

**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DRESDEN**

**FAKULTÄT ELEKTROTECHNIK UND  
INFORMATIONSTECHNIK**

Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik

## **DIPLOMARBEIT**

Thema: Beeinflussung funktionaler Schichteigenschaften bei der thermischen  
Atomlagenabscheidung von Tantalnitrid sowie Ruthenium

Vorgelegt von: Tillmann Walther

geboren am 12. November 1988 in Dresden

zum  
Erlangen des akademischen Grades

## **DIPLOMINGENIEUR**

(Dipl.-Ing.)

Betreuer: Dipl.-Ing. Marcel Junige, Dr. Christoph Klaus

Verantwortlicher Hochschullehrer: Prof. Dr. rer. nat. Johann Bartha

Tag der Einreichung: 14. März 2014

## **Abstract (dt.)**

Thermische TaN ALD mit den Präkursoren TBTDET und TBTEMT, NH<sub>3</sub> als zweiten Reaktanten und Ar als inertes Spülgas ist untersucht worden. Als Messverfahren zur Bewertung ist zeitlich aufgelöste in-situ spektroskopische Ellipsometrie mit einer Datenerfassungsrate von 0,86 Datenpunkte/s, sowie in-vacuo XPS und AFM verwendet worden. Es konnten sehr glatte homogene geschlossene TaN-Dünnschichten mit einem Ta:N-Verhältnis von 0,6, -Verunreinigungen von ca. 5 at.% (TBTDET) bzw. 9 at.% (TBTEMT) und einem GPC von ca. 0,6 nm/Zyklus im linearen Wachstumsbereich hergestellt werden. Eine O<sub>3</sub>-Vorbehandlung einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche beschleunigt die initiale Phase der TaN-Abscheidung. Die abgeschiedenen TaN-Schichten zeigen sich sehr reaktiv auf O<sub>2</sub>.

## **abstract (en.)**

Thermal ALD with the precursors TBTDET and TBTEMT, NH<sub>3</sub> as the second reactant and Ar as inert purging gas was studied. For measuring purposes time-resolved in-situ spectroscopic ellipsometry with an data acquisition rate of 0,86 data points/s, in-vacuo XPS and AFM was used. It was possible to deposit very smooth homogenous closed TaN thin films with a Ta:N rate of about 0,6, contaminations of 5 at.% (TBTDET) and 9 at.% (TBTEMT), respectively, and a GPC of about 0,6 nm/Zyklus. An O<sub>3</sub> pretreatment of a SiO<sub>2</sub> surface accelerated the initial phase of the TaN Atomlagenabscheidung (ALD) deposition. These TaN-Schichten were very reactiv against O<sub>2</sub>.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I. Theorie</b>	<b>4</b>
<b>2. Anwendungsfelder von TaN &amp; Ru-ALD-Dünnschichten</b>	<b>5</b>
2.1. Anwendungsfelder von TaN ALD Dünnschichten . . . . .	5
2.2. Anwendungsfelder von Ru ALD Dünnschichten . . . . .	5
2.3. TaN/Ru-Schichtstapel als Cu-Diffusionsbarriere . . . . .	6
<b>3. Atomlagenabscheidung (ALD)</b>	<b>8</b>
3.1. Idealisiertes Grundprinzip der ALD . . . . .	8
3.2. Mögliche Nichtidealitäten eines ALD-Prozesses . . . . .	10
3.3. Klassifikation von ALD-Prozessen . . . . .	12
3.4. TaN-Abscheidung mithilfe eines thermischen TBTDET bzw. TBTEMT und NH <sub>3</sub> -Prozesses . . . . .	13
3.5. Ru-Abscheidung mithilfe eines ALD-Prozesses . . . . .	16
<b>4. Grundlagen von Schichtcharakterisierungsmethoden</b>	<b>17</b>
4.1. Spektroskopische Ellipsometrie (SE) . . . . .	17
4.2. Röntgenphotonenelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	19
4.3. Rasterkraftmikroskopie im nicht-Kontakt-Modus (non-contact AFM) . .	20
4.4. Vierspitzenprober (4PP) . . . . .	21

<b>II. Praxis</b>	<b>23</b>
<b>5. Experimentelle Methodik</b>	<b>24</b>
5.1. ALD-Reaktor mit in-situ Ellipsometer und in-vacuo XPS und AFM/STM	24
5.1.1. Prozesskammer	24
5.1.2. In-situ Ellipsometer und in-vakuo Messtechnik	24
5.1.3. Bei ALD TaN-Prozessen verwendete Parameter	25
5.2. ALD-Reaktor mit Blitzlampenfeld für Blitz-ALD	26
5.3. Vorgehensweise bei der in-situ Ellipsometrie	27
5.3.1. Übersicht	27
5.3.2. Details zur Datenerfassung	29
5.3.3. Details zur optischen Modellierung	32
5.3.4. Datennachbearbeitung: Erstellung von ALD-Zyklus-Wachstums Diagrammen	40
5.3.5. Datennachbearbeitung: Extrahierung von Parametern aus ALD- Zyklus-Wachstums Diagrammen	41
5.3.6. Fehlerbetrachtung	43
5.4. Vorgehensweise bei XPS-Experimenten	43
5.5. Weitere verwendete ex-situ Messtechniken	45
5.6. O <sub>2</sub> -Aufnahme einer abgeschiedenen TaN-Schicht	46
<b>6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage</b>	<b>47</b>
6.1. O <sub>3</sub> -Vorbehandlung	47
6.1.1. Einführung	47
6.1.2. Auswirkungen auf natives und thermisches SiO <sub>2</sub>	47
6.1.3. Temperatureinfluss	49
6.2. Analyse mithilfe von Präkursor TBTDET abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten	50
6.2.1. Verwendete Prozessparameter	50
6.2.2. Initialer (heterogener) Wachstumsbereich	51
6.2.3. Linearer (homogener) Wachstumsbereich	52
6.2.4. CVD-Verhalten von TBTDET bei 160 und 210 °C	55
6.2.5. Nachbehandlungen (Tempern und O <sub>2</sub> -Aufnahme)	56

6.2.6. Fazit . . . . .	58
6.3. Analyse mithilfe von Präkursor TBTEMT abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten . . . . .	58
6.3.1. Initialer (heterogener) Wachstumsbereich . . . . .	58
6.3.2. Linearer (homogener) Wachstumsbereich . . . . .	60
6.3.3. Nachbehandlung mit O <sub>2</sub> . . . . .	64
6.3.4. Fazit . . . . .	64
6.4. Vergleich der Präkursoren TBTDET & TBTEMT für die thermische TaN-ALD . . . . .	66
6.4.1. Einführung . . . . .	66
6.4.2. Vergleich XPS-Ergebnisse & O <sub>2</sub> -Aufnahme . . . . .	67
6.4.3. Vergleich iSE-Ergebnisse . . . . .	68
6.4.4. Vergleich AFM-Ergebnisse . . . . .	70
6.4.5. Fazit . . . . .	70
 <b>7. Prozessentwicklung an Flash-ALD-Anlage</b>	 <b>71</b>
7.1. Einführung . . . . .	71
7.2. Temperaturvariation . . . . .	72
7.3. Pulszeitvariationen . . . . .	73
7.4. Eigenzersetzung von TBTEMT (CVD-Abscheidung) . . . . .	76
7.5. Zusammenfassung zur Prozessentwicklung . . . . .	77
7.6. Erste Ergebnisse zum Blitzeinfluss . . . . .	77
7.6.1. Einführung . . . . .	77
7.6.2. Rauheit (AFM-Ergebnisse) . . . . .	78
7.6.3. chemische Zusammensetzung(XPS-Ergebnisse) . . . . .	79
 <b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	 <b>81</b>
 <b>III. Anhang</b>	 <b>83</b>
 <b>A. XPS-Ergebnis von O<sub>2</sub>-Nachbehandlung mit Präkursor TBTEMT</b>	 <b>84</b>
 <b>Literaturverzeichnis</b>	 <b>85</b>

*Inhaltsverzeichnis*

**Glossar**

**96**

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Einfluss Skalierung auf Geschwindigkeit . . . . .	1
3.1. Teilschritte eines zwei Komponenten ALD-Prozesses . . . . .	8
3.2. Teilschritte eines zwei Komponenten ALD-Prozesses mit dargestellten Nicht-Idealitäten . . . . .	10
4.1. Visualisierung des Fotoelektrischen Effekts . . . . .	19
5.1. Schematische Darstellung der verwendeten Vakuum-Prozesskammer mit iSE-Messtechnik . . . . .	25
5.2. Schematische Darstellung des verwendeten flash-ALD-Reaktors . . . . .	26
5.3. Prinzipielle Vorgehensweise bei der Modellentwicklung für die iSE . . . . .	28
5.4. Einfluss der Anpassung der $\Psi$ -Offsets zur Berücksichtigung der out-of-plane Fenstereffekte . . . . .	31
5.5. Bei iSE Auswertungen verwendete Schichtstapelmodelle für ALD-TaN . . . . .	33
5.6. Zusammenhang zwischen Substrateizertemperatur und Abscheidetemperatur . . . . .	34
5.7. ALD-Zyklus-Wachstums-Zeit-Diagramm eines TBTDET-NH <sub>3</sub> -Prozesses; grobes Modell . . . . .	37
5.8. ALD-Zyklus-Wachstums-Zeit-Diagramm eines TBTDET-NH <sub>3</sub> -Prozesses; genaues Modell . . . . .	41
5.9. ALD-Zyklus-Wachstums-Zeit-Diagramm eines TBTDET-NH <sub>3</sub> -Prozesses; genaues Modell; verbesserte Synchronisation iSE-Messtechnik und ALD-Prozesstechnik . . . . .	42
5.10. XP-Spektrum eines N 1s - Ta 4p <sub>3</sub> peaks einer ALD Tantalnitrid (TaN)-Schicht mit erfolgten Auswertungskurven . . . . .	44

## Abbildungsverzeichnis

6.1. Einfluss von Ozon ( $O_3$ ) auf die per iSE gemessene Siliziumdioxid ( $SiO_2$ )-Schichtdicken . . . . .	48
6.2. Reaktionsparameter der $O_3$ -Reaktion auf cSi + nativem $SiO_2$ . . . . .	49
6.3. initialer Wachstumsbereich mithilfe von TBTDET hergestellter TaN-Schichten mit iSE beobachtet . . . . .	51
6.4. Inkubationszyklen in Abhängigkeit der Substratheizertemperatur für mit Präkursor TBTDET hergestellte ALD TaN-Schichten . . . . .	52
6.5. ALD-Wachstumsdiagramme eines Zyklus im linearen Bereich mit TBTDET, Ar, $NH_3$ , Ar . . . . .	53
6.6. Aus Abbildung 6.5 extrahierte Parameter . . . . .	54
6.7. iSE Schichtdickenänderungs ( $\Delta d$ ) Ergebnisse bei abwechselnden Pulsen von 10 s TBTDET und 45 s Ar . . . . .	55
6.8. in-vacuo XPS-Ergebnisse nach 100 Zyklen TBTDET- $NH_3$ -ALD Prozesse	56
6.9. 2 h Nachtemperung der ALD-TaN-Schicht bei einer Substratheizertemperatur von $400^\circ C$ . . . . .	57
6.10. Inkubationszyklen in Abhängigkeit der Substratheizertemperatur für mit Präkursor TBTDET hergestellte ALD TaN-Schichten . . . . .	59
6.11. Betrachtungen zum ersten Wachstumszyklus nach $O_3$ -Vorbehandlung .	60
6.12. Per XPS bestimmte Elementanteile (Atomprozent) bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedener TaN-Schichten . . . . .	61
6.13. glsentrytextALD-Wachstumsdiagramme für mithilfe des Präkursors TBTEMT hergestellte TaN- Schichten . . . . .	62
6.14. GPC in Abhängigkeit der eingestellten Substratheizertemperatur bei der TBTEMT-Abscheidung . . . . .	63
6.15. Zusätzliche extrahierte ALD-Parameter . . . . .	64
6.16. Per AFM ermittelte Rauheiten . . . . .	65
6.17. AFM-Abbildung der Oberfläche einer TaN-Probe . . . . .	66
6.18. Differenzen der Elementanteile einer TaN-Schicht von Ta, N und O nach 60 s $O_2$ -Behandlung . . . . .	67
6.19. Vergleich der Präkursoradsorption zwischen den Präkursoren TBTDET & TBTEMT im linearen Bereich . . . . .	69



7.1.	approximierter optischer Wachstum pro Zyklus (GPC) in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur . . . . .	73
7.2.	approximierter optischer GPC in Abhängigkeit der Präkursorpulszeit bei Abscheidetemperaturen von ca. 200 & 250 °C . . . . .	74
7.3.	Teilergebnisse der Prozessentwicklung an der flash-ALD-Anlage . . . . .	75
7.4.	AFM-Ergebnisse . . . . .	78
7.5.	XPS Ergebnisse mit Zwischensputterschritten . . . . .	80
A.1.	Elementanteile der Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen abge- schiedener TaN-Schichten nach 60 s O <sub>2</sub> -Behandlung . . . . .	84
A.2.	Chemische Struktur von TBTDET; farbig dargestellte Zahlen bedeuten Bindungsenergie der Einzelbindung in kJ/mol; aus [4] . . . . .	101
A.3.	Chemische Struktur von TBTEMT; farbig dargestellte Zahlen bedeuten Bindungsenergie der Einzelbindung in kJ/mol; aus [4] . . . . .	102

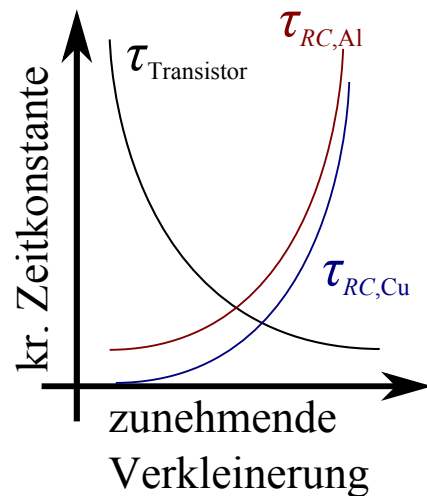
# Tabellenverzeichnis

3.1. Übersicht der Ergebnisse ausgewählter thermischer TBTDET/NH <sub>3</sub> ALD Prozesse . . . . .	14
5.1. Verwendete Standartpulszeiten und Präkursorbubblertemperaturen für die durchgeführten thermischen ALD-TaN-Prozesse . . . . .	26
5.2. Vergleich verschiedener Auswertemethoden bei der verwendeten in-situ Ellipsometrie . . . . .	38
5.3. Für die Auswertung herangezogene Röntgenphotonenelektronenspektroskopie (XPS)-Peaks . . . . .	45
6.1. XPS Ergebnisse bei Analyse der Ausgangssubstrate vor und nach O <sub>3</sub> -Vorbehandlung bei einer Substrateizertemperatur von 250 °C . . . . .	48

# 1. Einleitung

In der Mikroelektronik werden integrierte Schaltkreise mit immer kleineren minimalen Strukturabmessungen der auf einem Silizium (Si)-Chip integrierten aktiven Bauelemente hergestellt. Diese zunehmende Miniaturisierung führt zu immer kleineren Leiterbahnquerschnitten in der Verdrahtung und damit zu einem höheren elektrischen Widerstand und größeren Stromdichten. Infolgedessen erhöht sich die für die Umladungsgeschwindigkeit einer Leiterbahn charakteristische Zeitkonstante  $\tau_{RC} = RC$ . [6] Um diesem Geschwindigkeitsverlust entgegenzuwirken werden zum einen Low- $\kappa$ -Isolatormaterialien mit kleineren relativen Permittivitäten in Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  verwendet und zum anderen wurde das auf Aluminium (Al) basierenden Metallisierungssystem durch Kupfer (Cu) beziehungsweise Kupferlegierungen ersetzt. Dies bringt die Vorteile einer höheren Schaltgeschwindigkeit (Abbildung 1.1), eines geringeren Widerstands, sowie einer höheren Elektromigrationsbeständigkeit [38] mit sich. [3]

Durch die Verwendung von Cu anstatt von Al ergeben sich neue Herausforderungen: Cu im Isolator erhöht Leckströme durch das Isolatormaterial, Cu in Si-Halbleiterbauelementen zerstört deren Funktion aufgrund der Austrittsarbeit von Cu zwischen Valenz- und Leitungsbandkante des Si. Daher muss Cu-Diffusion von den Leitbahnen weg zuverlässig verhindert werden.



**Abb. 1.1.:** Einfluss Skalierung auf Schaltungsgeschwindigkeit; mit zunehmender Miniaturisierung erhöht sich  $\tau_{RC}$  und wird gegenüber  $\tau_{Transistor}$  dominant

## 1. Einleitung

sig verhindert werden. Außerdem wird für die Durchführung eines Damascenprozesses (elektrochemische Metallabscheidung aus flüssiger Phase) eine leitfähige Startsaatschicht benötigt. Diese beiden Hauptziele können mithilfe einer zusätzlichen Barrierenschicht oder eines zusätzlichen Barrierenschichtsystems mit folgenden Hauptanforderungen erreicht werden.

Die Schicht muss eine zuverlässige Barrierewirkung gegenüber Cu-Diffusion bieten, um Degradation angrenzender Schichten zu verringern und deren Funktionalität aufrecht zu halten. Mechanische Stabilität und gute Haftung auf dem entsprechenden Substrat sind Grundvoraussetzungen für den praktischen Einsatz. Geringe Rauheit und Abscheidung einer in sich geschlossenen Schicht wird für die Funktionalität und Folgeprozesse benötigt. Hohe Schichtuniformität (Homogenität über den gesamten Wafer, sowie Konformität entlang von Gräben, Vias mit hohem Aspektverhältnis (AR)) ist erforderlich, um die Cu-Barrierewirkung auch in tiefen Gräben gewährleisten zu können, sowie um durchgängige elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. Ein geringer elektrischer Widerstand für schnelleres Umladeverhalten, geringere Selbsterwärmung, sowie Unterstützung als Saatschicht für den Damascene-Prozesses. Für die Höchstintegration sollten diese Eigenschaften bei möglichst geringer Schichtdicke erreicht werden.

Vor allem im Bereich der Schichtuniformität stößt man für größere Strukturabmessungen etablierten Abscheideverfahren für Barrierenschichten (physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD)- und chemische Gasphasenabscheidung (CVD)-Technologien) an Grenzen. In Grabenstrukturen mit hohem AR können keine konformen Schichten hergestellt werden. Abhilfe könnten ALD-Prozesse liefern, da diese mithilfe von selbstbegrenzenden Wachstum Schichten abscheiden. Aufgrund der geringen notwendigen Schichtdicke spielt der größte Nachteil der ALD - die geringe Wachstumsgeschwindigkeit - eine untergeordnete Rolle.

Aufgrund der Anforderung eines geringen elektrischen Widerstands der Barriereschicht bietet sich beispielsweise das Materialsystem TaN-Ruthenium (Ru) an, da der spezifische Widerstand von Ru ca.  $\frac{1}{3}$  des spezifischen Widerstands von Tantal (Ta) beträgt und sich das Materialsystem als geeignete Cu-Diffusionsbarriere gezeigt hat. [48]

ALD - TaN hat sich als thermisch stabile, sehr gute Cu-Diffusionsbarriere im Schichtstapel SiO<sub>2</sub>-TaN-Cu gezeigt, selbst bei geringen Schichtdicken weniger Nanometer Dicke.

[42] [5] Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Möglichkeit TaN mithilfe eines thermischen ALD-Prozesses abzuscheiden und untersucht die Eigenschaften von per thermischer, sowie Blitz-unterstützter ALD abgeschiedener Dünnschichten mithilfe von in-situ spektroskopischer Ellipsometrie, in-vacuo XPS & Atomkraftmikroskopie (AFM), sowie ex-situ spektroskopische Ellipsometrie (SE) & 4PP.

Kapitel 2 legt mögliche Anwendungsfelder von thermischen TaN und Ru Schichten dar. Kapitel 3 zeigt die Grundlagen zur ALD auf und beschäftigt sich mit dem Stand der Forschung zur ALD von TaN und Ru-Schichten. Kapitel 4 zeigt die zum Verständnis der im Praxisteil verwendeten Messtechniken benötigten Grundlagen auf. Kapitel 5 behandelt die verwendete Mess- und Prozesstechnik, sowie Details zur Datenerfassung und erfolgten Datenauswertung der verwendeten Messmethodiken (experimentelle Methodik).

Der experimentelle Praxisteil untergliedert sich in zwei Teilgebiete: Zum einen in die Untersuchung von mithilfe der Präkursoren TBTDET & TBTEMT sowie Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) hergestellten TaN-Schichten mit in-situ beziehungsweise in-vacuo Messtechnik (Kapitel 6). Und zum anderen mit der Prozessentwicklung eines TBTEMT- $\text{NH}_3$ -Prozesses an einer Prozesskammer mit der zusätzlichen Möglichkeit des Einsatzes von kurzen (ca. 1,8 ms) hochenergetischen Lichtpulsen und eines ersten Experimentes unter dem Einsatz dieser Lichtpulse (Kapitel 7).

**Teil I.**  
**Theorie**

## **2. Anwendungsfelder von TaN & Ru-ALD-Dünnschichten**

### **2.1. Anwendungsfelder von TaN ALD Dünnschichten**

TaN hat sich innerhalb des back end of line (BEOL) für die Verwendung als thermisch stabile, zuverlässige Cu-Diffusions- und Haftvermittlerschicht etabliert. Allerdings führt die Verwendung von Vias im BEOL innerhalb eines integrierten Schaltkreisses (ICs) mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm zu Schwierigkeiten bei der konformen Abscheidung von PVD TaN-Schichten. Als Abhilfe dessen konnte gezeigt werden, dass sich ALD-TaN-Schichten in der Zukunft gut als Barrierenschicht auf porösen SiCOH Low- $\kappa$ -Isolatormaterial eignen könnten. [5]

ALD-TaN könnte ebenfalls als austrittsarbeitsverändernde Zwischenschicht innerhalb eines High- $\kappa$ -Isolatormaterial metal gate (HKMG) für den Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistors (MOSFETs) Verwendung finden. [43] [7]

Eventuell ist auch der Einsatz von ALD TaN als Ätzstoppschicht in einem Gate zuletzt (gate-last) HKMG MOSFET als Titannitrid (TiN)-TaN Schichtstapel denkbar. [61]

### **2.2. Anwendungsfelder von Ru ALD Dünnschichten**

Mögliche Anwendungsfelder einer ALD-Ru-Dünnschicht sind

- der Einsatz als Cu Haftvermittler und Cu Diffusionsbarriere (Abschnitt 2.3)

## 2. Anwendungsfelder von TaN & Ru-ALD-Dünnschichten

- aufgrund der chemisch stabilen Verbindung zu High- $\kappa$ -Isolatormaterialien wie Al- oder Hafniumoxid ( $\text{HfO}_2$ ) auch bei hohen Temperaturen, sowie der relativ hohen Austrittsarbeit ( $\approx 5$  eV) der Einsatz als Gatematerial für einen MOSFET [59]; der zerstörungsfreie ALD-Prozess bringt in dieser Anwendung Vorteile gegenüber gesputtertem Ru [45]
- aufgrund der guten Leitfähigkeit und der thermischen Beständigkeit als Elektrodenmaterial für die Kapazität in DRAM-Speicher [28]
- aufgrund der geringen Löslichkeit von Ru in Cu, der starken Adhäsionskräften von Ru zu Cu, der höheren Elektromigrationsbeständigkeit der Grenzfläche Cu-Ru gegenüber Cu- $\alpha$ -Ta [63] und einer besseren Haftung von Cu auf Ru gegenüber Cu auf Ta [26] als Saatschicht oder Unterstützung einer Saatschicht bei Anwendung der Kupfergalvanik. [22]

### 2.3. TaN/Ru-Schichtstapel als Cu-Diffusionsbarriere

TaN [25] bzw. Schichtstapel aus TaN und Ru [48] wirken als sehr gute Cu Diffusionsbarrieren und Cu Haftvermittler. Es wurde gezeigt, dass per ionisierenden physikalischen Dampfphasenabscheidung (iPVD) hergestellte TaN/Ru-Schichtstapel aufgrund der amorphen Struktur der TaN-Zwischenschicht eine viel bessere Cu-Diffusionsbarriere als reines Ru ist. Bei reinem Ru wirken Korngrenzen als Diffusionspfade. Hohe anneal-Temperaturen führen beim Einsatz an TaN/ $\text{SiO}_2$ -Grenzflächen zu einer Ausbildung von Tantalasilizid ( $\text{TaSi}_2$ ), was die Cu-Diffusionsbarrierenwirkung der TaN-Schicht stark verringert. [48]

Auf kristallinem Silizium per plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung (PEALD)-TaN-Ru abgeschiedene Schichtstapel mit Schichtdicken von 12 nm (4 nm) Ru und 2 nm TaN zeigen eine stabile Barrierewirkung bei Stresstemperaturen kleiner als  $600^\circ\text{C}$  ( $550^\circ\text{C}$ ) bei 30 min Cu-Diffusionstests. Bei anneal-Temperaturen oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  beginnen die Schichten ihre Struktur zu verändern. [29]

Mithilfe eines per PEALD hergestellten Nanolaminats (gemischtes Phasenmaterial) von ca. 5 nm Dicke zwischen Ru und TaN konnte bei einem Ru zu Ta Verhältnis von 12:1 ei-



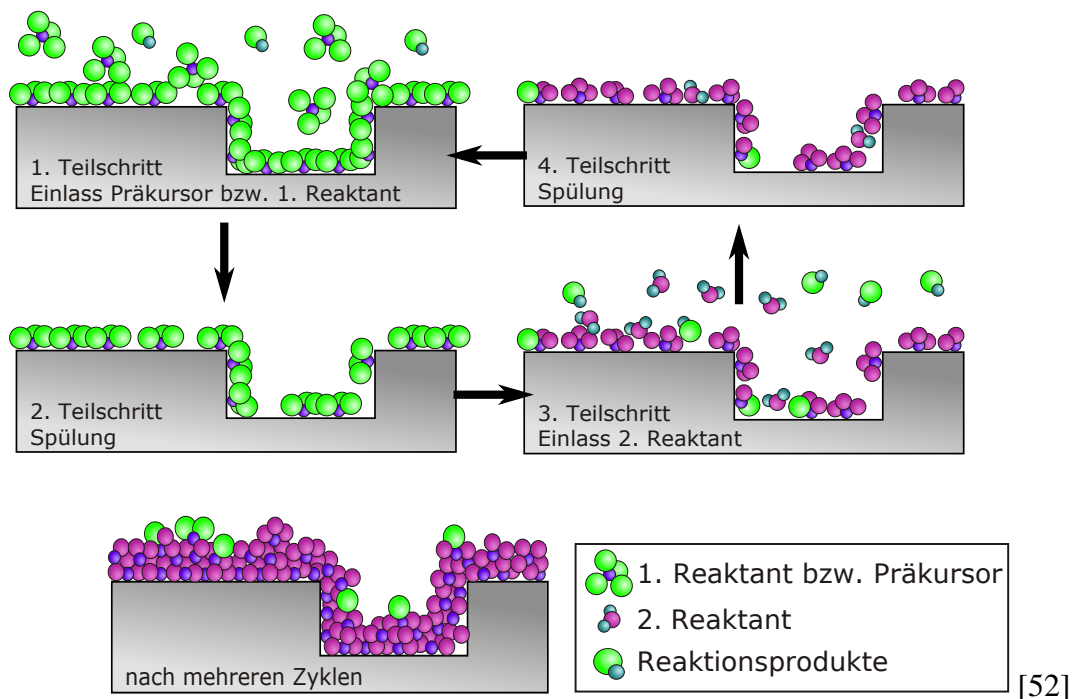
### 2.3. *TaN/Ru-Schichtstapel als Cu-Diffusionsbarriere*

ne Stabilität gegenüber Kupferdiffusion vergleichbar mit PVD TaN erreicht werden. Bei einem größeren Ru-Anteil verschlechtert sich die Stabilität gegenüber Kupferdiffusion. Dabei wurde ein spezifischer Widerstand von ca. 400  $\mu\Omega\text{cm}$  erreicht. [33]

Eine Übersicht der Ergebnisse bisheriger Si-TaN-Ru-Cu Schichtstapel befindet sich in [29].

# 3. Atomlagenabscheidung (ALD)

## 3.1. Idealisiertes Grundprinzip der ALD



**Abbildung 3.1.:** Teilschritte eines zwei Komponenten ALD-Prozesses

Der Begriff ALD bezeichnet ein selbstbegrenzendes Schichtwachstum, das aus verschiedenen sich zyklisch wiederholenden Einzelschritten besteht. Abscheideraten liegen im Bereich kleiner als eine Monolage Atome pro ALD-Zyklus. Die ALD wird in einer Vakuumanlage durchgeführt und besteht typischerweise aus vier sich zyklisch wiederholenden Teilschritten (siehe Abbildung 3.1). Denkbar wäre auch der Einsatz von mehr als vier Teilschritten, dies ist in der Praxis aber so gut wie nicht der Fall.

### 3.1. Idealisiertes Grundprinzip der ALD

1. **Präkursor** Zuerst flutet der Präkursor oder erste Reaktant in die Prozesskammer. Unter idealen ALD-Bedingungen reagieren die Präkursormoleküle nicht in der Gasphase, sondern ausschließlich mit der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates bzw. mit dem bereits abgeschiedenen Schichtmaterial und chemisorbieren dort. Das Hauptmerkmal ist dabei eine selbst-endende Reaktion.
2. **1. Spülen** Anschließend werden in einem ersten Spülschritt mit einem Inertgas (meist Argon (Ar), selten auch Stickstoff (N<sub>2</sub>)) sämtliche gasförmigen Reaktanten abtransportiert. Schwach an der Oberfläche sorbierte Moleküle (zum Beispiel physisorbierte Moleküle) sollen entfernt werden.
3. **2. Reaktant** Mit Einlassen des zweiten Reaktanten erfolgt eine weitere Oberflächenreaktion, die selbst-endend erfolgt. Aufgaben dieser Reaktion sind der Abschluss der Reaktion aus Teilschritt 1 zum Erhalt des gewünschten abgeschiedenen Schichtmaterials, sowie das Herstellen einer reaktiven Oberfläche für eine erneute Präkursor-Adsorption.
4. **2. Spülen** Es folgt ein weiterer Spülschritt mit einem Inertgas mit den gleichen Aufgaben wie Teilschritt 2. Die Schrittabfolge 1-4 wird als ein ALD-Zyklus bezeichnet. Die während eines ALD-Zyklus abgeschiedene mittlere Schichtdicke wird als GPC bezeichnet. [37] [46] [40]

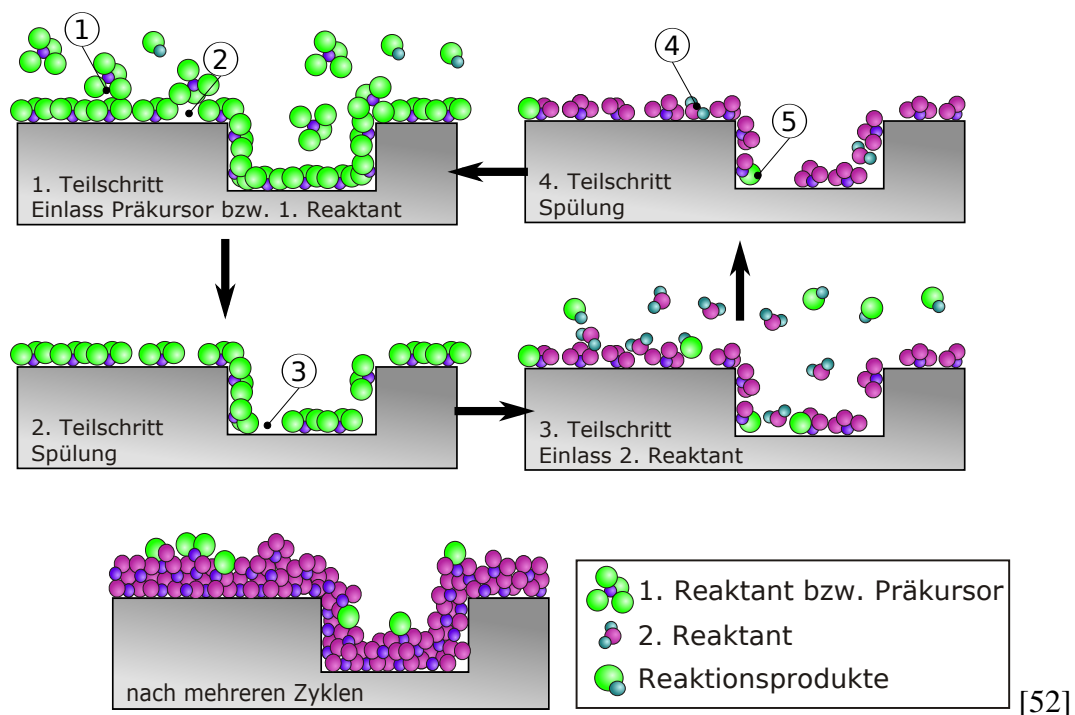
Die Abscheidung erfolgt auf einem geheizten Substrat in einer Kammer mit geheizten Kammerwänden. Die Kammerwandheizung besitzt den Zweck einen geringeren Basisdruck des Ausgangsvakuums zu erreichen und eine Kondensation von Prozessgasen an den Wänden zu verhindern. Variierbare Prozessparameter sind Substrateizer- und Kammerwandtemperatur, Druck der einzelnen Prozessschritte, das Mischverhältnis während der Reaktionsphasen (Teilschritt 1 & 3) zwischen Reaktant und Inertgas, sowie die Pulszeiten der Teilschritte. Die ALD mit Trimethylaluminium (TMA) und Wasser (H<sub>2</sub>O) als Reaktanten wird als Standard-ALD-Prozess angesehen. Meist existiert ein Temperaturfenster genannter Bereich, in dem sich der GPC in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur nicht ändert. [46] [13] [36] [40]

Allgemeine Vorteile der ALD gegenüber anderen Abscheidungsverfahren wie beispielsweise der iPVDs liegen in der Bildung äußerst uniformer Schichten (konform über Gräben mit hohem Aspektverhältnis, sowie homogen über den gesamten Wafer verteilt), der

### 3. Atomlagenabscheidung (ALD)

präzisen Einstellbarkeit gewünschter Schichtdicken, sowie der Reproduzierbarkeit der Abscheidung durch Selbstbegrenzung. Nachteile liegen in der geringen Schichtwachstumsgeschwindigkeit. Außerdem entstehen höhere Verunreinigungen durch die Verwendung von zusätzlichen Materialien, die kein Bestandteil der entstehenden funktionellen Schicht sein sollen. Beispielsweise führt der Einsatz von organischen Bestandteilen des Präkursors zum Einbau von C.

