



**Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart**

**Dünnschichtplastizität und Wechselwirkung von
Gitterversetzungen mit der Film/Substrat
Grenzfläche**

Hervais Edongué

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 150
Juni 2004

Dünnschichtplastizität und Wechselwirkung von Gitterversetzungen mit Film/Substrat Grenzfläche

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Hervais Edongué
aus Kamerun

Hauptberichter: Prof. Dr. phil. Eduard Arzt
Mitberichter: Prof. Dr. Dr. h. c. Manfred Rühle
Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2004

INSTITUT FÜR METALLKUNDE DER UNIVERSITÄT STUTTGART
und
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG STUTTGART

Stuttgart 2004

Hervais Edongué

Dünnschichtplastizität und Wechselwirkung von Gitterversetzungen mit Film/Substrat Grenzfläche

163 Seiten, 78 Abbildungen, 16 Tabellen

Kurzzusammenfassung

Die Gefüge und das thermomechanische Spannungsverhalten von 100-2000 nm dicken epitaktischen und polykristallinen Cu Schichten auf (0001)- α -Al₂O₃ Substraten, die in Ultrahochvakuum hergestellt und bei 600 °C ausgelagert wurden, wurden untersucht. Epitaktische Schichten zeigen zwei {111} zwillingsorientierte Domänen mit einer Domänengröße, die mehr als das 30-fache der Schichtdicke beträgt, während die lognormal verteilte Korngröße der ebenfalls {111} orientierten polykristallinen Schichten nur das 1-2-fache der Schichtdicke aufweist. Dieser Unterschied in den Gefügen macht sich bei dem Verformungsverhalten der beiden Schichtgruppen bemerkbar. Bei hohen Temperaturen werden die Spannungen in polykristallinen Schichten durch Diffusionsplastizität an den Korngrenzen abgebaut. Dagegen ist das plastische Verformen der epitaktischen Schichten unabhängig von der Temperatur immer auf Versetzungsplastizität zurückzuführen. Fließspannungen bei Raumtemperatur nehmen in epitaktischen und polykristallinen Schichten mit abnehmender Schichtdicke zu. Aufgrund ihrer großen Domänen sind epitaktische Schichten jedoch weicher als polykristalline Schichten gleicher Schichtdicke. Allerdings sind die Fließspannungswerte der epitaktischen Schichten größer als Vorhersagen durch ein Modell, das eine Einengung der Versetzungsbewegung durch die Schichtdicke annimmt. Diese Diskrepanz liegt in Zwillingsgrenzen begründet, die parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche verlaufen und die Versetzungsbewegung in der Schicht zusätzlich einengen, ähnlich wie die Schicht-Substratgrenzfläche selbst. Diese Einengung der Versetzungsbewegung in dünnen Schichten durch Grenzflächen führt zu den erhöhten Fließspannungswerten.

Hervais Edongué

Plasticity in thin films and interaction of dislocation with film/substrate interface

