstant sein als auch trotzdem von der Temperatur abhängen, je nachdem, ob die Art und Anzahl reaktiver Oberflächen-Stellen vor und nach der Chemisorption bzw. die bevorzugten Reaktionsmechanismen entsprechend temperaturunabhängig sind oder eben nicht.

Ein selbstbegrenztes Wachstum ist weiterhin nur dann erreichbar, solange der Ru-Präkursor auch bei höheren Temperaturen nicht von selbst zerfällt. Für ECPR lässt eine Zersetzungstemperatur über 600 °C [Meiere u. a. 2008, S. 5] diesen Fall im untersuchten Temperaturbereich nicht erwarten.

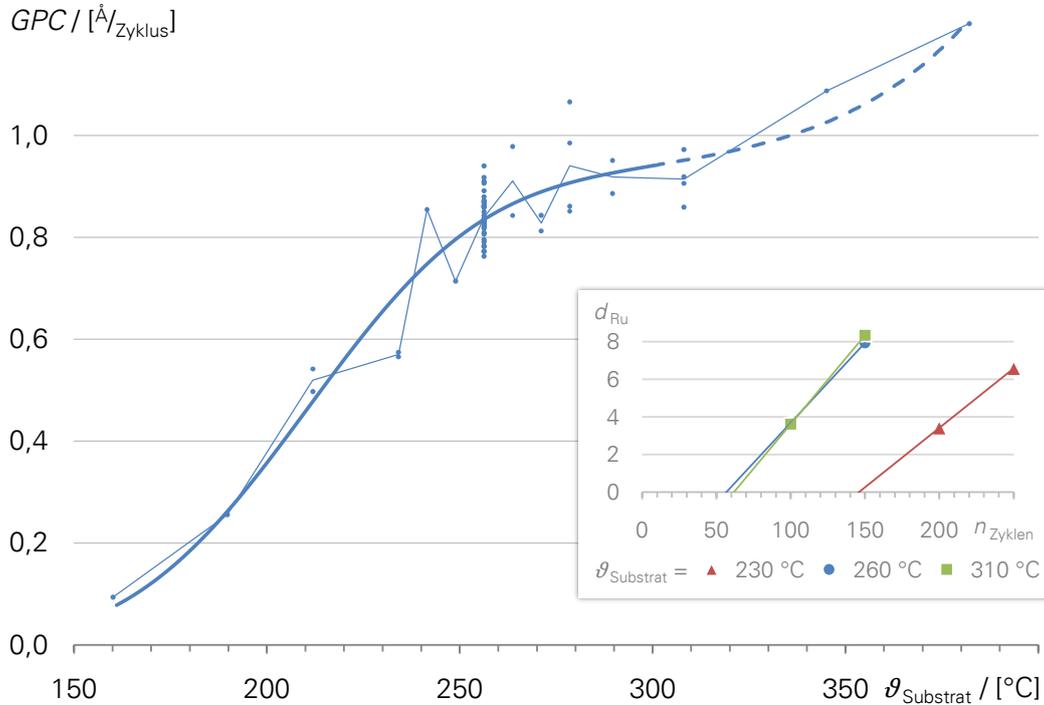
Im Ganzen ist eine Substrattemperatur zu finden, die einerseits möglichst gering ausfällt, damit sich bereits hergestellte Strukturen der zu fertigenden integrierten Schaltung (bspw. durch Materialdiffusion) nicht mehr verändern, und bei der andererseits das *GPC* möglichst unabhängig von der Temperatur ist, damit sich Parameterschwankungen idealerweise nicht auf die Schichtabscheidung auswirken.

Beobachtungen

Abbildung 8.12 beinhaltet die Abhängigkeit des *GPC* im Bereich des Ru-auf-Ru-Wachstums, also unter Vernachlässigung substratinduzierter Effekte, von der Substrattemperatur ($\vartheta_{\text{Substrat}}$). Die Temperaturen sind entsprechend Gleichung (7.2) korrigiert und somit als Ist-Werte angegeben.

Es ist ein Anstieg des *GPC* im gesamten untersuchten Bereich der Substrattemperatur zu sehen. Zwar gibt es kein herkömmliches ALD-Fenster, also keinen Bereich, in dem das *GPC* unabhängig von der Substrattemperatur ist, dennoch kann die Temperatur-Kennlinie in die üblichen drei Bereiche eingeteilt werden, die hier jeweils durch eine unterschiedlich ausgeprägte Zunahme des *GPC* gekennzeichnet sind.

Abbildung 8.12 Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus (GPC) sowie der Ru-Schichtdicke (d_{Ru}) von der Substrattemperatur ($\vartheta_{Substrat}$).



Für Temperaturen unterhalb 260 °C nimmt das GPC mit sinkender Substrattemperatur ab. Bei Temperaturen kleiner 150 °C findet kein Schichtwachstum mehr statt. Der Rückgang des GPC steht möglicherweise mit der Reaktionskinetik in Verbindung. Die Wachstumsreaktionen verlangsamten sich soweit, dass sie nicht mehr innerhalb der vorgegebenen Pulsdauer enden. Sie könnten im Prinzip vervollständigt werden, indem die Pulsdauer erhöht wird. Doch würde dies die Prozessdauer inakzeptabel verlängern. [Ritala u. Leskelä 2002, S. 141]

Das Anfangswachstum auf einem reinen Si-Ausgangssubstrat zeigt die klein eingetragene Grafik in Abbildung 8.12 für einen nicht-optimierten Parametersatz. Es ist unterhalb 260 °C sehr stark von der Substrattemperatur abhängig. Bei 210 °C inkubiert es sogar so stark, dass selbst nach 300 ALD-Zyklen keine Ru-Abscheidung zu beobachten ist. Damit reagiert die Initialisierungsphase im Vergleich zum Ru-auf-Ru-Wachstum noch empfindlicher auf die Substrattemperatur.

Für Temperaturen von (260 bis 310) °C sind beide ALD-Halbreaktionen zeitlich beendet, wie es die Abbildungen 8.6 sowie 8.8 für eine Ru-Abscheidung bei ca. 256 °C belegen. Daher wird dieser Bereich im Folgenden als ALD-Fenster bezeichnet, obwohl das GPC mit steigender Temperatur (etwas weniger stark) zunimmt.

Von der Theorie her kann dieser Anstieg mit einer verbesserten Adsorption der Reaktanden oder einer Veränderung im Reaktionsmechanismus erklärt werden. [Puurunen 2005, S. 26] Die Erkenntnisse über den speziellen Reaktionsmechanismus der Ru-ALD aus Kapitel 6 liefern darüber hinaus einen weiteren Grund: Mit steigender Temperatur kann im O₂-Puls möglicherweise mehr Sauerstoff in die Ru-Schichtoberfläche eindringen und im folgenden Präkursor-Puls damit durch eine vermehrte Oxidation von adsorbierenden Liganden(-Fragmenten) Platz für eine weitere ECPR-Adsorption schaffen.

Das Anfangswachstum auf einem reinen Si-Ausgangssubstrat ist in diesem Bereich weitgehend unabhängig von der Substrattemperatur, wie es die klein eingesetzte Grafik in Abbildung 8.12 zeigt.

Für Temperaturen oberhalb 310 °C wird eine stärkere (vermutlich exponentielle) Zunahme des *GPC* mit der Temperatur beobachtet, wobei eine geringe Anzahl an Datenpunkten in diesem Bereich bisher das Aufklären des genauen funktionalen Zusammenhangs verwehrt.

Jedenfalls deutet ein deutlich vergrößertes *GPC* im Vergleich zum vorhergehenden ALD-Fenster bei der höchsten untersuchten Substrattemperatur um 380 °C einen thermischen Zerfall von ECPR an. Dies liegt allerdings weit unterhalb der von Meiere u. a. [2008] veröffentlichten Zersetzungstemperatur von 600 °C.

Für einen anderen Ru-Präkursor, [Ru(EtCp)₂], der dem hier verwendeten ECPR allerdings sehr ähnlich ist, berichten Shibutami u. a. [2003] von einer thermischen Zersetzung ab 350 °C.¹⁵ Dies widerspricht ebenfalls einer von Meiere u. a. für [Ru(EtCp)₂] angegebenen Zersetzungstemperatur von 600 °C, und bekräftigt damit o. g. Vermutung eines thermischen Zerfalls von ECPR.

Eine eindeutige Aufklärung hierüber kann in Zukunft leicht durch ein Experiment mit zeitaufgelösten SE-Messungen erhalten werden. Dafür wird ein Si-Substrat zuerst standardmäßig mit einer dünnen Ru-Schicht aus 100 Zyklen überzogen, um substratinduzierte Effekte auszuschließen. Dann wird ausschließlich der Ru-Präkursor in die Kammer eingelassen, ohne dabei abzupumpen, und bspw. alle 10 s ein ellipsometrisches Spektrum aufgenommen. Schließlich wird das Substrat schrittweise bis zur maximalen Temperatur von 380 °C geheizt. Sobald eine Schichtdickenzunahme mit der Zeit sichtbar wird, weist dies eindeutig eine thermische Selbstzersetzung des Präkursors nach.

¹⁵Shibutami u. a. [2003, S. C117 ff.] zeigen ein *differential scanning calorimetry* (DSC)-Diagramm, in dem die Zersetzungstemperatur von [Ru(EtCp)₂] allerdings nicht genau ablesbar ist. Dafür geben sie an, die Zersetzungstemperatur von [Ru(DMPD)(EtCp)] läge 80 °C unter der von [Ru(EtCp)₂]. Kawano u. a. [2007] geben an, die Zersetzungstemperatur von [Ru(DMPD)₂] läge bei 210 °C und 60 °C unterhalb der von [Ru(DMPD)(EtCp)]. Daraus folgt die Zersetzungstemperatur von [Ru(EtCp)₂] zu (210 + 60 + 80 = 350) °C.

Schlussfolgerungen

Die Substrattemperatur hat im gesamten untersuchten Bereich einen großen Einfluss auf das Ru-Schichtwachstum. Unterhalb 260 °C beeinflusst es das Anfangswachstum auf einem reinen Si-Substrat besonders stark. Das Ru-Schichtwachstum nimmt mit steigender Substrattemperatur zu, wobei kein herkömmliches ALD-Fenster mit konstantem *GPC* gefunden werden kann. Dies begründet die zufälligen Schwankungen im ALD-Prozess (siehe klein eingesetzte Grafik in Abbildung 8.10 sowie 8.14) und erschwert die Reproduzierbarkeit eines optimierten Prozesses.

Aaltonen u. a. [2003a, S. 47] veröffentlichen für die Ru-ALD aus $[\text{Ru}(\text{Cp})_2]$ und O_2 eine Temperatur-Kennlinie mit gleichartig steigendem Verlauf, und damit ebenfalls ohne herkömmlichem ALD-Fenster. Sie erhalten spiegelnde und gut haftende Ru-Schichten in einem Temperatur-Bereich von (200 bis 400) °C.

8.3.6 Prozessdruck

Parametereinflüsse und Motivation

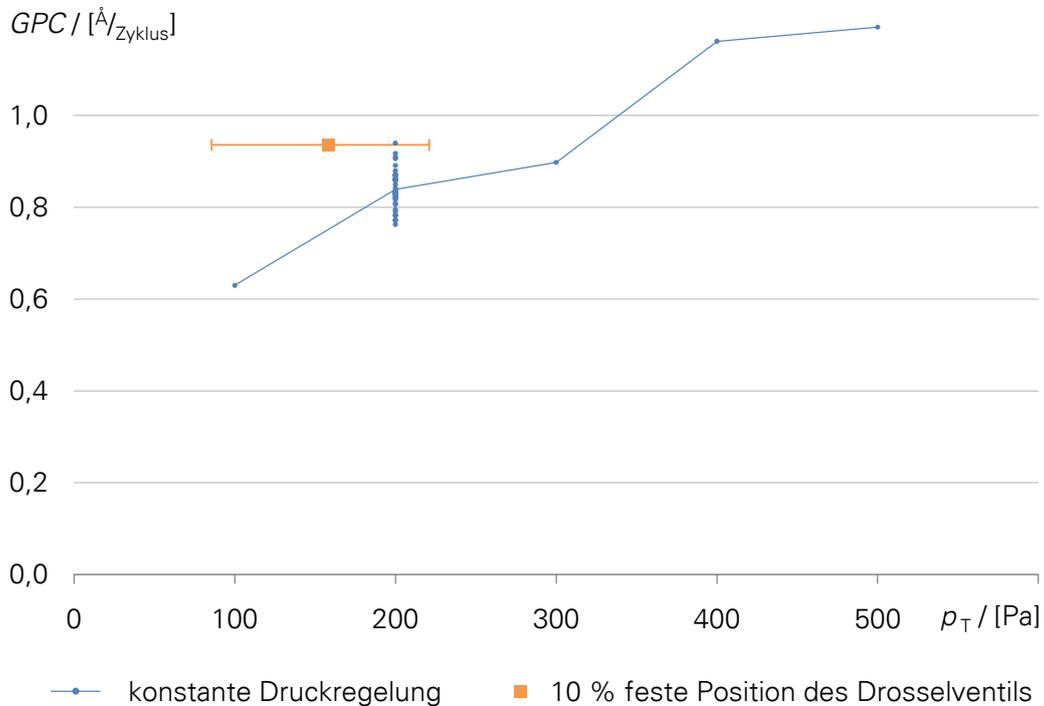
Der Prozessdruck beeinflusst den Massentransport frischer Reaktanden zur Oberfläche hin sowie entstehender Reaktionsprodukte von dort weg. Nach den idealen Vorstellungen der ALD verändert er damit lediglich die Reaktionskinetik (d. h. den Proportionalitätsfaktor k im kinetischen Wachstumsmodell nach Gleichung (8.2)). Die mit der Zeit erreichten Sättigungswerte sind i. d. R. jedoch weitgehend druckunabhängig.