## 3.2. Mögliche Nichtidealitäten eines ALD-Prozesses



**Abbildung 3.2.:** Teilschritte eines zwei Komponenten ALD-Prozesses mit dargestellten Nicht-Idealitäten

Die meisten ALD-Prozesse weichen in ihrem Verhalten vom idealen Standardprozess ab [36], sodass jeder ALD-Prozess gesondert betrachtet werden muss. In Abbildung 3.2 sind folgende mögliche Nichtidealitäten eines ALD-Prozesses eingekreist markiert:

1. **Präkursorselfstersetzung** Während eines ALD-Schrittes könnten weitere Präkursor-Moleküle auf der Oberfläche physisorbieren. Ein solcher wie hier darge-

### 3.2. Mögliche Nichtidealitäten eines ALD-Prozesses

stellter physisorbiertes Präkursor könnte sich aufgrund der hohen Oberflächentemperatur zersetzen. Auf diese Weise abgeschiedene Materialien könnten eine andere Zusammensetzung als das per reiner ALD abgeschiedene Material besitzen und die Schichtrauheit erhöhen und somit die gewünschten Schichteigenschaften verändern.

2. **Void-Bildung** Aufgrund von sterischer Hinderung oder fehlenden chemischen Bindungsmöglichkeiten kann es zu Bereichen kommen, in denen sich keine geschlossene Monolage des Präkursor-Adsorbates ausbildet. Dies könnte zu der Ausbildung von Hohlräumen (voids) in der abgeschiedenen Schicht führen.
3. **Desorption** Desorbiert ein sich bereits an der Oberfläche befindliches Molekül während der Spülphase kommt es während eines ALD-Zyklus an dieser Stelle nicht beschichteten Bereichen kommen.
4. **Unerwünschte Adsorption des zweiten Reaktanten** Verbleiben nicht reagierte Moleküle des zweiten Reaktanten nach dem zweiten Spülschritt an der Oberfläche, verändert dies die anschließende erneute Adsorption eines Präkursor-Moleküls an diesen Stellen und damit die dortige Schichtabscheidung im nächsten ALD-Zyklus. Außerdem könnten ungewollte Bestandteile des zweiten Reaktanten eingebaut werden.
5. **Einbau zusätzlicher Materialien** Reagiert ein Ligand des an der Oberfläche sorbierten Präkursors nicht vollständig mit dem zweiten Reaktanten können Ligandenbestandteile in die Schicht eingebaut werden. Der Einbau zusätzlicher Materialien verändert die Schichtzusammensetzung der abgeschiedenen Schicht und damit deren Eigenschaften.

Weitere Nichtidealitäten können in der initialen Wachstumsphase entstehen, besonders wenn diese auf einem heterogenes Substrat (auf einem von der abzuschiedenden Schicht verschiedenem Material) erfolgen. (Abschnitt 3.3 initiales Wachstum)

### 3.3. Klassifikation von ALD-Prozessen

**thermische bzw. PEALD** ALD-Prozesse können mit (PEALD) oder ohne Plasmaunterstützung (thermische ALD) erfolgen. Diese Arbeit untersucht thermische ALD-Prozesse. Vorteile thermischer ALD gegenüber PEALD sind die Herstellung sehr konformer Schichten an der Oberfläche und in Gräbenseitenwänden und die Möglichkeit des Batch-Prozesses mehrerer Scheiben gleichzeitig. Außerdem treten keine plasmabedingten Zerstörungseffekte auf. [56] Nachteile liegen beispielsweise bei TaN Schichten in einer schlechteren elektrischen Leitfähigkeit [17] und in einer größeren Abhängigkeit von Prozessparameterschwankungen.

**Aufwuchsverhalten** Verschiedene ALD-Prozesse zeigen unterschiedliches Aufwuchsverhalten (siehe auch im nächsten Abschnitt).

**Initiales Wachstumsverhalten/lineares Wachstum** Ein ALD Prozess auf einem anderen Material (heterogenes Substrat) lässt sich in die initiale Wachstumsphase zu Beginn und den Bereich eines linearen (homogenen) Wachstums einteilen. Die initiale Wachstumsphase kann langsamer (substratgehemmt), genauso oder schneller (substratgestützt) als die lineare Wachstumsphase erfolgen. Wünschenswert während eines ALD-Prozesses ist eine möglichst kurze initiale Wachstumsphase, um ein möglichst homogenes Wachstum zu erhalten.

Folgende Modellvorstellungen werden im initialen Wachstumsbereich unterschieden. Bei zweidimensionalem (Frank–van-der-Merwe-, Schicht über Schicht) -Wachstum bedeckt erst eine vollständige Monolage vor der Ausbildung einer zweiten Monolage das Ausgangssubstrat. Als zufällige Schichtabscheidung bezeichnet man das zufällige Anlagern von Material unabhängig von Oberflächenausrichtung und -beschaffenheit. Bei einem Insel- (Volmer-Weber-) -Wachstum wird neues Material bevorzugt auf bereits abgeschiedenen Schichten angelagert. [46] [40]

Aus einem solchen Inselwachstumsverhalten folgen unter anderem erhöhte Rauheiten der aufgewachsenen Schicht. Ein einfaches Modell des Inselwachstums auf heterogenem Substrat wurde von [47] entwickelt. Abhängig von Substratgrundlage und Prozess-

### *3.4. TaN-Abscheidung mithilfe eines thermischen TBTDET bzw. TBTEMT und NH<sub>3</sub>-Prozesses*

parametern stellt sich nach einer bestimmten Zyklenanzahl eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit pro Zyklus ein. Dies wird als lineares Wachstum bezeichnet (Wachstum auf gleichem Ausgangsmaterial: Abscheidung auf homogenem Substrat). [27] [58] [12]

### **3.4. TaN-Abscheidung mithilfe eines thermischen TBTDET bzw. TBTEMT und NH<sub>3</sub>-Prozesses**

TaN - ALD - Schichten bestehen aus einer Mischung von Tantalcarbide (TaC), TaN, und Tantaloxid (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Phasen. Dabei zeigen die Phasen TaC und Tantalmononitrid (TaN) den Charakter metallischer Leitfähigkeit, während die Phasen Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> isolieren. Die genaue Zusammensetzung hängt von den verwendeten Prozessparametern ab. Tendenziell führt die thermische ALD zur Ausbildung der Phase Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ein höherer Energieeintrag durch hohe Temperaturen oder der Verwendung von PEALD führt zur erhöhten Ausbildung der Phase TaN [17]

Tabelle 3.1 zeigt einen Überblick von thermischen ALD-Prozessen, die TBTDET und NH<sub>3</sub> als Reaktanten zur Abscheidung von TaN-Dünnschichten nutzen. Eine sehr gute Stufenbedeckung von ca. 85 % bei einem Loch mit einem Durchmesser von 0,13 µm und einem AR von 9:1 [10] bzw. von fast 100 % bei einem Loch mit einem Durchmesser von 0,25 µm und einem AR von 10:1 [8] wurde nachgewiesen. Bei einem Bias-Temperature-Stressing (BTS)-Cu-Barrierentest fällt der mit 10 nm thermischen ALD TaN beschichtete Isolator später aus, als der mit 10 nm PVD TaN beschichtete Isolator (bei gleichen Stressbedingungen). [8]

Substrat	$\vartheta_{\text{Sub}}$ [°C]	Verunreinigungen	$\rho_C$ [ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ]	GPC [nm/Zyklus]	Stufenbedeckung	Cu-Diff-Barriere	Ref.
cSi+SiO <sub>2</sub>	450	≈ 14 at-% C, 9 at-% O	1,5·10 <sup>4</sup>	≈ 0,2	AR 9:1 ≈ 85 %Stufenbedeckung	-	[10]
-	200-250	≈ 17 at-% C, 5 at-% O	20-40 $\Omega_{\text{cnt}}$ Viawiderstand	0,04	AR 10:1 Durchmesser 0,25 $\mu\text{m}$ fast 100 %	BTS Ausfalltest ALD TaN besser als PVD TaN	[8]
SiO <sub>2</sub>	150-400	≈ 30 at-% O	10 <sup>5</sup> (400°C) – 10 <sup>9</sup> (150°C)	0,005 (400°C) – 0,04 (400°C)	-	-	[56]
cSi+SiO <sub>2</sub>	240-280	-	1,1-1,4·10 <sup>6</sup>	0,088-0,143	-	-	[2]
SiO <sub>2</sub>	270	-	-	0,05	-	-	[53]
SiO <sub>2</sub>	270	10-20 at-% O	200-300 (pre-anneal 1000°C/1 h)	0,04	-	-	[17]

**Tabelle 3.1.:** Übersicht der Ergebnisse ausgewählter thermischer TBTDET/NH<sub>3</sub> ALD Prozesse



### 3.4. TaN-Abscheidung mithilfe eines thermischen TBTDET bzw. TBTEMT und NH<sub>3</sub>-Prozesses

Die per thermischer ALD ohne Nachtemperung entstehenden TaN-Schichten sind amorph und bieten daher gute Cu-Diffusionsbarriereigenschaften, haben allerdings einen sehr hohen elektrischen Widerstand. Bei Benutzung des Präkursor PDMAT und NH<sub>3</sub> als zweiten Reaktanten bildet sich die hochohmige Phase Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. [60] Das Verwenden des Präkursor Tantalpentachlorid (TaCl<sub>5</sub>) und NH<sub>3</sub> als zweiten Reaktanten führte bei der thermischer ALD ebenfalls zu Bildung der hochohmige Phase Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, unter Zugabe von Zink (Zn) konnten leitfähige TaN-Verbindungen hergestellt werden. [49]

Nachtemperung kann den Widerstand verringern, allerdings ändert sich dann die Phase von amorph zu polykristallin. [17] [57] Spezifische Widerstände thermischer ALD-TaN-Dünnschichten mit TBTDET und NH<sub>3</sub> als Reaktanten liegen im Bereich  $\rho_C > 10^6 \mu\Omega\text{cm}$  (Tabelle 3.1). Geringere Widerstände können bei höheren Abscheidetemperaturen erreicht werden, allerdings handelt es sich dann aufgrund der Selbstzersetzung des Präkursor nicht mehr um eine selbstbegrenzende Reaktion und damit nicht mehr um eine reine ALD-Abscheidung. Eine weitere Möglichkeit den spezifischen Widerstand zu verringern bietet die PEALD. [56]

Die per in-vacuo AFM gemessene mittlere quadratische Rauheit (RMS) der ALD mit TBTDET und NH<sub>3</sub> als Reaktanten war bei Schichtdicken bis 15 nm kleiner als 0,7 nm. [53] [17] Das initiale Wachstum des TBTDET/NH<sub>3</sub>-ALD-Prozesses erfolgte auf thermisch gewachsenem SiO<sub>2</sub> substratgestützt, auf einer kristallinen, mit Flusssäure (HF) vorbehandelten Si-(100)-Oberfläche substratghehmt. Wird das HF vorbehandelte Si weiter mit Kalilauge (KOH) behandelt, erfolgt der Wachstum substratgestützt. [53] Eine Ursache dessen könnte sein, dass TaN erst auf einer Monolage Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht, [62] beziehungsweise dass sich TaN vorzugsweise auf einer -OH - aktivierten Oberfläche bildet. [18]

Für den Präkursor TBTEMT wurden per PEALD TaN-Schichten mit geringem elektrischen Widerstand von 200 - 500  $\mu\Omega\text{ cm}$  und guten Cu-Diffusionsbarriereigenschaften, allerdings mit Cu-Haftungsproblemen hergestellt. [39] Weitere Quellen zur ALD mit TBTEMT waren nicht zu finden.

Eine Übersicht der Literatur weiterer ALD-Prozesse von TaN auch mit anderen Reaktanten befindet sich in [17].

### 3.5. Ru-Abscheidung mithilfe eines ALD-Prozesses

[23, Tab. 8.1] und die Einleitung von [64] zeigen Literaturübersichten von per ALD abgeschiedenen Ru-Dünnschichten. Spezifische Widerstände per thermischer ALD gewachsener Schichten liegen im Bereich von 14 bis  $30 \mu\Omega\text{cm}$ , bei dieser Angabe ist allerdings auf die vermessene Schichtdicke zu achten, da bei dünnen Schichten eine geringere Schichtdicke einen höheren spezifischen Widerstand zur Folge hat.

Thermische Ru-ALD-Prozesse nutzen in der Regel Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) als zweiten Reaktanten. [44] [27] [64] Dies bringt das Problem einer möglichen ungewollten Oxidierung des Ausgangssubstrates beziehungsweise der Substratschicht mit sich.

Problematisch ist das initiale Inselwachstumsverhalten auf unedleren Substraten (z. B. TiN, Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ),  $\text{SiO}_2$  [27], Si, TaN [12]), während auf einem Gold (Au) oder Platin (Pt)-Substrat eine glatte homogene Schicht aufwächst. [27]

Abhilfe könnte ein PEALD-Ru-Prozess bieten. PEALD-Schichten nutzen statt  $\text{O}_2$  ein  $\text{NH}_3$ -Plasma als zweiten Reaktanten und oxidieren daher das Ausgangssubstrat nicht, bieten aber nicht die hervorragende Konformität in tiefen Gräben wie thermische ALD-Schichten. [9]

Während des Ru-Wachstums auf Ru (Wachstum auf homogenem Substrat) erfolgt die Präkursoradsorption beschleunigt, da sich das Oxidieren der Liganden des Ru-Präkursors durch sich bereits in der Ru-Schicht befindlichem  $\text{O}_2$  beschleunigt. [1] [23]

Bei einem anneal-Schritt von gesputterten Ru Schichten auf  $\text{SiO}_2$  erfolgt die Ausbildung von Rutheniumsilizid. Dagegen kommt es bei einer ALD-Ru-Schicht durch Formung einer Siliziumoxynitrid ( $\text{SiON}$ )-Zwischenschicht zu keiner Silizierung. [41] Galvanische Kupferabscheidung ist direkt auf ALD-Ru möglich. [9] [32]

# 4. Grundlagen von Schichtcharakterisierungsmethoden

## 4.1. Spektroskopische Ellipsometrie (SE)

**Bestimmbare Größen** Die SE ist ein indirektes Messverfahren zur Schichtdickenbestimmung dünner Schichten und dielektrischer Materialeigenschaften (komplexe Permittivität beziehungsweise Real- und Imaginärteil der komplexen Brechzahl). Abgeschätzt werden können die Temperatur mancher Materialien (zum Beispiel Si) und Oberflächenrauheiten.

**Messverfahren** Speziell (meist linear oder zirkular) polarisiertes Licht wird auf eine Oberfläche gestrahlt. Durch die Wechselwirkung des Lichts mit der Oberfläche verändert sich die Polarisation des reflektierten Strahls. Der Normalenvektor der Oberfläche und des einfallenden Strahls spannen die Einfallsebene auf. Einfallender und reflektierter polarisierter Lichtstrahl können als ebene elektromagnetische Welle mit einem  $\vec{E}_p$ -Feld-Anteil parallel zur Einfallsebene und einem  $\vec{E}_s$ -Feld-Anteil senkrecht zur Einfallsebene beschrieben werden. Beschreibt  $z$  die Propagationsrichtung der elektromagnetischen Welle, lässt sich ihr  $\vec{E}$ -Feld wie folgt beschreiben:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_p + \vec{E}_s = E_{0p} e^{j(\omega t - kz + \delta_p)} \vec{e}_p + E_{0s} e^{j(\omega t - kz + \delta_s)} \vec{e}_s \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnen  $\vec{E}_p$ ,  $\vec{E}_s$  die elektrische Feldstärke parallel und senkrecht zur Einfallsebene,  $\vec{e}_p$  und  $\vec{e}_s$  deren Einheitsvektoren,  $E_{0p}$  und  $E_{0s}$  deren Amplituden,  $\delta_p$  und  $\delta_s$

#### 4. Grundlagen von Schichtcharakterisierungsmethoden

deren Phasenverschiebungen,  $j$ ,  $\omega$ ,  $k$  und  $t$  die imaginäre Einheit, die Kreisfrequenz, die Wellenzahl und die Zeit.

Unter der vereinfachten Annahme gleicher  $\vec{E}$ -Feld-Amplituden der parallelen und senkrechten Komponente eines einfallenden linear polarisierten Strahls wird das Amplitudenverhältnis

$$\tan \Psi = E_{0p}/E_{0s} \quad (4.2)$$

und die Phasenverschiebung

$$\Delta = \delta_s - \delta_p \quad (4.3)$$

des reflektierten Strahls für ein bestimmtes Frequenzspektrum gemessen. Aus den so gewonnenen Ellipsometrie-Rohdaten werden mithilfe eines optischen Modells der bestrahlten Schicht interessierende Parameter wie beispielsweise Schichtdicke oder Oberflächentemperatur einer kristallinen Silizium-Oberfläche über das Verfahren der Kurvenanpassung einer modellierten Kurvenschar an die Messdaten bestimmt.

**MSA** Bei einem multi sample approach (MSA) werden bei der Auswertung die erfassten ellipsometrischen Rohdaten mehrerer Proben verwendet. Dadurch kann eine höhere Genauigkeit erreicht werden und die Korrelation zwischen verschiedenen Parametern (z. B. Schichtdicke und optische Konstanten) verringert werden. [11]

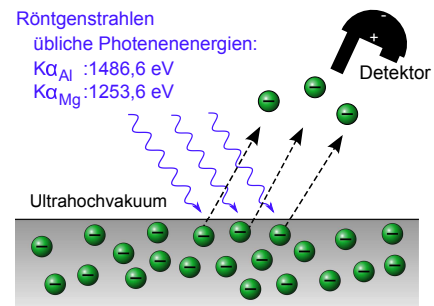
**Vor- und Nachteile** Die SE ist ein zerstörungsfreies optisches Messverfahren und eignet sich für den in-situ Einsatz. Ebenfalls Vorteilhaft ist die hohe Empfindlichkeit bei der Messung dünner Schichtdicken im sub-nm-Bereich. Außerdem kann mithilfe eines Zeilendetektors parallele spektrale Datenerfassung mit Messzeiten unter 1 s erfolgen.

Da es sich um ein indirektes Messverfahren handelt, ist die Genauigkeit von der Güte des verwendeten Modells abhängig.

## 4.2. Röntgenphotonenelektronenspektroskopie (XPS)

**Bestimmbare Größen** Mithilfe von XPS lässt sich die elementare Oberflächenzusammensetzung eines Festkörpers analysieren. Außerdem sind qualitative Aussagen über vorhandene chemischen Bindungen verschiedener Elemente untereinander möglich. In Kombination mit abtragenden Verfahren (z. B. Ar-Sputtern) lassen sich Tiefen-Konzentrations-Profile erstellen.

**Messverfahren** Aus einer Oberfläche werden bei Einwirkung elektromagnetischer Strahlung ausreichender Energie (Röntgenstrahlung) aufgrund des äußeren fotoelektrischen Effekts Elektronen emittiert (Abbildung 4.1). Dabei werden Elektronen aus den inneren Energieniveaus der Atome angeregt und erhalten genug Energie, um den Festkörper verlassen zu können. Die Anzahl pro Zeiteinheit (Intensität) und die kinetische Energie dieser Elektronen können anschließend mithilfe eines Halbkugelanalysators und eines Sekundärelektronenvervielfachers ermittelt werden. Das Verfahren wird in Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, um Wechselwirkungen zwischen der Röntgenstrahlung oder der emittierten Elektronen mit Gaspartikeln zu verhindern.



**Abb. 4.1.:** Fotoelektrischer Effekt: Aufgrund von Röntgenstrahlung werden Elektronen emittiert und detektiert

Die kinetische Energie der emittierten Elektronen  $E_{\text{kin}}$  bestimmt sich aus der Energie der einfallenden Quanten  $h\nu$  abzüglich einer oberflächenspezifischen Materialkonstante  $\Phi_{\text{B}}$  (für ein Element: Bindungsenergie).

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi_{\text{B}} \quad (4.4)$$

Bei der Messung der kinetischen Energie der Elektronen muss noch eine spezifische

#### 4. Grundlagen von Schichtcharakterisierungsmethoden

Konstante der Messtechnik  $\Phi_{\text{Spektrometer}}$  berücksichtigt werden:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{kin,mess}} - \Phi_{\text{Spektrometer}} \quad (4.5)$$

$h$  bezeichnet das plancksche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz. Die Bindungsenergien der einzelnen emittierten Elektronen sind charakteristisch für die Elemente der emittierenden Atome der Oberflächenschicht, während deren Intensität charakteristisch für die Häufigkeit der emittierenden Atome sind. Bei Berücksichtigung von elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktoren lassen sich aus Häufigkeit und gemessener Elektronenenergie Aussagen zur Stoffzusammensetzung der Oberflächenschicht treffen.

Die gängigsten sich im Einsatz befindlichen Röntgenquellen sind Al-K $\alpha$ - ( $h\nu = 1486,6\text{eV}$ ) oder auch Magnesium (Mg)-K $\alpha$ -Quellen ( $h\nu = 1253,6\text{eV}$ ).

**Vor- und Nachteile** XPS arbeitet größtenteils zerstörungsfrei. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper beträgt nur wenige Nanometer, sodass sie nach kurzer Laufzeit wieder vom Festkörper absorbiert werden. Nur nahe der Oberfläche liegende Teilchen (näher als  $< 10\text{nm}$  bzw.  $< 3\text{nm}$  bei Metallen) können den Festkörper verlassen und detektiert werden. Der Effekt dieser extremen Oberflächensensitivität kann durch einen großen Winkel zwischen Oberflächennormalen und Detektor noch erhöht werden (z. B.  $90^\circ$ ). Für eine Analyse tieferliegender Schichten ist die Zuhilfenahme zerstörender abtragender Verfahren notwendig.

Die Elemente Wasserstoff und Helium können nicht nachgewiesen werden. [15]

### 4.3. Rasterkraftmikroskopie im nicht-Kontakt-Modus (non-contact AFM)

Mithilfe von AFM wird die Oberflächenbeschaffenheit einer Probe untersucht. Verschiedenste Oberflächenrauheitsparameter, wie beispielsweise die mittlere arithmetische und die mittlere quadratische (root mean square) Rauheit oder die Entfernung vom niedrigsten zum höchsten Punkt innerhalb des Messfeldes können gemessen werden.

#### 4.4. Vierspitzenprober (4PP)

Diese Parameter lassen grobe Schlüsse auf die Oberflächenstruktur zu: Zum Beispiel erhöhen einzelne Ausreißer in der Topologie die quadratische Rauheit stärker als die lineare Rauheit. Ein einzelner Ausreißer würde die Entfernung vom niedrigsten zum höchsten Punkt innerhalb des Messfeldes stark erhöhen, ohne die arithmetische Rauheit stark zu vergrößern. Eine detailliertere Analyse der Topologie ist erst mit bildgebenden Verfahren möglich.

**Messverfahren:** Ein schwingfähiges System bestehend aus einer Messspitze mit einem Spitzendurchmesser im atomaren Bereich und einer als Cantilever bezeichneten Stabfeder wird nahe der zu vermessenden Oberfläche in Schwingung versetzt. Kraftwirkungen nahe liegender Atome verändern die Eigenschaften (z. B. Resonanzfrequenz) dieser Schwingung. Diese Veränderung lässt Rückschlüsse auf den Abstand Spitze-Oberfläche zu. Wiederholt man dieses Verfahren rasterweise, ist es möglich bildgebend Oberflächentopographien mit Auflösungen im atomaren Bereich zu erhalten. [16] Beispiele solcher Abbildungen sind in Abbildung 6.17 und Abbildung 7.4 zu sehen.

#### 4.4. Vierspitzenprober (4PP)

Über das Aufsetzen von vier Nadeln gleichen Abstands  $s$  kann nach elektrischen Messungen der elektrische Schichtwiderstand bestimmt werden, beziehungsweise Isolation der an der Oberfläche zu vermessenden dünnen Schicht nachgewiesen werden. Dazu wird an den äußeren Nadeln die Stromstärke  $I$  angelegt und an den beiden inneren Nadeln die Spannung  $U$  gemessen. Aufgrund des sehr viel kleineren Spannungsmessfehlerstroms  $I_{\text{fehler,mess}} \ll I$  können Kabel- und Kontaktwiderstände vernachlässigt werden.

Unter der Annahme einer sehr dünnen Schichtdicke  $d$  ( $d \ll s$ ) und unendlich großer geometrischen Breite und Tiefe (Abstände zu Probenrändern  $\gg s$ ) bildet sich zwischen den beiden inneren Nadeln ein Zylinderfeld aus, sodass in diesem Fall der spezifische elektrische Schichtwiderstand  $\rho_s$  mithilfe von

$$\rho_s = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (4.6)$$

#### 4. Grundlagen von Schichtcharakterisierungsmethoden

berechnet werden kann. [55]



**Teil II.**

**Praxis**

## **5. Experimentelle Methodik**

### **5.1. ALD-Reaktor mit in-situ Ellipsometer und in-vacuo XPS und AFM/STM**

#### **5.1.1. Prozesskammer**

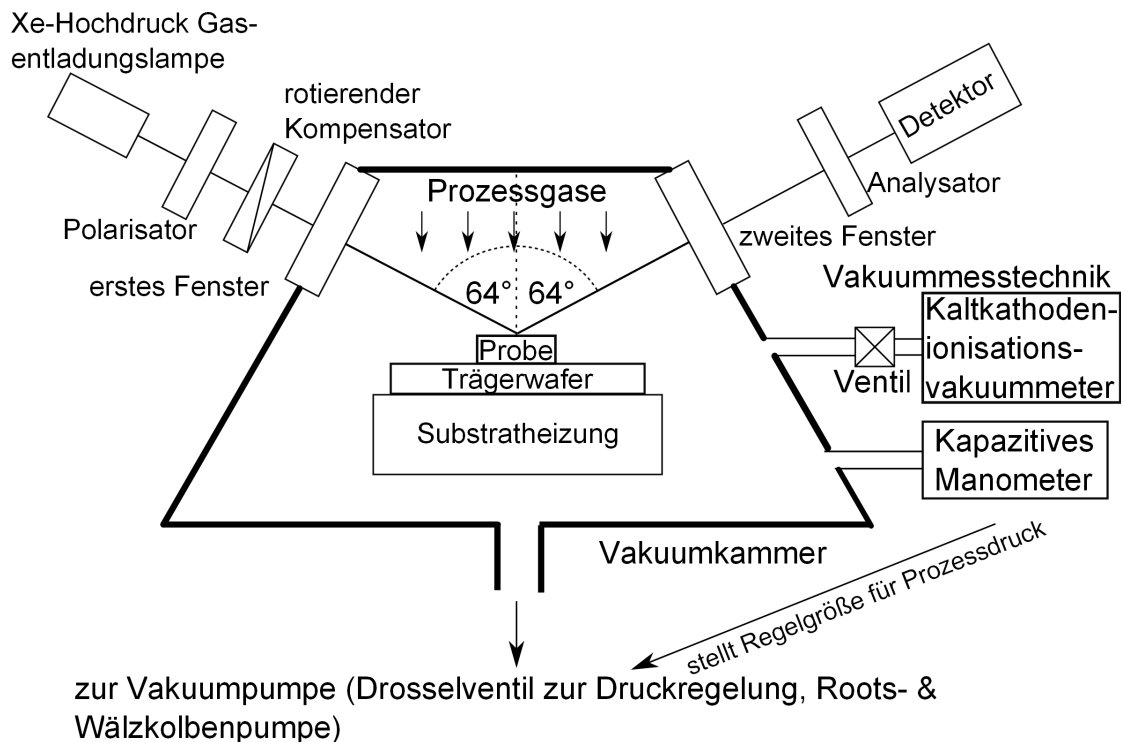
Der verwendete thermische ALD-Reaktor (FHR Anlagenbau ALD 300) mit angeflanschem in-vacuo XPS und AFM/STM wurde in [51] und [31] beschrieben. Im Unterschied dazu wurde anstatt eines zentral platzierten Gaseinlasses eine Gasdusche mit mehreren Einlässen verwendet.

Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Prozesskammer. Der Prozessdruck wird geregelt mithilfe eines angeflanschten Manometers, das Regeldaten für ein Drosselventil liefert. Die Probe wird auf einem Si-Trägerwafer mit 300 mm Durchmesser platziert und über die darunterliegenden Heizung auf Prozesstemperatur erhitzt. Die Probe besteht aus einem Bruchstück, welches entweder direkt auf dem Wafer, oder für in-vacuo Analysen (in-vacuo-XPS oder in-vacuo-AFM) auf einer ca. 1 mm dicken Molybdän (Mo)-Halterung platziert wird.

#### **5.1.2. In-situ Ellipsometer und in-vakuo Messtechnik**

Ein von der Prozesskammer mit Ar gespülten Fenstern getrenntes Ellipsometer mit rotierendem Kompensator (M 2000<sup>®</sup> FI, J. A. Woollam Co., Inc.) sorgt für schnelle Erfassung der spektroskopischen Rohdaten  $\Psi$  und  $\Delta$  (vgl. Abschnitt 4.1) mithilfe zweier

### 5.1. ALD-Reaktor mit in-situ Ellipsometer und in-vacuo XPS und AFM/STM



**Abbildung 5.1.:** Schematische Darstellung der verwendeten Vakuumprozesskammer im Prozessmodus mit unter  $64^\circ$  Einfallswinkel angebauten in-situ-Ellipsometer und dessen Strahlengang, verwendeter Vakuummess-technik und Vakuumpumpenanschluss. Das Manometer stellt die Regelgröße für das Drosselventil vor der Vakuumpumpe zur Verfügung.

CCD-Zeilendisplays in den optischen Wellenlängenbereichen 250-1000 nm und 1000-1690 nm. Damit ist es möglich ellipsometrische Daten von 673 verschiedenen Einzelwellenlängen in weniger als einer Sekunde zu erfassen. Über eine UHV-Schleusenkammer kann die Probe zur angeschlossenen Oberflächenanalyseeinheit (Multiprobe<sup>®</sup>, Omicron Nanotechnology GmbH) ohne Vakuumunterbrechung innerhalb eines Hochvakuums mit einem Druck von höchstens  $10^{-7}$  Pa transportiert und dort analysiert werden.

#### 5.1.3. Bei ALD TaN-Prozessen verwendete Parameter

Als Prozessgase sind Ar, O<sub>2</sub> & NH<sub>3</sub> mit einer Reinheit von 99,9999 %, sowie die metallorganischen Präkursoren TBTDET & TBTEMT verwendet worden.