163 pages, 78 figures, 16 tables

Abstract

The microstructure and thermomechanical stress evolution of 100-2000 nm thick epitaxial and polycrystalline Cu films deposited on (0001)- α -Al₂O₃ substrates at ultra-high vacuum were studied after annealing at 600°C. Epitaxial Cu films revealed {111} oriented twin variants 30 times larger than the film thickness. In contrast, the {111} textured polycrystalline films exhibited a typical lognormal grain size distribution with a mean grain size 1-2 times larger than the film thickness. These different Cu microstructures lead to different plastic deformation mechanisms. Grain boundary diffusional processes prevailed at high temperatures for the polycrystalline Cu films, while plasticity was dominated by dislocation mechanisms in the epitaxial Cu films at both room and high temperatures. RT flow stresses, governed by dislocation plasticity for both the epitaxial and polycrystalline films, increased with decreasing film thickness. However, lower flow stresses were observed for the epitaxial Cu films than the polycrystalline films because of the extremely large domain size compared to the film thickness. Nevertheless, the measured epitaxial film flow stresses were higher than the values predicted by a model based upon the constraint of dislocations by the film thickness. This discrepancy is explained by the presence of twin boundaries parallel to the film/substrate interface, which provide an additional constraint to dislocation motion. The present work demonstrates that interface confined dislocations lead to high flow stresses.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	3
2. Literaturübersicht	5
2.1. Schichtherstellungsmethoden	
2.2. Einfluss der Schichtherstellung auf die Mikrostruktur	
2.3. Dehnungen und Spannungen in dünnen Schichten	
2.4. Verformungsmechanismen in dünnen Schichten	
2.5. Fließspannungen bei Raumtemperatur	
2.6. TEM Beobachtungen in dünnen Schichten	
2.7. Ziel der Arbeit	
3. Experimentelle Methoden	20
3.1. Schichtherstellung	
3.2. Die Substratkrümmungsmethode	
3.3. Rasterionenmikroskopie (FIB)	
3.4. Röntgenographische Methoden	
3.5. Orientierungsabbildende Mikroskopie (OIM)	
3.6. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Probenpräparation und Methoden	
4. Ergebnisse	34
4.1 Undotierte epitaktische Cu Schichten	
4.1.1. Mikrostrukturcharakterisierung	
4.1.2. Thermomechanische Spannungsmessungen	
4.1.3. Relaxationsmessung	
4.1.4. In-situ TEM Untersuchungen	
4.2. Undotierte polykristalline Cu Schichten	62
4.2.1. Mikrostrukturcharakterisierung	
4.2.2. Thermomechanische Spannungsmessungen	
4.2.3. Relaxationsmessung	
4.3. Epitaktische Cu (1 at. % Al) Schichten	74
4.3.1. Mikrostrukturcharakterisierung	
4.3.2. Thermomechanische Spannungsmessungen	
4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse	81

5. Diskussion	85
5.1. Orientierungsbeziehungen zwischen Cu und (0001)- α -Al ₂ O ₃	
5.1.1. Wachstumsprozesse	
5.1.2. Wachstumsmodus	
5.2. Mikrostruktur der Cu Schichten	89
5.2.1. Kornorientierung	
5.2.2. Korngröße	
5.3. Relaxationsmessungen	91
5.4. Plastizität in Cu Schichten	96
5.4.1. Grundlagen	
5.4.2. Polykristalline Cu Schichten	
5.4.3. Undotierte epitaktische Cu Schichten	
5.4.4. Epitaktische Cu (1 at. % Al) Schichten	
5.4.5. Vergleich zwischen Quellenmodell und Modellen der Versetzungseinengung	
5.4.6. Spannungshysterese	
5.4.7. Modellierung der Spannungskurven	
6. Zusammenfassung	123
Anhang	127
Anhang I: Epitaktische Cu Schichten mit Cr Zwischenschichten	128
Anhang II: Epitaktische Cu Schichten bei höheren Substrattemperaturen.	135
Anhang III: Chemische Charakterisierung	137
Anhang IV: Härtemessung	139
Anhang V: Abschätzung des Korngrößenbeitrags zur Fließspannung	142
Anhang VI: Ableitung der Rückspannung aus dem Shen Modell	144
Anhang VII: Summary	146
Literaturverzeichnis	154
Liste der verwendeten Abkürzungen	159
Danksagung	

1. Einleitung

Mikroelektronische, mikrooptische oder mikromechanische Systeme (alle zusammengefasst als Mikrosysteme) bestehen aus Komponenten, deren Abmessungen in mindestens einer Raumdimension sehr klein sind und oft Dimensionen in der Größenordnung von einigen μm bis hinab zu wenigen nm aufweisen. Zu diesen Komponenten zählen dünne Metallschichten, die auf dickeren Oxid- oder Halbleitersubstraten abgeschieden werden. Während ihrer Herstellung oder des Betriebs der Mikrosysteme können hohe Temperaturen entstehen, die zu thermischen Dehnungen und entsprechenden thermischen Spannungen in den Metallschichten führen, da die Schicht und das Substrat zumeist unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen [1-5]. Die thermischen Spannungen können zu Hügel- oder Porenbildung in der Schicht führen [2] oder sogar ein Ablösen der Schicht hervorrufen. Um solche Schädigungsmechanismen zu kontrollieren, müssen Verformungen in dünnen Metallschichten während des thermischen Zyklierens untersucht und verstanden werden.