Da der Druck darüber hinaus die jeweilige Dosis der Reaktanden mitbestimmt, können sich im vorliegenden ALD-Prozess von Ru allerdings aufgrund des speziellen Reaktionsmechanismus verschiedene Nichtidealitäten ergeben (Kapitel 6). Es wird daher nach einem Bereich des Schichtwachstums gesucht, in dem die Vorgänge an der Oberfläche zwar möglichst schnell beenden, aber sonst nicht weiter vom Prozessdruck abhängen.

Beobachtungen

Abbildung 8.13 zeigt das *GPC* im Bereich des Ru Schicht-auf-Schicht-Wachstums in Abhängigkeit von einem konstant geregelten Prozessdruck (p_T) (blaue Punkte mit verbindender Linie). Zum Vergleich ist das *GPC* für einen Prozess mit fester Position des Drosselventils bei 10 % eingetragen (oranges Quadrat).

Abbildung 8.13 Abhängigkeit des Schichtdickeninkrements pro Zyklus (*GPC*) vom Prozessdruck (p_T), unter Regelung des Druckes oder der Position des Drosselventils.



Für einen geregelten Prozessdruck unterhalb 200 Pa nimmt das *GPC* mit fallendem Druck ab. Dafür gibt es zwei Ursachen: Entweder verlangsamen sich die Oberflächen-Reaktionen, wodurch das Schichtwachstum in den zeitlichen Untersättigungsbereich abrutscht, wie in Abbildung 8.12 für Substrattemperaturen unterhalb 260 °C vermutet. Oder der Sättigungswert des *GPC* nimmt ab, sofern von vollständig beendeten Oberflächen-Reaktionen ausgegangen wird.

Für einen geregelten Prozessdruck von 200 Pa zeigt die Untersuchung der Reaktanden-Pulsdauern in den Abbildungen 8.6 sowie 8.8 vollständig beendete Oberflächen-Reaktionen. Demnach stellt das *GPC* in diesem Punkt einen zeitlichen Sättigungswert dar.

Für einen geregelten Prozessdruck oberhalb 200 Pa nimmt das *GPC* mit steigendem Druck zu. Entsprechend dem kinetischen Wachstumsmodell bewirkt eine Druckzunahme ein schnelleres Ablaufen der Oberflächen-Reaktionen. Damit wird ein bestimmter Sättigungswert des *GPC* also lediglich schneller erreicht, und die Zunahme des *GPC* mit steigendem Prozessdruck oberhalb 200 Pa ist eindeutig auf eine Zunahme seines Sättigungswertes zurückzuführen.

Für eine Druckabhängigkeit des *GPC*-Sättigungswertes gibt es zwei mögliche Ansätze zur Erklärung: *Zum Ersten* über einen Druckeffekt im ECPR-Puls. Demnach verschiebt sich bei der Chemisorption des Ru-Präkursors ein Gleichgewichtswert zwischen Adsorption und Desorption zugunsten der Adsorption. Es können also mit steigendem Druck mehr ECPR-Moleküle an der Oberfläche adsorbieren. *Zum Zweiten* über einen Druckeffekt im O₂-Puls. Hierbei dringt bei der Ausbildung einer gesättigten RuO_x-Deckschicht mit steigendem Druck vermehrt Sauerstoff in die Ru-Oberfläche ein.

Kwon u. a. [2007] beobachten ab einem bestimmten erhöhten Prozessdruck einen Wechsel des ALD-abgeschiedenen Materials von Ru zu RuO₂. Dies spricht für den zweiten Erklärungsansatz mit vermehrtem Sauerstoff-Einbau in die wachsenden Schichten bei steigendem Druck.

Um die Ursache der Druckabhängigkeit des *GPC*-Sättigungswertes in Zukunft eindeutig aufzuklären, können demnach sowohl der Einfluss des Prozessdruckes auf die Schichtabscheidung (das *GPC*) im ECPR- sowie O₂-Puls jeweils getrennt voneinander per SE untersucht, als auch entsprechende Schichten aus einem vollständigen Prozess mit 150 ALD-Zyklen unter Variation des Prozessdruckes hergestellt und anschließend hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung per XPS analysiert werden.

Schlussfolgerungen

Der Prozessdruck beeinflusst das Ru-Schichtwachstum, wodurch das *GPC* im gesamten untersuchten Bereich mit steigendem Druck zunimmt. Wie schon bei der Substrattemperatur wirkt sich dies negativ hinsichtlich zufälliger Prozessschwankungen aus und erschwert die Reproduzierbarkeit eines optimierten Prozesses.

8.4 FORMULIEREN EINER OPTIMierten ALD-PROZESSESEQUENZ

Prozessesequenz. Ein optimierter Parametersatz der thermischen ALD von Ru aus ECPR und O₂ mit Stand dieser Diplomarbeit ist in Tabelle 8.2 zusammengestellt.

Im Bereich des Ru Schicht-auf-Schicht-Wachstums sind die Oberflächen-Reaktionen in den entsprechenden ALD-Halbreaktionen nach einer ECPR-Pulsdauer von 5 s sowie einer O₂-Pulsdauer von 10 s entsprechend vollständig beendet.

Das Anfangswachstum auf einem Si-Ausgangssubstrat sowie das Erreichen einer homogenen Abscheidung über eine 300 mm Scheibe benötigt allerdings eine darüber hinaus verlängerte Pulsdauer des Ru-Präkursors. Ein verlängerter O₂-Puls zeigt hier keine Wirkung.

Wie bereits im Ausblick von Kapitel 6 angedeutet, wird damit belegt, dass sich die jeweiligen Mechanismen der zugrundeliegenden Gas-Festkörper-Reaktionen an den entsprechenden Oberflächen des Ausgangs- bzw. Schichtmaterials deutlich voneinander unterscheiden. Damit kann es in Zukunft sinnvoll sein, mit zwei verschiedenen Parametersätzen zu arbeiten: Einem Ersten zum Abscheiden einer anfänglichen (1 bis 2) nm dünnen Ru-Schicht, was an das Ausgangssubstrat einer gewünschten Anwendung anzupassen ist, und einem Zweiten zum Einstellen der gewünschten Ru-Schichtdicke.

Weiterhin kann einem Patent von Kim u. Rossnagel [2006] nachgegangen werden. Demnach wird ein bestimmtes Ausgangssubstrat vor dem schnellen Schicht-auf-Schicht-Wachstum einer thermischen ALD erst mit einer dünnen Ru-Schicht per plasmaunterstützter ALD beschichtet, weil diese auf den meisten Substraten kaum inkubiert und das Ausgangssubstrat weiterhin vor Oxidation schützt. Jedoch beschichtet die plasmaunterstützte ALD vor allem komplexe dreidimensionale Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen oftmals nicht so konform wie die thermische ALD.

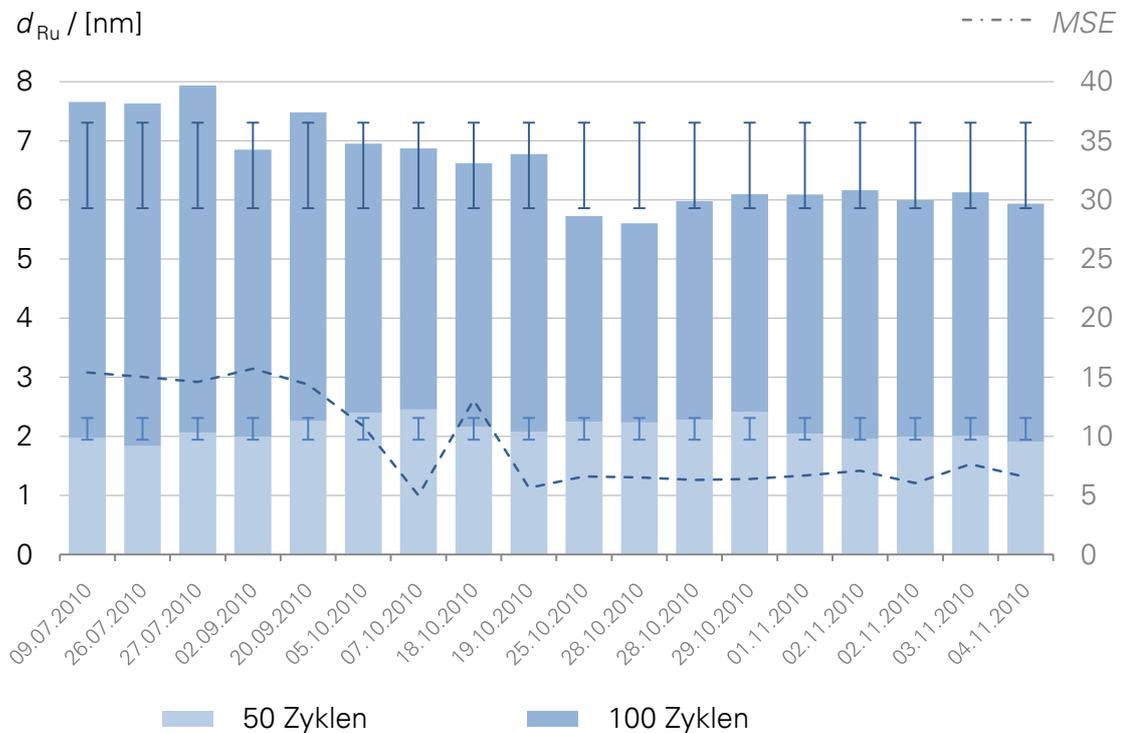
Reproduzierbarkeit. Abbildung 8.14 zeigt die Ru-Schichtdicke für mehrfach reproduzierte Abscheidungen mit dem optimierten Parametersatz aus Tabelle 8.2. Sie beträgt nach 100 ALD-Zyklen aus Si durchschnittlich $(6,6 \pm 0,7)$ nm.

Die beobachteten Schwankungen sind im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass weder die Substrattemperatur noch der Prozessdruck einen Bereich zeigen, in dem das GPC frei vom Einfluss des entsprechenden Parameters ist.

Tabelle 8.2 Zusammenstellung eines optimierten Parametersatzes der thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM) mit Stand dieser Diplomarbeit.

Prozessparameter	Optimum
ECPR-bubbler-Temperatur (ϑ_{ECPR})	80 °C
ECPR-Pulsdauer (t_{ECPR})	5 s
Ar-Trägergasfluss ($Q_{\text{Ar-Trägergas}}$) im ECPR-Puls	50 sccm
O ₂ -Pulsdauer (t_{O_2})	10 s
O ₂ -Fluss (Q_{O_2})	200 sccm
Ar-Spülpulsdauer ($t_{\text{Spülen}}$)	jeweils 20 s
Ar-Spülgasfluss ($Q_{\text{Spülen}}$)	1.000 sccm
Substrattemperatur ($\vartheta_{\text{Substrat}}$)	Soll: 330 °C; Ist: (256 ± 10) °C
Prozessdruck (p_{T})	200 Pa, geregelt

Abbildung 8.14 Ru-Schichtdicke (d_{Ru}) mehrfach reproduzierter Abscheidungen mit dem optimierten Parametersatz nach Tabelle 8.2.



An dieser Stelle ist anzumerken, dass die dargestellte Reproduzierbarkeit nur dann erreicht wird, wenn die Ru-Beschichtung eines vorhergehenden Prozesses auf dem Substratträger¹⁶ mit etwa 10 nm Al₂O₃ abgedeckt wird, bevor die Untersuchung des Anfangswachstums an einer neu platzierten Probe beginnt. Ansonsten reagieren die Reaktanten der ALD bereits mit der Ru-Schicht auf der Substratunterlage, während sich das Wachstum auf dem per SE untersuchten Ausgangssubstrat noch in der Initialisierungsphase befindet.

8.5 SCHICHTEIGENSCHAFTEN

Chemische Reinheit. XPS-Messungen zeigen nach einer Ru-Abscheidung von 150 ALD-Zyklen mit optimierten Prozessparametern auf HF-gedipptem Si – im Gegensatz zur Abscheidung auf 140 nm thermisch gewachsenem SiO₂ – kein Substratsignal mehr. Damit ist die Ru-Schicht auf Si bereits geschlossen und dicker als die mittlere freie Weglänge der Si 2p-Photoelektronen. Das ALD-Wachstum von Ru auf SiO₂ hingegen scheint eine wesentlich längere Initialisierungsphase aufzuweisen.