## 5. Experimentelle Methodik

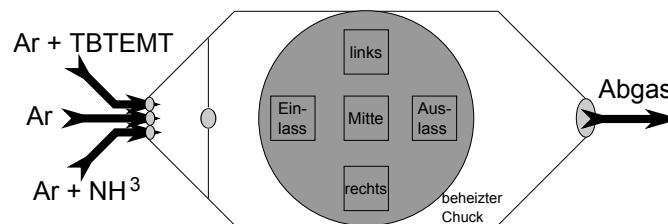
Präkursor	Präk.zeit	1. Spülzeit	NH <sub>3</sub> -Zeit	2. Spülzeit	Bubblertemp.
TBTDET	10 s	60 s	30 s	60 s	80 °C
TBTEMT	12,5 s	45 s	30 s	45 s	60 °C

**Tabelle 5.1.:** Verwendete Standartpulszeiten und Präkursorbubblertemperaturen für die durchgeführten thermischen ALD-TaN-Prozesse

Tabelle 5.1 zeigt die verwendeten Standartpulszeiten für die mit den Präkursoren TBTDET & TBTEMT durchgeführten thermischen ALD-TaN-Prozesse. Als geregelte Gasflüsse von Präkursor+Trägergas, NH<sub>3</sub> und Ar zum Spülen wurde 75, 250 & 2000 sccm eingesetzt. Die Temperatur der Kammerwände betrug 100 °C, die der Gasdusche 200 °C mit Ausnahme des Experimentes bei einer Substrateizertemperatur von 150 °C, hier betrug die Gasduschentemperatur 150 °C.

Die Ergebnisse werden in Kapitel 6 dargestellt und diskutiert.

### 5.2. ALD-Reaktor mit Blitzlampenfeld für Blitz-ALD



**Abbildung 5.2.:** Schematische Darstellung des verwendeten ALD-Reaktors mit der Möglichkeit des flash-annealings und dargestellten Messpositionen auf dem Chuck

Weitere Experimente wurden an einem ALD-Reaktor mit seitlichen Gaseinlass durchgeführt. Von dort strömen die Prozessgase laminar parallel zu der zu beschichtenden Oberfläche zum Abfluss. Die verwendeten Prozessgaskammereinlässe sind nebeneinander angeordnet. Für die Versuche wurden fünf Proben mit den Bezeichnungen *Einlass*, *Mitte*, *Auslass*, *links* und *rechts* verwendet (Abbildung 5.2). Aufgrund des laminaren Gasflusses ist eine Gasdurchmischung in der Gaskammer nur aufgrund von Diffusion möglich. Mithilfe von Ellipsometermessungen bestimmte Inhomogenitäten der mit

### 5.3. Vorgehensweise bei der in-situ Ellipsometrie

*links* und *rechts* bezeichneten Proben sind vermutlich auf die nicht vollständige Durchmischung der verwendeten Reaktivgase bei der Abscheidung zurückzuführen. Um diese Inhomogenitäten bei der Schichtabscheidung zwischen den mit *links* und *rechts* bezeichneten Proben zu verringern wurde zusätzlich zwischen den Gaseinlässen und dem zu beschichtenden Substrat eine Gasblende eingebaut. Diese durch die Blende im Vorraum entstehenden Turbulenzen führen zu einer stärkeren Gasvermischung vor Kontakt mit dem zu beschichtenden Substrat. Das Substrat wird auf einem beheizbaren Chuck platziert, die Kammerwände werden auf einer Temperatur von ca. 100 °C gehalten. Über dem Substrat befindet sich eine Opferglasscheibe. Diese wird während eines Abscheidungsprozesses aus fünf in gleichen Abständen angebrachten Öffnungen Ar gespült. Durch diese Scheibe ist ein schneller hoher Wärmeeintrag der zu beschichtenden Oberfläche über Lichteintrag möglich. Der vor einem Abscheidungsprozess erreichte Basisdruck der Kammer liegt unter  $10^{-5}$  mbar.

Die experimentell erhaltenen Ergebnisse werden in Kapitel 7 dargestellt.

## 5.3. Vorgehensweise bei der in-situ Ellipsometrie

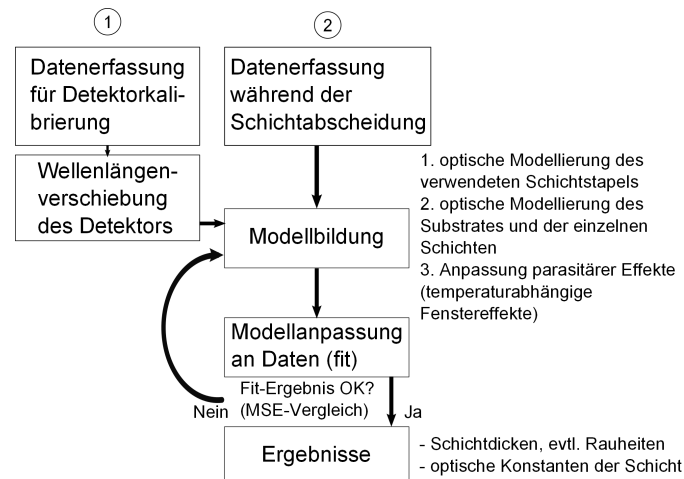
### 5.3.1. Übersicht

Die Grundlagen zur SE wurden in Abschnitt 4.1 beschrieben. Für die Auswertung der ellipsometrischen Rohdaten wurde die Software CompleteEASE Version 4.90 (Autoren: Jeff Hale und Blaine Johs) verwendet.

Nach Erfassung der spektroskopischen Rohdaten  $\Psi$  und  $\Delta$  wird ein optisches Schichtmodell benötigt. Nach einer manuellen groben Annäherung von Modelldaten mit den gemessenen Rohdaten dient für die Bestimmung der Qualität der Modellanpassung der *MSE* (mean square error), der möglichst klein sein sollte.

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{3n - m} \sum_{i=1}^n \left[ (N_{Ei} - N_{Gi})^2 + (C_{Ei} - C_{Gi})^2 + (S_{Ei} - S_{Gi})^2 \right]} \cdot 1000 \quad (5.1)$$

## 5. Experimentelle Methodik



**Abbildung 5.3.:** Prinzipielle Vorgehensweise bei der Modellentwicklung für die in-situ SE

Die Indizes E und G stehen dabei für experimentell ermittelte Daten und aus dem Modell generierte Daten.  $n$ ,  $m$  sind die Anzahl an verwendeten Wellenlängen und die Anzahl verwendeter Fit-Parameter. Weiterhin sind  $N = \cos 2\Psi$ ,  $C = \sin 2\Psi \cos \Delta$ ,  $S = \sin 2\Psi \sin \Delta$ . [19]

Ein weiterer Ansatz für die Qualitätsbestimmung der verwendeten Modellierungsvorgehensweise bei der ALD liegt darin, die Standardabweichung in einem ALD-Wachstumsdiagramm (Unterabschnitt 5.3.4) der selben erfassten Daten zu minimieren, unter der Voraussetzung dass sich jeder ALD-Zyklus gleich verhält (siehe Abschnitt 5.3.3).

Grundsätzlich lässt sich das Vorgehen für die Auswertung der in-situ ermittelten spektroskopischen Ellipsometriedaten unterteilen in:

- Kalibrierung
  - Kalibrierung des verwendeten der Parasitäten des verwendeten Ellipsometers (Anpassung der groben Fenstereffekte, Ungenauigkeiten des rotierenden Kompensators und bestimmen des genauen Einfallswinkels); dieser Schritt ist nach von J. A. Woollam entwickelten Prozeduren durchgeführt worden
  - Kalibrierung der Wellenlängenverschiebung des Detektors mithilfe von Referenzproben (Abschnitt 5.3.2)

### 5.3. Vorgehensweise bei der in-situ Ellipsometrie

- Datenerfassung der ellipsometrischen Rohdaten  $\Psi(\lambda, t)$  &  $\Delta(\lambda, t)$ , wobei  $\lambda$  die spektrale Wellenlänge und  $t$  die Zeit bezeichnet
- optische Modellierung für die Extrahierung interessanter Parameter (z. B. Schichtdicke, Si-Temperatur, Rauheit) aus den ellipsometrischen Rohdaten
  - Modellierung des für das Modell verwendeten Schichtstapels (Schichtreihenfolge, evtl. Rauheiten)
  - Modellierung der verwendeten Einzelschichten (Bestimmung der optischen Parameter)
    - \* Modellierung des Ausgangssubstrates (Abschnitt 5.3.3)
    - \* Modellierung der abgeschiedenen Schicht/Schichten (Abschnitt 5.3.3)
  - Anpassung parasitärer Effekte (Abschnitt 5.3.2)
- Nachbearbeitung der extrahierten Daten (z.B. Erstellung von ALD-Zyklus-Wachstums-Diagrammen (Unterabschnitt 5.3.4), oder Bestimmung der Wachstumskinetik einer Reaktion))

#### 5.3.2. Details zur Datenerfassung

##### Kalibrierung der Wellenlängenverschiebung des Detektors

Eine akkurate Anpassung mit geringem mean square error (*MSE*) konnte nur mithilfe der Anpassung der Wellenlängenverschiebung des spektralen Detektors erzielt werden. Die naheliegende Ursache dieser Wellenlängenverschiebung könnte an der ungenauen Aufspaltung des Lichts in Einzelwellenlängen auf den verwendeten CCD line Detektor liegen. Diese Elemente besitzen im Rahmen der durchgeführten Experimente die gleiche Temperatur, daher wird dieser Effekt als temperaturunabhängig betrachtet. Da die Wellenlängenverschiebung aufgrund der hohen Korrelation zum Offsets des Verkipfungswinkels an einer einzigen Probe nicht eindeutig bestimmt werden konnte, wurden Messungen an Kalibrierungsproben cSi+natives Oxid, sowie cSi mit Oxiddicken von ca. 30 & 140 nm SiO<sub>2</sub> durchgeführt. Um Einflüsse der Fenster ausschließen zu können erfolgten diese Messungen an Reinraumluft bei Raumtemperatur. Bei der Verwendung

## 5. Experimentelle Methodik

eines MSAs Abschnitt 4.1 ist die Korrelation zwischen Verkippungswinkel und Wellenlängenverschiebung gering. Dieses Vorgehen ergab eine Wellenlängenverschiebung  $\lambda_{\text{Shift}}$  des verwendeten in-situ Ellipsometers von

$$\lambda_{\text{Shift}} = 3,74 \text{ nm}$$

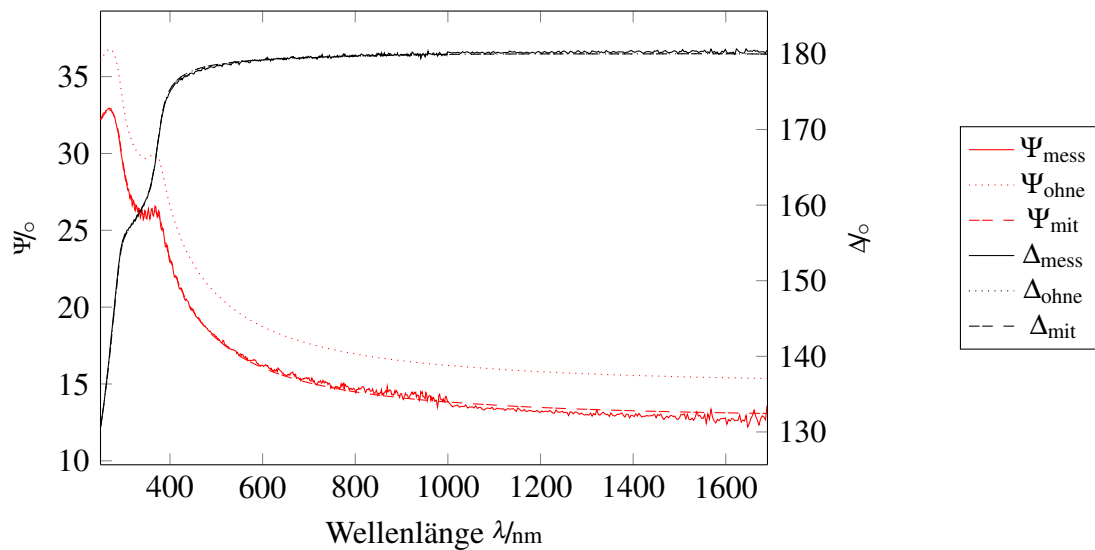
Bei einem Vergleich der Modellanpassung mit und ohne Wellenlängenverschiebung konnte der *MSE* (Gleichung 5.1) an der Probe cSi + nativem SiO<sub>2</sub> mithilfe der beschriebenen Anpassung von 12,8 auf 4,6 reduziert werden. Diese Wellenlängenverschiebung des verwendeten Ellipsometers wird bei allen folgenden Betrachtungen angenommen.

Die erfolgte Verwendung zweier Spektrometer für verschiedene Wellenlängenbereiche ( $\lambda < 1000 \text{ nm}$ ,  $\lambda > 1000 \text{ nm}$ ) könnte unterschiedliche Wellenlängenverschiebungen zur Folge haben. Dieser Einfluss wurde vernachlässigt.

### Anpassung parasitärer Effekte

**Fenstereffekte** Im Strahlengang des in-situ Ellipsometers befinden sich zur Abgrenzung der Prozesskammer von der Umgebung zwei Fenster (Abbildung 5.1). Diese werden während eines laufenden Prozesses mit Ar gespült, um eine Schichtabscheidung auf den Fenstern zu vermeiden. Von ein- und ausfallenden Strahl, sowie dem Normalenvektor der Probenoberfläche wird eine Einfallsebene aufgespannt. Die parasitären Fenstereffekte werden unterteilt in optische Effekte parallel zu dieser Einfallsebene (in-plane Komponente), sowie den optischen Effekten mit einer Achsenorientierung von 45° zu dieser Einfallsebene (out-of-plane Komponente). Dabei wirken sich die in-plane Effekte auf Veränderungen der  $\Delta$ -Rohdaten und die out-of-plane Effekte auf Veränderungen der  $\Psi$ -Rohdaten aus. Eine vorher vom Ellipsometerhersteller Woollam entwickelte Kalibrierprozedur bestimmt grob Parameter zur Korrektur der einzelnen Fenstereffekte. Dafür verwendet wird eine Substrateizertemperatur von 200 °C und eine Referenzprobe aus ca. 25 nm thermischem SiO<sub>2</sub> auf cSi. Diese sind allerdings zusätzlich abhängig von Temperatur, mechanischen Spannungen der Fenster, Probenausrichtung und müssen daher für jede neue Messung einzeln angepasst werden. [21]





**Abbildung 5.4.:** Einfluss der Anpassung der  $\Psi$ -Offsets zur Berücksichtigung der out-of-plane Fenstereffekte, am Beispiel einer Referenzprobe aus kristallinem Si mit nativem  $\text{SiO}_2$ ; die Indizes mess, ohne, mit bedeuten: gemessene Daten, sowie ohne bzw. mit Anpassung der  $\Psi$ -Offsets

**$\Psi$ -Offsets** Bei der Verwendung einer festen Analysatorstellung (Polarisator im Strahlengang zwischen Probe und Detektor) müssen für eine Übereinstimmung der Modelldaten mit gemessenen Daten die  $\Psi$ -Offsets immer angepasst werden. Dies hat seine Ursache in den auftretenden out-of-plane Fenstereffekten. Die Modellanpassung bei einer festen Analysatorstellung mit und ohne  $\Psi$ -Offsets zeigt Abbildung 5.4. Zusätzlich angepasst wurden dabei  $\Delta$ -Offsets, der Kippungswinkel der Probe und die Siliziumoberflächentemperatur. Alle folgenden Angaben zum *MSE* in diesem Kapitel beziehen sich auf die selben Referenzdaten. Der *MSE* wurde bei Verwendung von  $\Psi$ -Offsets von 55,7 auf 5,2 an einer Referenzmessung an kristallinem Si mit nativem  $\text{SiO}_2$  reduziert.

Das verwendete in-situ Ellipsometer bietet außerdem die Möglichkeit des Verwendens zweier verschiedener Analysatorstellungen von  $45^\circ$  &  $-45^\circ$ . Durch Mittelung der  $\Psi$ -Rohdaten beider Analysatorstellungen lassen sich die Einflüsse der out-of-plane Fenstereffekte eliminieren. [30] [21]. Dieses Verfahren benötigt allerdings mehr Zeit, da zwei Datenaufnahmen statt Einer erfolgen müssen und der Analysator gedreht wird.

## 5. Experimentelle Methodik

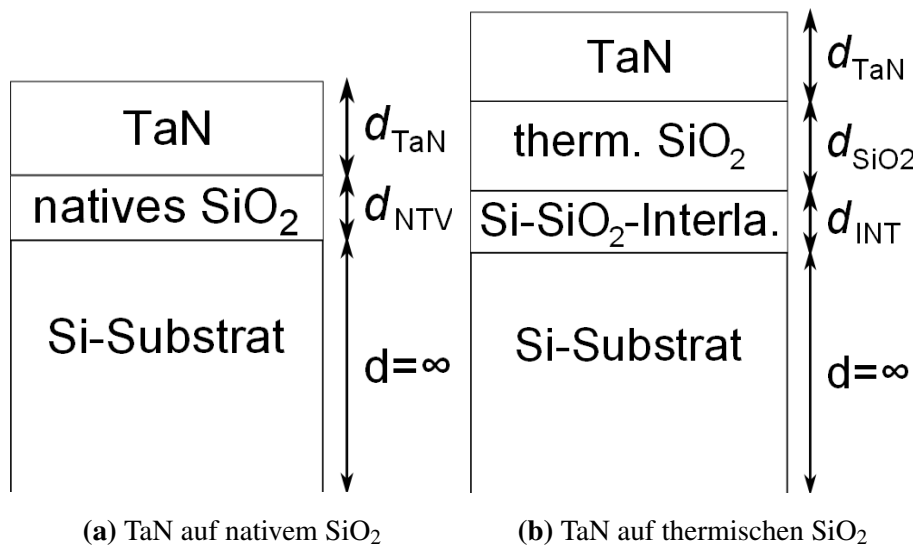
**$\Delta$ -Offsets** Zur Berücksichtigung der in-plane Fenstereffekte werden die  $\Delta$ -Offsets angepasst. Bei zusätzlicher Anpassung der Silizium-Temperatur, des Kippungswinkels der Probe, sowie des  $\Psi$ -Offsets kann der *MSE* bei Verwendung der  $\Delta$ -Offsets von 9,7 auf 5,2 verringert werden. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der in-plane Fenstereffekte werden die  $\Delta$ -Offsets für eine höhere Messgenauigkeit anhand einer Referenzprobe aus cSi und natürlichem  $\text{SiO}_2$  mithilfe einer von J. A. Woollam entwickelten wellenlängenabhängigen  $\Delta$ -Offset-Korrektur angepasst. Diese Anpassung geschieht bei Prozessdruck.

**Rauschen und Datenmesszeit** Um ein Rauschen der Ergebnisse zu verringern ist es möglich die Messzeit einer Einzelmessung zu erhöhen und damit eine Mittlung der erhaltenen ellipsometrischen Rohdaten durchzuführen. Dieses Verfahren verringert das Rauschen, verhindert allerdings das Erfassen von schnell ablaufenden Effekten. Für langsame Prozessschritte (Aufheizphase) wird daher eine hohe Datenmittlungszeit in Kombination mit zwei Analysatorstellungen verwendet (vgl. Abschnitt 5.3.2) und erfasst einen Datenpunkt in unter 11 s. Dieses Vorgehen wird im folgenden als normaler Datenerfassungsmodus bezeichnet. Für schnelle Prozessschritte (ALD-Zyklen) wird hingegen nur eine Analysatorstellung und eine geringe Datenerfassungszeit verwendet. Dieses Verfahren benötigt eine Zeitdauer von 0,86 s und wird im folgenden als schneller Datenerfassungsmodus bezeichnet.

### 5.3.3. Details zur optischen Modellierung

#### Verwendete Schichtstapelmodelle

Abbildung 5.5 zeigt die verwendeten Schichtstapelmodelle für die spektroskopische Ellipsometrie bei der TaN-Schichtabscheidung auf Si als Substrat und nativem oder 140 nm thermischen  $\text{SiO}_2$  als Substrat. Per AFM wurde ermittelt, dass die RMS kleiner als 0,5 nm ist (Abschnitt 6.3.2). Da die Rauheit per thermischer TBTDDET- $\text{NH}_3$  abgeschiedenen TaN-Schichten sehr klein ist, wird sie in der Auswertung der ellipsometrischen Rohdaten vernachlässigt. Es wird angenommen, dass zwischen verschiedenen



**Abbildung 5.5.:** Bei iSE-Auswertungen verwendete Schichtstapelmodelle für ALD-TaN auf den Substraten natives oder thermisches SiO<sub>2</sub> auf cSi

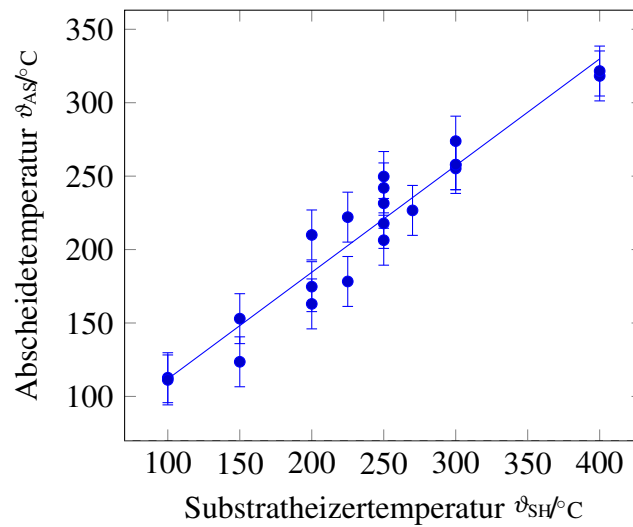
abgeschiedenen Schichten atomar glatte und saubere Grenzflächen vorliegen. Diese Annahme ist bei geringen Substratrauheiten und keiner chemischen Reaktion zwischen zwei Schichten erlaubt.

### Optische Modellierung des Ausgangsmaterials

**Kristallines Silizium mit nativem Siliziumdioxid** Als Ausgangssubstratmodell wurden die optischen Parameter eines unendlich dickem temperaturabhängigen kristallinem Si verwendet, das mit einer dünnen nativen Siliziumdioxidschicht bedeckt ist. Durch das Verwenden einer stochastisch aufgeraute Rückseite in Verbindung mit einer ausreichenden Si-Schichtdicke wird der Einfluss der Rückseitenreflexion vernachlässigbar klein. [19]

Als optische Parameter des Siliziums wurden temperaturabhängige Datenbankwerte verwendet [20]. Da an der Si-Oberfläche eine vom Substratheizer verschiedene Temperatur vorliegt, wird die Temperatur des cSi-Substrates angepasst und im folgenden Abscheidetemperatur genannt. Abbildung 5.6 zeigt den Zusammenhang zwischen Substratheizertemperatur und Abscheidetemperatur. Als abgeschätzte eingezeichnete Ungenauig-

## 5. Experimentelle Methodik



**Abbildung 5.6.:** Zusammenhang zwischen Substratheizertemperatur und Abscheidetemperatur

keiten wurde der Standardfehler von ca.  $17^{\circ}C$  der größten gemessenen Stichprobe bei einer Substratheizertemperatur von  $250^{\circ}C$  verwendet und als Fehlerbalken in Diagramme eingezeichnet, welche die Abscheidetemperatur nutzen.

Ein Einfluss der verwendeten Si-Grunddotierung (Dotandenkonzentration  $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) auf die optischen Dotierungsparameter wurde vernachlässigt, da erst ab hohen Dotierungen (Dotandenkonzentration  $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) ein Einfluss auf die optischen Parameter von Si besteht [50].

Zwischen der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke und den in-plane-window-effects besteht eine hohe Korrelation in Bezug auf die Ellipsometerdaten. Daher wird eine typische native  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke im Vakuum von 1,5 nm verwendet und die in-plane window-effects werden angepasst. Der Ansatz die native  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke direkt vor dem Prozess mithilfe von ex-situ Ellipsometrie (Abschnitt 5.5) zu bestimmen und diese Dicke zu verwenden birgt das Problem einer abnehmenden  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke im Vakuum.

Eine geringfügige Verkippung der Probe bewirkt einen Unterschied im Einfallswinkel bei der Ellipsometriedatenerfassung und wird daher auch an die Messdaten angepasst. Aus dem Vernachlässigen der Winkelanpassung folgt ein höherer *MSE*.

Als optische Parameter des nativen Oxids stehen Literaturwerte nach [14] oder neuere

### 5.3. Vorgehensweise bei der in-situ Ellipsometrie

vom Ellipsometerhersteller (Herzinger, 2008) mitgelieferte Parameter zur Verfügung. Die Verwendung der neueren optischen Parameter von 2008 gegenüber denen aus [14] bringen eine Änderung der ermittelte Schichtdicke von wenigen hundertstel Nanometer mit sich, sodass dieser Einfluss vernachlässigt werden kann. Die optischen Parameter des nativen Oxids von 2008 zeigen im sub-600 nm Bereich ein geringes Absorptionsverhalten, was in den Parametern aus [14] nicht zu sehen ist. Da Grenzflächeneffekte zu einem solchen Verhalten führen könnten, werden in dieser Arbeit für native Oxidschichten die Parameter von Herzinger, 2008 verwendet.

Der Vollständigkeit halber soll hier erwähnt werden, dass die Möglichkeit besteht die mathematisch perfekte optische Antwort des Ausgangssubstrates durch die mathematische Bestimmung der pseudooptischen Konstanten  $\langle n \rangle$  &  $\langle k \rangle$  Wellenlänge für Wellenlänge ( $WvlByWvl$ ) des Ausgangsmaterials vor Prozessbeginn zu erhalten. [34] Dieses Verfahren wird allerdings nicht angewandt, da die optischen Parameter der Ausgangssubstrate Si mit nativem Oxid, sowie  $SiO_2$  in der Literatur sehr genau bestimmt und es für eine fehlerfreie Anwendung dieses Verfahrens wichtig ist, alle parasitären Effekte (Fenstereffekte, Temperatureffekte, Messtechnikunsicherheiten) richtig zu erfassen. Ansonsten haben die ungenau erfassten Parasitäten einen Einfluss auf die ermittelten pseudooptischen Konstanten des Ausgangsmaterials.

**Silizium mit thermischem Oxid** Als weiteres Ausgangsmaterial wurde kristallines Silizium mit ca. 140 nm  $SiO_2$  verwendet, das per thermischer Trockenoxidation 293 min lang bei 1000 °C hergestellt wurde. Als Substratmaterial werden die selben optischen Parameter wie beim Si mit nativem Oxid verwendet. Insbesondere die Temperatur des Siliziums wird unter der Annahme, dass sie aufgrund der dickeren  $SiO_2$ -Schicht nicht verändert wird von Messungen an cSi-Proben mit nativem Oxid bei gleicher eingestellter Heizertemperatur übernommen. In Anlehnung an ein Beispiel aus [19] wurde zwischen cSi und  $SiO_2$  eine optische 1 nm dicke optische Zwischenschicht mit von Herzinger, 2008 bestimmten optischen Parametern benutzt.

## 5. Experimentelle Methodik

### Grundsätzliche Modellannahmen der Materialeigenschaften

Bei der verwendeten Modellentwicklung werden folgende Vereinfachungen zu Materialeigenschaften getroffen:

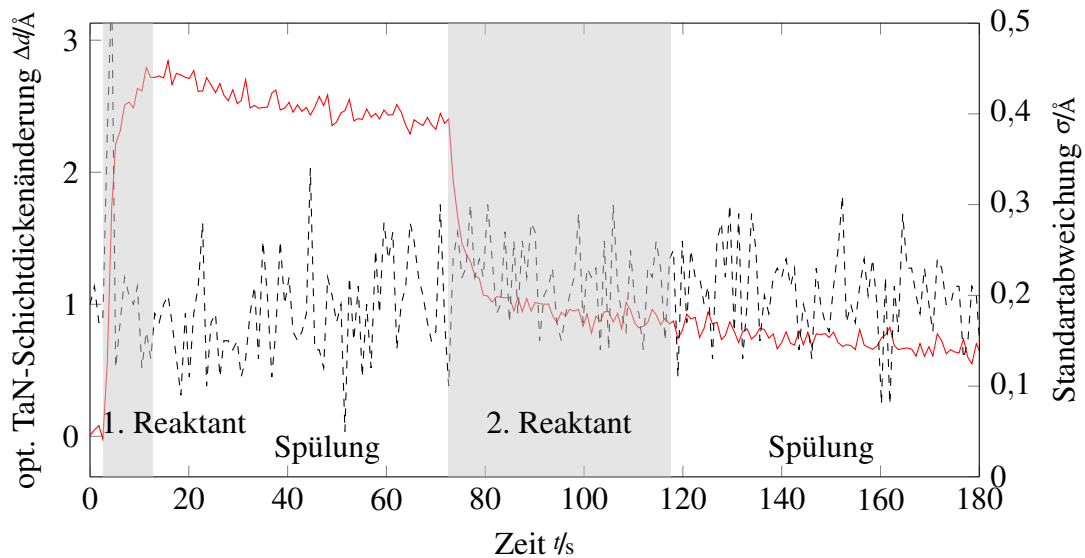
- Generell angenommen wird, dass sich die optischen Parameter der abgeschiedenen Schicht nicht während des Abscheidungsvorgangs ändern. Diese Annahme ist bei der ALD im linearen Wachstumsbereich aufgrund der stabilen Abscheidung gerechtfertigt. Im initialen ALD-Wachstumsbereich könnten Unterschiede der optischen Parameter auftreten. Da diese nur schwer bestimmt werden können, wird angenommen, dass sich die optischen Parameter der initialen Schicht nur geringfügig von den optischen Parameter einer dickeren Schicht unterscheiden.
- Die optischen Eigenschaften der verwendeten Materialien sind isotrop und es erfolgen keine Depolarisationseffekte von polarisiertem Licht.
- Die bei den Schichtabscheidungen erfolgenden chemischen Reaktionen verändern die Substrattemperatur nicht signifikant. Diese Vereinfachung kann aufgrund der geringen abgeschiedenen Materialmengen getroffen werden.

### Optische Modellierung der abgeschiedenen Schicht

Verschiedene Auswertemethoden derselben Rohdaten eines TaN-ALD-Prozesses mit TBTDET als Präkursor und  $\text{NH}_3$  als zweiten Reaktanten bei einer Substrateizertemperatur von  $250^\circ\text{C}$  auf einem cSi-Substrat mit natürlichem Oxid wurden vergleichend durchgeführt.

Für die Bestimmung exakter Schichtdicken ist es essentiell die genauen optischen Parameter der abgeschiedenen Schicht zu ermitteln. Die Korrelation zwischen optischen Parametern und Schichtdicke erhöht sich bei ultra dünnen Schichten ( $d < 20\text{nm}$ ). [19] Daher wurden für die Bestimmung optischer Parameter die ellipsometrischen Daten der fertig abgeschiedenen und damit möglichst dicken Schicht verwendet. Verschiedene Modellansätze führten an denselben Referenzdaten eines cSi-Substrates zu abweichenden Ergebnissen.

### 5.3. Vorgehensweise bei der in-situ Ellipsometrie



**Abbildung 5.7.:** ALD-Zyklus-Wachstums-Zeit-Diagramm eines TBTDET-NH<sub>3</sub>-Prozesses bei einer eingestellten Substrateizertemperatur von 250 °C und 10 s TBTDET-Pulszeit, 45 s NH<sub>3</sub>- und 60 s-Ar-Spülpulszeiten im linearen Wachstumsbereich; grobes Modell

Für die Bewertung der Modellgüte verwendete der Verfasser folgendes Verfahren. Die ermittelten optischen Parameter müssen physikalisch sein, das heißt es wurde überprüft, dass gewöhnliche Dispersion existiert. Wenn keine Absorption vorhanden ist ( $k = 0$ ) muss der Brechungsindex  $n$  mit fallender Lichtwellenlänge zunehmen. Außerdem müssen der Absorptionskoeffizient  $k$  und der Brechungsindex  $n$  immer positiv sein. Außerdem wurde Kramer-Kronich-Konsistenz der optischen Parameter angenommen. [19]

Tabelle 5.2 zeigt einen Vergleich von verschiedenen ausgewählten Modellierungsmethoden an denselben ellipsometrischen Rohdaten eines TBTDET-NH<sub>3</sub>-Prozesses bei einer Substrateizertemperatur von 250 °C und 10 s TBTDET-Pulszeit, 45 s NH<sub>3</sub>- und 60 s-Ar-Spülpulszeiten verglichen. Als Bewertungskriterien für die Modellgüte diente ein möglichst geringer durchschnittlicher  $\sigma$  MSE-Wert.