Neben der technologischen Relevanz stellt sich immer noch die grundlegende Frage nach den zugrunde liegenden werkstoffphysikalischen Mechanismen, die in dünnen Metallschichten eine Schichtdickenabhängigkeit der Fließspannung erzeugen und zu wesentlich höheren Fließspannungen führen als im Volumenmaterial der gleichen chemischen Zusammensetzung. Da dünne Schichten zusätzlich zu den auch im Volumenmaterial vorhandenen Korngrenzen eine Schicht-Substratgrenzfläche besitzen, weisen sie eine hohe Grenzflächendichte auf. Verbindet man den Einfluss beider Effekte, Schichtdicken- und Grenzflächeneffekt, so engt man z.B. Versetzungen in ihrer Beweglichkeit in dünnen Metallschichten ein. Damit können viele Versetzungsmechanismen oder -strukturen gegenüber dem entsprechenden Volumenmaterial verändert werden. Versetzungsnetzwerke kommen z.B. in dünnen Metallschichten auf Substraten nicht vor, da die Abmessungen von Versetzungsnetzwerken die gleiche Größenordnung besitzen wie die Schichtdicke dünner Metallschichten.

Die mechanischen Untersuchungen an dünnen Metallschichten zeigen, dass die Fließspannung mit abnehmender Schichtdicke sowie abnehmender Korngröße zunimmt. Die Trennung beider Größeneffekte ist schwierig, da bei der Herstellung polykristalliner

Schichten Korngröße und Schichtdicke zumeist miteinander verknüpft sind. Zusätzlich ist aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung in der Mikrosystemtechnik und Mikroelektronik der Einfluss geometrischer und mikrostruktureller Einengung zunehmend wichtig für die Zuverlässigkeit der Bauelemente. Um die mikrostrukturelle Einengung zu minimieren, kann man epitaktische Metallschichten einsetzen. Epitaktische Schichten können auf einkristallinen Substraten abgeschieden werden und besitzen im Idealfall keine Korngrenzen als Hindernis für Versetzungen, sondern oft Domänen äquivalenter kristallographischer Orientierungen deren Größe ein mehrfaches der Schichtdicken beträgt. Für solche dünnen Metallschichten lässt sich nun die Abhängigkeit der Fließspannungen von der Schichtdicke studieren, da keine Korngrenzen auftreten sollen.

In der gegenwärtigen Arbeit wird das thermomechanische Spannungsverhalten dünner polykristalliner und epitaktischer Cu Schichten untersucht, um ein besseres Verständnis geometrischer und mikrostruktureller Einengungseffekte zu bekommen. Die Schichten wurden mit Kathodenzerstäubung auf der (0001) Ebene (Basalebene) von einkristallinen α - Al_2O_3 Substraten abgeschieden. Aufgrund seiner sehr guten elektrischen Leitfähigkeit wurde Cu in den letzten Jahren immer mehr anstelle von Al als Leiterbahnmaterial in der Mikroelektronik verwendet. Zusätzlich besitzt Cu einen hohen Widerstand gegenüber Elektromigration und Hügelbildung [4]. In der vorliegenden Arbeit wird der Stand der Literatur über dünne Metallschichten, insbesondere aus Cu, in Kapitel 2 zusammengefasst. In Kapitel 3 werden die einzelnen experimentellen Methoden und Versuche vorgestellt, die zur Herstellung und Charakterisierung der Cu Schichten in dieser Arbeit verwendet wurden. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse dieser Arbeit anhand epitaktischer Cu Schichten mit und ohne Al Dotierung sowie anhand polykristalliner Cu Schichten auf (0001)- α - Al_2O_3 Substraten dargestellt. Zusätzlich wird der in der Plastizität dünner Cu Schichten noch nicht betrachtete Einfluss der Zwillingskorngrenzen aufgezeigt. Die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit folgt in Kapitel 5. Kapitel 6 fasst die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen.

2. Literaturübersicht

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die bisher in der Literatur dargestellten mikrostrukturellen und geometrischen Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften dünner Metallschichten gegeben. Die Schichten wurden dabei meistens durch Gasphasenabscheidung auf steiferen und dickeren Substraten hergestellt. In Abschnitt 2.1 werden Grundprinzipien der Schichtherstellung dargestellt, die für diese Arbeit relevant sind. Abschnitt 2.2 berichtet den Einfluss der Schichtherstellungsbedingungen auf die Mikrostruktur. Dehnungen in dünnen Metallschichten werden in Abschnitt 2.3 vorgestellt. In Abschnitt 2.4 werden wesentliche für diese Arbeit relevante Verformungsmechanismen in dünnen Schichten präsentiert. Die Literaturberichte über die Fließspannung und über Untersuchungen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an dünnen Schichten erfolgen in Abschnitt 2.5 bzw. 2.6. Zum Schluss wird das Ziel dieser Arbeit in Abschnitt 2.7 erklärt.