Die 10 nm dicke Ru-Bedeckung auf Si enthält nach dem ECPR-Puls nur noch 2 At-% Sauerstoff und nach dem O₂-Puls lediglich 1 At-% Stickstoff sowie 18 At-% Kohlenstoff.¹⁷ Außer einem gewissen Kohlenstoff-Anteil sind die hergestellten metallischen Ru-Schichten auf Si also im Wesentlichen frei von Verunreinigungen.

Leitfähigkeit. Eine Ru-Schicht auf Si, deren Dicke im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zu $(10,7 \pm 0,6)$ nm bestimmt wird (Abbildung 7.4), besitzt für optimierte Prozessparameter einen Schichtwiderstand von $(22,4 \pm 0,5) \Omega/\square$. Daraus ergibt sich nach Umstellen von Gleichung (8.1) der spezifische elektrische Widerstand (ρ) zu $(24 \pm 2) \mu\Omega\text{cm}$. Dieser Wert ist aufgrund elektrischer Effekte ultra-dünner Schichten (engl.: *size effects*) größer als der in Tabelle 2.1 für einen massiven Festkörper angegebene Wert (siehe dazu Abschnitt 7.5). Er liegt jedoch in einem sehr guten Bereich, verglichen mit den Angaben der Literatur zu anderen Ru-ALD-Prozessen (siehe Tabelle 8.1).

¹⁶Die Untersuchungen dieses Kapitels finden an Substratbruchstücken von ca. $(2 \times 3) \text{ cm}^2$ statt, die auf eine 300 mm Scheibe gelegt werden müssen, um in die Kammer zu gelangen. Damit beschichtet jeder Prozess neben den Probenbruchstücken auch immer die Trägerscheibe etwas mit Ru.

¹⁷Eine Signalüberlagerung von Ru 3d- und C 1s-Elektronen erschwert die Auswertung der XP-Spektren hinsichtlich des Kohlenstoff-Anteils in Ru-Schichten, weshalb die Absicherung des genannten Wertes mit einem anderweitigen Messverfahren, wie bspw. *elastic recoil detection analysis* (ERDA), wünschenswert und ebenso kostenintensiv ist.

Oberflächen-Rauheit. Bei Abscheidung einer ca. 10 nm dicken Ru-Schicht mit optimierten Prozessparametern auf Si, beträgt der Mittenwert der mikroskopischen Oberflächen-Rauheit (R_q) laut AFM 0,874 nm (siehe Abbildung 8.16). Dies liegt nur etwas über der Rauheit des Si-Ausgangssubstrates von 0,385 nm. Eine Ru-Schicht aus plasmaunterstützter ALD ist jedoch nur ungefähr halb so rau. [vgl. hierzu: Junige 2009, S. 83]

Eine Abscheidung auf SiO_2 im selben – oben für Si genannten – thermisch aktivierten ALD-Prozess, ergibt eine deutlich erhöhte Rauheit von 1,340 nm (rms). Dies deutet in Verbindung mit den bereits erwähnten XPS-Ergebnissen an, dass die AFM-Messung im Bereich des Inselwachstums von Ru auf dem SiO_2 -Ausgangssubstrat aufgenommen wurde und bestätigt ein vergleichsweise schlechteres Anwachsen von Ru auf SiO_2 .

Kristallstruktur. Abbildung 8.17 zeigt das GIXRD-Spektrum für eine ca. 20 nm dicke Ru-Schicht aus optimierter Abscheidung auf Si. Die darin identifizierten Ru-Reflexe werden unter Einsatz der HARRIS-Formel mit einer Standard-Pulverprobe verglichen. [Valvoda u. Järvinen 1990] Das Ergebnis zeigt Abbildung 8.18, worin keine Vorzugsorientierung angezeigt wird, weil alle Texturkoeffizienten ($TC^{(hkl)}$) nahe eins liegen.¹⁸

Bei der RIETVELD-Methode wird das GIXRD-Spektrum aus Abbildung 8.17 unter Anpassung bestimmter struktureller Schichtparameter mathematisch rekonstruiert. Im vorliegenden Fall wird eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und berechneten Spektrum unter der Annahme erreicht, dass die Korngrößen im Bereich der Schichtdicke liegen. Entsprechende TEM-Aufnahmen bestätigen dies und weisen damit auf ein nanokristallines Ru-Wachstum hin.

Massendichte. Abbildung C.8 zeigt das XRR-Spektrum einer ca. 10 nm dicken Ru-Schicht auf Si. Daraus wird die Massendichte des abgeschiedenen Rutheniums über eine Modellanpassung zu 11.200 kg/m^3 bestimmt. Dies entspricht ungefähr 91 % des Referenzwertes aus Tabelle 2.1. Dagegen können XRR-Messungen an Ru-Schichten aus einem plasmaunterstützten ALD-Prozess mit einer relativen Massendichte von 100 % ausgewertet werden. [vgl.: Junige 2009]

¹⁸Als eindeutig bevorzugt gelten Reflexe ab einem Texturkoeffizienten nach HARRIS von zwei oder drei.

Abbildung 8.15 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Aufnahme einer etwa 20 nm dicken delaminierten Ru-Schicht aus thermischer ALD auf Silicium.

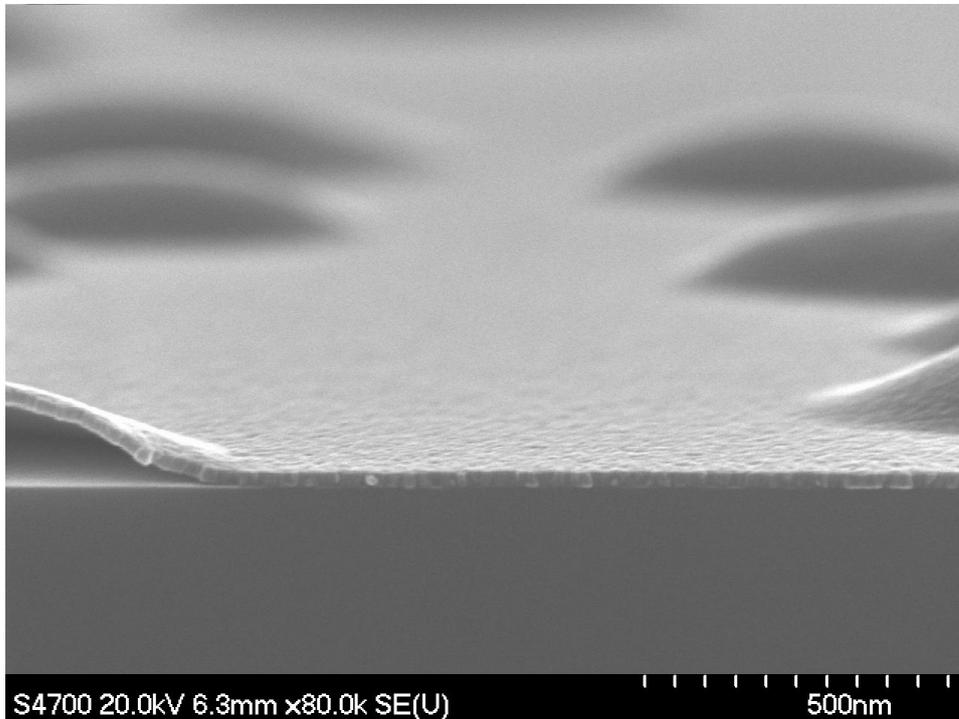


Abbildung 8.16 Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Höhenprofil einer ungefähr 10 nm dicken Ru-Schicht aus thermischer ALD auf Silicium.

Die Oberflächen-Rauheit (R_q) per AFM beträgt 0,874 nm.

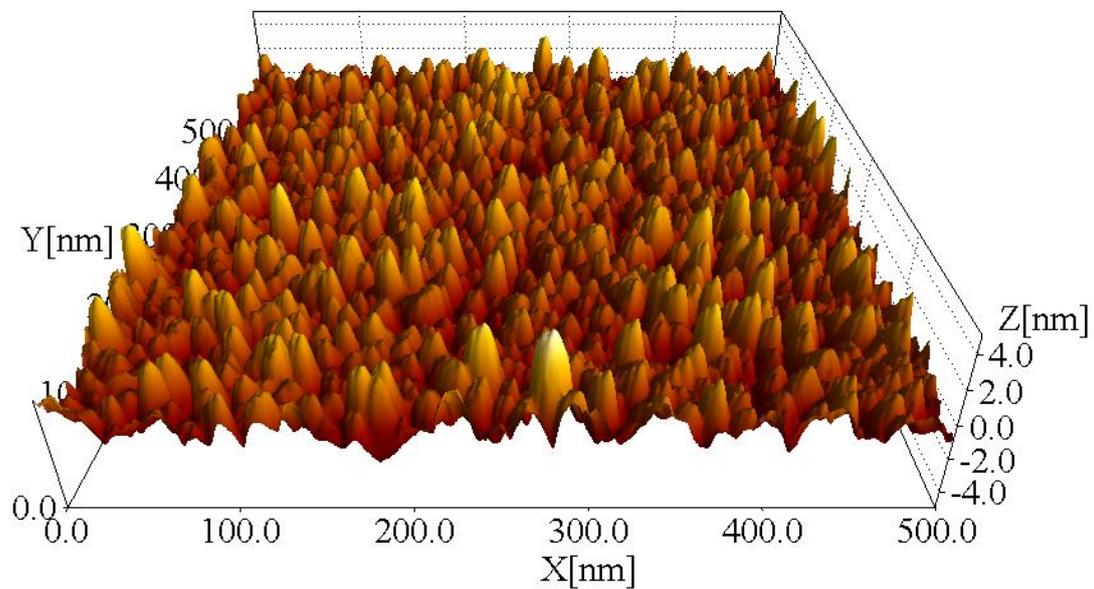


Abbildung 8.17 Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (GIXRD)-Spektrum für eine etwa 20 nm dicke Ru-Schicht aus thermischer ALD auf Si.

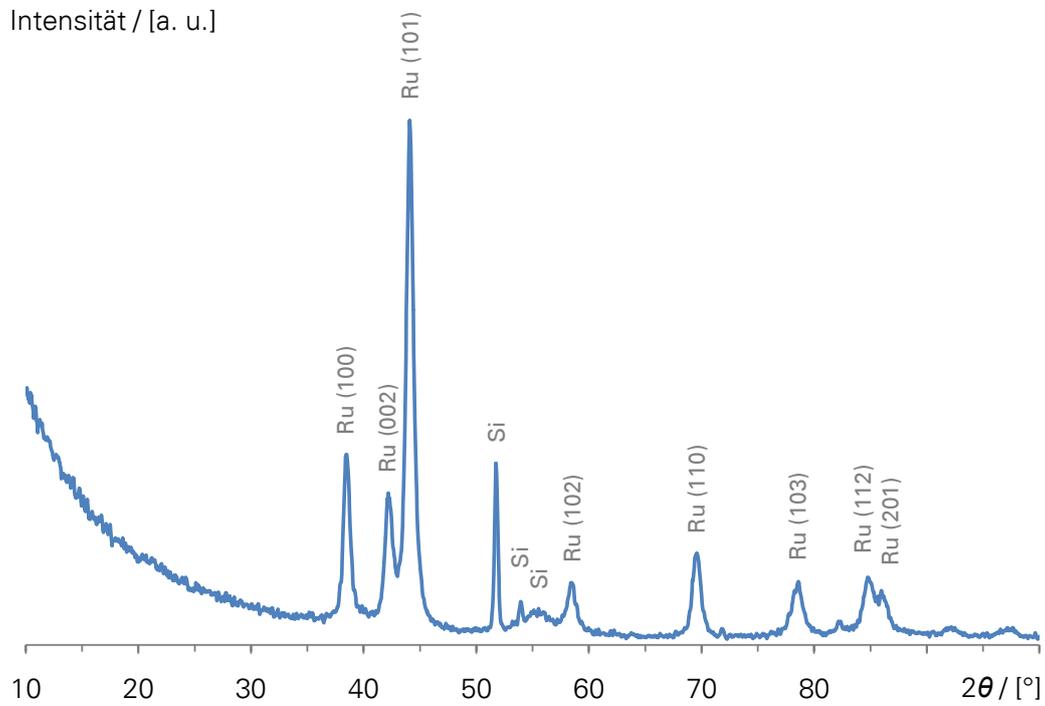
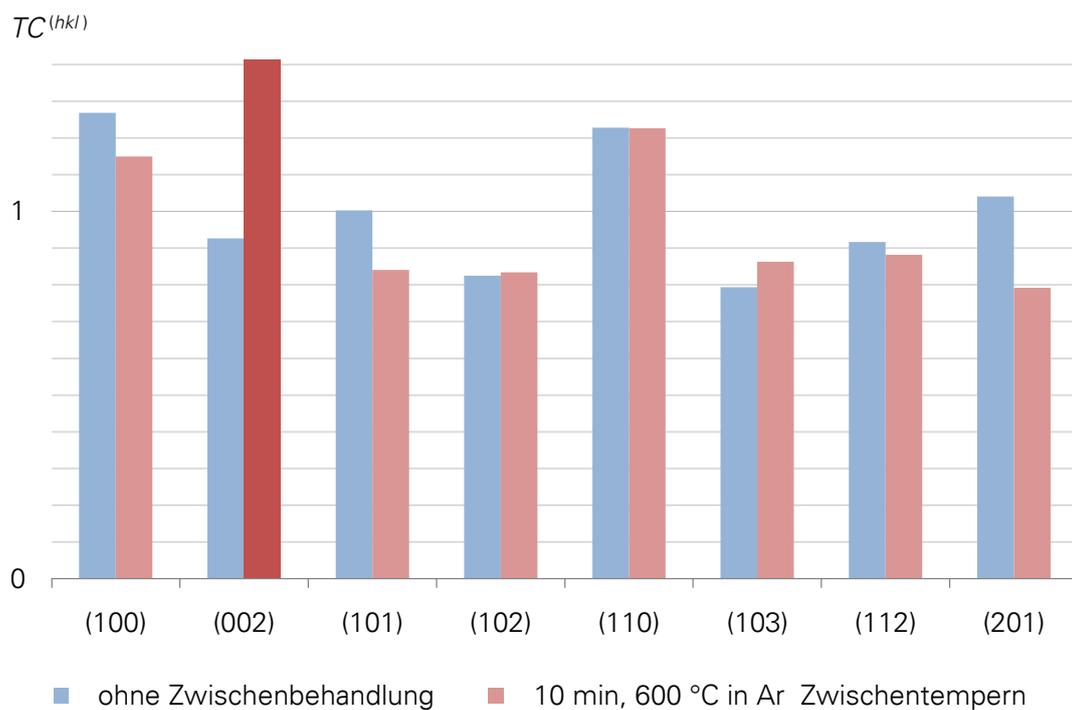


Abbildung 8.18 Auswertung zur Röntgendiffraktometrie (XRD). HARRIS-Texturkoeffizient ($TC^{(hkl)}$) identifizierter Ru-Reflexe.