Außerdem wurden an denselben ellipsometrischen Rohdaten ALD-Zyklus-Wachstum-Diagramme (Unterabschnitt 5.3.4) erstellt und die Standardabweichungen der überlagerten Daten verglichen. In Tabelle 5.2 bedeuten:

- keine Anpassung optischer Parameter: Vor der Schichtabscheidung wurden die

## 5. Experimentelle Methodik

Variante	$\varnothing$ MSE	$\varnothing$ $\sigma_{190-220}$	$\varnothing$ $\sigma_{300-330}$	$d_{125}$ Zyklen
keine Anpassung opt. Parameter	9,51	0,10 nm	0,020 nm	7,7 nm
B-Spline alle $\lambda$	8,26	0,019 nm	0,018 nm	10,39 nm
B-Spline $\lambda > 300$ nm	6,7	0,008 nm	0,012 nm	8,98 nm
Gen-Osc $\lambda > 300$ nm	7,2	0,015 nm	0,033 nm	8,97 nm
B-Spline mit WvlShift, $\Delta$ -Offsets	5,32	0,007 nm	0,010 nm	8,51 nm
B-Spline mit WvlShift $\lambda > 290$ nm	5,18	0,007 nm	0,011 nm	8,41 nm
B-Spline mit WvlShift alle $\lambda$	5,06	0,006 nm	0,009 nm	8,60 nm

**Tabelle 5.2.:** Vergleich verschiedener Auswertemethoden bei der verwendeten in-situ Ellipsometrie

Siliziumtemperatur, der Verkippungswinkel, sowie die natürliche Oxiddicke angepasst. Zu Beginn der Schichtabscheidung sind  $\Psi$ -Offsets angepasst worden. Die optischen Schichtparameter der TaN-Schicht sind über eine B-Spline-Anpassung [19] an einer Referenzprobe mit anderen Abscheidungsparametern ( $\vartheta = 200^\circ\text{C}$ ) im voraus bestimmt worden. Ein mit diesem Modell erstelltes ALD-Zyklus-Wachstums-Zeit Diagramm ist in Abbildung 5.7 zu sehen.

- B-Spline alle  $\lambda$ : Der gesamte gemessene Wellenlängenbereich wird für die Datenauswertung verwendet. Vor der Schichtabscheidung angepasst wurden die Siliziumtemperatur, der Verkippungswinkel, sowie die natürliche Oxiddicke. Die optischen Parameter wurden am Ende der Schichtabscheidung über einen B-Spline-Ansatz bestimmt.
- B-Spline  $\lambda > 300$  nm: Es wurde das gleiche Verfahren wie im vorherigen Unterpunkt verwendet mit dem Unterschied, dass ausschließlich optische Wellenlängen  $> 300$  nm für die Auswertung berücksichtigt worden sind.
- Gen-Osc  $\lambda > 300$  nm: Die im vorherigem Abschnitt bestimmten optischen Parameter wurden zusätzlich mithilfe von zwei Tauc-Lorentz-Oszillatoren und einem Lorentz-Oszillator mathematisch modelliert. Dieser Ansatz zur mathematischen Modellierung eignet sich besonders für Halbleitermaterialien [11] und wurde verwendet, da es sich bei thermische abgeschiedenen TaN-Materialien laut Literatur meist um einen Halbleiter handelt (Abschnitt 3.4).
- B-Spline mit WvlShift,  $\Delta$ -Offsets: Zusätzlich zur Anpassung der letzten beiden



### 5.3. Vorgehensweise bei der in-situ Ellipsometrie

Abschnitte ist zusätzlich die per Kalibriermessungen bestimmte Wellenlängenverschiebung (WvlShift, Abschnitt 5.3.2) benutzt worden.

- B-Spline mit WvlShift  $\lambda > 290\text{ nm}$ : Zusätzlich zur vorherigen Anpassung erfolgte eine Anpassung der  $\Delta$ -Offsets, zur Anpassung der in-plane-Fenstereffekte (Abschnitt 5.3.2) und der für die Auswertung verwendete Wellenlängenbereich beschränkt sich auf Wellenlängen  $> 290\text{ nm}$ .
- B-Spline mit WvlShift alle  $\lambda$ : Diese Auswertemethode verwendet die gleiche Anpassung wie der vorherige Abschnitt, nur dass alle gemessenen Wellenlängen für die Auswertung genutzt wurden. Da dieses Vorgehen von allen Untersuchten die beste Anpassung erreicht, wird es als Standardauswerteverfahren für per thermischer TBTEMT-NH<sub>3</sub> ALD abgeschiedene TaN-Schichten genutzt.

#### **Zusammenfassung der verwendeten Modellentwicklung für die in-situ Ellipsometrie von TaN-basierten Schichten**

Dieser Abschnitt fasst die Schritte zur Modellbildung zusammen, die bei der Auswertung der in-situ Ellipsometriedaten verwendet wurden.

1. Verwendung der in Kalibriermessungen ermittelten Wellenlängenverschiebung (Abschnitt 5.3.2)
2. Anpassung Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Schicht des Substratmaterials, des Verkippungswinkels im Ellipsometerstrahlengang und der Temperatur des cSi-Ausgangsmaterials im aufgeheizten Zustand unter Prozessdruck. Im Falle der Verwendung von thermischem SiO<sub>2</sub> auf Si wird die anhand einer aus cSi mit nativem Oxid bestehenden Referenzprobe bestimmten Siliziumsubstrattemperatur verwendet.
3. Anpassung der  $\Delta$ -Offsets im normalen Datenerfassungsmodus im aufgeheizten Zustand unter Prozessdruck zur Anpassung der in-plane Fenstereffekte.
4. Anpassung der  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Offsets im schnellen Datenerfassungsmodus, um die Fenstereffekte in diesem Modus zu modellieren.

## 5. Experimentelle Methodik

5. *Bei Verwendung des Präkursors TBDET*: Bestimmung der Schichtdicke der abgeschiedenen Schicht und der optischen Konstanten über einen Kramer-Kronich konsistenten B-Spline-Ansatz, wobei die ermittelten optischen Konstanten physikalisch sein müssen. Verwendet wird dabei die fertig abgeschiedene Schicht und die in Punkt 3 bestimmten  $\Delta$ -Offsets, unter der Annahme, dass sich die Fenstereffekte während des Prozesse nicht verändert haben. Aufgrund der erfolgenden Ar-Spülung der Fenster soll eine Beschichtung derselben und damit einer Änderung der Fenstereffekte verhindert werden.

*Bei Verwendung des Präkursors TBTEMT*: Bei mithilfe des Präkursors TBTEMT hergestellte ALD-Schichten ist die Vergleichbarkeit bei dem für Präkursor TBDET angewendeten Verfahrens nicht gegeben. Daher wurden hier für die Auswertung aller Abscheidetemperaturen die von Langereis [35] ermittelten optischen Parameter für  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  verwendet.

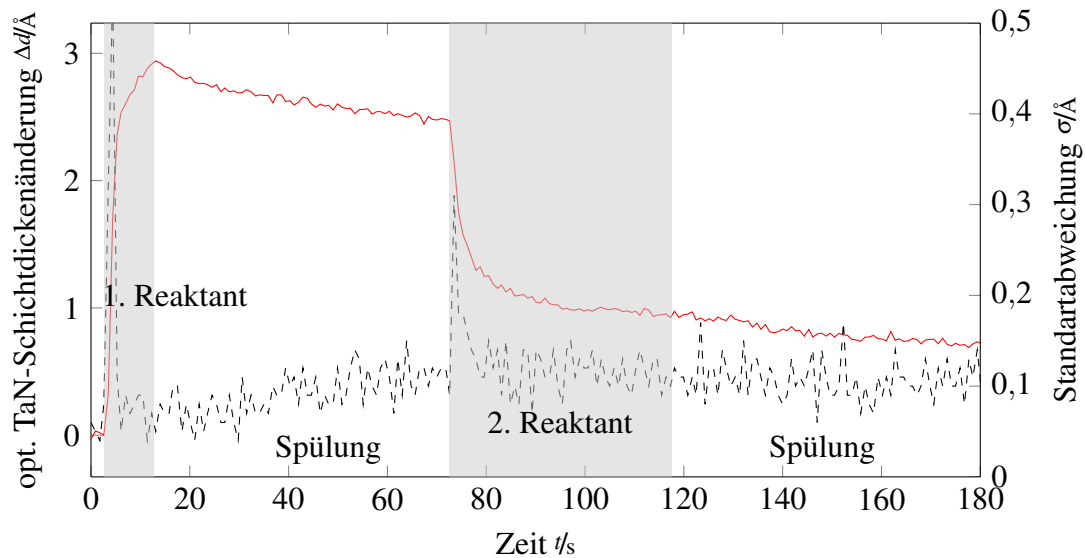
6. Ermittlung der Wachstumsdaten des ALD-Prozesses mit Verwendung der  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Offsets aus Punkt 4.

### 5.3.4. Datennachbearbeitung: Erstellung von ALD-Zyklus-Wachstums Diagrammen

Um zeitaufgelöste, möglichst rauschfreie Wachstums-Diagramme eines ALD-Zyklus aus den ellipsometrischen Rohdaten zu erzeugen bietet es sich an, die Daten mehrerer ALD-Zyklen im linearen Bereich zu überlagern. Dabei wird angenommen, dass alle für das Überlagern verwendeten ALD-Zyklen identisch verlaufen. Es werden die Datenpunkte von mindestens zehn Zyklen miteinander überlagert. Abbildung 5.8 zeigt ein Beispiel eines auf diese Weise ermittelten Diagramms.

Nach Präkursoreinlass in die Prozesskammer erfolgt eine sehr schnelle Materialanlagerung. Übersteigt der Anstieg der Schichtdicken-Zeit-Kurve einen bestimmten Schwellwert, wird dieser als Startzeitpunkt eines ALD-Zyklus genutzt.

Dabei entsteht eine Digitalisierungsmessungenauigkeit, da der Triggerpunkt nicht exakt, sondern nur auf den Bereich zwischen zwei Ellipsometermesspunkten genau bestimmt werden kann. Eine Verringerung dieser Messungenauigkeit kann erzielt werden, indem



**Abbildung 5.8.:** ALD-Zyklus-Wachstums-Diagramm eines TBTDET-NH<sub>3</sub>-Prozesses bei einer eingestellten Substrateizertemperatur von 250 °C und 10 s TBTDET-Pulszeit, 40 s NH<sub>3</sub>- und 60 s-Ar-Spülpulszeiten im linearen Wachstumsbereich; genaues Modell

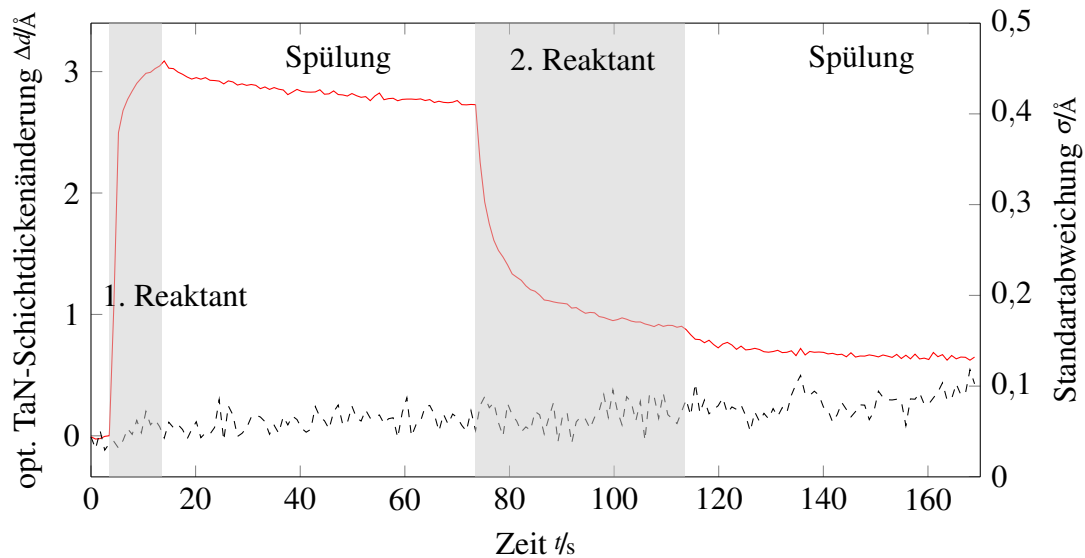
als ALD-Gesamtzyklenzeit ein ganzzahliges Vielfaches der Ellipsometereinzeldatummesszeit (ca. 0,876 s) genutzt wird.

Diese verringerte Messunsicherheit ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Im Vergleich mit Abbildung 5.8 sinkt die Standardabweichung bei der Überlagerung mehrerer aufeinanderfolgender ALD-Zyklen besonders in Bereichen mit hohem Anstieg.

### 5.3.5. Datennachbearbeitung: Extrahierung von Parametern aus ALD-Zyklus-Wachstums Diagrammen

**initialer Wachstumsbereich:** Für eine Entscheidung, ob substratgehemmtes, unverzögertes oder substratgestütztes Wachstum vorliegt, wurde das Schichtwachstum im linearen Bereich linear extrapoliert und der Schnittpunkt mit der Zeitachse bestimmt. Die an diesem Punkt ermittelte Zyklenanzahl von Prozessbeginn an wird als *Inkubationszyklen* bezeichnet. Ein positiver Wert steht für substratgehemmtes, ein negativer Wert für substratgestütztes Schichtwachstum.

## 5. Experimentelle Methodik



**Abbildung 5.9.:** ALD-Zyklus-Wachstums-Diagramm eines TBTDDET-NH<sub>3</sub>-Prozesses bei einer eingestellten Substrateizertemperatur von 200 °C und 10 s TBTDDET-Pulszeit, 40 s NH<sub>3</sub>- und 59,84 s-Ar-Spülpulszeiten im linearen Wachstumsbereich; genaues Modell; verbesserte Synchronisation zwischen iSE-Messtechnik und ALD-Prozesstechnik

Die erfolgten iSE-Auswertungen des initialen Wachstumsbereich sind kritisch zu betrachten, da die Eigenschaften des initial abgeschiedenen Materials (optische Parameter) nicht mit den Eigenschaften des im linearen Wachstumsbereich abgeschiedenen Materials entsprechen muss.

**linearer Wachstumsbereich:** Für eine bessere Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit sind aus den ALD-Zyklus-Wachstumsdiagrammen (Unterabschnitt 5.3.4) folgende fünf spezifische Parameter extrahiert worden:

- $GPC$  bezeichnet die nach einem Zyklus über gebliebene Schichtdicke
- $d_{PKA}$  bezeichnet die optische Schichtdicke direkt nach Präkursoradsorption (z.B. Maximum in Abbildung 6.5)
- $d_{1,Sp}$  bezeichnet die optische Schichtdicke direkt vor dem NH<sub>3</sub>-Puls minus  $d_{PKA}$
- $d_{NH_3}$  bezeichnet die Änderung der optischen Schichtdicke durch NH<sub>3</sub>
- $d_{2,Sp}$  bezeichnet den  $GPC$  minus der Schichtdicke nach dem NH<sub>3</sub>-Puls.

### 5.3.6. Fehlerbetrachtung

Depolarisationseffekte der Substratoberfläche, sich verschiebende Kalibrierungsparameter des Ellipsometers (z. B. die Kalibrierung der Unregelmäßigkeiten des rotierenden Kompensators), die Messungenauigkeiten der ellipsometrischen Rohparameter  $\Psi$  &  $\Delta$  sowie vor allem Fehler bei der Modellbildung führen zu Abweichungen der ermittelten angegebenen optischen Schichtdicke von der tatsächlichen Schichtdicke. Zu Ungenauigkeiten bei der Modellbildung zählen vor allem ungenau bestimmte Fenstereffekte und das Unwissen über die optischen Parameter der abgeschiedenen TaN-Schicht. [19] [11]

Für eine Abschätzung der Ungenauigkeiten durch zufällige Messfehler treffen zu können, wurde angenommen, dass jeder Zyklus im linearen ALD Wachstumsbereich gleich verläuft. Die bei der Überlagerung mehrerer Zyklen des linearen Wachstumsbereich (Unterabschnitt 5.3.4) entstehenden Schwankungen entsprechen unter obiger Annahme dem zufälligen Messfehler. Von den Schwankungen der einzelnen überlagerten Datenpunkte wurden die Standardabweichungen bestimmt, diese Standardabweichungen gemittelt und die gemittelte Standardabweichung in die entsprechenden Diagramme mit extrahierten Parametern (Abbildung 6.6, Abbildung 6.14, Abbildung 6.15) eingetragen.

## 5.4. Vorgehensweise bei XPS-Experimenten

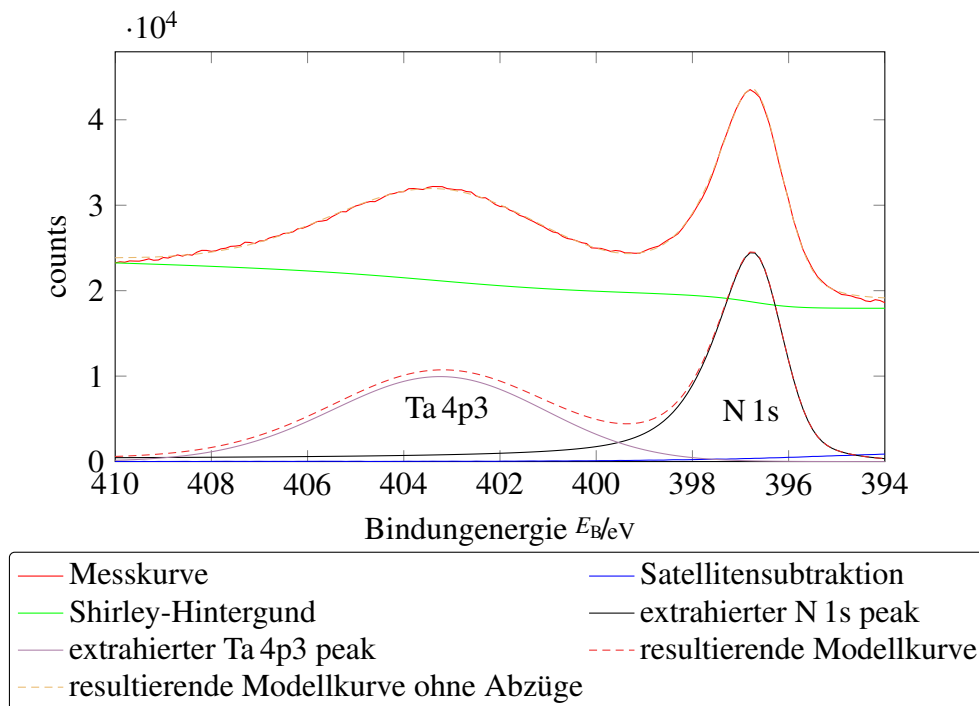
Im folgenden wird die verwendete Vorgehensweise zur Ermittlung von Oberflächenmaterialzusammensetzungen beschrieben. (Funktionsmechanismus siehe Abschnitt 4.2) Mithilfe einer Al-Röntgenanode werden Röntgenquanten mit einem Emissionsstrom von 20 mA erzeugt. Dieser Röntgenemissionsstrom trifft unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  auf die zu analysierende Oberfläche. Dort werden Elektronen angeregt, so dass oberflächennahe Elektronen die Oberfläche verlassen können. Elektronen, die die Oberfläche unter einem Ausfallwinkel von  $45^\circ$  verlassen, werden mithilfe eines Halbkugelanalytators und eines Sekundärelektronenvervielfachers detektiert. Der Druck ist

## 5. Experimentelle Methodik

während der Messung kleiner als  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar, der Durchmesser des Messpunkts beträgt ca. 2 mm. Betrachtet werden Bindungsenergie-Häufigkeits-Diagramme der detektierten Elektronen. In dem Kurvenverlauf dieses Diagramms vom Untergrund abweichende meist gaußförmige Signale werden als Peaks bezeichnet.

Zur Auswertung wird die Software Unifit Version 2011 vom Autor Ronald Hesse verwendet. Zur Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen wird folgendes Verfahren Schrittweise angewendet:

1. Zuerst werden an der Probenoberfläche vorhandenen Elemente anhand eines Übersichtsspektrums bestimmt. Dabei werden alle vom Messuntergrund abweichenden Intensitätsmaxima mit Literaturwerten verglichen.



**Abbildung 5.10.:** XP-Spektrum eines N 1s - Ta 4p3 peaks einer ALD TaN-Schicht mit erfolgten Auswertungskurven

2. Anschließend werden die am stärksten ausgeprägten Peaks eines Elements genau gemessen. Zur Auswertung einer TaN-Schicht wurden in dieser Arbeit vergleichend die in Tabelle 5.3 zur Auswertung herangezogen. Dabei kommt es zu ei-

## 5.5. Weitere verwendete ex-situ Messtechniken

Element	Ta	N	O	C	F	Si
verw. Peak	Ta 4d3 & Ta 4d5	N 1s	O 1s	C 1s	F 1s	Si 2s

**Tabelle 5.3.:** Für die Auswertung herangezogene XPS-Peaks

ner Überschneidung zwischen den Peaks N 1s und Ta 4p3. Diese Überschneidung wurde mithilfe der Peak-Fit-Funktion der Software getrennt. (Abbildung 5.10)

3. Aufgrund der Verwendung der nicht-monochromatischen Röntgenstrahlung der Al-Röntgenanode wiederholen sich Peaks bei 9,8 eV niedrigeren Bindungsenergien mit ca. 10 % Intensität (Satellitensubtraktion). Die gemessenen Daten werden daher mit 10 % der counts um 9,8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben von den gemessenen Daten subtrahiert.
4. Der Untergrund wird nach Shirley [54] bestimmt und subtrahiert.
5. Mit Berücksichtigung von elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktoren wird anhand der ausgewählten Peaks die Konzentration der vorhandenen Elemente bestimmt.

[15]

**Fehlerbetrachtung:** In Hoßbach [17, Abschnitt 5.1] befindet sich eine ausführliche Diskussion zu XPS-Messungen an Ta-C-Stickstoff (N) Schichten und deren Fehlereinflüsse. Als wichtigste Fehlereinflüsse seien hier der Einfluss von Oberflächenverunreinigung, Einfluss von eventueller Oberflächenoxidation und die Verwendung einheitlicher Empfindlichkeitsfaktoren für die Bewertung der peaks - ungeachtet der vorliegenden chemischen Bindung - genannt. Die Auflösungsgrenze für den Nachweis eines Elements liegt bei ca. 1 %

## 5.5. Weitere verwendete ex-situ Messtechniken

**ex-situ Ellipsometrie** Als ex-situ Ellipsometer wurde ein VASE-Ellipsometer von J. A. Woollam verwendet. TaN-Sünnschichten oxidieren sehr schnell an der Umgebungsluft, daher sind für ex-situ Messungen von TaN-Schichten als optisches Modell der Schichten

## 5. Experimentelle Methodik

die bekannten von J. A. Woollam gelieferten optischen Parameter einer Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht verwendet worden. Als native SiO<sub>2</sub>-Dicke auf cSi wurde auf Erfahrungen eines guten Ergebnisses 1,5 nm angenommen.

**Vier-Spitzenproper (4PP)** Als Vier-Spitzenprober ist ein Produkt von CDE Resmap eingesetzt worden. An jeder TaN-Probe wurden mindestens Messungen an zwei verschiedenen Stellen durchgeführt, es konnte allerdings bei keiner TaN-Dünnschicht Leitfähigkeit nachgewiesen werden.

### 5.6. O<sub>2</sub>-Aufnahme einer abgeschiedenen TaN-Schicht

Im Anschluss an die TaN-ALD könnte in der Anwendung als Diffusionsbarriere und Cu-Saatschicht in Sacklöchern mit hohem Aspektverhältnis (z. B. in TSVs) eine gut leitfähige Ru-Schicht erstellt werden. Die dafür verwendete thermische Ru-ALD verwendet O<sub>2</sub>. Daher war der Einfluss von O<sub>2</sub> auf die entstandenen TaN-Schichten zu testen. Als Prozessparameter für den O<sub>2</sub>-Aufnahme-Test wurde ein geregelter Druck von 200 Pa, eine Substrateizertemperatur von 250 °C, ein O<sub>2</sub> Gasfluss von 500 sccm und eine Zeitdauer von 60 s verwendet.



# 6. Thermische ALD TaN

## Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage

### 6.1. O<sub>3</sub>-Vorbehandlung

#### 6.1.1. Einführung

Auf einer -OH Gruppen aktivierten Si-Oberfläche wird TaN vorzugsweise abgeschieden [58] [18]. Unbehandeltes SiO<sub>2</sub> ist -OH-Gruppen aktiviert, aber an der Oberfläche mit Organik verunreinigt. Um ein sauberes definiertes reproduzierbares Ausgangssubstrat zu schaffen soll O<sub>3</sub> die organischen Verunreinigungen in-situ entfernen und die Oberfläche -O oder -OH-Gruppen aktivieren.

Diese Vorbehandlung wurde mithilfe von iSE und XPS analysiert. Um reproduzierbare Ausgangstemperaturen während der Vorbehandlung mit O<sub>3</sub> zu schaffen, wurde die verwendete Anlage unter Ar-Atmosphäre 15 min bei 300 Pa und anschließend 15 min bei 200 Pa vorgeheizt. (siehe [24])

#### 6.1.2. Auswirkungen auf natives und thermisches SiO<sub>2</sub>

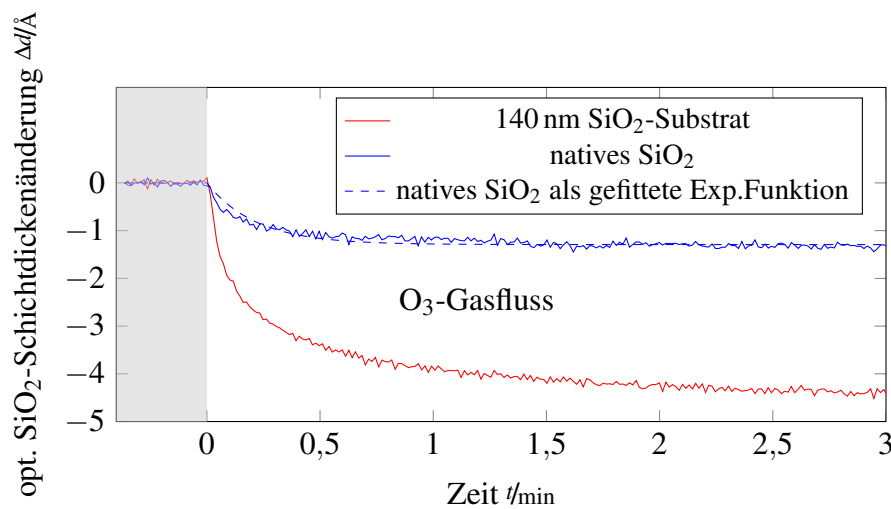
Tabelle 6.1 zeigt die XPS-Messungen der Ausgangssubstrate cSi+140 nm SiO<sub>2</sub> und cSi+nativem SiO<sub>2</sub> vor und nach der O<sub>3</sub>-Behandlung. Zu sehen ist eine starke Abnahme des C-Anteils an der Oberfläche auf 2 at-%, wobei cSi+140 nm SiO<sub>2</sub> mehr C als

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage

Substrat	vor O <sub>3</sub> -Behandlung			nach O <sub>3</sub> -Behandlung		
	Si [at-%]	O [at-%]	C [at-%]	Si [at-%]	O [at-%]	C [at-%]
cSi+140 nm SiO <sub>2</sub>	31	57	12	33	65	2
cSi+nativem SiO <sub>2</sub>	52	40	8	56	42	2

**Tabelle 6.1.:** XPS Ergebnisse bei Analyse der Ausgangssubstrate vor und nach O<sub>3</sub>-Vorbehandlung bei einer Substratheizertemperatur von 250 °C

cSi+nativem SiO<sub>2</sub> verliert. Wahrscheinlich werden organische Verbindungen an der Oberfläche entfernt.



**Abbildung 6.1.:** Einfluss von O<sub>3</sub> auf die per iSE gemessene SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken (Beispielhaft bei einer Substratheizertemperatur von 250 °C)

Abbildung 6.1 stellt die Ergebnisse der iSE-Schichtdickenauswertung während der O<sub>3</sub>-Vorbehandlung dar. Gezeigt sind optische Schichtdickenunterschiede  $\Delta d$  zur Ausgangs-SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke (natives SiO<sub>2</sub> auf Si bzw. etwa 140 nm thermisches SiO<sub>2</sub>). Außerdem aufgetragen ist die empirisch ermittelte Kurvenanpassung der nativen SiO<sub>2</sub>-optischen Schichtdickenänderung:

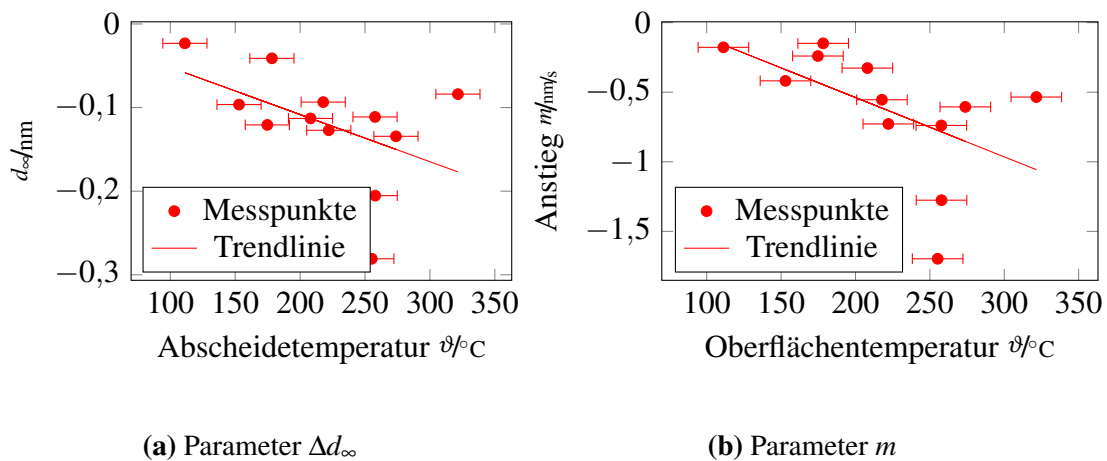
$$\Delta d = \Delta d_{\infty} \cdot \left( e^{-t/\tau} \right) \quad (6.1)$$

wobei  $\Delta d_{\infty}$  den optischen Schichtdickenunterschied nach Sättigung der O<sub>3</sub>-Vorbehandlung

und  $\tau$  ein Kurvenanpassungsparameter ist.

Bei beiden Schichten wurde Material abgetragen, bis eine Sättigung nach wenigen Minuten auftrat (Abbildung 6.1). Bei dem abgetragenen Material könnte es sich um organische Verunreinigungen handeln, wie die per XPS bestimmte C-Abnahme vermuten lässt (Tabelle 6.1). Dies stützt die Mutmaßung der Abtragung organischer Verbindungen, da bei den spezifischen Proben die per XPS bestimmte Ausgangskonzentration von C auf 140 nm SiO<sub>2</sub> höher als auf nativem SiO<sub>2</sub> war.

### 6.1.3. Temperatureinfluss



**Abbildung 6.2.:** Reaktionsparameter der O<sub>3</sub>-Reaktion auf cSi + nativem SiO<sub>2</sub>; die Oberflächentemperatur wurde per iSE bestimmt

Charakteristisch für die Menge an abgetragenen Material ist der Parameter  $\Delta d_\infty$  aus Gleichung 6.1.

Der empirische Zusammenhang Gleichung 6.1 beschreibt den Vorgang nur mangelhaft, daher wurde als charakteristischer Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit der Schichtdickenänderung durch O<sub>3</sub> nicht der Parameter  $\tau$  aus Gleichung 6.1 verwendet. Stattdessen wurde um messtechnische Schwankungen ausgleichen zu können durch die ersten zehn Datenpunkte und den Ursprung eine Gerade gefittet und deren Anstieg  $m$  als charakteristischer Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit verwendet.

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage

Abbildung 6.2 zeigt die experimentell ermittelten Parameter  $\Delta d_\infty$  und  $m$  in Abhängigkeit der Substratheizertemperatur. Die große Schwankung der Messpunkte stammte vermutlich von den ungleichen Voraussetzungen der Proben. Jede Probe kann sowohl quantitativ als auch qualitativ verschiedene Verunreinigungen (z.B. verschiedene Organik-Bestandteile aus der Reinraumluft) enthalten, die mithilfe der O<sub>3</sub>-Vorbehandlung entfernt wurden.

Bei allen Proben wurde spätestens nach einer O<sub>3</sub>-Pulszeit von 180 s eine Sättigung der Reaktion per iSE beobachtet. Wie der Trend aus Abbildung 6.2 zeigt, erfolgte die Reaktion bei höherer Temperatur schneller (Abbildung 6.2b) und außerdem wurde mehr Material entfernt (Abbildung 6.2a).