2.1. Schichtherstellung

Zwei der wichtigsten Methoden zur Herstellung von Schichten auf Substraten sind die chemische (CVD: Chemical Vapor Deposition) und die physikalische (PVD: Physical Vapor Deposition) Gasphasenabscheidung. Das erste Verfahren eignet sich besonders, wenn chemische Elemente abgeschieden werden, die miteinander reagieren sollen. Bei dem zweiten Verfahren, das in dieser Arbeit zur Herstellung der Schichten benutzt wurde, handelt es sich um das direkte Aufbringen der abzuschneidenden Atome auf das Substrat. Eine Übersicht über diese Methoden findet sich in dem Lehrbuch von Ohring [6].

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung unterscheidet man zwei Methoden: Die Kathodenzerstäubung (engl. Sputtering) und die Molekularstrahlepitaxie (MBE: Molecular Beam Epitaxy). Bei dem MBE Verfahren werden die abzuschneidenden Atome durch Verdampfen aus einer Quelle erzeugt. Das entstandene Atomgas wird als Molekularstrahl bezeichnet. Es erreicht das Substrat, das sich in einer evakuierten Kammer befindet, und kondensiert dort. Bei der Kathodenzerstäubung werden durch ein elektrisches Feld beschleunigte Gasionen zur Erzeugung der abzuschneidenden Atome verwendet. Die Gasionen treffen auf ein Target auf, das aus dem Schichtmaterial besteht, und schlagen dort Atome

heraus. Die Geometrie des Systems Target-Substrat-Ionenquelle sowie das Vakuum der Beschichtungskammer und die kinetische Energie der Gasionen beeinflussen die Abscheiderate. Die Ausbeute an Targetatomen kann erhöht werden, wenn sich ein Permanentmagnet am Target befindet, da die Stoßwahrscheinlichkeit der einzelnen Gasionen wegen des verlängerten Elektronenaufenthalts im Plasma erhöht wird. In Tabelle 2.1 ist ein Vergleich der Molekularstrahlepitaxie und der Kathodenzerstäubung dargestellt.

Da dünne Schichten aus der Kathodenzerstäubung eine hohe Punktdefektdichte aufweisen, werden sie oft nach ihrer Herstellung wärmebehandelt (ausgelagert), um eine stabile Mikrostruktur zu erhalten.

Tabelle 2.1 Vergleich zwischen Molekularstrahlepitaxie und Kathodenzerstäubung

Merkmal	Molekularstrahlepitaxie	Kathodenzerstäubung
Methode	Verdampfen	Beschleunigte Edelgasionen
Abscheiderate	Å/s	nm/s
E_k^1	Niedrig (0.1 eV [6])	Hoch (bis 30 eV [6])
Punktdefektdichte	Gering	Hoch

¹ E_k ist die kinetische Energie der auftreffenden Atome

2.2. Einfluss der Schichtherstellungsbedingungen auf die Mikrostruktur

Die Mikrostruktur einer dünnen Schicht, d.h. die Kornorientierung und die Korngröße [7], lässt sich durch die experimentellen Bedingungen während der Schichtherstellung beeinflussen. Dabei ist von besonderer Bedeutung der Einfluss der Substratreinigung, des Vakuums sowie der Abscheidetemperatur und der Sputterrate.