9 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Ziel dieser Diplomarbeit war es, einen Prozess für die thermisch aktivierte Atomlagenabscheidung von Ruthenium und Ruthenium basierten Mischschichten aus dem Präkursor [(Ethylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ruthenium(II)] und molekularem Sauerstoff zu entwickeln und zu charakterisieren. Dabei sollten sowohl die chemischen Teilreaktionen während der Atomlagenabscheidung mit verschiedenen *in-situ* Messtechniken aufgeklärt, als auch das Ru-Schichtwachstum in Abhängigkeit von Prozessparametern und auf verschiedenen Ausgangsmaterialien untersucht werden. Hierfür sollte die *in-situ* und Echtzeit Spektroskopische Ellipsometrie (SE) entwickelt und eingesetzt werden.

In einem ersten Teil wurden die chemischen Teilreaktionen während der ALD an einer Ru-bedeckten Substratoberfläche hauptsächlich mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) *on-site* sowie einem Röntgen-Photoelektronenspektroskop (XPS) ohne Vakuumunterbrechung studiert. Als Ergebnis wurden folgende Teilreaktionen angenommen:

Ein ECPR-Adsorbat des vorhergehenden Präkursor-Pulses wird im Sauerstoff-Puls zunächst vollständig oxidiert. Anschließend können Sauerstoff-Moleküle dissoziativ auf der Ru-Oberfläche adsorbieren. Sobald sich eine gesättigte Monolage O-Atome auf der Ru-Oberfläche ausgebildet hat, dringt bei ausreichender thermischer Aktivierung mit der Zeit weiterer Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich der Ru-Schicht ein. Per QMS und XPS konnte nachgewiesen werden, dass die Ru-Oberfläche auf diese Weise nach einem zehnschündigen Sauerstoff-Puls in einem wesentlich größeren Bereich als nur einer einzigen Monolage mit Sauerstoff bedeckt ist. Des Weiteren konnte per XPS (und SE) erstmals direkt nachgewiesen werden, dass es sich dabei um mobile oxidierbare O^{2-} -Anionen in einer dünnen gesättigten Rutheniumoxid-Deckschicht handelt.

Sobald im nachfolgenden Präkursor-Puls ECPR-Moleküle auf diese wenig stabile Rutheniumoxid-Deckschicht treffen, findet eine katalysierte Redox-Zersetzung der ECPR-Moleküle statt. Dabei geben die beiden Liganden jeweils ein Elektron für die Metall-Reduktion an die Oberfläche ab und werden von reaktiven O-Atomen auf der Oberfläche teilweise oxidiert, bis sämtlicher Sauerstoff an der Oberfläche verbraucht ist. Entstehende Freiräume werden möglicherweise durch eine weitere dissoziative Adsorption von ECPR-Molekülen aufgefüllt.

Insgesamt wächst eine Schicht aus metallischem Ruthenium. Nur wenn ein Präkursor-Puls zu wenige ECPR-Moleküle an die Sauerstoff–Ruthenium-Oberfläche anliefert, wächst stattdessen eine Rutheniumoxid-Schicht.

In einem zweiten Teil wurde die Spektroskopische Ellipsometrie für die *in-situ* und Echtzeit Prozessentwicklung und -kontrolle entwickelt. Dabei wurden zunächst die Voraussetzungen für eine reproduzierbare und weitgehend fehlerfreie Datenaufnahme, wie die nasschemische Substratvorbehandlung oder das Temperieren der Substrate diskutiert. Querempfindlichkeiten wurden bestmöglich eliminiert.

Anschließend wurden die gemessenen Spektren der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ einerseits in Spektren der effektiven komplexen dielektrischen Funktion übersetzt und deren physikalische Bedeutung interpretiert. Dabei konnte das Schichtwachstum durch charakteristische Veränderungen in der elektronischen Struktur vom halbleitenden Silizium zum metallischen Ruthenium beobachtet werden. Weiterhin wurde eine ausreichend dicke Schicht eindeutig zwischen metallischem Ruthenium und Rutheniumoxid unterschieden.

Andererseits wurde ein optisches Modell aufgestellt, das es erlaubt, noch während eines ALD-Prozesses die ellipsometrisch gemessenen Spektren in die Dicke der hergestellten Ru-Schicht zu übersetzen. Hierfür legte eine ausführliche Fehlerabschätzung, trotz vielfältiger Fehlerquellen, die Anwendbarkeit des Verfahrens mit vernachlässigbar kleinen Fehlern dar.

In einem dritten Teil wurden die Experimente zum Schichtwachstum systematisch ausgewertet, die im Wesentlichen auf der Anwendung der *in-situ* und Echtzeit Spektroskopischen Ellipsometrie beruhen. Dabei wurde eine Abhängigkeit des Schichtwachstums von folgenden fünf wesentlichen Einflussfaktoren festgestellt: der jeweiligen Dosis der beiden Reaktanden, den entsprechenden Spülpulsdauern, der Substrattemperatur und dem Prozessdruck.

Bei der Untersuchung der Zyklenanzahl wurden zwei Bereiche beobachtet: *Zum Ersten* ein Anfangswachstum auf einem Ausgangssubstrat. In dieser Initialisierungsphase ändert sich das Schichtdickeninkrement pro Zyklus (*GPC*) aufgrund eines substratgehemmten Inselwachstums. Dabei ist das Wachstum auf Silicium weniger gehemmt als das auf Siliciumdioxid, und setzt aufgrund einer verbesserten Präkursor-Chemie von ECPR auf Silicium ab etwa dem 20. ALD-Zyklus im Vgl. zu Literaturangaben wesentlich schneller ein. *Zum Zweiten* ein Ru-Wachstum auf einer geschlossenen Ru-Schicht. Auf Silicium hat sich spätestens ab dem 100. ALD-Zyklus eine geschlossene Ru-Schicht gebildet, sodass ein lineares Wachstum einsetzt, bei dem jeder Zyklus stets die gleiche Materialmenge aufwächst, und die Schichtdicke bis auf zufällige Schwankungen mit einem einigermaßen konstanten Wert von $(0,84 \pm 0,04) \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ linear mit der Zyklenanzahl zunimmt. Es wurde gezeigt, dass die Oberflächen-Reaktionen in diesem Bereich zeitlich von selbst enden, und die Reaktanden in der Gasphase ausreichend voneinander getrennt sind. Damit ist der ALD-typische selbstbegrenzte Wachstumsmechanismus gewährleistet, der nur an der Oberfläche stattfindet. Dieser Bereich wurde in der vorliegenden Arbeit schwerpunktmäßig behandelt.

Das Schichtwachstum war im gesamten untersuchten Bereich von der Substrattemperatur und dem Prozessdruck abhängig, was vorrangig auf die oben erwähnte Ausbildung einer Rutheniumoxid-Deckschicht zurückgeführt wurde. Daraus resultierende zufällige Prozessschwankungen erschwerten ein reproduzierbares Einstellen der Ru-

Schichtdicke.

Zusammenfassend konnte ein optimierter Parametersatz gefunden werden, den Tabelle 8.2 auf Seite 107 enthält. Damit ist es von nun an möglich, hoch-reine, gut leitfähige, glatte sowie gut haftende, nanokristalline Ru-Schichten ohne Vorzugsorientierung in einer gewünschten Dicke entweder über die Einstellung einer entsprechenden Zyklenzahl oder besser *in-situ* über die Endwert-Kontrolle per Spektroskopischer Ellipsometrie sehr präzise herzustellen.

Des Weiteren bietet der entwickelte Ru-ALD-Prozess einschließlich der *in-situ* Messtechnik die Grundlage für weitere Untersuchungen zu Prozessparameterabhängigkeiten des Anfangswachstums auf mikroelektronisch relevanten Substraten sowie des Eindringens von Sauerstoff in den oberflächennahen Bereich der Ru-Schichten. Neben der Herstellung reiner Ru-Schichten kann nun auch die Herstellung von stöchiometrischem Rutheniumdioxid bzw. Ruthenium basierten Schichtstapeln oder Mischschichten angegangen werden.

PUBLIKATIONSVERZEICHNIS

Junige 2009

JUNIGE, Marcel: *Untersuchung und Optimierung eines plasmagestützten Ruthenium-ALD-Prozesses*. Dresden, Technische Universität Dresden, Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik, Studienarbeit, 2009

Junige u. a. 2010a

JUNIGE, Marcel ; KNAUT, Martin ; GEIDEL, Marion ; ALBERT, Matthias ; BARTHA, Johann W.: In-situ characterization of ruthenium and ruthenium dioxide film growth. In: *Baltic ALD 2010 & GerALD 2*. Hamburg, 2010

Junige u. a. 2010b

JUNIGE, Marcel ; KNAUT, Martin ; GEIDEL, Marion ; ALBERT, Matthias ; BARTHA, Johann W.: In-situ spectroscopic ellipsometry during the atomic layer deposition of ruthenium and ruthenium oxide. In: *3rd NanoCharm Workshop on Non-Destructive Real Time Process Control*. Berlin, 2010

Junige u. a. 2011

JUNIGE, Marcel ; KNAUT, Martin ; GEIDEL, Marion ; RIEDEL, Stefan ; ENDLER, Ingolf ; WOJCIK, Henry ; ALBERT, Matthias ; MERKEL, Ulrich ; BARTHA, Johann W.: Characterization of ruthenium ALD and PVD thin films for in-situ process control by spectroscopic ellipsometry. In: *6th Workshop Ellipsometry*. Berlin, 2011. – Manuskript

LITERATURVERZEICHNIS

Nan 2010

Proceedings of the 3rd NanoCharM Winterschool. 2010 . – ISBN 978–3–901578–21–2

Aaltonen u. a. 2004

AALTONEN, T. ; RITALA, M. ; ARSTILA, K. ; KEINONEN, J. ; LESKELA, M.: Atomic layer deposition of ruthenium thin films from Ru(thd)(3) and oxygen. In: *CHEMICAL VAPOR DEPOSITION* 10 (2004), Nr. 4, S. 215–219

Aaltonen 2005

AALTONEN, Titta: *Atomic layer deposition of noble metal thin films*. Helsinki, University of Helsinki, Diss., 2005. <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/aaltonen>. – ISBN 952–10–2390–2

Aaltonen u. a. 2003a

AALTONEN, Titta ; ALÉN, Petra ; RITALA, Mikko ; LESKELÄ, Markku: Ruthenium thin films grown by atomic layer deposition. In: *Chem. Vap. Deposition* 9 (2003), Nr. 1, S. 45–49. <http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200290007>. – DOI 10.1002/cvde.200290007

Aaltonen u. a. 2003b

AALTONEN, Titta ; RAHTU, Antti ; RITALA, Mikko ; LESKELÄ, Markku: Reaction mechanism studies on atomic layer deposition of ruthenium and platinum. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (2003), Nr. 9, S. C130–C133. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1595312>. – DOI 10.1149/1.1595312

Azzam u. Bashara 1987

AZZAM, Rasheed Mohammed Abdel-Gawad ; BASHARA, Nicholas M.: *Ellipsometry and polarized light*. paperback edition. Amsterdam : North-Holland Physics Publishing, 1987. – ISBN 0–444–87016–4

Belkind u. a. 1992

BELKIND, A. ; ORBAN, Z. ; VOSSEN, J. L. ; WOOLLAM, J. A.: Optical properties of RuO₂ films deposited by reactive sputtering. In: *Thin Solid Films* 207 (1992), Nr. 1-2, S. 242–247