Eine Materialabnahme durch die O<sub>3</sub>-Vorbehandlung konnte bei allen untersuchten Proben ( $\vartheta > 100^\circ\text{C}$ ) beobachtet werden, das Ziel einer Reinigung und einer ähnlichen reproduzierbaren Ausgangsoberfläche wurde damit erreicht.

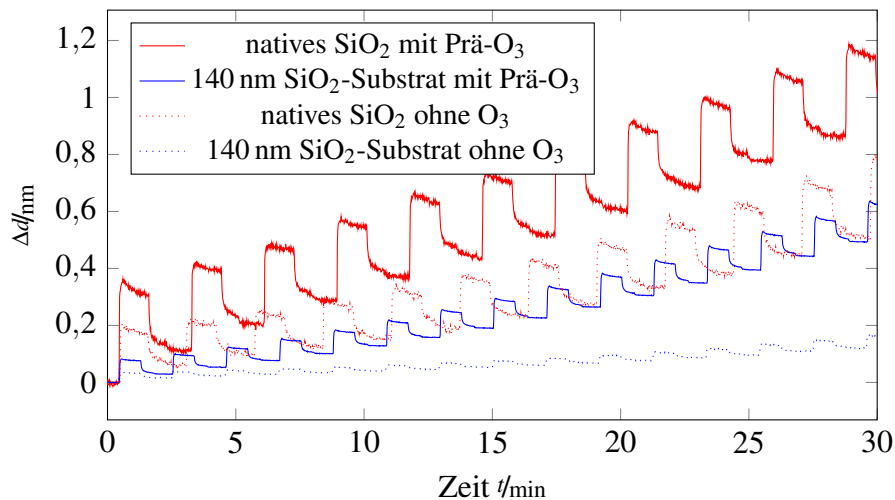
Ein Teil der Reaktionen mit O<sub>3</sub> könnte erst bei höherer Temperatur (und damit einer höheren Aktivierungsenergie) vonstatten gehen. Eine zukünftige Untersuchung der O<sub>3</sub>-Vorbehandlung mit iSE & in-vacuo XPS bei höheren Temperaturen könnte zeigen, ab welcher Temperatur keine zusätzlichen Reaktionen zur Reinigung mehr auftreten. Eine zusätzliche massenspektrometrische Analyse der Prozessabgase könnte weitere Aufschlüsse über die Reaktionskinetik & der Reaktionsprodukte der Reinigung liefern.

## **6.2. Analyse mithilfe von Präkursor TBTDET abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten**

### **6.2.1. Verwendete Prozessparameter**

Für ALD-Experimente mit dem Präkursor TBTDET wurden die in Unterabschnitt 5.1.3 angegebenen Prozessparameter genutzt. Die Experimente mit vorheriger O<sub>3</sub>-Behandlung benutzten statt einer NH<sub>3</sub> Pulsdauer von 30 s 40 s.

### 6.2.2. Initialer (heterogener) Wachstumsbereich



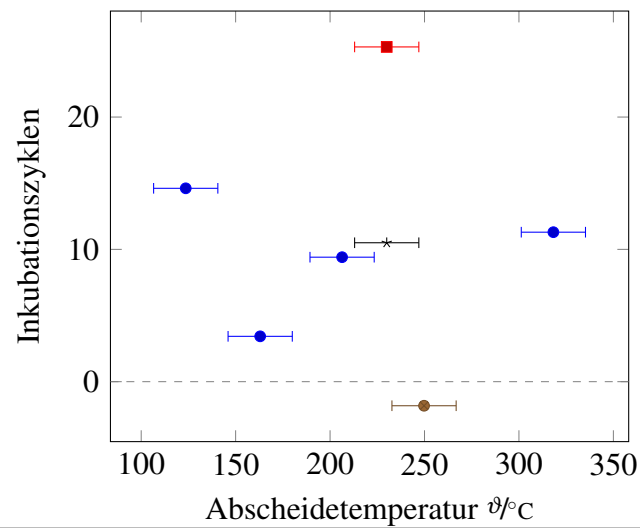
**Abbildung 6.3.:** initialer Wachstumsbereich mithilfe von TBTDET hergestellter TaN-Schichten mit iSE beobachtet; Verglichen werden cSi + natives SiO<sub>2</sub> und + ca. 140 nm thermisches SiO<sub>2</sub> als Ausgangssubstrate mit und ohne O<sub>3</sub>-Vorbehandlung

Nach dem in Unterabschnitt 5.3.5 beschriebenen Bewertungsverfahren erfolgte das initiale Wachstum von TBTDET-NH<sub>3</sub>-ALD-TaN in allen vorgenommenen Experimenten ohne O<sub>3</sub>-Vorbehandlung des Substrates substratgehemmt. Der Einsatz der O<sub>3</sub>-Vorbehandlung führte zu einem weit weniger substratgehemmten Wachstum (auf cSi+140 nm SiO<sub>2</sub>) bis hin zu einem substratgestützten Wachstum (auf cSi+nativem SiO<sub>2</sub>). (Abbildung 6.4)

Abbildung 6.3 zeigt die Ergebnisse der iSE im initialen Wachstumsbereich einmal für ein cSi-Substrat mit natürlichem Oxid und für ein trockenthermisch oxidiertes SiO<sub>2</sub>-Substrat mit und ohne O<sub>3</sub>-Vorbehandlung.

Die initiale Aufwachsgeschwindigkeit auf einem cSi + nativem SiO<sub>2</sub> Substrat war höher als auf 140 nm thermischen Oxid und es wurden weniger Inkubationszyklen benötigt. Die Ursache hierfür ist bisher unklar. Ursachen könnten in der Abnahme der organischen Verunreinigungen oder der Erhöhung reaktiver der -OH bzw. -O -Bindungskonzentration an der Oberfläche bzw. allgemein an reaktiveren Oberflächenstellen liegen.

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage



**Abbildung 6.4.:** Inkubationszyklen in Abhängigkeit der Substrateizertemperatur und mit oder ohne O<sub>3</sub>-Vorbehandlung für mit Präkursor TBTDDET hergestellte ALD TaN-Schichten

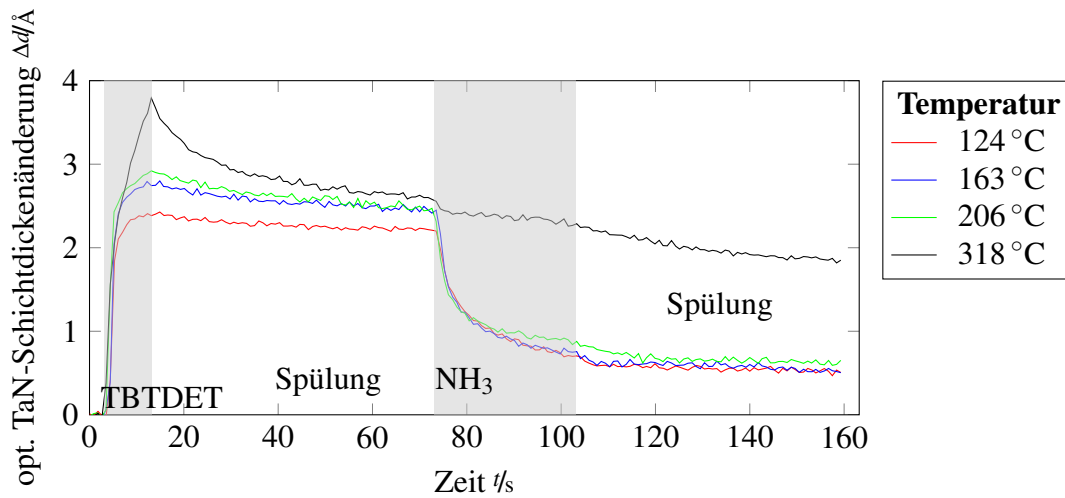
### 6.2.3. Linearer (homogener) Wachstumsbereich

Abbildung 6.5 zeigt ALD-Wachstumsdiagramme (Unterabschnitt 5.3.4) im linearen Bereich für Versuche mit dem Präkursor TBTDDET ohne spezielle Vorpräparation. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Abbildung 6.6 die nach Unterabschnitt 5.3.5 aus Unterabschnitt 5.3.4 extrahierten Parameter dargestellt.

Beobachtbar ist eine steigende Präkursoradsorption mit steigender Abscheidetemperatur bei nahezu gleichbleibendem GPC bei Abscheidetemperaturen zwischen 120 & 210 °C (ALD-Fenster). Dieser Schichtdickenzuwachs durch Präkursoradsorption nimmt mit der erhöhten Schichtdickenabnahme nach dem 1. Spülen und während des NH<sub>3</sub>-Pulses wieder ab.

Bei einer Abscheidetemperatur von 318 °C zeigte sich neben einem erhöhten GPC, einer erhöhten Präkursoradsorption, einer höheren Schichtdickenabnahme während beider Spülpulsschritte und einer stark verringerten Reaktivität von NH<sub>3</sub> auch heftige Partikelbildung auf dem Substrat und an den Kammerwänden. Es bildete sich bei dieser

## 6.2. Analyse mithilfe von Präkursor TBTDET abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten



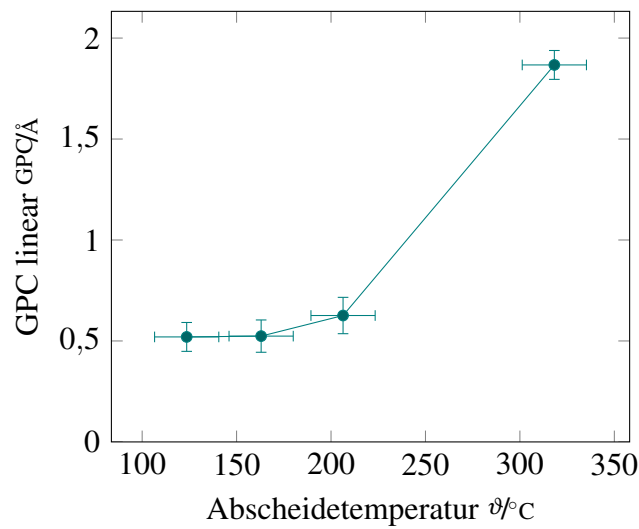
**Abbildung 6.5.:** ALD-Wachstumsdiagramme eines Zyklus im linearen Bereich mit TBTDET, Ar, NH<sub>3</sub>, Ar - Pulszeiten von 10, 60, 45, & 60 s; eine Vergrößerung der Präkursoradsorption für eine Substratheizertemperatur von 250 °C (Abscheidetemperatur von 206 °C) ist in Abbildung 6.19 zu sehen

Abscheidetemperatur kein stabiles lineares (jeder Zyklus gleich) Wachstum aus. Der vergrößerte nach Unterabschnitt 5.3.6 bestimmte Fehlerbalken verdeutlicht dies.

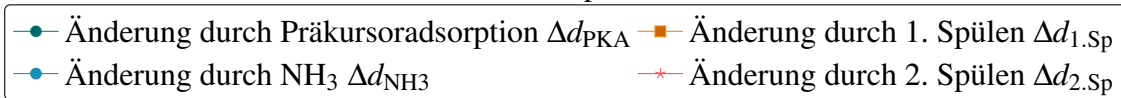
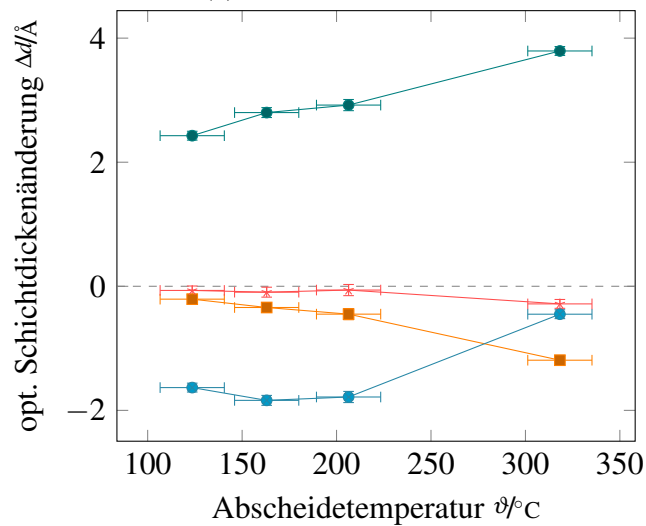
Die beobachtbaren Unterschiede bei Substratheizertemperaturen zwischen 120, & 210 °C gegenüber 318 °C lassen auf einen anderen Abscheidungsmechanismus schließen. Während bei den niedrigeren Abscheidetemperaturen die Schichtdicke während des NH<sub>3</sub>-Pulses merklich abnimmt, bleibt sie bei einer Substratheizertemperatur von 318 °C nahezu gleich. Vermutlich lagert sich bei niedrigeren Temperaturen wie in einem ALD-Prozess gewünscht im ersten Schritt Präkursor an der Oberfläche an, der im zweiten reaktiven Schritt von NH<sub>3</sub> zersetzt wird. Bei 318 °C ist im Gegensatz zu den niedrigeren Temperaturen keine Sättigung der gemessenen optischen Schichtdicke erkennbar. Dies lässt auf Schichtabscheidung durch Präkursorselfzersetzung schließen.

Ein weiterer Hinweis auf Präkursorselfzersetzung liefert der NH<sub>3</sub>-Pulsschritt. Die bereits zersetzten Präkursormoleküle reagieren im Gegensatz zu dem Präkursor selbst nicht mehr mit NH<sub>3</sub>, deshalb ist bei einer Substratheizertemperatur von 318 °C kaum eine Schichtabnahme im NH<sub>3</sub>-Puls zu sehen.

6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage



(a) GPC im linearen Bereich



(b) Zusätzliche extrahierte ALD-Parameter

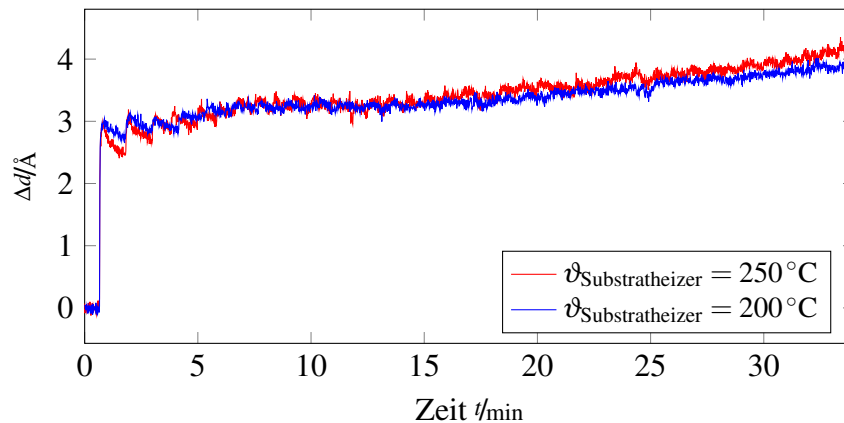
**Abbildung 6.6.:** Aus Abbildung 6.5 extrahierte Parameter im linearen Bereich von mit Präkursor TBTDET abgeschiedener TaN-Schichten; Abscheidetemperatur mithilfe von iSE bestimmt



## 6.2. Analyse mithilfe von Präkursor TBTDET abgediegender thermischer ALD TaN Dünnschichten

Aufgrund des gewünschten ALD-Verhaltens bei Abscheidetemperaturen zwischen 120 & 210 °C (ALD-Fenster) empfiehlt sich um Schwankungen ausgleichen zu können eine Abscheidetemperatur in der Mitte dieses Fensters.

### 6.2.4. CVD-Verhalten von TBTDET bei 160 und 210 °C



**Abbildung 6.7.:** iSE Schichtdickenänderungen ( $\Delta d$ ) Ergebnisse bei abwechselnden Pulsen von 10 s TBTDET und 45 s Ar auf 3,7 nm TaN ( $\vartheta_{\text{Substratheizer}} = 250^\circ\text{C}$ ) bzw. 3,5 nm TaN ( $\vartheta_{\text{Substratheizer}} = 200^\circ\text{C}$ )

In Abbildung 6.5 wurde eine geringfügige Abnahme der optischen Schichtdicke während des Spülpulses nach TBTDET-Adsorption bei erhöhter Abscheidetemperatur beobachtet.

Daher soll im folgenden getestet werden, ob CVD-Abscheidung allein durch Präkursorpulse entstand. Zuerst wurde auf einem cSi+nativen  $\text{SiO}_2$  nach 5 min  $\text{O}_3$ -Vorbehandlung eine ca. 4 nm dicke TaN-Schicht mit den ALD-Prozesszeiten 10 s TBTDET, 60 s Ar, 40 s  $\text{NH}_3$  und 60 s Ar bei eingestellten Substratheizertemperaturen von 200 bzw. 250 °C hergestellt. Direkt im Anschluss sind 40 Gaspulse mit Dauern von 10 s TBTDET und 45 s Ar durchgeführt worden.

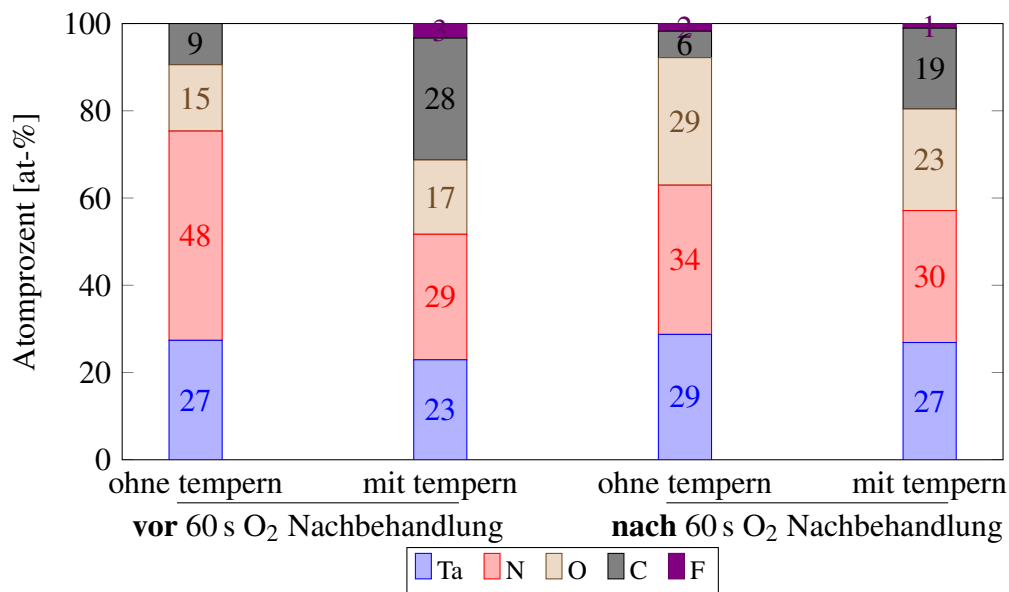
Verwendet wurde ein auf 200 Pa geregelter Prozessdruck. Abbildung 6.7 zeigt die iSE-Ergebnisse. Beim ersten TBTDET-Puls wird Material wie im linearen Wachstumsbereich an der Oberfläche angelagert. Bei den folgenden TBTDET-Pulsen lagert sich immer weniger Material an. Vier bis fünf Pulse nach der ersten Präkursoradsorption ist

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage

noch eine geringe weitere Präkursoradsorption erkennbar. Als Gründe dafür ist eine Umordnung der bereits adsorbierten Präkursormoleküle denkbar, sodass weitere freie Adsorptionsstellen nicht mehr von sterischer Hinderung betroffen sind.

Dieser Effekt sättigt nicht vollständig, es erfolgt weiterhin eine geringe per iSE beobachtbare Materialzunahme im Bereich von  $0,03 \text{ \AA/TBTDET-Ar-Zyklus}$ . Die Ursache könnte in der Selbstersetzung höherenergetischer Präkursormoleküle liegen, allerdings ist eine genaue Aussage aufgrund der geringen Änderung im Bereich der Messgenauigkeit nicht möglich. Ginge man davon aus, dass dieser Effekt auch im ALD-Modus auftritt, so würde er ca. 5 % des Schichtwachstum ausmachen.

### 6.2.5. Nachbehandlungen (Tempern und O<sub>2</sub>-Aufnahme)



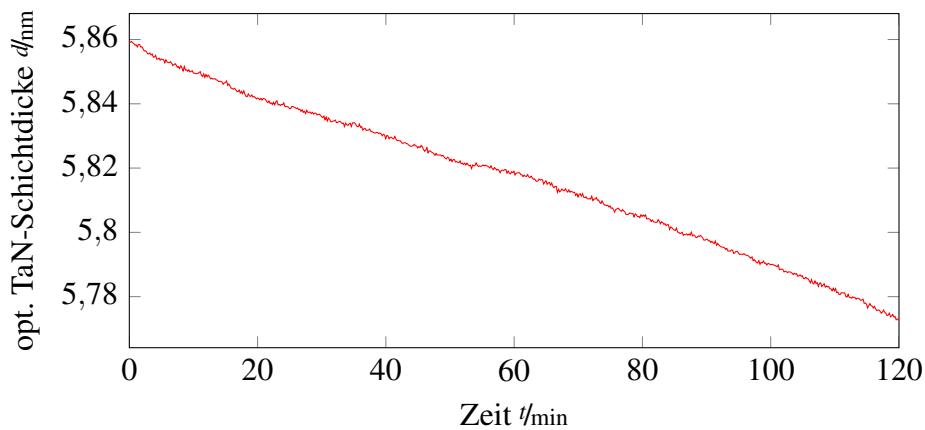
**Abbildung 6.8.:** in-vacuo XPS-Ergebnisse nach 100 Zyklen TBTDET-NH<sub>3</sub>-ALD Prozesse mit Prozesszeiten von 5 s TBTDET-Puls, 45 s Ar-Spülung, 30 s NH<sub>3</sub>-Puls und 45 s-Spülung auf cSi+140 nm SiO<sub>2</sub> bei einer Substratheitertemperatur von 250 °C. Eine Probe wurde anschließend bei 400 °C 2 h lang getempert. Beide Proben wurden nach Prozessende einem 60 s O<sub>2</sub>-Puls ausgesetzt.

Neben dem O<sub>2</sub>-Aufnahme-Test (Abschnitt 5.6) wurde der Einfluss einer 2 h dauernden

## 6.2. Analyse mithilfe von Präkursor TBTDET abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten

Nachtemperung bei einer Substratheizertemperatur von 400 °C in Ar-Atmosphäre auf die O<sub>2</sub>-Resistenz der TaN-Schichten getestet. Laut Literatur könnte der Tempersschritt eine Verdichtung der Schicht zur Folge haben und damit zu einer stabileren TaN-Schicht gegenüber Reaktionen mit O<sub>2</sub> werden. Außerdem könnte eine Temperung eventuell zu einer leitfähigen TaN-Schicht führen. [17]

Die hohen C Anteile, sowie die F Anteile nach der O<sub>2</sub>-Behandlung zeigen, dass sich während des Temperns in der Kammer ungewollte Verunreinigungen befanden, da keines der verwendeten Prozessgase F oder O enthält. Der Tempersschritt selbst verringert den N-Anteil an der Oberfläche und erhöht stattdessen den C-Anteil. Dabei bleibt ungeklärt, ob sich C in die Schicht einbaut oder ob es sich lediglich um oberflächliche Verunreinigungen handelt.



**Abbildung 6.9.:** 2 h Nachtemperung der ALD-TaN-Schicht bei einer Substratheizertemperatur von 400 °C in Ar Atmosphäre

Die Temperung selbst führt zu einer per iSE beobachteten Schichtdickenverringern um ca. 2 % was seine Ursache vermutlich in einer Schichtverdichtung oder der Substitution von N durch O hat. (Abbildung 6.9)

Nach der O<sub>2</sub>-Behandlung erhöht sich der O-Anteil der Oberfläche, allerdings wird beim nachgetemperten Material weniger N durch O ersetzt. In beiden Fällen bildet sich vermutlich eine Tantaloxynitrid (TaON) Phase. TaON-Schichten haben ein  $\epsilon_r$  von mehr als 30 [49], was zu einer resultierenden isolierenden TaN-Schicht mit erhöhten relativen Permittivitäten  $\epsilon_r$  führt. Beides ist in der Anwendung unerwünscht. Da eine zweistündi-

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage

ge Temperung den O<sub>2</sub>-Zusatz bei gleichen Rahmenbedingungen verringert, könnte eine längere Temperung dieses Problem eventuell weiter vermindern.

### 6.2.6. Fazit

Mithilfe der thermischen ALD mit dem Präkursor TBDET und NH<sub>3</sub> konnten TaN-Schichten mit einem Ta:N-Verhältnis von ca. 0,6 hergestellt werden. Leitfähigkeit konnte mithilfe eines ex-situ 4PP nicht ermittelt werden. Bei Abscheidetemperaturen zwischen 110 und 200 °C hergestellte TaN-Schichten haben ein nahezu konstanten optisch bestimmten GPC von ca. 0,6 Å/Zyklus (ALD-Fenster).

C und O-Kontaminationen der hergestellten Schichten liegen im Bereich von 9 & 15 at-%. Die Schichten reagieren reaktiv auf O<sub>2</sub>, eine Nachtemperung könnte dieses Reaktionsverhalten verringern.

## 6.3. Analyse mithilfe von Präkursor TBTEMT abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten

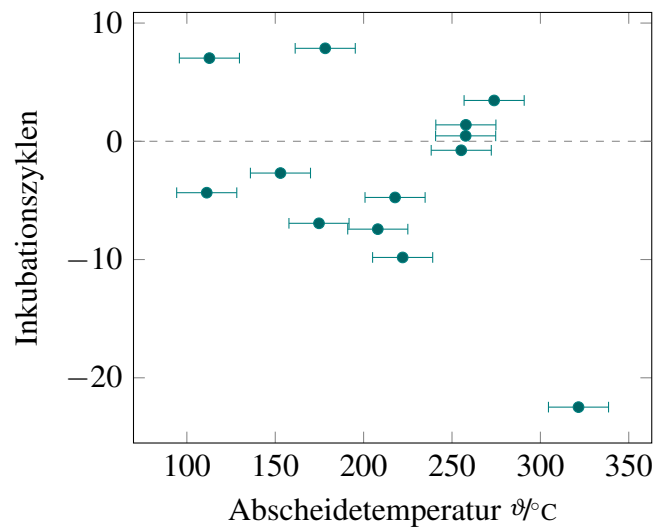
### Verwendete Prozessparameter

Die für die thermischen ALD-Experimente mit dem Präkursor TBTEMT verwendeten Prozessparameter wurden in Unterabschnitt 5.1.3 beschrieben.

### 6.3.1. Initialer (heterogener) Wachstumsbereich

Die per thermischer ALD auf O<sub>3</sub> vorbehandeltem cSi+nativem SiO<sub>2</sub> mithilfe von TBTEMT abgeschiedenen TaN-Schichten zeigten im Trend ein leicht substratgestütztes, nahezu unverzögertes Wachstum. Die bei einer 318 °C abgeschiedene TaN-Probe zeigt stärker substratgestütztes Wachstum. Abbildung 6.10

### 6.3. Analyse mithilfe von Präkursor TBTEMT abgesetzter thermischer ALD TaN Dünnschichten



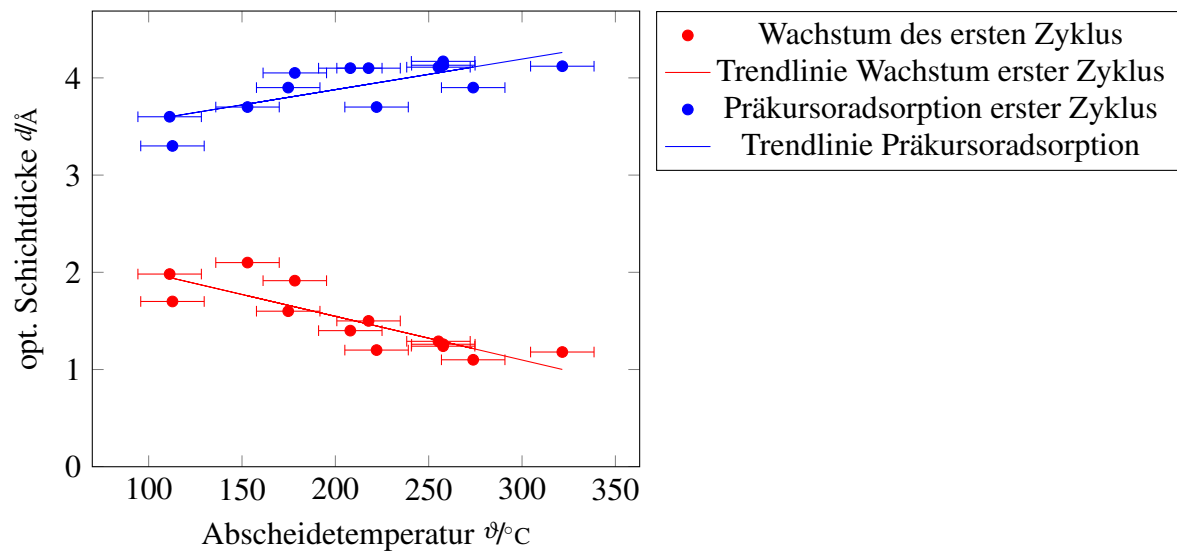
**Abbildung 6.10.:** Inkubationszyklen in Abhängigkeit der Substrateizertemperatur mit  $\text{O}_3$ -Vorbehandlung für mit Präkursor TBTEMT hergestellte ALD TaN-Schichten

Die erste Präkursoradsorption hat im Gegensatz der übrigen Adsorptionsschritte eine größere per iSE messbare Materialzunahme zur Folge ( $\approx$ initial  $\varnothing 0,38$  nm statt  $\approx \varnothing 0,26$  nm im linearen Bereich). Die gesamte Schichtdickenzunahme des ersten Zyklus (GPC erster Zyklus) nimmt allerdings im Gegensatz zur ersten Präkursoradsorption (Präkursoradsorption erster Zyklus) ab. (Abbildung 6.11)

Obwohl sich mit erhöhter Temperatur im Trend mehr Präkursormaterial an der Oberfläche anlagert, sinkt im Trend die erhaltende Schichtdicke nach dem ersten Zyklus. Dies könnte seine Ursache in der Abnahme fester (evtl. chemisorbierten) Bindungen des Präkursors mit dem cSi+SiO<sub>2</sub>-Substrat und der Zunahme loserer (evtl. physisorbierten) Bindungen haben.

Wie bereits in Unterabschnitt 6.2.2 vermutet sind für ein schnelles stabiles Anfangswachstum offene (-O) bzw. (-OH)-Bindungen notwendig. Mit erhöhter Temperatur reduziert sich die Anzahl von Si-OH Gruppen an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche. [18] Allerdings bewirkt die O<sub>3</sub>-Vorbehandlung eine etwas bessere Reinigung (Abschnitt 6.1). Die Abnahme des Wachstums im ersten Zyklus mit erhöhter Temperatur könnte als Indiz für die Beschleunigung des initialen Wachstums von ALD TaN durch Si-OH Gruppen an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche gedeutet werden.

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage



**Abbildung 6.11.:** Betrachtungen zum ersten Wachstumszyklus nach  $\text{O}_3$ -Vorbehandlung

### 6.3.2. Linearer (homogener) Wachstumsbereich

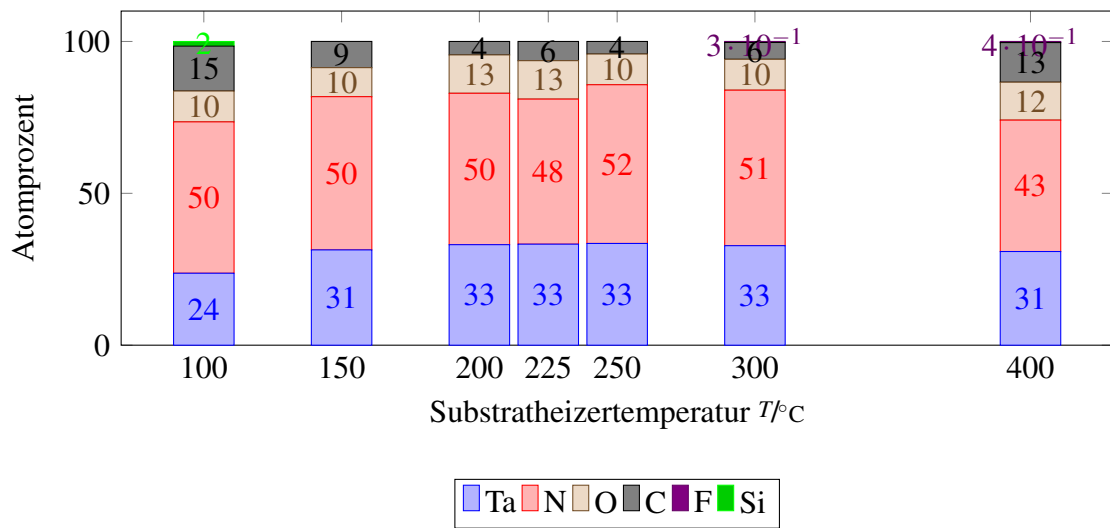
#### chemische Zusammensetzung (XPS-Messungen)

Abbildung 6.12 zeigt die elementare Zusammensetzung der abgeschiedenen TaN-Schicht direkt nach Prozessende in Abhängigkeit von der Temperatur. Bestimmt wurde diese Zusammensetzung per in-vacuo XPS nach dem in Abschnitt 5.4 beschriebenen Verfahren.