Einfluss der Substratreinigung

Durch eine Substratreinigung sollen Verunreinigungen von der Substratoberfläche entfernt werden. Weiss [5] fand, dass polykristalline Cu Schichten, die auf ungereinigten Substraten abgeschieden wurden, höhere Zwillingsdichte zeigen als Cu Schichten, die auf mit Ar^+ Ionen gereinigten Substraten abgeschieden wurden. Stein [8], der epitaktische Cu Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrate hergestellt hatte, fand eine bessere Qualität der Epitaxie nach einer Substratreinigung mit Ar^+ Ionen. Ein weiterer, besonders für Metallschichten auf Keramiksubstraten wichtiger Vorteil der Substratreinigung mit Edelgasionen ist die Verbesserung der Haftung der Metallschicht auf dem Substrat. Baglin [9] fand, dass Cu Schichten besser auf Al_2O_3 Substraten haften, wenn sie vor der Schichtabscheidung mit höherer Ar^+ Ionenenergie gereinigt werden. Dabei kann allerdings eine Oberflächenschädigung des Substrats stattfinden, die jedoch durch eine nachfolgende thermische Behandlung der Substrate ausgeheilt werden kann. Deshalb ist eine Mischung aus Edelgasreinigung und thermischer Behandlung der Substrate vor der Schichtabscheidung sinnvoll [8]. Der Effekt der Substratreinigung wird umso deutlicher, je besser das Vakuum in der Beschichtungskammer ist.

Einfluss der Substrattemperatur und Sputterrate

Die Mikrostruktur der Schichten mit polykristalliner oder epitaktischer Struktur auf gereinigten Substraten im guten Ultrahochvakuum (UHV) lässt sich durch Substrattemperatur und Abscheiderate kontrollieren. Die Schichtherstellung bei höheren Substrattemperaturen zeigt in der Regel eine gute Epitaxie aufgrund der hohen Mobilität der Atome auf der Substratoberfläche. Mit gering werdender Abscheiderate lässt sich zusätzlich die Epitaxie verbessern, womit die Wechselwirkung zwischen den aus dem Metallgas auf das Substrat auftreffenden Atomen und den bereits abgeschiedenen Atomen (Adatome) gering gehalten wird. Abb. 2.1 zeigt eine schematische Darstellung des Wachstumsverhaltens von Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Abscheiderate. Die Gerade in Abb. 2.1

trennt den Bereich der epitaktischen und polykristallinen Schichten. Die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Abscheidetemperatur² wurde theoretisch von von der Merwe [10] und Müller [11] behandelt und konnte experimentell für das Wachstum von Pb Schichten auf SrTiO₃ Substraten von Richter [12] bestätigt werden.

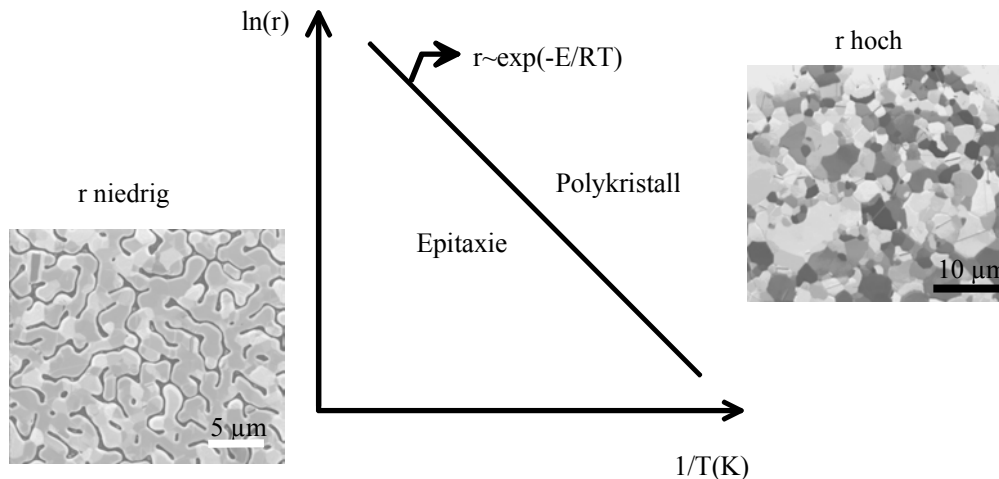


Abb. 2.1 Schematische Darstellung des mikrostrukturellen Wachstumsdiagramms für epitaktische und polykristalline Schichten [12]. Dabei ist $R=8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ die Gaskonstante, E ist die Aktivierungsenergie, die sich auf die Oberflächendiffusion der Adatome bezieht, T ist die Abscheide- bzw. Substrattemperatur in Kelvin. Nebestehende rasterionenmikroskopische Bilder zeigen die Oberflächen von Cu Schichten, die bei niedriger und hoher Rate r hergestellt wurden. Die Schichtdicke beträgt jeweils 600 nm.