Binder 1999

BINDER, Harry H.: *Lexikon der chemischen Elemente : Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*. Stuttgart, Leipzig : Hirzel Verlag, 1999. – ISBN 3–7776–0736–3

Böttcher u. Niehus 1999

BÖTTCHER, Artur ; NIEHUS, Horst: Formation of subsurface oxygen at Ru(0001). In: *Journal of Chemical Physics* 110 (1999), Nr. 6, S. 3186–3195. <http://dx.doi.org/10.1063/1.477839>. – DOI 10.1063/1.477839

Budzikiewicz u. Schäfer 2005

BUDZIKIEWICZ, Herbert ; SCHÄFER, Mathias: *Massenspektrometrie : Eine Einführung*. 5., vst. überarbeitete u. aktualisierte Auflage. Weinheim : WILEY-VCH, 2005. – ISBN 3-527-30822-9

Cardona 2010

CARDONA, Manuel: Dependence of optical spectra on temperature and isotopic mass. In: *Proceedings of the 3rd NanoCharM Winterschool* [**Nan 2010**], 297-318

Chan u. a. 1997

CHAN, Ho Yeung H. ; TAKOUDIS, Christos G. ; WEAVER, Michael J.: High-pressure oxidation of ruthenium as probed by surface-enhanced raman and x-ray photoelectron spectroscopies. In: *Journal of Catalysis* 172 (1997), Nr. 2, S. 336–345. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1997.1841>. – DOI 10.1006/jcat.1997.1841

Choi u. a. 2006

CHOI, W. S. ; SEO, S. S. A. ; KIM, K. W. ; NOH, T. W. ; KIM, M. Y. ; SHIN, S.: Dielectric constants of Ir, Ru, Pt, and IrO₂ : Contributions from bound charges. In: *Physical Review B* 74 (2006), Nr. 20, S. 205117, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205117>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.205117

Cobet 1999

COBET, Christoph: *Die dielektrische Funktion verschiedener SiC-Modifikationen im Spektralbereich von 1,5 - 30 eV*. Berlin, Technischen Universität Berlin, Diss., 1999

Cumpson u. Seah 1997

CUMPSON, P. J. ; SEAH, M. P.: Elastic scattering corrections in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in over-layer/substrate experiments. In: *Surface and Interface Analysis* 25 (1997), Nr. 6, S. 430–446. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199706\)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7). – DOI 10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7

Dingle 1950

DINGLE, R. B.: The Electrical Conductivity of Thin Wires. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 201 (1950), Nr. 1067, S. 545–560. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1950.0077>. – DOI 10.1098/rspa.1950.0077

Elliott 2010a

ELLIOTT, S. D.: Mechanism, products, and growth rate of atomic layer deposition of noble metals. In: *Langmuir* 26 (2010), Nr. 12, S. 9179–9182. <http://dx.doi.org/10.1021/la101207y>. – DOI 10.1021/la101207y

Elliott 2010b

ELLIOTT, Simon D.: Correction to mechanism, products, and growth rate of atomic layer deposition of noble metals. In: *Langmuir* 26 (2010), Nr. 15, S. 13020–13020. <http://dx.doi.org/10.1021/la102365m>. – DOI 10.1021/la102365m

Fuchs 1938

FUCHS, K.: The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 34 (1938), Nr. 01, S. 100–108. <http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100019952>. – DOI 10.1017/S0305004100019952

Fujiwara 2007

FUJIWARA, Hiroyuki: *Spectroscopic ellipsometry : Principles and applications*. West Sussex : John Wiley & Sons, Inc., 2007. – ISBN 978-0-470-01608-4

Gatineau u. Dussarrat 2007

GATINEAU, J. ; DUSSARRAT, C.: Deposition of highly pure ruthenium thin films with a new metal-organic precursor. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2007), Nr. 22-23, S. 9146–9148

George 2010

GEORGE, Steven M.: Atomic layer deposition : An overview. In: *Chemical Reviews* 110 (2010), Nr. 1, S. 111–131. <http://dx.doi.org/10.1021/cr900056b>. – DOI 10.1021/cr900056b

Goswami u. Laxman 2004

GOSWAMI, Ishita ; LAXMAN, Ravi: Transition metals show promise as copper barriers. In: *Semiconductor International* 27 (2004), Nr. 5, S. 49–54

Greenslit u. a. 2009

GREENSLIT, Daniel ; CHAKRABORTY, Tonmoy ; EISENBRAUN, Eric T.: Development of plasma-enhanced atomic layer deposition grown Ru-WCN mixed phase films for nanoscale diffusion barrier and copper direct-plate applications. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 27 (2009), Nr. 2, S. 631–636. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3097856>. – DOI 10.1116/1.3097856

Heo u. a. 2008

HEO, Jaeyeong ; LEE, Sang Y. ; EOM, Dail ; HWANG, Cheol S. ; KIM, Hyeong J.: Enhanced nucleation behavior of atomic-layer-deposited Ru film on low-k dielectrics afforded by UV-O₃ treatment. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 11 (2008), Nr. 2, S. G5–G8. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2812413>. – DOI 10.1149/1.2812413

Herzinger u. a. 1998

HERZINGER, C. M. ; JOHS, B. ; MCGAHAN, W. A. ; WOOLLAM, J. A. ; PAULSON, W.: Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation. In: *J. Appl.*

Phys. 83 (1998), Nr. 6, S. 3323–3336. <http://dx.doi.org/10.1063/1.367101>. – DOI 10.1063/1.367101

Hiden 2010

HIDEN, Analytical Ltd.: *MASsoft : RGA Library*. Warrington, 2010

Hones u. a. 1995

HONES, Peter ; GERFIN, Tobias ; GRÄTZEL, Michael: Spectroscopic ellipsometry of RuO₂ films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 67 (1995), Nr. 21, S. 3078. <http://dx.doi.org/10.1063/1.114870>. – DOI 10.1063/1.114870

Irene 2010

IRENE, Eugene A.: Fundamentals of Ellipsometry. In: *Proceedings of the 3rd NanoCharM Winterschool [Nan 2010]*, 40-71

Jousten 2010

JOUSTEN, Karl (Hrsg.): *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*. 10., überarbeitete u. erweiterte Auflage. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2010. – ISBN 978–3–8348–0695–6

Kao 1966

KAO, Yi-Han: Size-Effect Variation of the Optical Properties of Conductors. In: *Physical Review* 144 (1966), Nr. 2, S. 405–410. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.144.405>. – DOI 10.1103/PhysRev.144.405

Kawano u. a. 2007

KAWANO, Kazuhisa ; KOSUGE, Hiroaki ; OSHIMA, Noriaki ; FUNAKUBO, Hiroshi: Low-Temperature Preparation of Metallic Ruthenium Films by MOCVD Using Bis(2,4-dimethylpentadienyl)ruthenium. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 10 (2007), Nr. 6, S. D60–D62. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2717367>. – DOI 10.1149/1.2717367

Kim u. Rossnagel 2006

Schutzrecht US 007074719 B2 (2006). KIM, Hyungiun ; ROSSNAGEL, Stephen M. (Erfinder).

Kim u. a. 2007a

KIM, Jin-Hyock ; KIL, Deok-Sin ; YEOM, Seung-Jin ; ROH, Jae-Sung ; KWAK, Noh-Jung ; KIM, Jin-Woong: Modified atomic layer deposition of RuO₂ thin films for capacitor electrodes. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 5, S. 052908, 1–3. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2767769>. – DOI 10.1063/1.2767769

Kim u. a. 2004

KIM, Seong K. ; KIM, Wan-Don ; KIM, Kyung-Min ; HWANG, Cheol S. ; JEONG, Jaehack: High dielectric constant TiO₂ thin films on a Ru electrode grown at 250 °C by atomic-layer deposition. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 18, S. 4112–4114. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1812832>. – DOI 10.1063/1.1812832

Kim u. a. 2007b

KIM, Seong K. ; LEE, Sang Y. ; LEE, Sang W. ; HWANG, Gyu W. ; HWANG, Cheol S. ; LEE, Jin W. ; JEONG, Jaehack: Atomic layer deposition of Ru thin films using 2,4-(dimethylpentadienyl)(ethylcyclopentadienyl)Ru by a liquid injection system. In: *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007), Nr. 2, S. D95–D101. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2403081>. – DOI 10.1149/1.2403081

Ko u. a. 2005

KO, Myoung-Gyun ; LEE, Eun-Joo ; PARK, Jong-Wan: High density remote plasma enhanced atomic layer deposition of ruthenium thin films. In: CLAEYS, Cor L. (Hrsg.): *ULSI Process Integration IV: Proceedings of the International Symposium* Bd. PV 2005-06. Pennington, NJ : The Electrochemical Society, 2005 (ECS Proceedings). – ISBN 1-566-77464-0, S. 218–220

Krauthäuser 2009

KRAUTHÄUSER, Hans G.: *Theoretische Elektrotechnik II : Skript zur Vorlesung im Sommersemester*. Dresden, 2009

Kumar u. a. 2009

KUMAR, Sumit ; GREENSLIT, Daniel ; CHAKRABORTY, Tonmoy ; EISENBRAUN, Eric T.: Atomic layer deposition growth of a novel mixed-phase barrier for seedless copper electroplating applications. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 27 (2009), Nr. 3, S. 572–576. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3122664>. – DOI 10.1116/1.3122664

Kwon u. a. 2004a

KWON, Oh-Kyum ; KIM, Jae-Hoon ; PARK, Hyoung-Sang ; KANG, Sang-Won: Atomic layer deposition of ruthenium thin films for copper glue layer. In: *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 2, S. G109–G112. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1640633>. – DOI 10.1149/1.1640633

Kwon u. a. 2004b

KWON, Oh-Kyum ; KWON, Se-Hun ; PARK, Hyoung-Sang ; KANG, Sang-Won: PEALD of a ruthenium adhesion layer for copper interconnects. In: *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 12, S. C753–C756. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1809576>. – DOI 10.1149/1.1809576

Kwon u. a. 2007

KWON, Se-Hun ; KWON, Oh-Kyum ; KIM, Jae-Hoon ; JEONG, Seong-Jun ; KIM, Sung-Wook ; KANG, Sang-Won: Improvement of the morphological stability by stacking RuO₂ on Ru thin films with atomic layer deposition. In: *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 9, S. H773–H777. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2750448>. – DOI 10.1149/1.2750448

Langereis u. a. 2009

LANGEREIS, E. ; HEIL, S. B. S. ; KNOOPS, H. C. M. ; W KEUNING, W. ; VAN DE SANDEN, M. C. M. ; KESSELS, W. M. M.: In situ spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), Nr. 7, S. 073001 (19pp). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/073001>. – DOI 10.1088/0022-3727/42/7/073001

Liao u. a. 1996

LIAO, P. C. ; MAR, S. Y. ; HO, W. S. ; HUANG, Y. S. ; TIONG, K. K.: Characterization of RuO₂ thin films deposited on Si by metal-organic chemical vapor deposition. In: *Thin Solid Films* 287 (1996), Nr. 1-2, S. 74–79

Lide 1999

LIDE, David R. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics : CRCnetBASE 1999*. CD-ROM, Version 1.1. Boca Raton : Chapman & Hall, 1999. – ISBN 0-8493-9720-0

Lin u. a. 1999

LIN, Jun ; MASAOKI, Nakabayasi ; TSUKUNE, Atsuhiko ; YAMADA, Masao: Ta₂O₅ thin films with exceptionally high dielectric constant. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 16, S. 2370–2372. <http://dx.doi.org/10.1063/1.123854>. – DOI 10.1063/1.123854

Mayadas u. Shatzkes 1970

MAYADAS, A. F. ; SHATZKES, M.: Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces. In: *Physical Review B* 1 (1970), Nr. 4, S. 1382–1389. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382>. – DOI 10.1103/PhysRevB.1.1382

Meiere u. a. 2008

MEIERE, Scott ; GEARY, Joan ; THOMPSON, David ; SOUTER, Brian ; LITWIN, Michael ; PECK, John: Evaluation of ruthenium pyrrolyl compounds. In: *AVS Topical Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2008)*. Bruges, 2008

Meiere 2009

Schutzrecht US 7619093 B2 (2009). MEIERE, Scott H. (Erfinder).