Die Schichten zeigen einen geringen C-Anteil und ein Ta:N-Verhältnis von ca. 0,6 oder 3:5 aus.

Die Nachweisbarkeit geringer Mengen von Si der bei einer Substrateizertemperatur von  $111^\circ\text{C}$  abgeschiedenen TaN-Probe weist auf eine geringere Schichtabscheiderate als bei den anderen Proben hin, da es sich vermutlich um Si des Substrates handelt. Somit treten während der Röntgenbestrahlung vom Si emittierte Photoelektronen aus der Oberfläche aus, ohne wieder absorbiert zu werden, was bei einer dickeren Schicht der Fall ist.

### 6.3. Analyse mithilfe von Präkursor TBTEMT abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten



**Abbildung 6.12.:** Per in-vacuo XPS bestimmte Elementanteile (Atomprozent) der Oberfläche bei verschiedenen Substrateizertemperaturen abgeschiedener TaN-Schichten direkt nach Prozess

Der C-Anteil der abgeschiedenen TaN-Schichten hat bei Abscheidetemperaturen von 174 bis 258 °C ein Minimum und steigt bei niedrigeren und höheren Abscheidetemperaturen an.

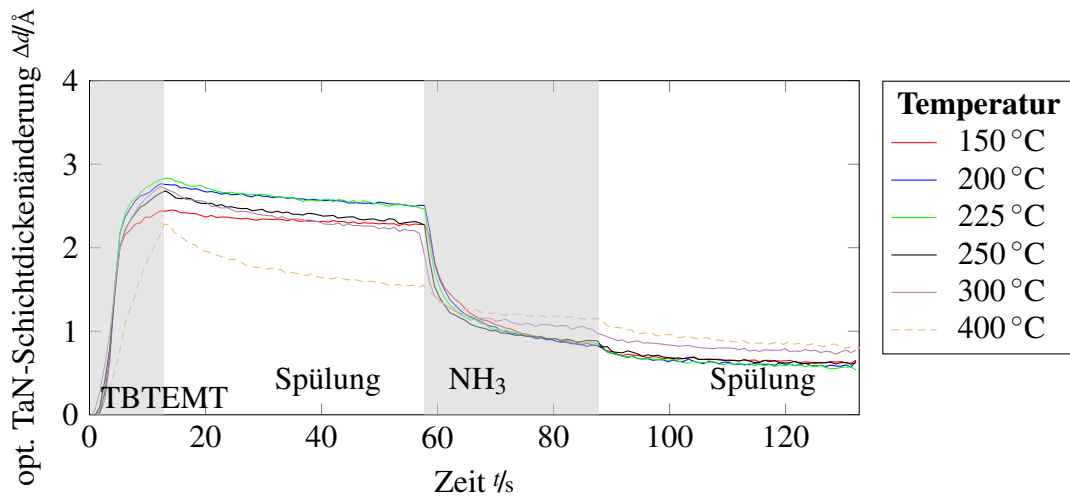
#### Wachstumsverhalten (iSE-Messungen)

Abbildung 6.13 zeigt den Verlauf der optischen TaN-Schichtdickenänderung im linearen Bereich für ausgewählte Substrateizertemperaturen. Sowohl die Präkursoradsorption als auch die Reaktion mit  $\text{NH}_3$  zeigen bei Substrateizertemperaturen zwischen 150 & 300 °C Sättigungsverhalten, demzufolge handelt es sich um einen ALD-Prozess.

Im Gegensatz zu einem idealen ALD-Prozess nimmt die Schichtdicke im ersten Spülpuls ab. Diese Schichtdickenabnahme erhöht sich im Trend mit steigender Substrateizertemperatur, wie in Abbildung 6.15 zu sehen ist.

Der GPC (Abbildung 6.14) bleibt bei Substrateizertemperaturen zwischen 100 & 250 °C weitestgehend konstant und erhöht sich bei Substrateizertemperaturen von 300 & 400 °C leicht.

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage



**Abbildung 6.13.:** per iSE ermittelte ALD-Wachstumsdiagramme für mithilfe des Präkursors TBTEMT hergestellte TaN-Schichten (Unterabschnitt 5.3.4) bei verschiedenen Substratheizertemperaturen

Der Grund für zunehmende Schichtdickenabnahme während des 1. Spülvorgangs mit erhöhter Substratheizertemperatur könnte entweder an einer erhöhten Präkursorselfstzersetzungsrates oder an lockerer an die Oberfläche gebundener (z. B. physisorbierter) Präkursormoleküle liegen, die sich beim Spülvorgang wieder von der Oberfläche lösen.

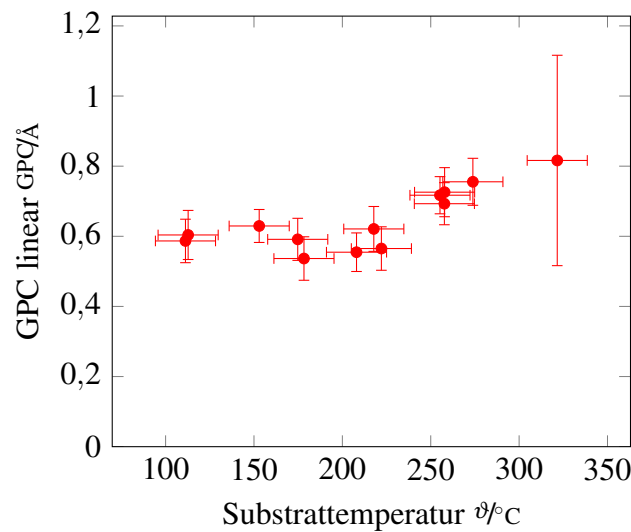
Die Materialzunahme durch Präkursoradsorption selbst nimmt mit steigender Substratheizertemperatur zu, besitzt ein Maximum zwischen Substratheizertemperaturen von 200 & 250 °C und nimmt dann wieder ab (Abbildung 6.15). Da sich die Schichtdickenabnahme während des  $\text{NH}_3$ -Prozessschrittes komplementär dazu vergrößert, bleibt der GPC über einen weiten Temperaturbereich von 100 bis 250 °C relativ konstant. Erst bei größeren Substratheizertemperaturen weicht dieses Verhalten geringfügig ab, womit der GPC ansteigt. (siehe Abbildung 6.14).

### Oberflächenrauheit (AFM-Messungen)

Abbildung 6.16 zeigt die per AFM ermittelte mittlere ( $R_a$ ) und die quadratische Rauheit ( $R_q$  oder engl.: *rms*) für mithilfe von TBTEMT hergestellten TaN-Schichten in Abhängigkeit der eingestellten Substratheizertemperatur.



### 6.3. Analyse mithilfe von Präkursor TBEMT abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten



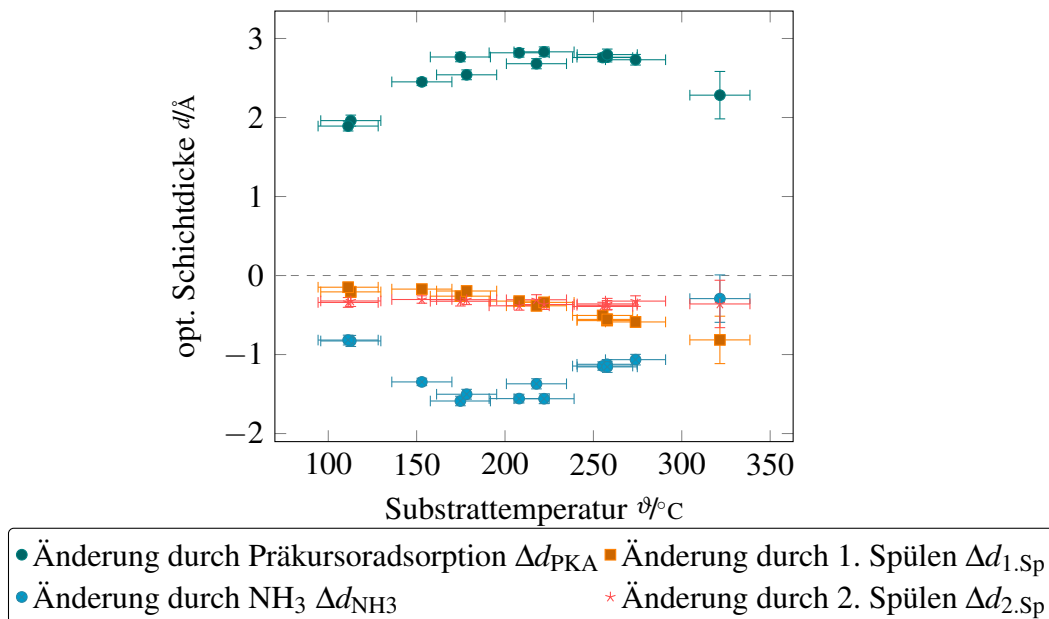
**Abbildung 6.14.:** GPC in Abhängigkeit der eingestellten Substrateizertemperatur bei der TBEMT-Abscheidung im linearen Wachstumsbereich

Laut AFM-Messungen liegt im Bereich eines 500x500 nm großen AFM-Messgebiets bei per iSE ermittelten Schichtdicken von ca. 7 nm eine homogene Schichtabscheidung mit Rauheiten zwischen 0,2 & 0,5 nm (Abbildung 6.16) vor. Abbildung 6.17 verdeutlicht dies beispielhaft für eine bei 225 °C Substrateizertemperatur abgeschiedene Probe. Die Resultate der AFM-Abbildungen für andere Abscheidetemperaturen unterscheiden sich davon nur geringfügig. Zwischen mittlerer und quadratischer Rauheit existiert kein qualitativer Unterschied, was ein Indiz für eine ähnliche Oberflächenstruktur ist, weil einzelne Topologieausreißer die quadratische Rauheit stärker als die arithmetische Rauheit beeinflussen würde.

#### **elektrische Leitfähigkeit (4PP-Messungen)**

Bei keiner der Proben konnte mithilfe von ex-situ 4PP-Messungen Leitfähigkeit ermittelt werden. Die Messungen erfolgte ca. 5 min nach Probenentnahme aus der Vakuumkammer, sodass unklar bleibt, ob Schichtoxidation bei Umgebungsluft eine eventuell vorhandene Leitfähigkeit beeinflusst.

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage



**Abbildung 6.15.:** Aus Abbildung 6.13 extrahierte Parameter; Abscheidetemperatur mithilfe von iSE bestimmt

### 6.3.3. Nachbehandlung mit $\text{O}_2$

Wie in Abschnitt 5.6 beschrieben, wurde der Einfluss von  $\text{O}_2$  auf thermische TBTEMT-Ar- $\text{NH}_3$  ALD TaN-Schichten untersucht.

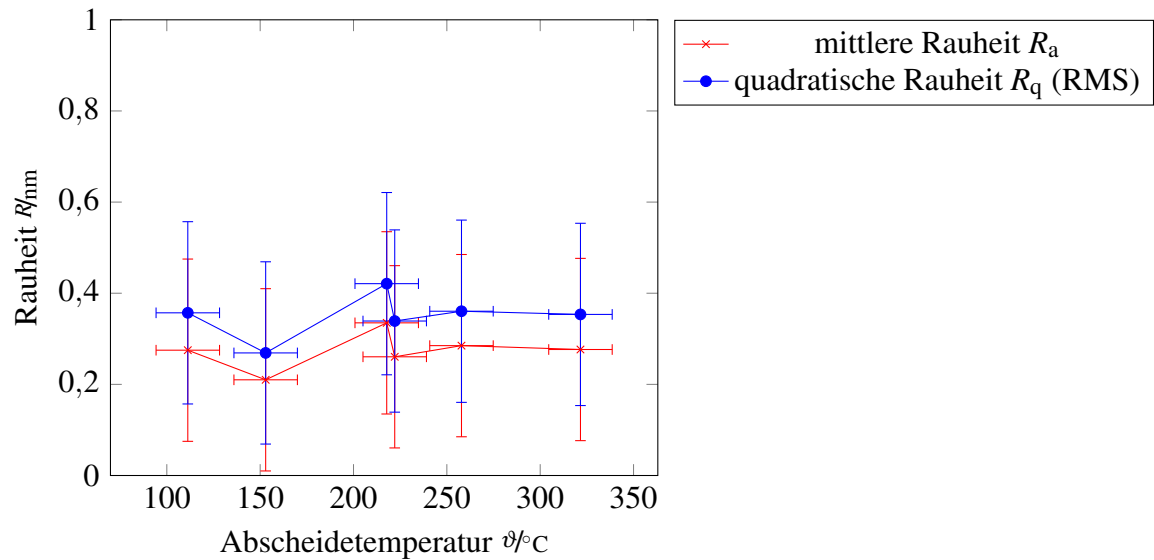
Abbildung 6.18 zeigt die Veränderung der elementaren Zusammensetzung von der Ausgangszusammensetzung (Abbildung 6.12). Der gebundene N wird dabei zumindestens an der Oberfläche mit O ersetzt. Die Beobachtung dieser Einwirkung von  $\text{O}_2$  mithilfe von iSE zeigt geringe Änderungen der optischen Parameter der Schicht.

Die bei 150, 200, 300 & 400 °C Substratheitertemperatur abgeschiedenen TaN-Schichten zeigen eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber  $\text{O}_2$  als die bei 100, 225 & 250 °C Substratheitertemperatur abgeschiedenen Schichten.

### 6.3.4. Fazit

Es war nicht möglich mithilfe von thermischer ALD unter Einsatz eines TBTEMT-Ar- $\text{NH}_3$ -Ar ALD Prozesses stark leitfähige TaN-Schichten herzustellen. Bei Substrathei-

### 6.3. Analyse mithilfe von Präkursor TBTEMT abgeschiedener thermischer ALD TaN Dünnschichten



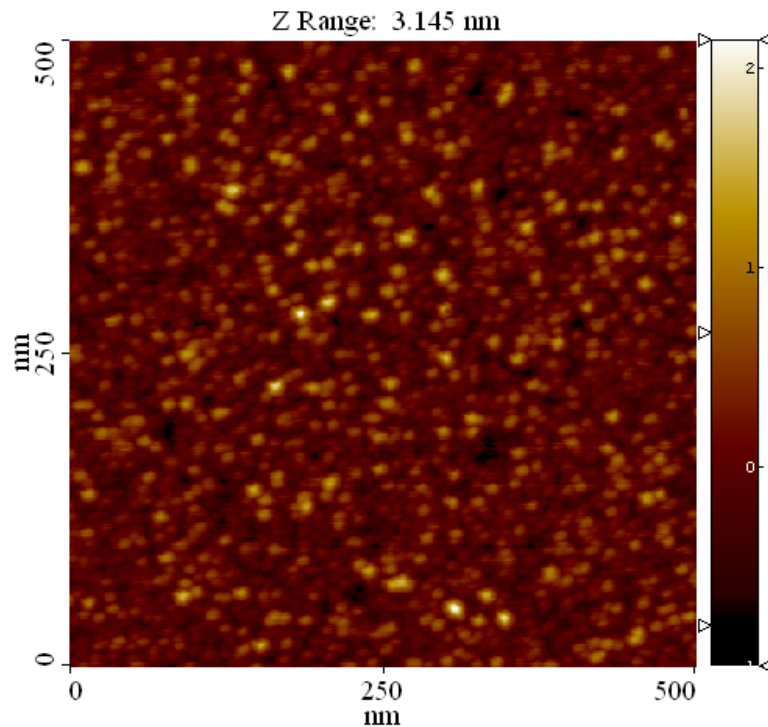
**Abbildung 6.16.:** Per AFM ermittelte Rauheiten der mithilfe von TBTEMT hergestellten TaN-Schichten auf cSi+nativem  $\text{SiO}_2$

zertemperaturen zwischen 100 und 250 °C hergestellte TaN-Schichten haben ein nahezu konstanten optisch bestimmten GPC von ca.  $0,6 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ . Die Endschichtdicke der bei 100 °C hergestellten TaN-Schicht war aufgrund von per XPS detektierten Si vermutlich niedriger, sodass sich ein ALD-Temperatur-Fenster dieses Prozesses mit etwa gleichem GPC zwischen 150 und 250 °C Substratheizertemperatur bestimmen lässt.

Zwischen 200 und 250 °C Substratheizertemperatur ist ein geringerer C-Anteil ermittelt worden. Bei Substratheizertemperaturen von 200 und 250 °C ist eine minimale  $\text{O}_2$ -Aufnahme detektiert worden. Dies ist für Folgeprozesse, in denen  $\text{O}_2$  verwendet wird, wichtig, um nachträgliche Schichteigenschaftsveränderungen zu verhindern.

Daher wird für einen thermischen TBTEMT-Ar- $\text{NH}_3$ -Ar ALD Prozess eine Substratheizertemperatur zwischen 200 und 250 °C empfohlen.

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage



**Abbildung 6.17.:** AFM-Abbildung der Oberfläche einer bei 225 °C Substrateizertemperatur mithilfe des Präkursors TBTEMT hergestellten TaN-Probe

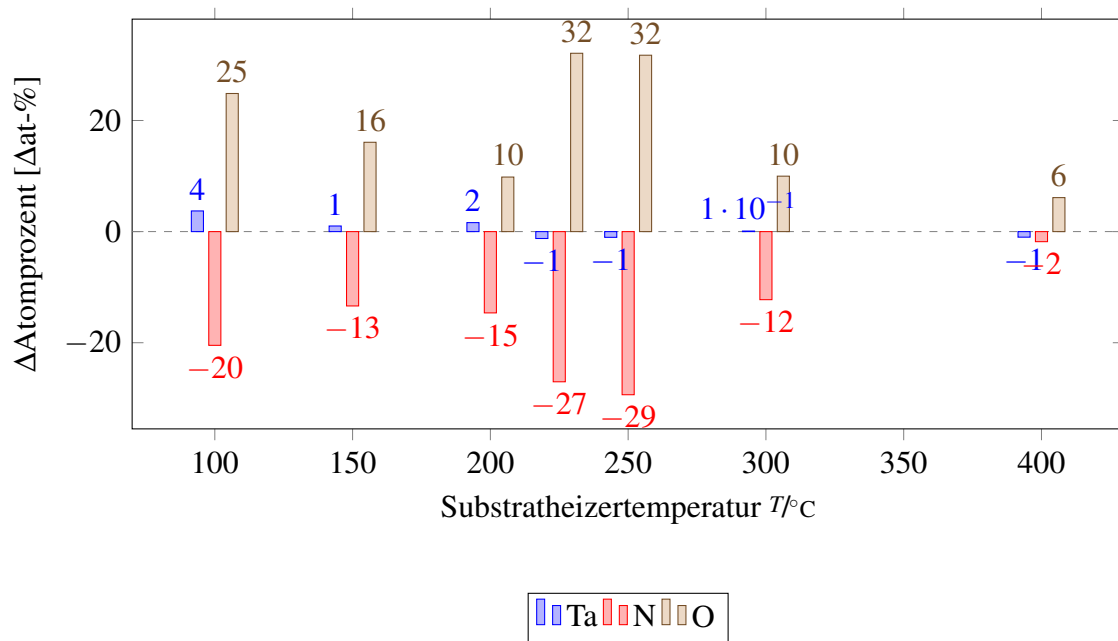
## 6.4. Vergleich der Präkursoren TBTDET & TBTEMT für die thermische TaN-ALD

### 6.4.1. Einführung

Der folgende Abschnitt vergleicht die Ergebnisse der durchgeführten thermischen TaN-ALD Experimente in der iSE-Reaktionskammer (Abschnitt 5.1) mit den Präkursoren TBTDET und TBTEMT. Das Verwenden derselben Reaktionskammer schließt geometriebedingte Prozessänderungen aus. Als zweiter Reaktant ist  $\text{NH}_3$  genutzt worden, als Spülgas wurde Ar verwendet, der Prozessdruck betrug 200 Pa.

Ein Unterschied der eingestellten Prozessparameter stellt die verwendete Bubblerheizertemperatur dar, bei dem Präkursor TBTDET wurde 80 °C und bei dem Präkursor

#### 6.4. Vergleich der Präkursoren TBTDET & TBTEMT für die thermische TaN-ALD



**Abbildung 6.18.:** Per XPS bestimmte Differenzen einer TaN-Schicht der Ta, N und O Elementanteile nach 60s O<sub>2</sub>-Behandlung zu vorheriger XPS-Messung (Absolutwerte in Anhang A)

TBTEMT 60 °C verwendet. Außerdem sind mithilfe von TBTEMT abgeschiedene Proben immer O<sub>3</sub> vorbehandelt worden, mit TBTDET abgeschiedene Proben sind jedoch nur testweise an einer Beispielprobe O<sub>3</sub> vorbehandelt worden.

Der Unterschied der beiden Präkursoren TBTDET (Abbildung A.2) und TBTEMT (Abbildung A.3) besteht darin, dass an drei Stellen in den Liganden bei TBTEMT Ethyl- anstatt von Methylgruppen verwendet werden, sodass es sich bei TBTEMT um ein etwas kompakteres Molekül als bei TBTDET handelt.

#### 6.4.2. Vergleich XPS-Ergebnisse & O<sub>2</sub>-Aufnahme

Ein Vergleich der per in-vacuo XPS bestimmten elementaren Zusammensetzung der Oberfläche von mit TBTDET (Abbildung 6.8) gegenüber mit TBTEMT hergestellten TaN-Schichten zeigt etwas höhere C und O Kontaminationen (9 & 15 at% C & O ge-

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage

genüber 4 & 10 at% C & O bei 250 °C Substratheizertemperatur) und ein etwa gleiches Ta:N-Verhältnis von 0,6, bzw. 3:5.

Eine Nachbehandlung von 60 s O<sub>2</sub> bei einer Substratheizertemperatur von 250 °C unter O<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre hat bei beiden Präkursoren eine Ersetzung von N mit O an der Oberfläche zur Folge. Der O-Anteil der mithilfe von TBTEMT abgeschiedenen TaN-Schicht ist vor der O<sub>2</sub>-Nachbehandlung signifikant geringer als der O-Anteil bei der mithilfe von TBTDET abgeschiedenen TaN-Schicht (Ta:O-Verhältnis von ca. 1,8 gegenüber ca. 3,3), danach jedoch nicht mehr (Ta:O-Verhältnis von ca. 1,2 gegenüber ca. 1). (Unterabschnitt 6.2.5, Unterabschnitt 6.3.3) Dass heißt beide Schichten zeigen sich reaktiv gegenüber O<sub>2</sub>.

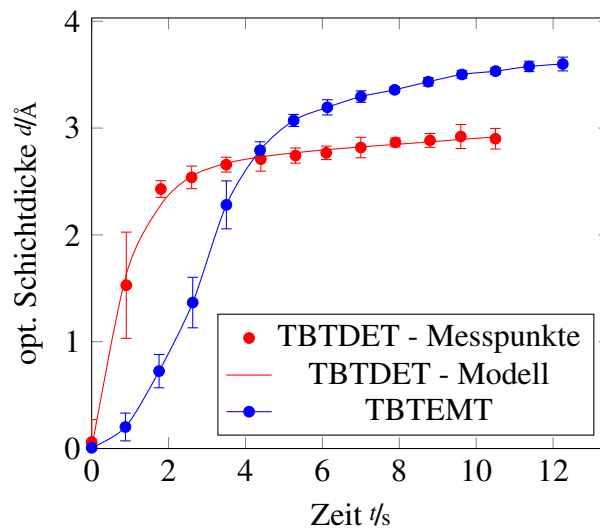
### 6.4.3. Vergleich iSE-Ergebnisse

#### Vergleich GPC im linearen Wachstumsbereich

Der per iSE bestimmte GPC der Prozesse mit den beiden Präkursoren innerhalb der ALD-Fenster zeigt keine signifikanten Unterschiede. Dies weist auf eine Wachstumsbegrenzung durch fehlende Bindungspartner an der Oberfläche und nicht auf Wachstumsbegrenzung aufgrund von sterischer Hinderung bei der thermischen ALD von TaN hin. Bei einer Wachstumsbegrenzung aufgrund von sterischer Hinderung müssten die geringfügig kleineren TBTEMT-Moleküle zu einem erhöhten GPC gegenüber der größeren TBTDET-Moleküle führen. Dies ist aber nicht der Fall.

Bei einer Substratheizertemperatur von 400 °C hat das eingesetzte NH<sub>3</sub> bei beiden eingesetzten Präkursoren im Gegensatz zu Substratheizertemperaturen zwischen 100 & 300 °C kaum noch eine erkennbare Wirkung. Der GPC der mithilfe von TBTDET hergestellten Probe ist allerdings bei dieser hohen Abscheidetemperatur signifikant höher als bei der mithilfe von TBTEMT hergestellten Probe. Dies lässt den Schluss zu, dass für eine schnelle CVD Abscheidung der Präkursor TBTDET besser als der Präkursor TBTEMT geeignet ist. Dieser Unterschied korreliert mit der steigenden Präkursoradsorption von TBTDET bei Substratheizertemperaturen größer als 300 °C bzw. der wieder fallenden Präkursoradsorption von TBTEMT.

### Vergleich Präkursoradsorption im linearen Bereich



**Abbildung 6.19.:** Vergleich der Präkursoradsorption zwischen den Präkursoren TBTDET & TBTEMT im linearen Bereich bei einer Substrateizertemperatur von 250 °C; die Präkursorpulsdauern von TBTDET & TBTEMT betragen 10 & 12,5 s

Abbildung 6.19 zeigt vergleichend die per iSE bestimmte Materialzunahme durch Adsorption von TBTDET beziehungsweise TBTEMT im linearen Bereich bei einer Substrateizertemperatur von 250 °C. Die qualitativen Kurvenverläufe stimmen mit den hier beispielhaft gezeigten Kurvenverläufen überein. Die empirische Modellkurve der Präkursoradsorption in Abbildung 6.19 von TBTDET lautet:

$$d = 0,027 \text{ \AA/s} \cdot t + 2,64 \text{ \AA} \cdot \left(1 - e^{t/-0,93s}\right) \quad (6.2)$$

Wobei als  $d$  die optische Schichtdicke und  $t$  die Zeit bezeichnet wird. Dabei wurde ein lineares Schichtwachstum aufgrund von Präkursorselfstersetzung und ein exponentiell sättigendes Glied aufgrund eines selbstsättigenden Vorgangs angenommen. Die dargestellten Fehlerbalken zeigen die bei der Überlagerung (Unterabschnitt 5.3.4) von zehn ALD-Zyklen entstehende Standardabweichung.

Während sich TBTDET sofort nach Gaseinlass exponentiell an der Oberfläche anlagert,

## 6. Thermische ALD TaN Schichtuntersuchungen an iSE-ALD-Anlage

benötigt TBTEMT eine Verzögerungszeit von wenigen Sekunden bis sich TBTEMT mit größter Wachstumsrate an der Probenoberfläche anlagert. Dieser Effekt hat eine längere Zeitdauer bis ein sättigungsähnlicher Effekt eingetreten ist zur Folge.

### 6.4.4. Vergleich AFM-Ergebnisse

Der Vergleich der AFM-Messungen einer bei 250 °C abgeschiedenen Probe zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen einer mithilfe von TBTDET oder TBTEMT abgeschiedenen TaN-Schicht in Bezug auf die Rauheitswerte und die Oberflächenstruktur. Eine Abscheidetemperatur abhängige Aussage ist noch nicht möglich, da für mithilfe von TBTDET abgeschiedene TaN-Schichten nur eine AFM-Messung einer bei 250 °C abgeschiedenen Probe existiert.

### 6.4.5. Fazit

Die Schichtzusammensetzung der mithilfe von TBTEMT hergestellten TaN-Schichten ist aufgrund der geringeren Menge an C und O für die Herstellung von reinen TaN-Schichten wünschenswert. Allerdings führt die längere notwendige Präkursoradsorptionszeit bis Sättigung eintritt zu einem erhöhten Präkursorverbrauch. Wie in [4] und andeutungsweise in den Ergebnissen dieser Arbeit zu erkennen ist, wachsen mithilfe von TBTDET hergestellte TaN-Schichten gegenüber mithilfe von TBTEMT hergestellten TaN-Schichten bei verschiedenen Proben mit einer reproduzierbareren Schichtwachstumsrate.



# 7. Prozessentwicklung an Flash-ALD-Anlage

## 7.1. Einführung

An dem Flash-ALD-Reaktor (Abschnitt 5.2) wurde ein zweistufiger ALD-Prozess mit den Reaktivgasen TBTEMT und  $\text{NH}_3$  entwickelt und systematisch mithilfe von ex-situ SE untersucht. Als inertes Spülgas diente Ar. Als Zielstellung galt es einen guten Ausgangspunkt und Vergleichbarkeit für die Blitzenergie gestützte ALD zu bekommen. Für einen sinnvollen Ausgangspunkt der zu verwendenden Prozessparametern (Bubblertemperatur, Pulszeiten, Prozesstemperatur) diente die Bachelorarbeit von Thomas Baum [4].

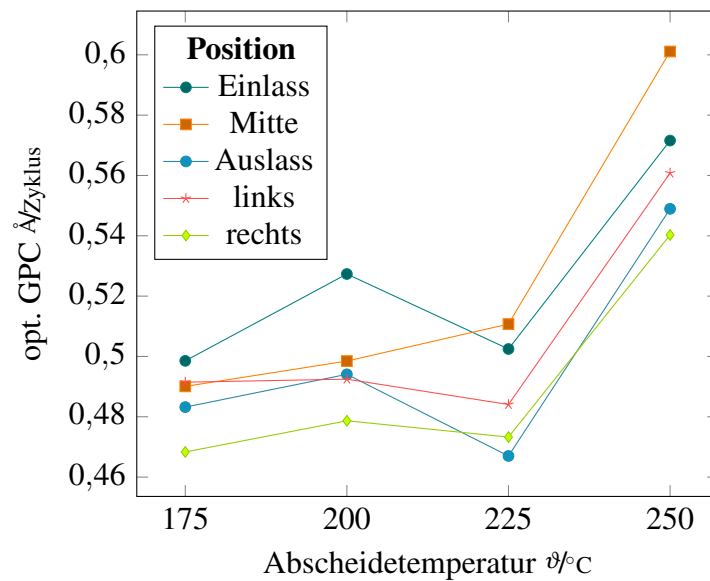
Zur Schichtdickenbestimmung wurde das in Abschnitt 5.5 beschriebene ex-situ Ellipsometer verwendet. Nach Prozessende gelangten die verwendeten Proben an Luft. TaN hat die Eigenschaft schnell zu oxidieren (Abbildung 6.12). Daher wird am Ellipsometer nicht mehr die abgeschiedene TaN-Schicht untersucht, sondern eine oxidierte TaON-Schicht. Für die Auswertung der ellipsometrischen Rohdaten sind für die Schichtdickenbestimmung die vom Ellipsometerhersteller J. A. Woollam bekannten optischen Konstanten von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  benutzt worden. Die angegebenen optischen Schichtdicken bilden daher die tatsächliche Schichtdicke nur ungenügend ab. Die optischen Schichtdicken eignen sich allerdings zu Vergleichszwecken untereinander [11].

## 7.2. Temperaturvariation

**Bubblertemperaturvariation** Um den verwendeten Präkursor in einem Bubbler zu verdunsten und in ausreichender Konzentration dem verwendeten Ar-Trägergas zuzuführen wird der Bubbler auf eine bestimmte Bubblerheizertemperatur gebracht. Bei einem ersten Test mit einer Bubblerheizertemperatur von 40 °C konnte keine Schichtabscheidung beobachtet werden. Eine Bubblerheizertemperatur von 60 °C führte dahingegen zu per ex-situ Ellipsometrie messbaren TaN bzw. TaON-Schichten.

**Abscheidetemperaturvariation** Abbildung 7.1 zeigt die ermittelten optischen Schichtdicken nach 150 ALD-Zyklen für die Oberflächentemperaturen 175, 200, 225 & 250 °C für die in Abschnitt 5.2 beschriebenen Reaktorpositionen. Als TBTEMT, Ar (1. Spülpulszeit), NH<sub>3</sub>, Ar (2. Spülpulszeit) Pulszeiten wurden 10, 30, 10, 90 s verwendet. Die lange zweite Spülzeit von 90 s hat ihre Ursache in einer langen NH<sub>3</sub>-Zuleitung, welche leergespült werden muss. Der Zusammenhang zwischen einzustellender Chuckheizertemperatur und erreichter Oberflächentemperatur des Substrates ist von Thomas Henke mithilfe von auf der Substratoberfläche angebrachten Thermosensoren ermittelt worden.