Die Überlagerung aus Wachstumsmodus und Mikrostruktur ergibt anstatt einer Geraden, die der Arrhenius Darstellung der Sputterrate gegenüber der Temperatur in Abb. 2.1 entspricht, ein breites Band, das den Bereich „Epitaxie“ von dem Bereich „Polykristall“ trennt [12, 13]. Der Bereich „Epitaxie“ entspricht dem dreidimensionalen Wachstumsmodus, das als Inselwachstum bezeichnet wird. In der Literatur gibt es zwei Arten des Inselwachstums nämlich das Vollmer-Weber Wachstum (VW-Wachstum) und das Stranski-Krastanov Wachstum (SK-Wachstum). Beim VW-Wachstum bilden sich auf der Substratoberfläche von Anfang an dreidimensionale Keime, da Atombindungen in den Schichten stärker sind als die Bindung zwischen Atomen der Schicht und Substratoberfläche. Bei dem SK-Wachstum bildet sich zunächst eine wenige Monolagen dünne Benetzungsschicht auf der Substratoberfläche, bevor sie aufgrund innerer Spannungen inselförmig weiterwächst. Zusätzlich zu den beiden

² Die Abscheidetemperatur entspricht der Substrattemperatur während der Schichtabscheidung. Beide Begriffe werden im folgenden als gleichwertig angesehen.

Inselwachstumsmoden gibt es das Frank-van-Merwe Wachstum, wobei die Schicht Monolage für Monolage auf dem Substrat aufwächst.

Je nach der Anordnung der Schicht- und Substratgitter an der Schicht-Substratgrenzfläche unterscheidet man kohärente und inkohärente Grenzflächen. Kohärente Grenzflächen entstehen bei ähnlichen Gitterparametern von Schicht und Substrat. Für inkohärente Grenzflächen dagegen sind die Gitterparameter bzw. Netzebenenabstände so unterschiedlich, dass keine Passung der beiden Gitter an der Grenzfläche auftritt. Daneben gibt es semi-kohärente Grenzflächen, bei denen kohärente Bereiche durch Fehlpassungsversetzungen voneinander getrennt werden. Neben diesen Fehlpassungsversetzungen sind oft aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat weitere Versetzungen notwendig, um die thermische Fehlpassung auszugleichen. Bei epitaktischen Schichten wird aus der Orientierungsbeziehung die Fehlpassung (Misfit) zwischen den jeweiligen Gittern an der Schicht-Substratgrenzfläche bestimmt [14].

Polykristalline Schichten

Die Schichtabscheidung bei hohen Sputteraten und niedrigen Substrattemperaturen führt zu polykristallinen Schichten [12]. Diese Schichten wachsen ohne feste Orientierungsbeziehung zum Substrat auf. Ihre Mikrostruktur hängt von der Substrattemperatur ab. Für kfz Metallschichten werden oft $\{111\}$ orientierte Körner gefunden [2, 5, 15-17]. Der Grund dafür liegt in der geringeren Oberflächenenergie [18, 19] für die $\{111\}$ Orientierung gegenüber anderen Kornorientierungen [19, 20]. Schichtwachstumsmodelle, die auch elastische Phänomene berücksichtigen, konnten vorhersagen, dass $\{100\}$ orientierte Körner aufgrund ihrer geringen elastischen Energie in polykristallinen Schichten bevorzugt auftreten, vor allem wenn sie eine bestimmte Dicke überschreiten [19].

2.3. Dehnungen und Spannungen in dünnen Metallschichten

Die Ursache für Dehnungen bzw. Spannungen in den dünnen Metallschichten liegt vor allem in der thermischen Fehlpassung zwischen dem steifen Substrat und den darauf abgeschiedenen Schichten. Diese Fehlpassung wird elastisch und plastisch ausgeglichen. Dehnungen in dünnen Metallschichten können schon während der Abscheidung der Schichten auftreten. Diese in der Literatur [1, 20] als „intrinsic strain“ bekannten Dehnungen kommen bei Schichten vor, solange sie keine stabile Mikrostruktur aufweisen. In ausgelagerten