Min u. a. 2003

MIN, Y. S. ; BAE, E. J. ; JEONG, K. S. ; CHO, Y. J. ; LEE, J. H. ; CHOI, W. B. ; PARK, G. S.: Ruthenium oxide nanotube arrays fabricated by atomic layer deposition using a carbon nanotube template. In: *ADVANCED MATERIALS* 15 (2003), Nr. 12, S. 1019–1022

Müller u. Ellefson 2010

MÜLLER, Norbert ; ELLEFSON, Robert: Partialdruckmessgeräte. In: **[Jousten 2010]**, S. 577–626

Murray 2009

MURRAY, Kermit K.: *Standard definitions of terms related to mass spectrometry : m/z*. <http://mass-spec.lsu.edu/msterms/index.php/M/z>. Version: PAC Revision 5, 2009

Okamoto u. a. 2002

OKAMOTO, Koji ; SUZUKI, Hiroaki ; SAITO, Masayuki ; TANIUCHI, Junichi ; KURITA, Masaaki ; KITADA, Katsutsugu: Recycling of metal-organic Ru precursor and the influence of organic impurities on the surface morphology of ruthenium films. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (2002), Nr. 1, S. 445–448. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.41.445>. – DOI 10.1143/JJAP41.445

Park u. a. 2008a

PARK, Sang-Joon ; KIM, Woo-Hee ; LEE, Han-Bo-Ram ; MAENG, W. J. ; KIM, Hyungjun: Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition ruthenium and electrical characterization as a metal electrode. In: *Microelectronic Engineering* 85 (2008), Nr. 1, S. 39–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.239>. – DOI 10.1016/j.mee.2007.01.239

Park u. a. 2008b

PARK, Sang-Joon ; KIM, Woo-Hee ; MAENG, W. J. ; YANG, Y. S. ; PARK, C. G. ; KIM, Hyungjun ; LEE, Kook-Nyung ; JUNG, Suk-Won ; SEONG, W. K.: Effect oxygen exposure on the quality of atomic layer deposition of ruthenium from bis(cyclopentadienyl)ruthenium and oxygen. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 21, S. 7345–7349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.02.011>. – DOI 10.1016/j.tsf.2008.02.011

Pireaux u. Sporken 1991

PIREAUX, J. J. ; SPORKEN, R.: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In: GRASSER-BAUER, Manfred (Hrsg.) ; WERNER, H. W. (Hrsg.): *Analysis of microelectronic materials and devices*. Chichester : John Wiley & Sons, 1991. – ISBN 0–471–91713–3, S. 111–150

Planck 1942

PLANCK, Max: Sinn und Grenzen der exakten Wissenschaft. In: *Naturwissenschaften* 30 (1942), Nr. 9, S. 125–133. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01475382>. – DOI 10.1007/BF01475382

Puurunen 2005

PUURUNEN, Riikka L.: Surface chemistry of atomic layer deposition : A case study for the trimethylaluminum/water process. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 12, S. 121301, 1–52. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1940727>. – DOI 10.1063/1.1940727

Rard 1985

RARD, Joseph A.: Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species. In: *Chemical Reviews* 85 (1985), Nr. 1, S. 1–39. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00065a001>. – DOI 10.1021/cr00065a001

Ritala u. Leskelä 2002

RITALA, Mikko ; LESKELÄ, Markku: Atomic layer deposition. In: NALWA, Hari S. (Hrsg.): *Deposition and processing of thin films* Bd. 1. San Diego, CA : Academic Press, 2002. – ISBN 0–12–512909–2, S. 103–159

Schmidt u. a. 2008

SCHMIDT, Daniela ; STREHLE, Steffen ; ALBERT, Matthias ; HENTSCH, W. ; BARTHA, Johann W.: Top injection reactor tool with in situ spectroscopic ellipsometry for growth and characterization of ALD thin films. In: *Microelectronic Engineering* 85 (2008), Nr. 3, S. 527–533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2007.09.006>. – DOI 10.1016/j.mee.2007.09.006

Schröder 1991

SCHRÖDER, Ernst: *Heidelberger Taschenbücher*. Bd. 260: *Massenspektrometrie : Begriffe und Definitionen*. Berlin , Heidelberg : Springer, 1991. – ISBN 3–540–53329–X

Seber u. Wild 1989

SEBER, George Arthur F. ; WILD, Christopher J.: *Nonlinear regression*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1989. – ISBN 0–471–61760–1

Shen u. a. 1991

SHEN, J. Y. ; ADNOT, A. ; KALIAGUINE, S.: An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium. In: *Applied Surface Science* 51 (1991), Nr. 1-2, S. 47–60. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332\(91\)90061-N](http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(91)90061-N). – DOI 10.1016/0169-4332(91)90061-N

Shibutami u. a. 2003

SHIBUTAMI, Tetsuo ; KAWANO, Kazuhisa ; OSHIMA, Noriaki ; YOKOYAMA, Shintaro ; FUNAKUBO, Hiroshi: Ruthenium Film with High Nuclear Density Deposited by MOCVD Using a Novel Liquid Precursor. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (2003), Nr. 9, S. C117–C119. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1592374>. – DOI 10.1149/1.1592374

Strehle u. a. 2008

STREHLE, S. ; SCHUMACHER, H. ; SCHMIDT, D. ; KNAUT, M. ; ALBERT, M. ; BARTHA, J. W.: Effect of wet chemical substrate pretreatment on the growth behavior of Ta(N) films deposited by thermal ALD. In: *Microelectronic Engineering* 85 (2008), Nr. 10, S. 2064–2067. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2008.04.020>. – DOI 10.1016/j.mee.2008.04.020

Suntola u. Antson 1977

Schutzrecht US 4058430 (A) (1977). SUNTOLA, Tuomo ; ANTONSON, Jorma (Erfinder).

Todd 1991

TODD, John F. J.: Recommendations for nomenclature and symbolism for mass spectroscopy : (including an appendix of terms used in vacuum technology). In: *Pure and Applied Chemistry* 63 (1991), Nr. 10, S. 1541–1566. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199163101541>. – DOI 10.1351/pac199163101541

Tompkins 2006

TOMPKINS, Harland G.: *A user's guide to ellipsometry*. Mineola N.Y. : Dover Publications, 2006. – ISBN 0–486–45028–7

Tompkins u. Irene 2005

TOMPKINS, Harland G. (Hrsg.) ; IRENE, Eugene A. (Hrsg.): *Handbook of ellipsometry*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2005. – ISBN 3–540–22293–6

Valvoda u. Järvinen 1990

VALVODA, By B. ; JÄRVINEN, M.: On the Harris texture index. In: *Powder Diffraction* 5 (1990), Nr. 4, S. 200–203

VDI-Fachbereich Technische Gebäudeausrüstung 2009

VDI-FACHBEREICH TECHNISCHE GEBÄUDEAUSRÜSTUNG: *Reinraumtechnik – Qualität, Erzeugung und Verteilung von Reinstwasser – Mikroelektronik und andere technische Anwendungen*. Düsseldorf, 2009

Weaver u. Frederikse 1999

WEAVER, J. H. ; FREDERIKSE, H. P.: Optical properties of metals and semiconductors. In: [**Lide 1999**]

Woollam Co., Inc. 2006

WOOLLAM Co., INC., J. A.: *Guide to using WVASE32®*. Lincoln, NE, 2006

Woollam Co., Inc. 2009

WOOLLAM Co., INC., J. A.: *CompleteEASE™ data analysis manual*. Version 4.05. Lincoln, NE, 2009

Xie u. a. 2009

XIE, Qi ; JIANG, Yu-Long ; MUSSCHOOT, Jan ; DEDUYTSCHÉ, Davy ; DETAVERNIER, Christophe ; MEIRHAEGHE, Roland L. ; BERGHE, Sven van d. ; RU, Guo-Ping ; LI, Bing-Zong ; QU, Xin-Ping: Ru thin film grown on TaN by plasma enhanced atomic layer deposition. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), Nr. 16, S. 4689–4693. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.001>. – DOI 10.1016/j.tsf.2009.03.001

Yim u. a. 2008

YIM, Sung-Soo ; LEE, Do-Joong ; KIM, Ki-Su ; KIM, Soo-Hyun ; YOON, Tae-Sik ; KIM, Ki-Bum: Nucleation kinetics of Ru on silicon oxide and silicon nitride surfaces deposited by atomic layer deposition. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 11, S. 113509, 1–9

Yoon u. a. 2002

YOON, Dong-Soo ; ROH, Jae S. ; BAIK, Hong K. ; LEE, Sung-Man: Future direction for a diffusion barrier in future high-density volatile and nonvolatile memory devices. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 27 (2002), Nr. 3, S. 143–226. <http://dx.doi.org/10.1080/10408430208500495>. – DOI 10.1080/10408430208500495

Zhang u. a. 2007

ZHANG, Min ; CHEN, Wei ; DING, Shi-Jin ; WANG, Xin-Peng ; ZHANG, David W. ; WANG, Li-Kang: Investigation of atomic-layer-deposited ruthenium nanocrystal growth on SiO₂ and Al₂O₃ films. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 25 (2007), Nr. 4, S. 775–780. <http://dx.doi.org/10.1116/1.2746874>. – DOI 10.1116/1.2746874

DANKSAGUNG

Um es einmal mit den Worten des Alten Testaments auszudrücken:

„Ich habe eine kleine Zeit Mühe und Arbeit gehabt, und habe großen Trost gefunden.“

[Jesus Sirach 51, 35]

Ich möchte allen sehr herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt den nachfolgend genannten Personen, da diese Arbeit ohne ihre Unterstützung nicht zustande gekommen wäre:

Prof. Dr. J. W. Bartha für die Betreuung der Diplomarbeit, viel Geduld und konstruktive Gespräche und das Wecken meiner Begeisterung in der Halbleitertechnologischen Forschung.

Dr. Matthias Albert für die Vermittlung interessanter Themen zur Studien- und Diplomarbeit, die Vorbereitung meiner Konferenzteilnahmen in Hamburg und Berlin sowie die administrative Hilfe bei meinen Arbeitsverträgen.

Martin Knaut für die geduldige Betreuung der Diplomarbeit, sowohl in Gesprächen als auch an der Anlage sowie der Messtechnik.

Marion Geidel, Volker Neumann für die sorgfältige Auswertung von XPS-Messungen sowie konspirative Gespräche, mentale Unterstützung und ein hervorragendes Lektorat.

Zoulfia Ritter, Heidrun Hiemann für die Übernahme von AFM- bzw. Laserprofilometrie-Messungen

Dr. Ingolf Ender vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) für XRD-Messungen und die gute Zusammenarbeit.

Stefan Riedel, Marcus Mildner und Dr. Lutz Wilde vom Fraunhofer-Center Nanoelektronische Technologien (CNT) für XRR- und TEM-Messungen.

Daniela Schmidt, Christoph Hoßbach, Mitarbeiter der ALD-Runde für das Heranführen an die ALD 300-Anlage sowie konstruktive Kritik und das Erarbeiten von Wissenschaftlichkeit.

Gesellschaft von Freunden und Förderern der TU Dresden e. V. für finanzielle Unterstützung bei meinen Reisen nach Bad Hofgastein, Hamburg und Berlin.

Dr. Thomas Wagner von L.O.T.-Oriel für die Hilfe am Ellipsometer aus der Ferne.

NanoCharM-Konsortium für eine phantastische Winterschule Ellipsometrie.

III ANHANG

A THEORETISCHE GRUNDLAGEN VERWENDETER MESSTECHNIK

A.1 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine zerstörungsfreie Methode zur chemischen Analyse von Oberflächen, die auf einer der fundamentalen Wechselwirkungen von Strahlung mit Materie beruht: dem photoelektrischen Effekt.¹ Dabei wird eine Materialprobe im Vakuum mit Photonen aus einer Röntgenröhre bestrahlt, sodass ein Elektron in einem Atom des Festkörpers die Energie eines Photons $h\nu$ absorbiert und den Festkörper als sogenanntes Photoelektron mit der kinetischen Energie E_k verlassen kann. Diese kinetische Energie wird dann sehr genau mit einem elektrostatischen Analysator gemessen. Über den Energieerhaltungssatz kann daraus die Bindungsenergie des Photoelektrons in Bezug auf das Fermi-Niveau extrahiert werden:

$$E_b^F = h\nu - E_k - \phi_{\text{Spektrometer}} \quad , \quad (\text{A.1})$$

wobei E_k die außerhalb des Festkörpers gemessene kinetische Energie des Photoelektrons, und $\phi_{\text{Spektrometer}}$ die Austrittsarbeit des messenden Spektrometers ist.

Die von einem Atom des Festkörpers emittierten Photoelektronen besitzen, je nach der Art des Atoms sowie ihrem elektronischen Niveau, verschiedene kinetische Energien. Damit können in einem Photoelektronenspektrum alle Elemente des Periodensystems (außer Wasserstoff) über ihre charakteristischen elektronischen Energieniveaus nachgewiesen werden, sofern sie sich an der Oberfläche einer untersuchten Materialoberfläche befinden. Darüber hinaus hängt die kinetische Energie der Photoelektronen auch von der chemischen Umgebung des ionisierten Atoms ab. Befindet sich ein Atom in einer chemischen Bindung mit einem anderen Atom, werden Ladungen zu einem elektronegativeren Nachbarn hin bzw. von einem Elektropositiveren weg verlagert, wodurch sich die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons entsprechend verringert bzw. erhöht. Über das Studium dieser „chemischen Verschiebung“ wird die Elementaranalyse um eine chemische Analyse ergänzt. [Pireaux u. Sporken 1991, S. 112 - 115]

Das am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik verwendete Gerät Multiprobe® von Omicron Nanotechnology GmbH generiert Photoelektronen mit einer nicht-monochromatischen Aluminium $K\alpha$ -Röntgenstrahlung, d. h. hauptsächlich mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV. Das Spektrometer besitzt eine Austrittsarbeit von 4,5 eV und arbeitet bei einer Passenergie von 50 eV.² Die Erfassung bzw. Auswertung der XP-Spektren erfolgt mit den Programmen EISphera v. 5.5 sowie MultiPak v. 8.1 b. Hierbei wird auf die Erfahrung der Mitarbeiter Marion Geidel und Martin Knaut zurückgegriffen.