In Abbildung 7.1 ist ein Schichtdickenanstieg bei Oberflächentemperaturen von 225 zu 250 °C an allen Reaktorpositionen deutlich zu sehen. Bei der idealen ALD existiert ein Temperaturfenster, in dem sich das Schichtwachstum nicht oder kaum ändert [46]. 250 °C Oberflächentemperatur liegt oberhalb dieses Temperaturfensters. Bei einer Oberflächentemperatur von 225 °C ist gegenüber den anderen vermessenen Positionen an der mittleren Position ein geringer Wachstumsanstieg zu sehen. Hierbei könnte es sich um einen Temperatureffekt handeln, da die Temperatur in der Mitte eines kreisförmigen Heizers höher als an dessen Rand ist. Daher lässt sich die obere Grenze des ALD-Temperaturfensters wenige °C unterhalb von 225 °C feststellen.



**Abbildung 7.1.:** per ex-situ Ellipsometrie approximierter optischer GPC nach 150 ALD-Zyklen TaN-Abscheidung in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur

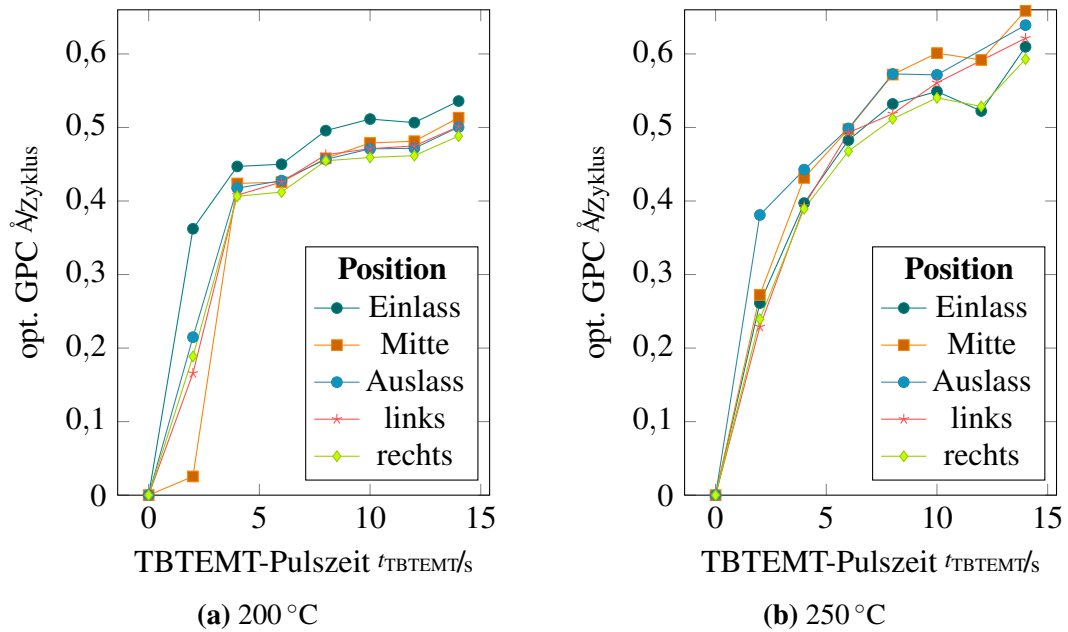
### 7.3. Pulszeitvariationen

**(TBTEMT-)Präkursorpulszeitvariation** Abbildung 7.2 zeigt die Abhängigkeit der optischen Schichtdicke von der Präkursorpulszeit bei den Substratoberflächentemperaturen von 200 & 250 °C. Als Ar (1. Spülpulszeit), NH<sub>3</sub>, Ar (2. Spülpulszeit) Pulszeiten wurden 30, 10, 90 s verwendet. Dass bei einem ALD-Prozess ohne Präkursorverwendung bei Verwendung von lediglich Ar und NH<sub>3</sub> keine Schichtabscheidung erfolgt, ist eine nicht per Messung bestätigte Annahme.

Bei einer Erhöhung der Präkursorpulsdauer von 0 auf 4 s steigt das TaN-Wachstum stark an. Mit Präkursorpulszeiten größer als 4 s flacht der Wachstumsanstieg ab. Die erreichte optische Schichtdicke nach 4 s Präkursorpulszeit ist bei den Temperaturen 200 & 250 °C nahezu identisch. Bei einer weiteren Erhöhung der Präkursorpulszeit nimmt die gemessene Schichtdicke bei einer Abscheidungstemperatur von 250 °C weiter zu, während bei einer Abscheidungstemperatur von 200 °C nahezu eine Sättigung der Schichtdicke mit einer Erhöhung der Präkursorpulszeit eintritt.

Dies legt die Vermutung nahe, dass sich die Präkursormenge zuerst an offene vom

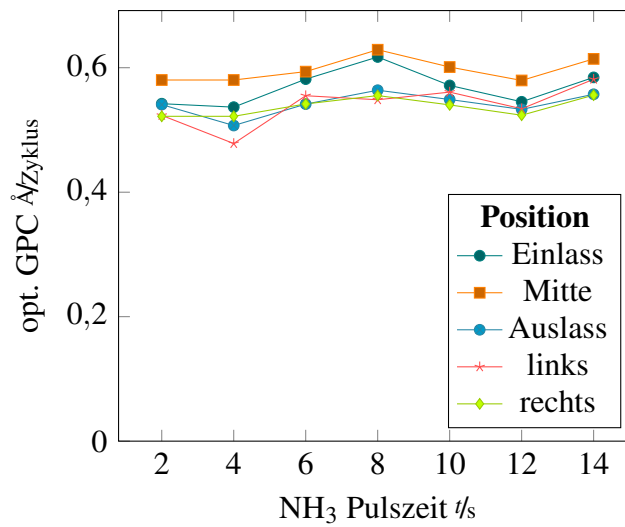
## 7. Prozessentwicklung an Flash-ALD-Anlage



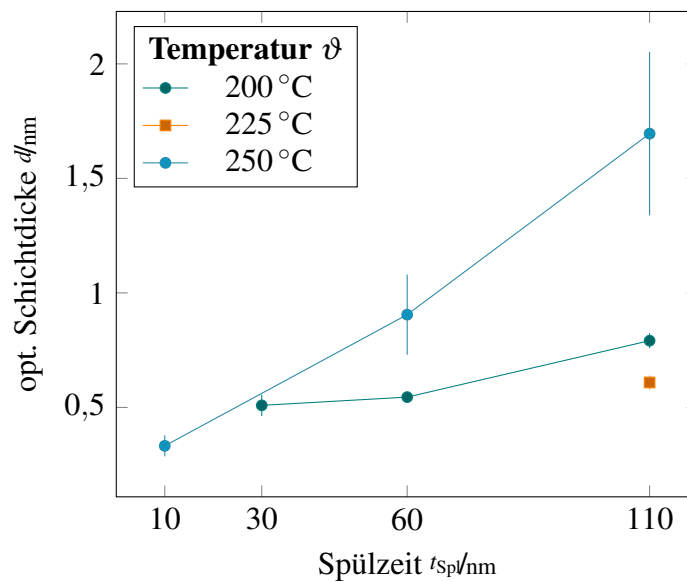
**Abbildung 7.2.:** per ex-situ Ellipsometrie approximierter optischer GPC in Abhängigkeit der Präkursorpulszeit nach 150 ALD-Zyklen bei Abscheidetemperaturen von ca. 200 & 250 °C

NH<sub>3</sub> geschaffene Bindungspartner anlagert. Eine anschließende Schichtabscheidung ist über Präkursorselfstzerersetzung möglich. Dies tritt wahrscheinlich bei einer Abscheidetemperatur von 250 °C auf, da hier kein Sättigungseffekt zu beobachtet wurde (Abbildung 7.2b). Damit handelt es sich bei 250 °C um keine reine ALD. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Temperaturvariation (Abbildung 7.1) und den Ergebnissen der Selbstabscheidung (Abbildung 7.3b) überein. Der TBTEMT-NH<sub>3</sub>-ALD-Prozess bei einer Abscheidetemperatur von 200 °C liegt dahingegen innerhalb eines Temperaturfensters und zeigt den für ALD selbstsättigenden Abscheidungseffekt und kann demnach als ALD-Prozess bezeichnet werden.

**NH<sub>3</sub>-Pulszeitvariation** Abbildung 7.3a zeigt die optische Schichtdicke in Abhängigkeit der NH<sub>3</sub>-Pulsdauer bei einer Substratoberflächentemperatur von 250 °C und TBTEMT, 1. & 2. Spülpulsdauern von 10 30 & 90 s. Im Bereich von NH<sub>3</sub>-Pulsdauern zwischen 2 & 14 s konnte keine signifikante Änderung der optischen Schichtdicke gemessen werden. Mögliche Gründe könnten in einer schnellen Sättigung der entstandenen



(a) per ex-situ Ellipsometrie ermittelter optischer GPC nach 150 ALD-Zyklen in Abhängigkeit der NH<sub>3</sub>-Pulszeit



(b) s

TBTEMT-Puls und Spülzeit  $t_{\text{Sp}}$ -Puls]per ex-situ Ellipsometrie ermittelte optische Schichtdicke nach 150mal 10 s TBTEMT-Puls und Spülzeit  $t_{\text{Sp}}$ -Puls; gezeigt sind Mittelwerte der ermittelten optischen Schichtdicken aus den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Positionen mit den daraus errechneten Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt

**Abbildung 7.3.:** Teilergebnisse der Prozessentwicklung an der flash-ALD-Anlage

## 7. Prozessentwicklung an Flash-ALD-Anlage

Schicht oder an der langen  $\text{NH}_3$ -Zuleitung der Anlage liegen, sodass auch während des 2. Spülpulses weiterhin  $\text{NH}_3$  mit der Probenoberfläche reagieren könnte.

### 7.4. Eigenzersetzung von TBTEMT (CVD-Abscheidung)

Um eine mögliche Selbstzersetzung des Präkursors zu verifizieren, wurden natives  $\text{SiO}_2$  auf cSi als Substrat 150 Zyklen von 10 s TBTEMT und verschiedenen Ar-Spülpulszeiten ausgesetzt. Abbildung 7.3b zeigt die Ergebnisse der anschließenden ex-situ Ellipsometrieuntersuchung. Die Fehlerbalken sind ein Ausdruck der dabei auftretenden Homogenität über die benutzten Positionen.

Aus den TBTEMT-Abscheideuntersuchungen an der Prozesskammer mit iSE (Abschnitt 5.1) ist bekannt, dass die neu gewachsene Schichtdicke im Abscheidetemperaturbereich von 100 - 300 °C im Bereich von etwa 0,1 - 0,4 nm je nach Vorbehandlung liegt (Unterabschnitt 6.3.1). Im Rahmen der Ungenauigkeiten aufgrund von Oxidation an Atmosphärenluft und Fehler des verwendeten  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Ellipsometermodells sind Ähnlichkeiten der ermittelten opt. Schichtdicke zu den Ergebnissen von 200 °C zu erkennen. Die ermittelte opt. Schichtdicke ist sowohl über verschiedene Spülpulszeiten, als auch über die verschiedenen Reaktorpositionen nahezu konstant. Dieses Verhalten ist bei kaum eintretender Präkursorselfstzersetzung zu erwarten, da nach 150 Zyklen an allen möglichen Präkursoranlagerungsstellen Präkursor-moleküle angelagert sind und somit Sättigung eintritt.

Auffällig ist dahingegen ein merklicher Schichtwachstumsanstieg bei 250 °C Abscheidungstemperatur mit erhöhter Ar Spülpulsdauer. Eine mögliche Ursache dafür könnte in einer höheren TBTEMT-Konzentration im Gasvolumen des Bubblers bei längerer Spülpulsdauer liegen und damit zu einer erhöhten TBTEMT-Konzentration im nächsten TBTEMT-Puls liegen. Dies ließe sich durch noch längere Ar-Spülpulse testen, da in diesem Fall bei Erreichen eines Gleichgewichtszustandes zwischen Ar und TBTEMT im Bubbler-Gasvolumen die Dicke der abgeschiedenen Schicht in Sättigung geraten sollte.

## 7.5. Zusammenfassung zur Prozessentwicklung

Eine weitere mögliche Ursache könnte darin liegen, dass die Präkursorselfstzersetzung nur sehr langsam erfolgt. Somit würde eine insgesamt längere Prozesszeit auch zu einer dickeren Schicht durch Selbstzersetzung führen.

Das beschriebene Verhalten bei 250 °C Abscheidetemperatur deutet auf Präkursorselfstzersetzung hin. Dies deckt sich mit den Vermutungen anhand der in Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2 dargestellten Messergebnissen.

## 7.5. Zusammenfassung zur Prozessentwicklung

Bei einem zweiteiligen ALD-Prozess mit den Reaktivgasen TBTEMT & NH<sub>3</sub> und Ar als Spülgas tritt bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C merkliche Präkursorselfstzersetzung auf, während die Abscheidung bei 200 °C innerhalb eines ALD-Temperaturfensters liegt. Die obere Grenze dieses ALD-Temperaturfensters liegt etwa im Bereich zwischen 225 & 250 °C. TBTEMT, Ar, NH<sub>3</sub>, Ar Pulszeiten von 10, 30, 10, 90 s sind an dieser Anlage geeignete Pulszeiten für mithilfe von Blitzunterstützung zu erfolgende Folgeuntersuchungen.

## 7.6. Erste Ergebnisse zum Blitzeinfluss

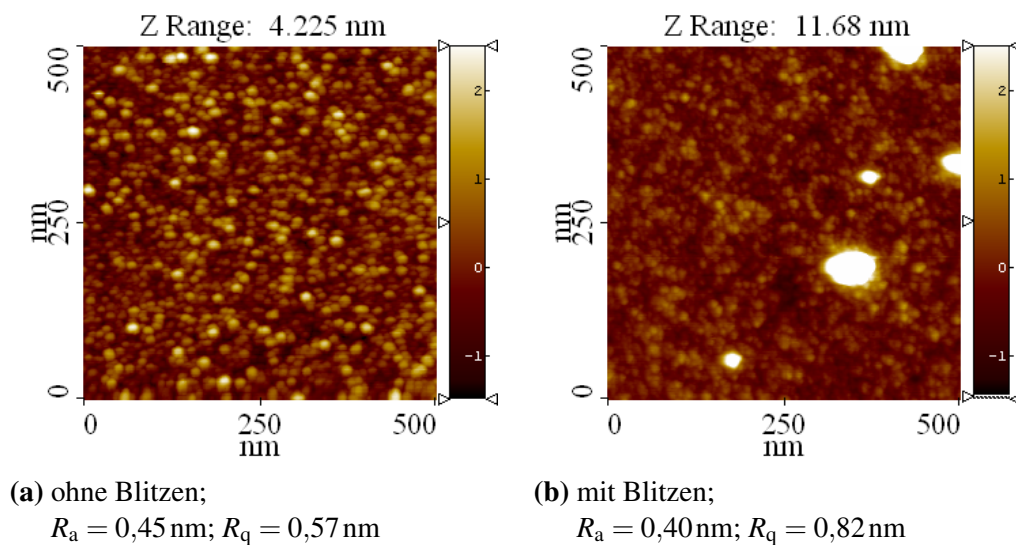
### 7.6.1. Einführung

Im Anschluss an die Prozessentwicklung an der flash-ALD-Anlage (Abschnitt 5.2) sind zwei 300 Zyklen lange Prozesse mit einer Pulsfolge von TBTEMT, Ar, NH<sub>3</sub>, Ar, Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Ar und entsprechenden Pulszeiten von 10, 30, 10, 60, 30, 100 s durchgeführt. Der erste Prozess erfolgte ohne zusätzlichen Wärmeeintrag durch die Blitzlampen, der zweite Prozess erfolgt anschließend mit zusätzlichen Blitz-Wärmeeintrag in der Mitte des H<sub>2</sub>-Pulses. Die dabei verwendete Blitzdauer betrug 1,8 ms und wurde von auf 4 kV aufgeladenen Kondensatoren mit einem Entladestrom von ca. 600 mA verursacht. Der letzte längere Ar-Puls ist für eine Abkühlung der Probe auf 200 °C notwendig.

## 7. Prozessentwicklung an Flash-ALD-Anlage

Nach zehn-minütigem Kontakt der Proben mit Umgebungsluft sind die Proben ins Ultrahochvakuum eingeschleust worden, um dort mithilfe von AFM und XPS-Messungen charakterisiert zu werden.

### 7.6.2. Rauheit (AFM-Ergebnisse)



**Abbildung 7.4.:** AFM-Ergebnisse

Abbildung 7.4 zeigt AFM-Bilder dieser abgeschiedenen Schichten mit gleicher Höhenauflösung mit und ohne zusätzlichen Wärmeeintrag durch Blitzenergie. Die mit zusätzlichen Wärmeeintrag hergestellten Schichten zeigen abgesehen von sehr hohen Spikes eine geringere Rauheit ohne Spikes. Dies zeigt sich an der niedrigeren arithmetischen Rauheit gegenüber der höheren quadratischen Rauheit der mit Wärmeeintrag durch Blitzen hergestellten Probe. Die Spikes haben aufgrund der Quadrierung einen höheren Einfluss auf die quadratische Rauheit  $R_q$ , als auf die arithmetische Rauheit  $R_a$ .

Um Ausschließen zu können, dass es sich bei den Spikes um ein zufälliges beispielsweise durch Verunreinigungen entstandene Phänomen handelt, wurde die Messung mit ähnlichem Ergebnis an einem weiteren Messfleck wiederholt.



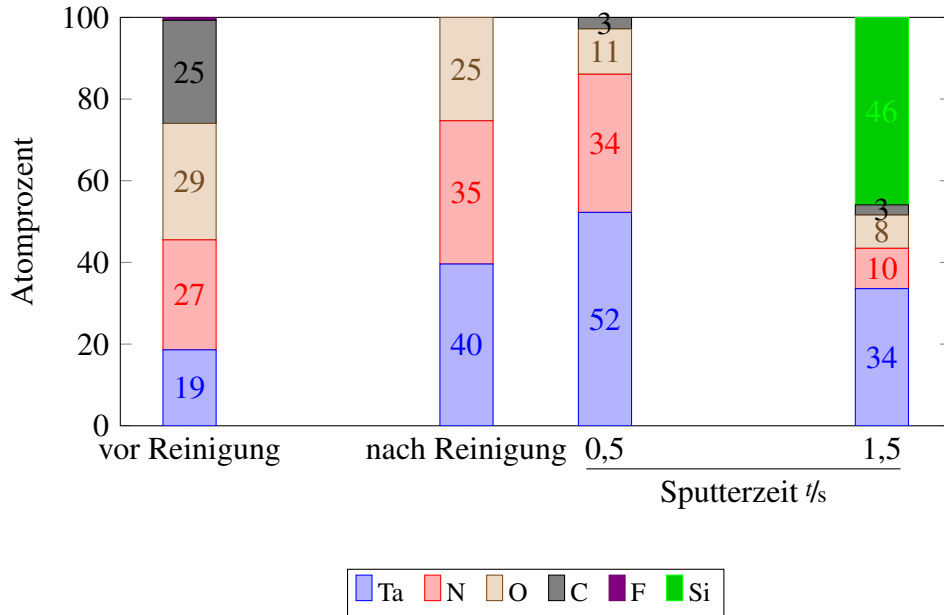
### 7.6.3. chemische Zusammensetzung(XPS-Ergebnisse)

Abbildung 7.5 zeigt XPS-Messungen an den beiden Proben. Da diese Proben der Umgebungsluft ausgesetzt waren, wurde zunächst ein Ar-DC Reinigungssputtern mit 600 eV Elektrodenspannung und einem Ionenstrom von 22 mA auf einer Fläche von 3x3 mm<sup>2</sup> zwei Minuten lang durchgeführt. Nach anschließender XPS-Messung (Punkt 0 min Tiefensputtern in Abbildung 7.5) sind jeweils mehrere Tiefensputternschritte bei 4000 eV Elektrodenspannung und Zeiten von 30 s bzw. 60 s durchgeführt worden.

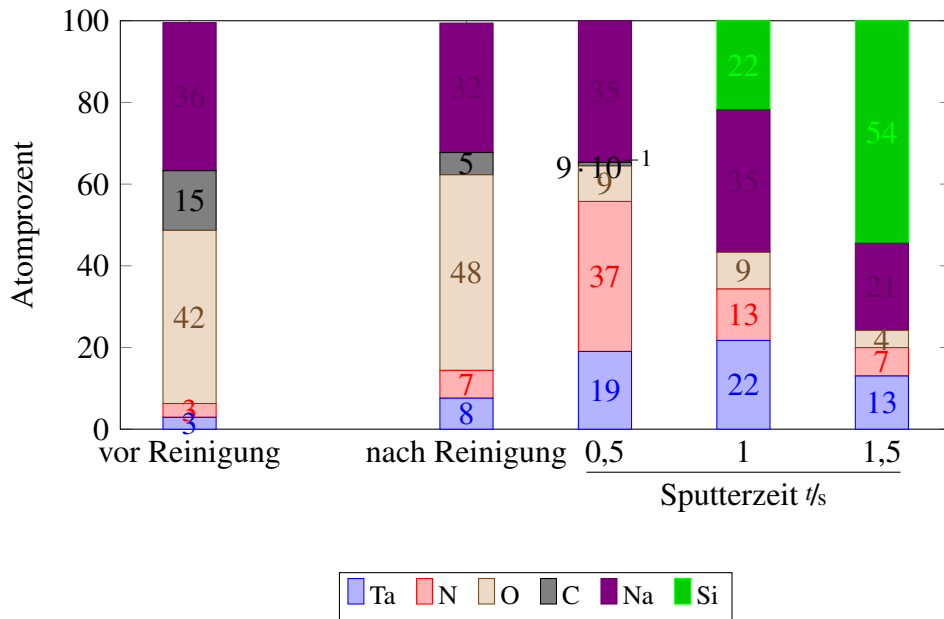
In Abbildung 7.5a wird mithilfe des Reinigungssputterschritt der gesamte C entfernt, außerdem erhöht sich das Ta:N-Verhältnis. Dies könnte an einem Vorzugssputtern von N gegenüber Ta, oder an einer erhöhten tatsächlich erhöhten Ta-Konzentration in der Tiefe liegen.

Abbildung 7.4b zeigt die per XPS bestimmte elementare Zusammensetzung mit zusätzlichen Wärmeeintrag durch Blitzenergie. Ein großer Unterschied liegt in dem Vorhandensein von Na in der Schicht. Dieses stammt mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der sich zwischen Blitzlampe und Substrat befindlichen Borsilikatglas Opferglasscheibe. Um diesen Einfluss bei zukünftigen Experimenten zu eliminieren, sollte stattdessen eine Quarzglasscheibe verwendet werden.

7. Prozessentwicklung an Flash-ALD-Anlage



(a) XPS-Ergebnisse mit Tiefensputtern ohne Blitzen



(b) XPS-Ergebnisse mit Tiefensputtern mit Blitzen

Abbildung 7.5.: XPS Ergebnisse mit Zwischensputterschritten

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit analysierte thermische ALD TaN-Schichten und deren Abscheideverhalten mithilfe von iSE, in-vacuo XPS & AFM und untersuchte sowohl die initiale, als auch die lineare Wachstumsphase der ALD. Zusätzlich wurde ein Ausgangsprozess für die Blitzlampenfeld gestützte ALD entwickelt. Eine erste Einflussuntersuchung von per Blitzenergie eingetragener Wärme auf die TaN-ALD fand statt.

Die thermische ALD mit den Präkursoren TBTDET & TBTEMT zeigten keine großen Unterschiede. Beide Präkursoren produzieren glatte ( $RMS \approx 0,3..0,7 \text{ nm}$ ) mit einem GPC im ALD-Fenster von ca.  $0,6 \text{ \AA/Zyklus}$  TaN-Schichten und einem ähnlichen Ta:N-Verhältnis von ca. 0,6. Beide Prozesse zeigen ein Temperatur-ALD-Fenster bei Abscheidetemperaturen zwischen etwa 150 & 200.

Bei Abscheidetemperaturen von ca.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  und größer findet deutliche Präkursorselfstzersetzung statt, was am deutlichsten an der verringerten Reaktivität der Schicht nach Präkursorpuls mit dem zweiten Reaktanten ( $\text{NH}_3$ ) zu sehen ist.

Mithilfe des Präkursors TBTEMT abgeschiedene TaN-Schicht zeigte geringere C & O Verunreinigungen als eine mithilfe des Präkursors TBTDET abgeschiedene TaN-Schicht.

Als problematisch bei Folgeprozessen, die  $\text{O}_2$  einsetzen, ist die Reaktivität der TaN-Schichten gegenüber  $\text{O}_2$  einzustufen, wobei N mit O ersetzt wird.

Der erste Test der einer blitzgestützten ALD zeigte, dass eine Na-haltige Opferglasscheibenwand zwischen Blitzlampe und Substrat nicht einsetzbar ist, da sich (per XPS nachgewiesen) Na in die blitzgestützt abgeschiedene TaN-Schicht einbaute. Prinzipiell hatte die Blitzunterstützung einen deutlichen Einfluss auf die TaN-Schichtabscheidung.

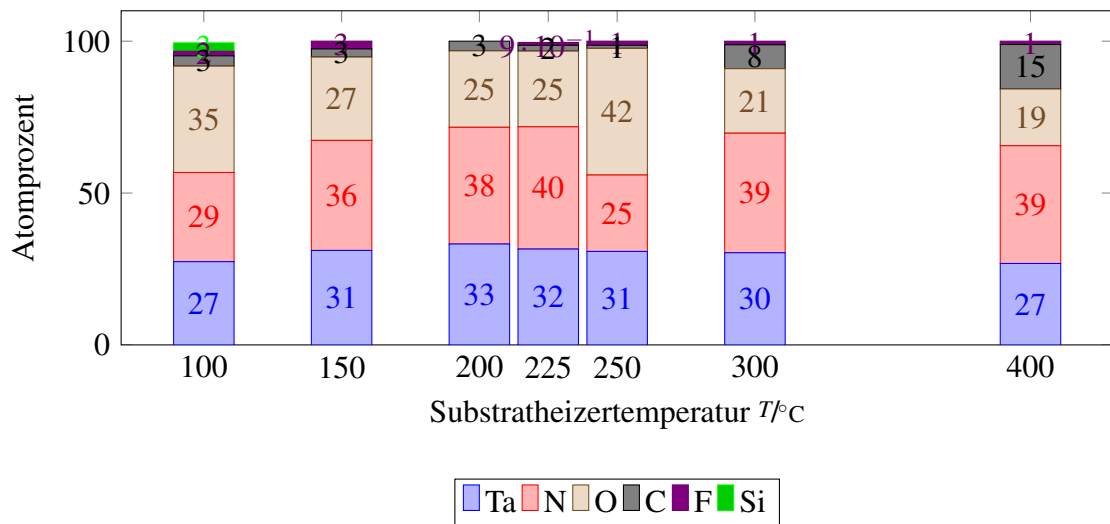
## *8. Zusammenfassung und Ausblick*

In Zukunft sollte anwendungsbezogen noch die Abscheidung von ALD Folgeschichten für den Einsatz als Cu-Diffusionsbarriere (z. B. Ru) auf TaN-Schichten untersucht werden. Anschließend sind die Möglichkeiten des entstehenden Schichtstapels als Saatschicht für die Cu-Galvanik und die Ausführung von Cu-Diffusionsbarrierentests (z. B. BTS-TVS-Tests) und Cu-Haftungstests für die Bestimmung weiterer anwendungsrelevanter Schichteigenschaften zu untersuchen.

**Teil III.**

**Anhang**

# A. XPS-Ergebnis von O<sub>2</sub>-Nachbehandlung mit Präkursor TBTEMT



**Abbildung A.1.:** Per XPS bestimmte Elementanteile (Atomprozent) der Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedener TaN-Schichten nach 60 s O<sub>2</sub>-Behandlung

# Literaturverzeichnis

- [1] AALTONEN, T. ; ALÉN, P. ; RITALA, M. ; LESKELÄ, M.: Ruthenium Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. In: Chemical Vapor Deposition 9 (2003), Jan, Nr. 1, 45-49. <http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200290007>. – DOI 10.1002/cvde.200290007
- [2] ANACLETO, A. C. ; ZAUNER, A. ; CANY-CANIAN, D. ; GATINEAU, J. ; HUGON, M.-C.: Atomic layer deposition of tantalum nitride based thin films from cyclopentadienyl type precursor. In: Thin Solid Films 519 (2010), Oct, Nr. 1, 367-372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.115>. – DOI 10.1016/j.tsf.2010.07.115
- [3] BARMAK, K. ; CABRAL, C. ; RODBELL, K. P. ; HARPER, J. M. E.: On the use of alloying elements for Cu interconnect applications. In: Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures 24 (2006), Nr. 6, S. 2485–2498. <http://dx.doi.org/10.1116/1.2357744>. – DOI 10.1116/1.2357744
- [4] BAUM, Thomas: Präkursorevaluation für die Atomlagenabscheidung von tantal-basierten dünnen Schichten, Technische Universität Dresden, Fakultät IHM, Bachelorarbeit, 2007
- [5] BESLING, W.F.A. ; ARNAI, V. ; GUILLAUMOND, J.F. ; GUEDJ, C. ; BROEKAART, M. ; CHAPELON, L.L. ; FARCY, A. ; ARNAUD, L. ; TORRES, J.: Integration of ALD TaN barriers in porous low-k interconnect for the 45 nm node and beyond; solution to relax electron scattering effect. In: IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, 2004. (2004). <http://dx.doi.org/10.1109/IEDM.2004.1398888>.