Schichten können nach dem Kornwachstum dann weitere Wärmebehandlungen zu thermischen Dehnungen in dünnen Metallschichten führen. Besitzen Schicht und Substrat unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, führt die Temperaturänderung zu unterschiedlichen Ausdehnungen in der Schicht und im Substrat. Wenn die Schicht auf dem Substrat gut haftet, verbiegt sich das Schicht-Substratsystem zur Längenanpassung analog zu einem Bimetallstreifen. Die resultierende Krümmung ist ein Maß für die Spannung in der Schicht (siehe auch Kap. 3.2). Die thermische Dehnung ϵ_{th} ist das Produkt aus der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats, $\Delta\alpha$, und der eingebrachten Temperaturdifferenz ΔT [1-5]:

$$\epsilon_{th} = \Delta\alpha\Delta T \quad (2.1)$$

Die entsprechende thermische Spannung σ_{th} lässt sich nach dem Hookeschen Gesetz bestimmen:

$$\sigma_{th} = M_f \epsilon_{th} = M_f \Delta\alpha\Delta T \quad (2.2)$$

Dabei ist $M_f = E/(1-\nu)$ der biaxiale E-Modul der Schicht unter Berücksichtigung der Poissonzahl ν . Der biaxiale E-Modul hängt von der Textur der Schicht ab [1].

Epitaktische sowie polykristalline Schichten zeigen intrinsische und thermische Dehnungen. Eine weitere Dehnungsart, die nur bei epitaktischen Schichten maßgebend auftreten kann, ist die Dehnung aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen der Schicht und dem Substrat. Diese Dehnung wird teilweise durch Fehlpassungsversetzungen abgebaut. Die epitaktische Dehnung ϵ_{epi} ergibt sich zu:

$$\epsilon_{epi} = \frac{\Delta d}{d} \quad (2.3)$$

wobei Δd die Differenz der Netzebenenabstände d an der Grenzfläche bezeichnet.

Die epitaktische Dehnung ist von besonderer Bedeutung für kohärente und vor allem semi-kohärente epitaktische Schichten. Bei Schicht-Substratsystemen mit inkohärenter Grenzfläche wie manche Cu/ α -Al₂O₃ Grenzflächen [21] liegen keine lokalen Fehlpassungsverstetzungen vor. Die Gitterfehlpassung wird hier durch delokalisierte Fehlpassungsverstetzungen abgebaut.

2.3. Verformungsmechanismen in dünnen Metallschichtschichten

Unpassivierte polykristalline Schichten

Abb. 2.2 zeigt eine Spannungs-Temperaturkurve einer 600 nm dicken polykristallinen Cu Schicht. Der mit der Substratkrümmungsmethode gemessene thermische Zyklus besteht aus einem Aufheiz- und einem Abkühlast. Jeder Ast besteht wiederum aus einem elastischen und einem plastischen Anteil. Der elastische Anteil ist reversibel und folgt einer Geraden, die als thermoelastische Gerade bezeichnet wird. Aus der Steigung der elastischen Geraden erhält man das Produkt $M_f \Delta \alpha$. Im Gegensatz zu dem thermoelastischen Anteil der Kurve ist der plastische Verlauf irreversibel und führt zu einer Spannungshysterese im thermischen Zyklus. Der komplizierte Kurvenverlauf im plastischen Bereich wird durch Versetzungsplastizität und Diffusionsprozesse verursacht.

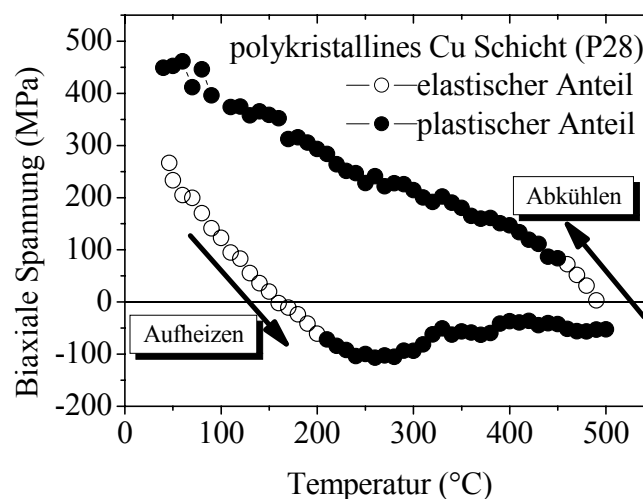


Abb. 2.2 zeigt die Spannungsmessung an einer 600 nm dicken, polykristallinen Cu Schicht. Die Messung wurde mit der Substratkrümmungsmethode (siehe Kap. 3.2) durchgeführt.