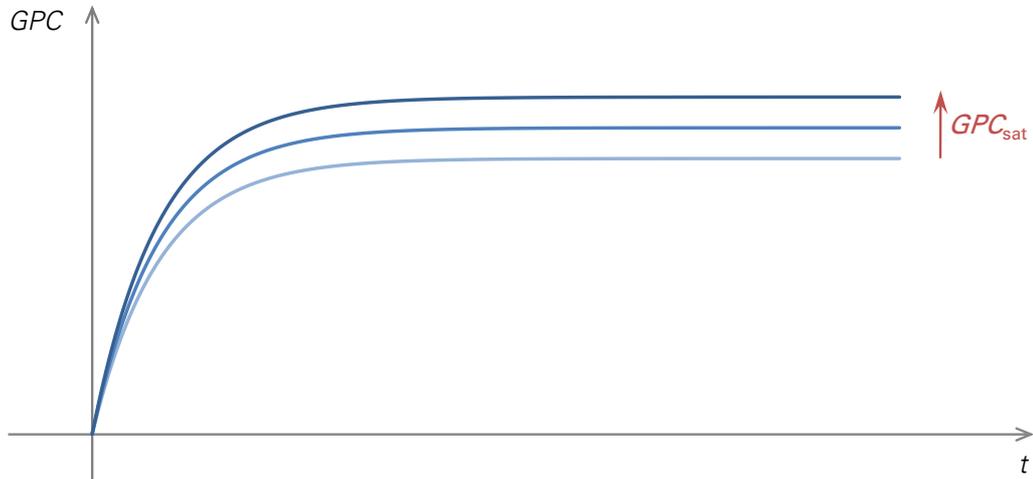
¹Das gleiche Messverfahren wird häufig auch als Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (engl.: *electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA) bezeichnet, um das Entfernen von Elektronen aus einer inneren Schale eines Atoms zur Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Probe zu verdeutlichen.

²Näheres zum Gerät beschreiben Strehle u. a. [2008] sowie Schmidt u. a. [2008].

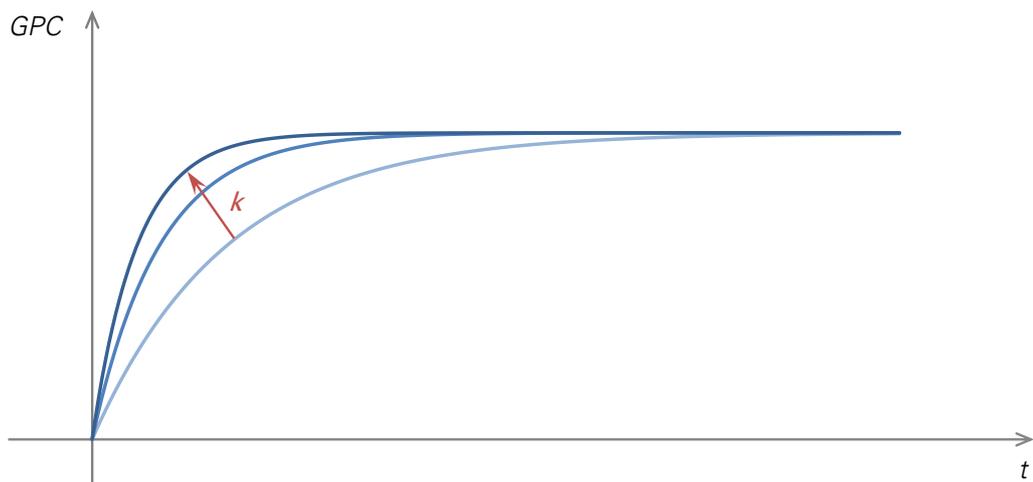
B PARAMETEREINFLÜSSE IM MONOMOLEKULAREN WACHSTUMSMODELL

Abbildung B.1 Theoretische Parametereinflüsse im monomolekularen Wachstumsmodell $GPC(t) = GPC_{\text{sat}} \cdot [1 - e^{-k(t-t_0)}]$.

a Variation des Sättigungswertes GPC_{sat} .



b Variation des Proportionalitätsfaktors k .



c Variation des Schnittpunktes t_0 mit der Zeitachse.

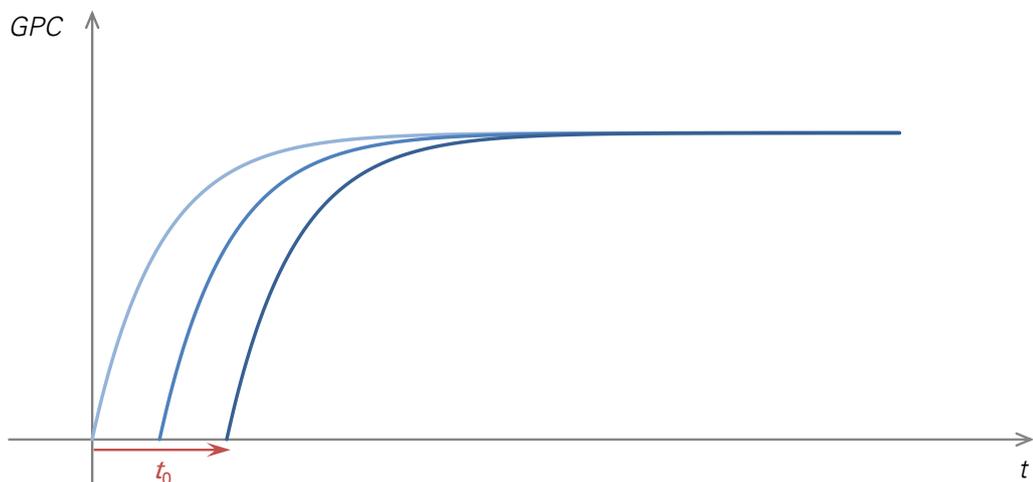
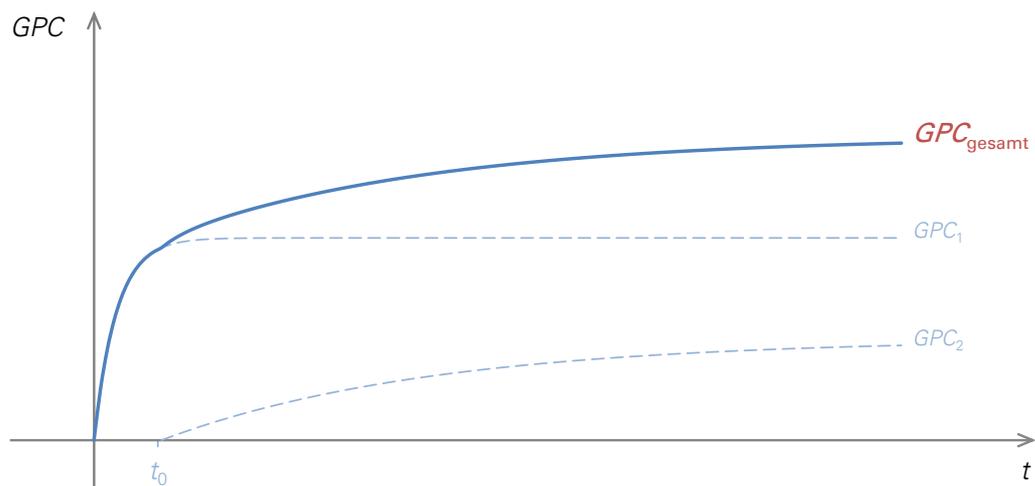


Abbildung B.2 Superposition eines schnelleren mit einem langsameren (verzögerten) Wachstumsvorgang.

$$GPC(t) = GPC_{\text{sat}, 1} \cdot [1 - e^{-k_1 t}] + GPC_{\text{sat}, 2} \cdot [1 - e^{-k_2(t-t_0)}]$$



C WEITERE ABBILDUNGEN

Abbildung C.1 Bestimmen der Ätzrate von 0,5 %-iger HF-Säure anhand der Schichtdickenabnahme eines 140 nm dicken thermisch gewachsenen Siliciumdioxids (SiO₂).

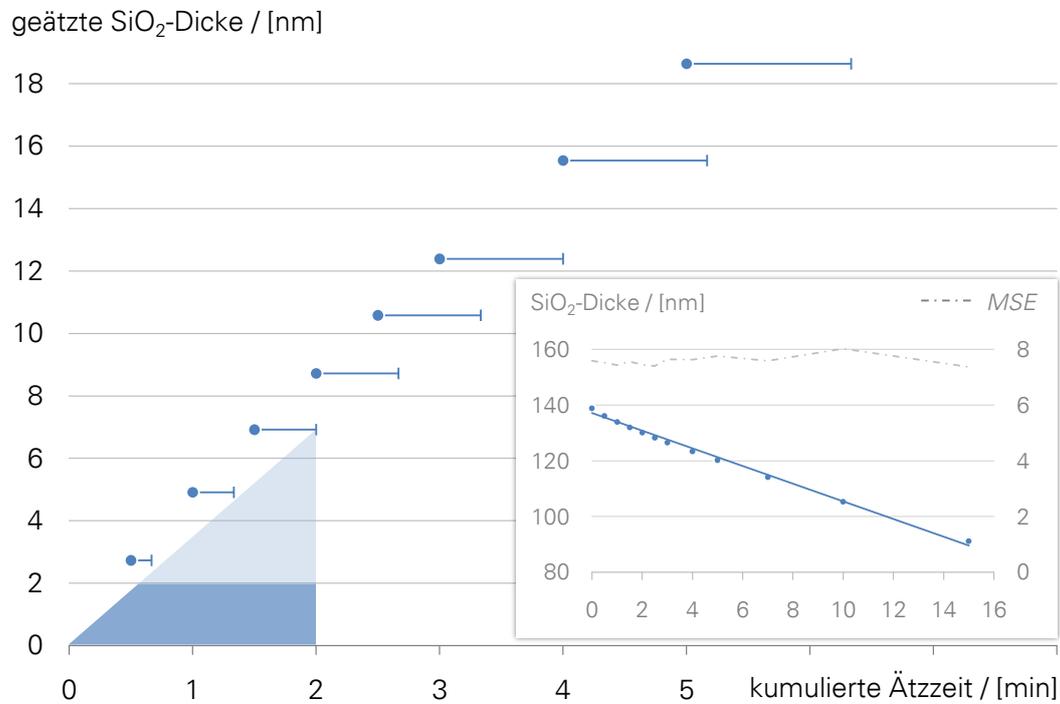


Abbildung C.2 Abhängigkeit der Oberflächen-Rauheit (R_q) eines Silicium-Substrates von der Ätzzeit in 0,5 %-iger HF-Säure.

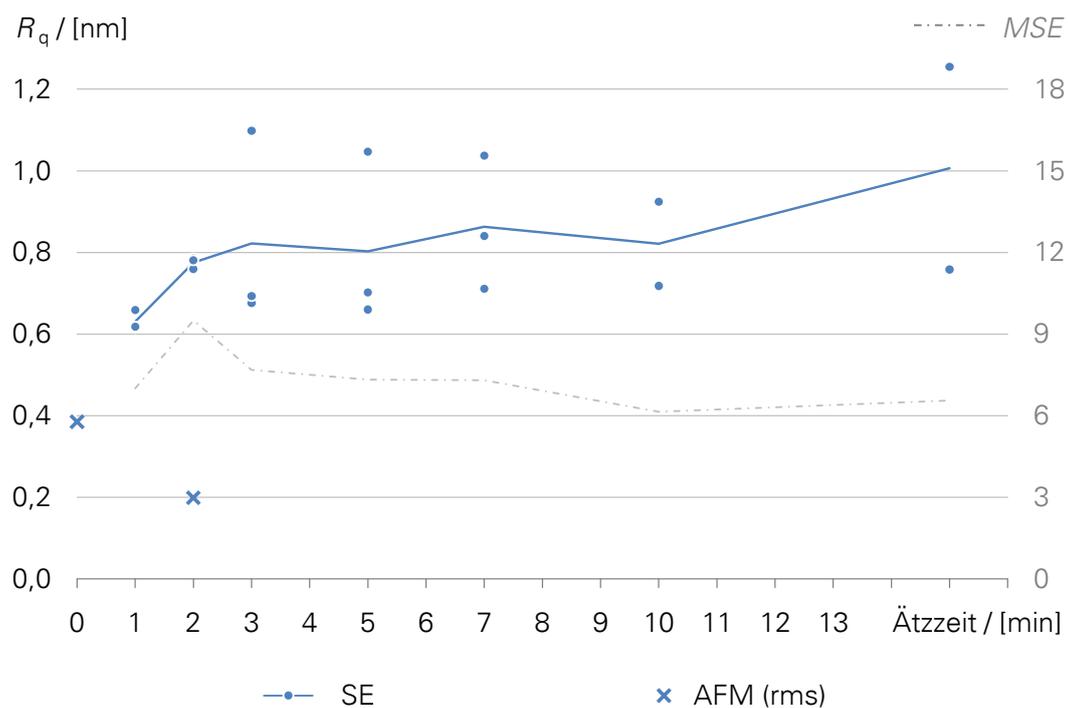


Abbildung C.3 Temperaturabhängigkeit des optischen Materialparameters ϵ_2 für Silicium, aus einem Materialmodell.⁴