A. Literaturverzeichnis

- [org/10.1109/iedm.2004.1419146](https://doi.org/10.1109/iedm.2004.1419146). – DOI 10.1109/iedm.2004.1419146. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/0-7803-8684-1>
- [6] In: BOHR, M.T.: Interconnect scaling-the real limiter to high performance ULSI. Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1995. – ISBN 0-7803-2700-4, 241-244
- [7] CHOI, K. ; ALSHAREEF, H. N. ; WEN, H. C. ; HARRIS, H. ; LUAN, H. ; SENZAKI, Y. ; LYSAGHT, P. ; MAJHI, P. ; LEE, B. H.: Effective work function modification of atomic-layer-deposited-TaN film by capping layer. In: Appl. Phys. Lett. 89 (2006), Nr. 3, 032113. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2234288>. – DOI 10.1063/1.2234288. – ISSN 0003-6951
- [8] CHOI, Kyung I. ; KIM, Byung H. ; LEE, Sang W. ; LEE, Jong M.: Characteristics of ALD-TaN thin films using a novel precursors for copper metallization. In: Interconnect Technology Conference, 2003. Proceedings of the IEEE 2003 International IEEE, 2003, 129-131
- [9] CHOI, Sang-Hyeok ; CHEON, Taehoon ; KIM, Soo-Hyun ; KANG, Dae-Hwan ; PARK, Gye-Soon ; KIM, Sunjung: Thermal Atomic Layer Deposition (ALD) of Ru Films for Cu Direct Plating. In: Journal of The Electrochemical Society 158 (2011), Nr. 6, D351. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3575163>. – DOI 10.1149/1.3575163
- [10] In: EISENBRAUN, E. ; STRATEN, O. van d. ; ZHU, Yu ; DOVIDENKO, K. ; KALOYEROS, A.: Atomic layer deposition (ALD) of tantalum-based materials for zero thickness copper barrier applications. Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2001, 207-209
- [11] FUJIWARA, Hiroyuki: Spectroscopic ellipsometry: principles and applications. Wiley, 2007 <http://de.scribd.com/doc/98740799/Fujiwara-Spectroscopic-Ellipsometry-Principles-and-Applications>
- [12] GEIDEL, Marion ; JUNIGE, Marcel ; ALBERT, Matthias ; BARTHA, Johann W.: In-situ analysis on the initial growth of ultra-thin ruthenium films with atomic layer deposition. In: Microelectronic Engineering 107 (2013), Jul, 151-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2012.08.026>. – DOI 10.1016/j.mee.2012.08.026



- [13] GEORGE, Steven M.: Atomic Layer Deposition: An Overview. In: Chemical Reviews 110 (2010), Jan, Nr. 1, 111-131. <http://dx.doi.org/10.1021/cr900056b>. – DOI 10.1021/cr900056b
- [14] 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: Journal of Applied Physics 83 (1998), Nr. 6, 3323. <http://dx.doi.org/10.1063/1.367101>. – DOI 10.1063/1.367101
- [15] HÜFNER, Stefan ; SCHMIDT, Stefan ; REINERT, Friedrich: Photoelectron spectroscopy–An overview. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 547 (2005), Jul, Nr. 1, 8-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2005.05.008>. – DOI 10.1016/j.nima.2005.05.008
- [16] HÖLSCHER, Hendrik ; ALLERS, Wolf ; SCHWARZ, Udo D.: Atomen auf den Zahn gefühlt: Dynamische Rasterkraftmikroskopie. In: Physik in unserer Zeit 33 (2002), Jul, Nr. 4, 178-182. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3943\(200207\)33:4<178::AID-PIUZ178>3.0.CO;2-4](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3943(200207)33:4<178::AID-PIUZ178>3.0.CO;2-4). – DOI 10.1002/1521-3943(200207)33:4<178::AID-PIUZ178>3.0.CO;2-4
- [17] HOSSBACH, Christoph: Entwicklung von Verfahren zur Atomlagenabscheidung von leitfähigen Tantalnitrid-basierten Dünnschichten, TU Dresden, Diss., 2012
- [18] HUGHES, Kevin J. ; DUBE, Abhishek ; SHARMA, Manish ; ENGSTROM, James R.: Initial Stages of Atomic Layer Deposition of Tantalum Nitride on SiO<sub>2</sub> and Porous Low- $\kappa$  Substrates Modified by a Branched Interfacial Organic Layer: Chemisorption and the Transition to Steady-State Growth. In: The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012), Oct, Nr. 41, 21948-21960. <http://dx.doi.org/10.1021/jp3086232>. – DOI 10.1021/jp3086232
- [19] J. A. WOOLLAM CO., INC. (Hrsg.): CompleteEASE Data Analysis Manual. 645 M Street, Suite 102 Lincoln, NE 68508: J. A. Woollam Co., Inc., Oktober 2011

A. Literaturverzeichnis

- [20] JELLISON, G. E. ; MODINE, F. A.: Optical functions of silicon at elevated temperatures. In: Journal of Applied Physics 76 (1994), Nr. 6, 3758. <http://dx.doi.org/10.1063/1.357378>. – DOI 10.1063/1.357378
- [21] In: JOHS, Blaine D. ; HALE, Jeff ; IANNO, Natale J. ; HERZINGER, Craig M. ; TIWALD, Thomas E. ; WOOLLAM, John A.: Recent developments in spectroscopic ellipsometry for in-situ applications. SPIE - International Society for Optical Engineering, 2001, 41-57
- [22] JOSELL, D. ; WHEELER, D. ; WITT, C. ; MOFFAT, T. P.: Seedless Superfill: Copper Electrodeposition in Trenches with Ruthenium Barriers. In: Electrochemical and Solid-State Letters 6 (2003), Nr. 10, C143. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1605271>. – DOI 10.1149/1.1605271
- [23] JUNIGE, Marcel: Entwicklung und Charakterisierung eines Prozesses zur thermischen Atomlagenabscheidung von Ruthenium mit in-situ Messtechnik, TU Dresden, Diplomarbeit, Jan 2010
- [24] In: JUNIGE, Marcel ; GEIDEL, Marion ; KNAUT, Martin ; ALBERT, Matthias ; BARTHA, Johann W.: Monitoring atomic layer deposition processes in situ and in real-time by spectroscopic ellipsometry. Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2011. – ISBN 978-1-4577-0431-4, 1-4
- [25] KIM, H. ; DETAVENIER, C. ; STRATEN, O. van d. ; ROSSNAGEL, S. M. ; KELLOCK, A. J. ; PARK, D.-G.: Robust TaN<sub>x</sub> diffusion barrier for Cu-interconnect technology with subnanometer thickness by metal-organic plasma-enhanced atomic layer deposition. In: Journal of Applied Physics 98 (2005), Nr. 1, 014308. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1935761>. – DOI 10.1063/1.1935761
- [26] KIM, Hoon ; KOSEKI, Toshihiko ; OHBA, Takayuki ; OHTA, Tomohiro ; KOJIMA, Yasuhiko ; SATO, Hiroshi ; SHIMOGAKI, Yukihiro: Cu Wettability and Diffusion Barrier Property of Ru Thin Film for Cu Metallization. In: Journal of The Electrochemical Society 152 (2005), Nr. 8, G594. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1939353>. – DOI 10.1149/1.1939353
- [27] KIM, Seong K. ; HAN, Jeong H. ; KIM, Gun H. ; HWANG, Cheol S.: Investigation on the Growth Initiation of Ru Thin Films by Atomic Layer Deposi-

- tion. In: Chemistry of Materials 22 (2010), May, Nr. 9, 2850-2856. <http://dx.doi.org/10.1021/cm100057y>. – DOI 10.1021/cm100057y
- [28] KIM, Seong K. ; KIM, Wan-Don ; KIM, Kyung-Min ; HWANG, Cheol S. ; JEONG, Jaehack: High dielectric constant TiO<sub>2</sub> thin films on a Ru electrode grown at 250°C by atomic-layer deposition. In: Applied Physics Letters 85 (2004), Nr. 18, 4112. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1812832>. – DOI 10.1063/1.1812832
- [29] KIM, Soo-Hyun ; KIM, Hyun T. ; YIM, Sung-Soo ; LEE, Do-Joong ; KIM, Ki-Su ; KIM, Hyun-Mi ; KIM, Ki-Bum ; SOHN, Hyunchul: A Bilayer Diffusion Barrier of ALD-Ru/ALD-TaCN for Direct Plating of Cu. In: Journal of The Electrochemical Society 155 (2008), Nr. 8, H589. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2940447>. – DOI 10.1149/1.2940447
- [30] KLEIM, R. ; KUNTZLER, L. ; GHEMMAZ, A. E.: Systematic errors in rotating-compensator ellipsometry. In: Journal of the Optical Society of America A 11 (1994), Sep, Nr. 9, 2550. <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAA.11.002550>. – DOI 10.1364/JOSAA.11.002550
- [31] KNAUT, Martin ; JUNIGE, Marcel ; ALBERT, Matthias ; BARTHA, Johann W.: In-situ real-time ellipsometric investigations during the atomic layer deposition of ruthenium: A process development from [(ethylcyclopentadienyl)(pyrrolyl)ruthenium] and molecular oxygen. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 30 (2012), Nr. 1, 01A151. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3670405>. – DOI 10.1116/1.3670405
- [32] KNAUT, Martin ; JUNIGE, Marcel ; NEUMANN, Volker ; WOJCIK, Henry ; HENKE, Thomas ; HOSSBACH, Christoph ; HIESS, André ; ALBERT, Matthias ; BARTHA, Johann W.: Atomic layer deposition for high aspect ratio through silicon vias. In: Microelectronic Engineering 107 (2013), S. 80–83
- [33] 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: Vacuum, Surfaces, and Films 27 (2009), Nr. 3, 572–576. [http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs\\_all.jsp?arnumber=5130483](http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=5130483)

A. Literaturverzeichnis

- [34] LANGEREIS, E ; HEIL, S B S. ; KNOOPS, H C M. ; KEUNING, W ; SANDEN, M C M. d. ; 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), Apr, Nr. 7, 073001. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/073001>. – DOI 10.1088/0022-3727/42/7/073001
- [35] LANGEREIS, E. ; KNOOPS, H. C. M. ; MACKUS, A. J. M. ; ROOZEBOOM, F. ; SANDEN, M. C. M. d. ; KESSELS, W. M. M.: Synthesis and in situ characterization of low-resistivity TaN[sub x] films by remote plasma atomic layer deposition. In: Journal of Applied Physics 102 (2007), Nr. 8, 083517. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2798598>. – DOI 10.1063/1.2798598
- [36] LEE, Sang W. ; CHOI, Byung J. ; EOM, Taeyong ; HAN, Jeong H. ; KIM, Seong K. ; SONG, Seul J. ; LEE, Woongkyu ; HWANG, Cheol S.: Influences of metal, non-metal precursors, and substrates on atomic layer deposition processes for the growth of selected functional electronic materials. In: Coordination Chemistry Reviews (2013), Apr. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.04.010>. – DOI 10.1016/j.ccr.2013.04.010
- [37] LESKELÄ, Markku ; RITALA, Mikko: Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. In: Thin Solid Films 409 (2002), Apr, Nr. 1, 138-146. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7). – DOI 10.1016/S0040-6090(02)00117-7
- [38] LLOYD, J. R.: Electromigration in integrated circuit conductors. In: Applied Physics Letters 32 (1999), 109-118. [http://iopscience.iop.org/0022-3727/32/17/201/pdf/0022-3727\\_32\\_17\\_201.pdf](http://iopscience.iop.org/0022-3727/32/17/201/pdf/0022-3727_32_17_201.pdf)
- [39] MA, Paul ; LU, Jiang ; AUBUCHON, Joseph ; GUNG, Tza-Jing ; CHANG, Mei: (Invited) Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of TaN Films for Advanced Interconnects. In: 2010. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3485253>. – DOI 10.1149/1.3485253
- [40] MIIKKULAINEN, Ville ; LESKELÄ, Markku M. ; RITALA, Mikko ; PUURUNEN, Riikka L.: Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. In: Journal of Applied Physics 113 (2013), Nr. 2, 021301.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4757907>. – DOI 10.1063/1.4757907. – ISSN 0021–8979

- [41] MUSSCHOOT, J. ; XIE, Q. ; DEDUYTSCHÉ, D. ; DE KEYSER, K. ; LONGRIE, D. ; HAEMERS, J. ; BERGHE, S. Van d. ; VAN MEIRHAEGHE, R.L. ; D’HAEN, J. ; DETAVERNIER, C.: Texture of atomic layer deposited ruthenium. In: Microelectronic Engineering 87 (2010), Oct, Nr. 10, 1879-1883. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2009.11.020>. – DOI 10.1016/j.mee.2009.11.020
- [42] OKU, Takeo ; KAWAKAMI, Eiji ; UEKUBO, Masaki ; TAKAHIRO, Katsumi ; YAMAGUCHI, Sadae ; MURAKAMI, Masanori: Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu. In: Applied surface science 99 (1996), Nr. 4, S. 265–272
- [43] PAN, J. ; NGO, M.-V. ; WOO, C. ; GOO, Jung-Suk ; BESSER, P. ; YU, Bin ; XIANG, Qi ; LIN, Ming-Ren: Metal gate NMOSFETs with TaSiN/TaN stacked electrode fabricated by a replacement (damascene) technique. In: International Symposium on VLSI Technology, Systems and Applications. Proceedings of Technical Papers. (IEEE Cat. No.03TH8672) (2003). <http://dx.doi.org/10.1109/vtsa.2003.1252555>. – DOI 10.1109/vtsa.2003.1252555. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/0-7803-7765-6>
- [44] PARK, S. K. ; KANJOLIA, R. ; ANTHIS, J. ; ODEDRA, R. ; BOAG, N. ; WIELUNSKI, L. ; CHABAL, Y. J.: Atomic Layer Deposition of Ru/RuO<sub>2</sub> Thin Films Studied by In situ Infrared Spectroscopy. In: Chemistry of Materials 22 (2010), Sep, Nr. 17, 4867-4878. <http://dx.doi.org/10.1021/cm903793u>. – DOI 10.1021/cm903793u
- [45] PARK, Sang-Joon ; KIM, Woo-Hee ; LEE, Han-Bo-Ram ; MAENG, W.J. ; KIM, H.: Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition ruthenium and electrical characterization as a metal electrode. In: Microelectronic Engineering 85 (2008), Jan, Nr. 1, 39-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.239>. – DOI 10.1016/j.mee.2007.01.239
- [46] PUURUNEN, Riikka L.: Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. In: Journal of Applied Physics

## A. Literaturverzeichnis

- 97 (2005), Nr. 12, 121301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1940727>. – DOI 10.1063/1.1940727
- [47] PUURUNEN, Riikka L. ; VANDERVORST, Wilfried: Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model. In: Journal of Applied Physics 96 (2004), Nr. 12, 7686. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1810193>. – DOI 10.1063/1.1810193
- [48] QU, Xin-Ping ; TAN, Jing-Jing ; ZHOU, Mi ; CHEN, Tao ; XIE, Qi ; RU, Guo-Ping ; LI, Bing-Zong: Improved barrier properties of ultrathin Ru film with TaN interlayer for copper metallization. In: Applied Physics Letters 88 (2006), Nr. 15, 151912. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2195112>. – DOI 10.1063/1.2195112
- [49] RITALA, Mikko ; KALSI, Pia ; RIIHELÄ, Diana ; KUKLI, Kaupo ; LESKELÄ, Markku ; JOKINEN, Janne: Controlled Growth of TaN, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, and TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Thin Films by Atomic Layer Deposition. In: Chemistry of Materials 11 (1999), Jul, Nr. 7, 1712-1718. <http://dx.doi.org/10.1021/cm980760x>. – DOI 10.1021/cm980760x
- [50] SCHMID, P.: Optical absorption in heavily doped silicon. In: Physical Review B 23 (1981), May, Nr. 10, 5531-5536. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5531>. – DOI 10.1103/PhysRevB.23.5531
- [51] SCHMIDT, D. ; STREHLE, S. ; ALBERT, M. ; HENTSCH, W. ; BARTHA, J.W.: Top injection reactor tool with in situ spectroscopic ellipsometry for growth and characterization of ALD thin films. In: Microelectronic Engineering 85 (2008), Mar, Nr. 3, 527-533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2007.09.006>. – DOI 10.1016/j.mee.2007.09.006
- [52] SCHUMACHER, Henrik ; TILLMANN, Walther: Diese Abbildung steht unter der Lizenz CC BY-SA 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode>) und wurde auf der Basis einer Abbildung von Wikipedia-Benutzer Cepheiden modifiziert. 2013
- [53] SEIFFERT (GEB. SCHMIDT), Daniela: Prozessdiagnostik an der Atomlagenabscheidung von auf Ta-N basierenden Schichten, TU Dresden, Diss., 2012

- [54] SHIRLEY, D.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. In: Physical Review B 5 (1972), Jun, Nr. 12, 4709-4714. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>. – DOI 10.1103/PhysRevB.5.4709
- [55] SMITS, F. M.: Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. In: Bell System Technical Journal 37 (1958), May, Nr. 3, 711-718. <http://dx.doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>. – DOI 10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x
- [56] SONG, Moon-Kyun ; RHEE, Shi-woo: Phase Formation in the Tantalum Carbonitride Film Deposited with Atomic Layer Deposition Using Ammonia. In: Journal of The Electrochemical Society 155 (2008), Nr. 10, H823. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2967333>. – DOI 10.1149/1.2967333
- [57] SREENIVASAN, Raghavasimhan ; SUGAWARA, Takuya ; SARASWAT, Krishna C. ; MCINTYRE, Paul C.: High temperature phase transformation of tantalum nitride films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition for gate electrode applications. In: Applied Physics Letters 90 (2007), Nr. 10, 102101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2643085>. – DOI 10.1063/1.2643085
- [58] STREHLE, Steffen ; SCHMIDT, Daniela ; ALBERT, Matthias ; BARTHA, Johann W.: Growth of the Initial Atomic Layers of Ta-N Films During Atomic Layer Deposition on Silicon-Based Substrates. In: Chemical Vapor Deposition 17 (2011), Nr. 1-3, 37-44. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cvde.201006874/full>
- [59] SUH, You-Seok ; LAZAR, Heather ; CHEN, Bei ; LEE, Jae-Hoon ; MISRA, Veena: Electrical Characteristics of HfO<sub>2</sub> Dielectrics with Ru Metal Gate Electrodes. In: Journal of The Electrochemical Society 152 (2005), Nr. 9, F138. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1992467>. – DOI 10.1149/1.1992467
- [60] TRAVALY, Youssef ; SCHUHMACHER, Jorg ; HOYAS, A M. ; VAN HOVE, Marleen ; MAEX, Karen ; ABELL, Thomas ; SUTCLIFFE, Victor ; JONAS, AM: Interface characterization of nanoscale laminate structures on dense dielectric substrates by x-ray reflectivity. In: Journal of applied physics 97 (2005), Nr. 8, 084316-084316. [http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs\\_all.jsp?arnumber=5043774](http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=5043774)

A. Literaturverzeichnis

- [61] TRIYOSO, D.H. ; HEMPEL, K. ; E., Erben ; K., Dittmar ; WEISHEIT, M. ; R., Binder ; METZGER, J. ; WEI, A.: Characterization of ALD TaN for gate last high-k metal gate integration ALD Conference Dresden, Germany, 2013
- [62] VOLPI, F. ; CADIX, L. ; BERTHOMÉ, G. ; BLANQUET, E. ; JOURDAN, N. ; TORRES, J.: XPS studies of the ALD-growth of TaN diffusion barriers: Impact of the dielectric surface chemistry on the growth mechanism. In: Microelectronic Engineering 85 (2008), Oct, Nr. 10, 2068-2070. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2008.05.012>. – DOI 10.1016/j.mee.2008.05.012
- [63] WALTHER, Tillmann F.: Elektromigrationsuntersuchungen an der Grenzfläche zwischen Kupferleitbahn und Kupferdiffusionsbarriere / TU Dresden Fakultät IHM. 2011. – Studienarbeit
- [64] YEO, Seungmin ; CHOI, Sang-Hyeok ; PARK, Ji-Yoon ; KIM, Soo-Hyun ; CHEON, Taehoon ; LIM, Byoung-Yong ; KIM, Sunjung: Atomic layer deposition of ruthenium (Ru) thin films using ethylbenzen-cyclohexadienyl Ru(0) as a seed layer for copper metallization. In: Thin Solid Films (2013), Apr. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.074>. – DOI 10.1016/j.tsf.2013.03.074



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Dipl.-Ing. Marcel Junige

Dipl.-Ing. Martin Knaut

Zoulfia Ritter

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Mir ist bekannt, dass die Nichteinhaltung dieser Erklärung zum nachträglichen Entzug des Diplomabschlusses führen kann.

Dresden, den 13. März 2014

Tillmann Walther

# Glossar

**4PP** four point prober (dt.: Vierspitzenprober). 3, 58, 63

**Adhäsionskräfte** Kräfte an der Grenzfläche unterschiedlicher Stoffe. 6, 99

**AFM** atomic force microscopy (dt.: Atomkraftmikroskop). ii, 3, 15, 20, 24, 32, 62, 63, 70, 78, 81

**Al** Aluminium (3. Hauptgruppe, Metall, Ordnungszahl 13), CAS-Nummer: 7429-90-5. 1, 6, 20, 43, 45

**ALD** atomic layer deposition (dt.: Atomlagenabscheidung). ii, vii, viii, x, 2, 3, 5, 6, 8–16, 24, 26, 28, 29, 32, 36–44, 46, 50–59, 61, 64–66, 68, 69, 71–74, 77, 81, 82

**amorph** Festkörperphase, in der Nahordnung, aber keine Fernordnung besteht. 6, 15

**AR** aspect ratio (dt.: Aspektverhältnis). 2, 13, 14

**Ar** Argon (8. Hauptgruppe, Edelgase, Ordnungszahl 18), CAS-Nummer: 7440-37-1. ii, 9, 19, 24–27, 30, 37, 42, 47, 55–57, 64–66, 71–73, 76, 77, 79

**at-%** Atomprozent. 14, 47, 48

**$\alpha$ -Ta** Tantal in seiner  $\alpha$ -Konfiguration. 6

**Au** Gold (Übergangsmetall, Ordnungszahl 79), CAS-Nummer: 7440-57-5. 16

**BEOL** back end of line; Prozesse bei der Halbleiterchipherstellung, die nach der Prozessierung des Halbleiters selbst ausgeführt werden (z. B. Metallisierungsebenen & Passivierung). 5

**BTS** Bias-Temperature-Stressing: Stressung einer MIS-Struktur bei angelegter Bias-Spannung und erhöhter Temperatur. 13, 14

**CCD** Charged-coupled Device. 25

**Chemisorption** Haftung eines Moleküls an einer Oberfläche aufgrund von chemischen Bindungen. 9

- cSi** einkristallines Si. viii, 14, 29, 30, 32, 33, 35, 36, 39, 46–49, 51, 52, 55, 58, 59, 76
- Cu** Kupfer (Übergangsmetall, Ordnungszahl 29), CAS-Nummer: 7440-50-8. 1, 2, 5–7, 13–15, 46, 82
- CVD** chemical vapour deposition (dt.: chemische Gasphasenabscheidung). 2, 55, 68
- Desorption** Moleküle verlassen eine Oberfläche. 11
- DRAM** dynamic random access memory. 6
- ex-situ** Nach Entnahme aus dem Vakuum an die Umgebungsluft. 3, 34, 45, 58, 63, 71, 76
- F** Flour (7. Hauptgruppe, Halogen, Ordnungszahl 9), CAS-Nummer: 7782-41-4. 45, 57
- GPC** growth per cycle (dt.: Wachstum pro Zyklus). ii, ix, 9, 14, 52, 54, 58, 59, 61, 62, 65, 68, 73–75, 81
- H<sub>2</sub>** Wasserstoff (1. Hauptgruppe, Nichtmetalle, Ordnungszahl 18), CAS-Nummer: 1333-74-0. 77
- H<sub>2</sub>O** Wasser, CAS-Nummer: 7732-18-5. 9
- heterogenen Substrat** Substrat, das aus einem anderen Material als die abzuscheidende Schicht besteht. 11, 12
- HF** Flusssäure (wässrige Fluorwasserstofflösung), CAS-Nummer: 7664-39-3. 15
- HfO<sub>2</sub>** Hafniumdioxid oder Hafnium(IV)-oxid. 6
- High- $\kappa$ -Isolatormaterial** Isolatormaterial mit höherer Permittivität als SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_r > 3,9$ ). 5, 6, 97
- HKMG** High- $\kappa$ -Isolatormaterial metal gate; im MOSFET mit High- $\kappa$ -Isolatormaterial eingesetztes metallisches Gatematerial, um gezielt Transistoreigenschaften wie beispielsweise die Thresholdspannung  $U_{th}$  zu beeinflussen. 5
- homogenes Substrat** Substrat, das aus dem gleichen Material wie die abzuscheidende Schicht besteht. 13, 16
- IC** integrated circuits; In einem Stück integrierte elektrische Schaltungen; Heute meist auf Si-Halbleiterchips gebaut. 5
- in-situ** an Ort und Stelle verbleibend. ii, 3, 18, 28, 30, 39, 47, 98
- in-vacuo** Im Vakuum verbleibend. ii, 3, 24, 50, 60, 61, 67, 81

**iPVD** ionized physical vapour deposition (dt.: ionisierende physikalische Dampfphasenabscheidung). 6, 9

**iSE** in-situ spektroskopische Ellipsometrie. viii, 33, 42, 47–51, 54–57, 59, 63, 64, 66, 68, 69, 76, 81

**KOH** Kalilauge (Kaliumhydroxidlösung), CAS-Nummer: 1310-58-3. 15

**Kupfergalvanik** galvanische Kupferabscheidung, auch electroplating (dt.: Elektroplattieren) genannt. 6

**Ligand** meist organische Zusatzbestandteile eines Präkursoren. 11

**Low- $\kappa$ -Isolatormaterial** Isolatormaterial mit niedrigerer Permittivität als SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_r < 3,9$ ). 1, 5, 99

**Mg** Magnesium, CAS-Nummer: 7439-95-4. 20

**MIS-Struktur** Struktur, die einem metal-isolator-semiconductor (dt.: Metall-Isolator-Halbleiter) Schichtstapel besteht. 96

**Mo** Molybdän (Übergangsmetall, Ordnungszahl 42), CAS-Nummer: 7439-98-7. 24

**MOSFET** metal-oxide field effect transistor (dt.: Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor). 5, 6, 97

**MSA** multi sample approach (dt.: Ansatz mehrerer Proben), bei der Auswertung von Rohdaten der spektroskopischen Ellipsometrie werden die erfassten Daten mehrerer Proben mit beispielsweise verschiedenen Schichtdicken verwendet. 18, 30

**MSE** mean square error. 29, 31, 32, 34

**N** Stickstoff (5. Hauptgruppe, Edelgase, Ordnungszahl 18), CAS-Nummer: 7727-37-9. ii, 45, 57, 58, 60, 64, 68, 79, 81, 100

**N<sub>2</sub>** Stickstoff (5. Hauptgruppe, Nichtmetall, Ordnungszahl 7, CAS-Nummer: 7727-37-9. 9

**Na** Natrium (1. Hauptgruppe, Alkalimetall, Ordnungszahl 11), CAS-Nummer: 7440-23-5. 79, 81

**NH<sub>3</sub>** Ammoniak, CAS-Nummer: 7664-41-7. ii, 3, 13, 15, 16, 25, 26, 32, 36, 37, 39, 42, 50–55, 58, 61, 62, 64–66, 68, 71–74, 76, 77, 81

**O<sub>2</sub>** Sauerstoff (6. Hauptgruppe, Nichtmetall, Ordnungszahl 8), CAS-Nummer: 7782-44-7. ii, 16, 25, 46, 56–58, 64, 65, 68, 81, 100

- O<sub>3</sub>** Ozon oder Trisauerstoff (6. Hauptgruppe, Nichtmetall, Ordnungszahl 8), CAS-Nummer: 10028-15-6. ii, viii, 47–52, 55, 58, 59, 67
- OH** angebundene Sauerstoff-Wasserstoff-Gruppe. 15, 47, 51
- PDMAT** Ta(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>5</sub>. 15
- PEALD** plasma enanced atomic layer deposition (dt.: Atomlagenabscheidung). 6, 12, 13, 15, 16
- Permittivität** Die Permittivität  $\epsilon$  gibt das Verhältnis zwischen dielektrischer Verschiebung  $\vec{D}$  und elektrischer Feldstärke  $\vec{E}$  für ein spezifisches Material bzw. Vakuum an. 17
- Physisorption** Moleküle haften an einer Oberfläche aufgrund beispielsweise von Adhäsionskräften ohne das Aufbrechen chemischer Bindungen. 9–11
- Präkursor** Molekül, das in eine Reaktion als Ausgangsprodukt eingeht; zum Beispiel erster Reaktant bei der ALD. ii, viii, 9–11, 15, 16, 25, 26, 36, 40, 50, 52–55, 58–60, 62, 66, 68, 81, 98, 100
- Pt** Platin (Übergangsmetall, Ordnungszahl 78), CAS-Nummer: 7440-06-4. 16
- PVD** physical vapor deposition (dt.: physikalische Dampfphasenabscheidung). 2, 5, 7, 13, 14
- RMS** root mean square (dt.: mittlere quadratische Rauheit);  $\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} = \sqrt{\frac{(\bar{x}-x_1)^2 + (\bar{x}-x_2)^2 + \dots + (\bar{x}-x_n)^2}{n}}$ , wobei  $\bar{x}$  den Durchschnitt der ermittelten Höhenwerte  $x_i$  bezeichnet. 15, 32, 65, 81
- Ru** Ruthenium (Übergangsmetall, Ordnungszahl 44), CAS-Nummer: 7440-18-8. 2, 3, 5–7, 16, 46, 82
- C** atomarer Kohlenstoff (4. Hauptgruppe, Nichtmetall, Ordnungszahl 6). ii, 10, 14, 45, 47–49, 57, 58, 60, 61, 65, 67, 68, 70, 79, 81
- O** atomarer Sauerstoff (6. Hauptgruppe, Nichtmetall, Ordnungszahl 8). 14, 45, 48, 57, 58, 64, 67, 68, 70, 81
- SE** spektroskopische Ellipsometrie. 3, 17, 18, 27, 28, 71
- Si** Silizium (4. Hauptgruppe, Halbleiter, Ordnungszahl 14), CAS-Nummer: 7440-21-3. 1, 7, 15–17, 24, 29, 31–35, 39, 45, 47, 48, 60, 65, 97
- SiCOH** Siliziumoxycarbid; poröses Low- $\kappa$ -Isolatormaterial. 5

## Glossar

**SiO<sub>2</sub>** Siliziumdioxid. ii, viii, 1, 2, 6, 14–16, 30–32, 34, 35, 39, 46–49, 51, 52, 55, 58, 59, 76, 97, 98

**SiON** Siliziumoxynitrid. 16

**steirische Hinderung** hier: Behinderung einer Oberflächenreaktion durch räumliche Ausdehnung von in unmittelbarer Nachbarschaft bereits sorbierten Präkursoren. 11

**STM** scanning tunnel microscopy (dt.: Rastertunnelmikroskopie). 24

**Ta** Tantal (Übergangsmetall, Ordnungszahl 73), CAS-Nummer: 7440-25-7. ii, 2, 6, 45, 58, 60, 68, 79, 81, 100

**Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** Tantaloxid in korrekter stöchiometrischer Zusammensetzung. 13, 15, 46, 71, 76

**Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>** Isolierende Phase des Materialsystems Ta-N. 13, 15, 40

**TaC** Tantalcarbid, CAS-Nummer: 12070-06-3. 13

**TaCl<sub>5</sub>** Tantalpentachlorid oder Tantal(V)-chlorid, CAS-Nummer: 7721-01-9. 15

**TaN** Tantalnitrid, CAS-Nummer: 12033-62-4. ii, vii, viii, x, 2, 3, 5–7, 12–16, 26, 32, 33, 36, 38, 39, 43–47, 51, 52, 54, 55, 57–62, 64–68, 70–73, 81, 82

**TaON** Tantaloxynitrid. 57, 71, 72

**TaSi<sub>2</sub>** Tantalasilizid, CAS-Nummer: 12039-79-1. 6

$\tau_{RC} = RC$  ( $\tau_{RC}$ ) charakteristische Zeitkonstante eines Interconnects oder einer Leiterbahn. 1

**TBTDET** tert-butyylimidotris(diethylamido)tantalum [(NC(Me)<sub>3</sub>)-(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ta)], Et=Ethyl, Me=Methyl; CAS-Nummer: 169896-41-7, Abbildung A.2 . ii, viii, 3, 13, 15, 25, 26, 32, 36, 37, 40, 42, 50–56, 58, 66–70, 81

**TBTEMT** tert-Butylimino-tris(ethylmethyldamido) tantalum, CAS-Nummer: 511292-99-2, Abbildung A.3 . ii, 3, 15, 25, 26, 39, 40, 58, 59, 62, 64–72, 74, 76, 77, 81

**TiN** Titanitrid, CAS-Nummer: 25583-20-4. 5, 16

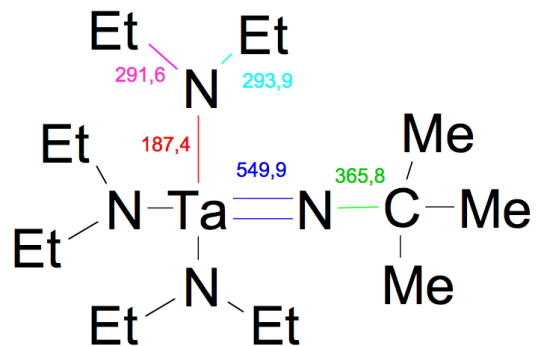
**TiO<sub>2</sub>** Titanoxid. 16

**TMA** Trimethylaluminium (AlMe<sub>3</sub>, Me=Methyl), CAS-Nummer: 75-24-1. 9

**Trockenoxidation** thermische Oxidation des Substratmaterials mithilfe von O<sub>2</sub>. 35

**TSV** Durchkontaktierungen durch einen Wafer (through silicon vias). 46

**UHV** Ultrahochvakuum. 19, 25

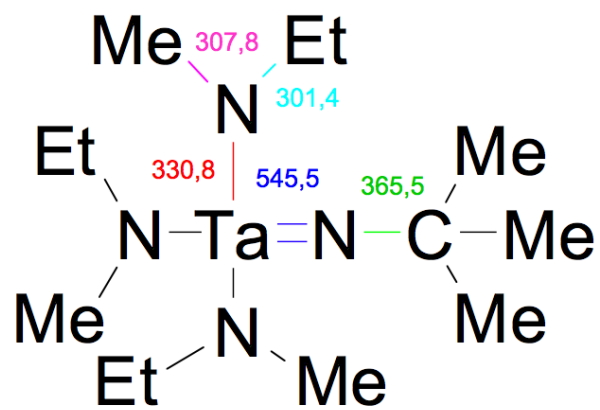


**Abbildung A.2.:** Chemische Struktur von TBTDET; farbig dargestellte Zahlen bedeuten Bindungsenergie der Einzelbindung in  $\text{kJ/mol}$ ; aus [4]

**void** Materialloser Bereich innerhalb eines Materials. 11

**XPS** x-ray photonic spectroscopy (dt.: Röntgenphotonenelektronenspektroskopie). ii, x, 3, 19, 20, 24, 45, 47, 49, 50, 60, 65, 67, 78, 79, 81

**Zn** Zink (Übergangsmetall, Ordnungszahl 30), CAS-Nummer: 7440-66-6. 15



**Abbildung A.3.:** Chemische Struktur von TBTEMT; farbig dargestellte Zahlen bedeuten Bindungsenergie der Einzelbindung in kJ/mol; aus [4]