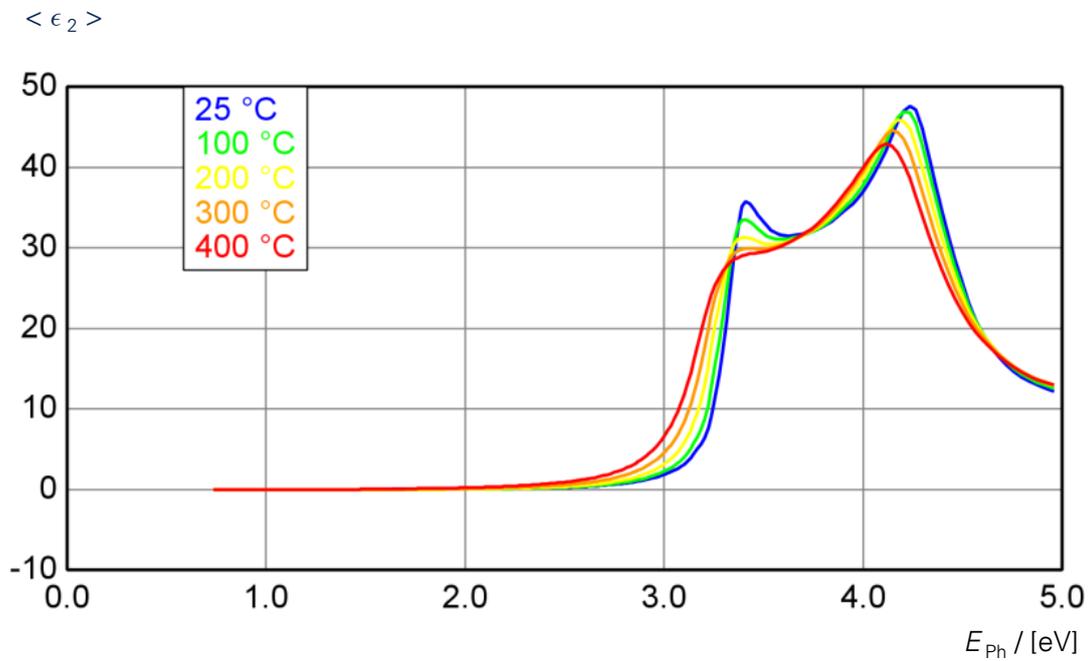


Abbildung C.4 Aufheizen zum Temperieren der Substrate.

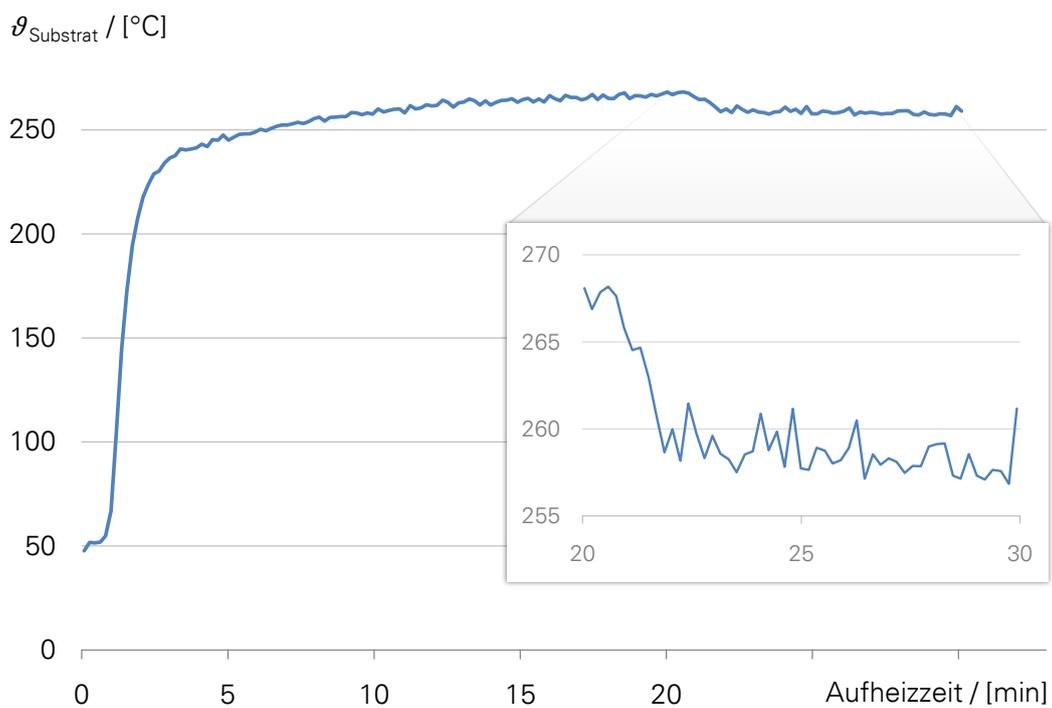


Abbildung C.5 Bestimmen der Substrat-Ist-Temperatur.

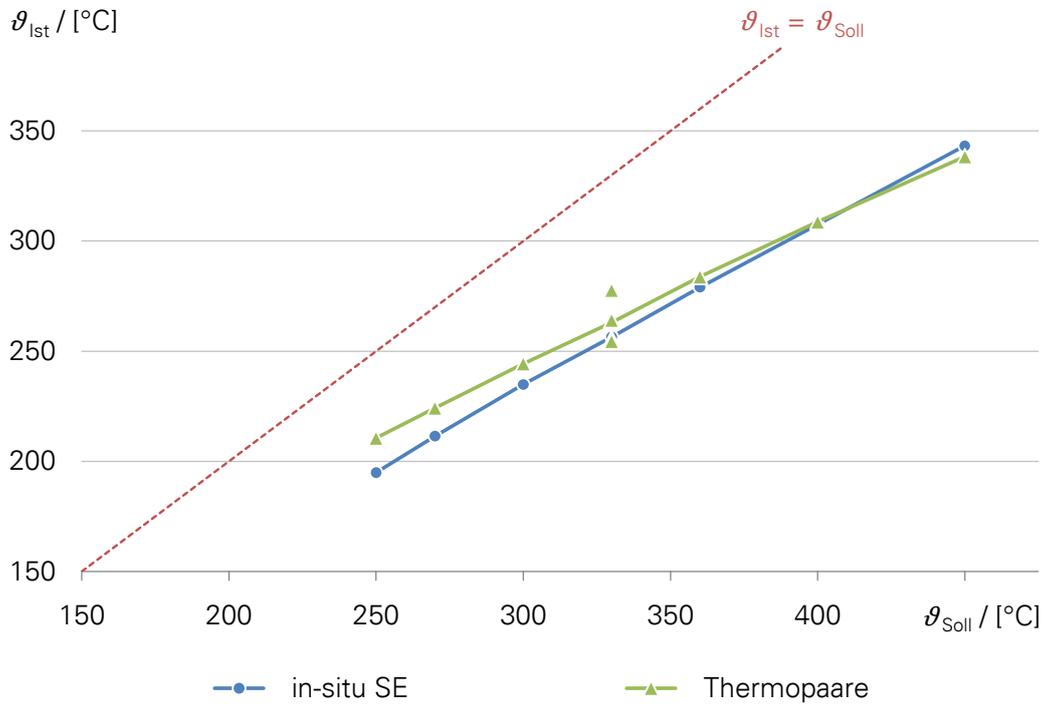


Abbildung C.6 Streuung der Substrattemperatur ($\vartheta_{\text{Substrat}}$) zu Prozessbeginn sowie während eines Prozesses.

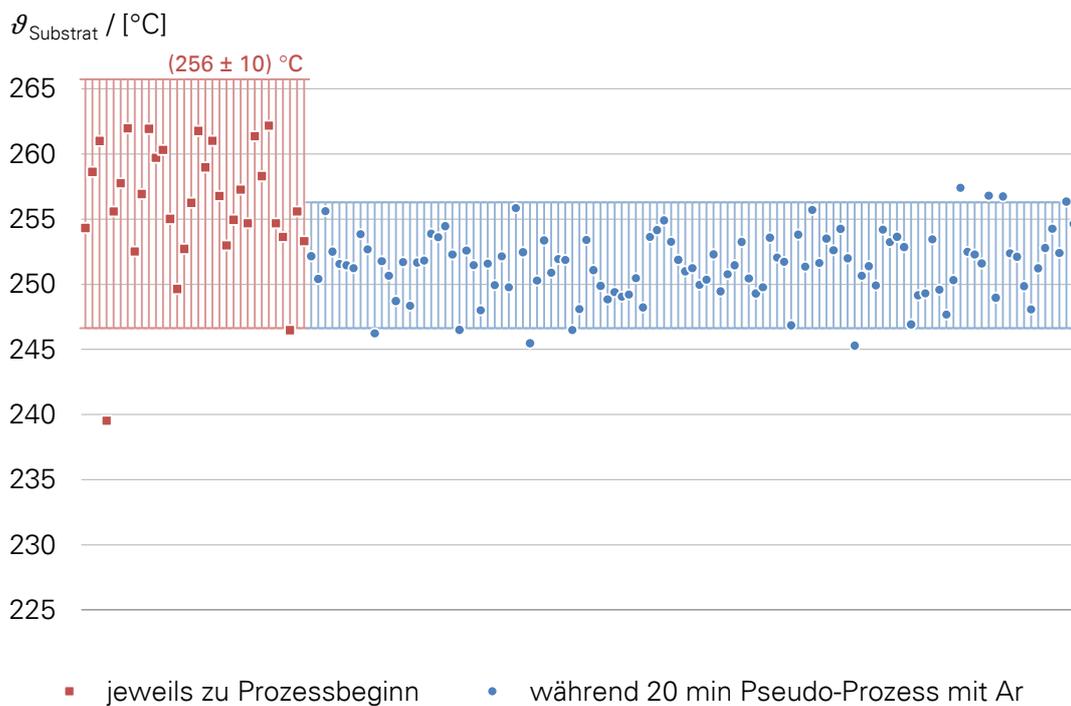


Abbildung C.7 Streuung des Einfallswinkels (θ) des Ellipsometers.

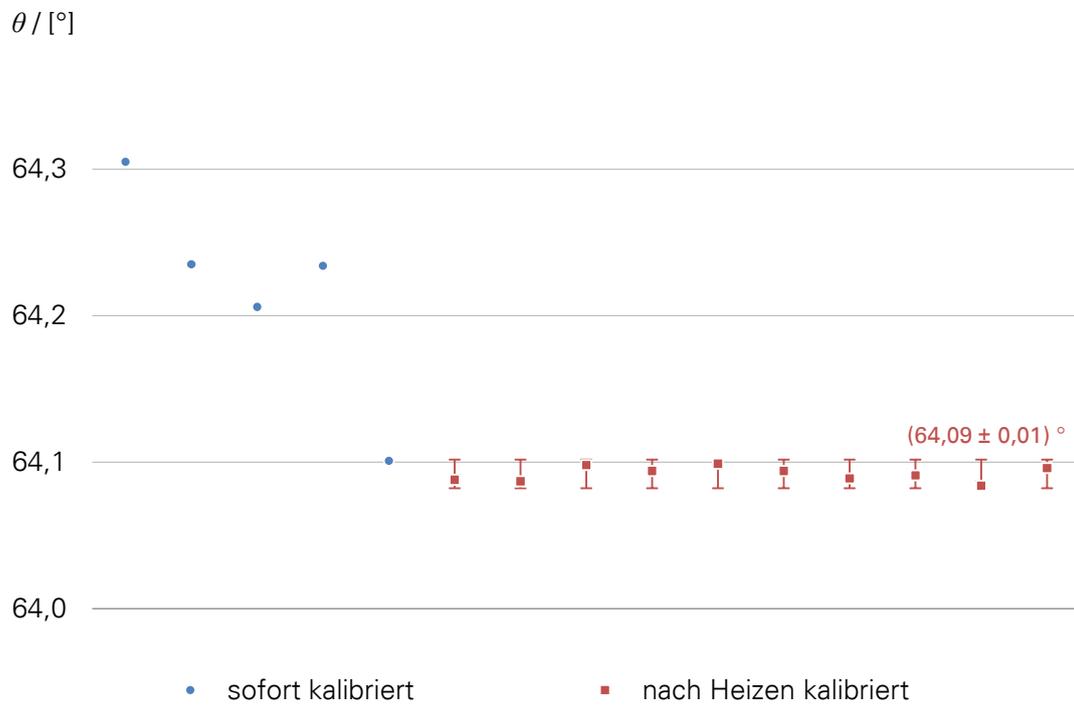


Abbildung C.8 Röntgenreflektometrie (XRR)-Spektrum für eine ungefähr 10 nm dicke Ru-Schicht aus thermischer Atomlagenabscheidung auf Silicium.