Die Kurve in Abb.2.2, die typisch für unpassivierte Cu Schichten ist, d.h. Schichten ohne Oberflächendeckschicht, wird in der Literatur als Cu-Typ [5] bezeichnet und wurde von

verschiedenen Autoren gefunden [4-5, 22, 23]. Auch unpassivierte Al [2, 24], Ag [15] und Au [25] Schichten zeigen einen ähnlichen Spannungs-Temperaturverlauf. Die Ursache des Druckspannungsmaximums („stress drop“) im 1. Aufheizzyklus ist die von Gao et al. [26] vorgeschlagene eingeengte Korngrenzdiffusion. In diesem Modell wird vorgeschlagen, dass Diffusionskriechen entlang der Korngrenzen wie Coblekriechen im Volumenmaterial abläuft, allerdings durch die Schicht-Substratgrenzfläche, entlang der keine Diffusion stattfindet, behindert wird. Das eingeschränkte Diffusionskriechen wurde von Weiss [27] in Kombination mit thermisch aktivierter Versetzungsbewegung erfolgreich zur Modellierung der Spannungs-Temperaturkurve einer 500 nm dicken polykristallinen Cu Schicht verwendet.

Passivierte Metallschichten

Der Beitrag der Korngrenzdiffusion wurde in Experimenten, die in der Literatur berichtet wurden, mit Hilfe einer Oberflächenpassivierung aufgehoben [27]. Venkatraman [2] untersuchte Al Schichten, die neben ihrer natürlichen Oxidschicht noch elektrolytisch mit einer Oxidschicht passiviert wurden und Weiss [5] Cu Schichten, die mit einer Al_xO_y Schicht passiviert wurden. Solche Schichten zeigen kein Spannungsmaximum im 1. Aufheizzyklus durch eingeengte Diffusion und werden in der Literatur [5] als Al-Typ bezeichnet. Der Al-Typ wurde für passiviertes Cu von Keller [4], Weiss [5] und Vinci [22] untersucht. Die Modellierung des plastischen Bereiches des Al-Typs wurde von Flinn [3] auf Basis des thermisch aktivierten Versetzungsgleitens vorgeschlagen. Das Modell des thermisch aktivierten Versetzungsgleitens wurde durch Kobrinsky und Thompson [28] für polykristalline Ag Schichten angewandt und durch Versetzungsbeobachtungen mit Hilfe von in-situ TEM unterstützt. Das von Flinn [3] angewandte Modell nimmt rechteckige Versetzungshindernisse an, die thermisch überwunden werden. Die plastische Dehnrate $\dot{\epsilon}_{pl}$ ergibt sich zu [3, 29]:

$$\dot{\epsilon}_{pl} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[-\frac{\Delta F}{k_B T} \left(1 - \frac{s\sigma}{\tau}\right)\right] \quad (2.4)$$

Dabei ist $\dot{\epsilon}_0$ ($\dot{\epsilon}_0 = 10^7 s^{-1}$ für Cu) eine Konstante, die gleich dem Produkt aus der Versetzungsdichte ρ , dem Betrag des Burgers Vektors b , dem Aktivierungsabstand λ und der Vibrationsfrequenz ($\sim 10^{13} Hz$ für kfz Metalle) der Schichtatome sein darf. ΔF ist die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann Konstante ($k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} J/K$), T die absolute

Temperatur. Der Schmidfaktor s ist wie in Abschnitt 2.5 definiert. σ ist die biaxiale Spannung in der Schicht und τ der kritische Wert, den die Spannung in der dünnen Schicht erreichen muss, damit die Versetzungshindernisse bei $T=0$ K überwunden werden.

Das Modell des thermisch aktivierten Versetzungsgleitens bezieht sich auf die statistische Mechanik und betrachtet Versetzungshindernisse als statistisch verteilt auf eine Ebene, wo Versetzungen mit der aufgelösten Schubspannung $s\sigma$ gleiten. Dieses Modell betrachtet nicht die (thermo-) mechanische Vorgeschichte der Metallschichten, die zur Verteilung der Versetzungen und damit zu Spannungsinhomogenität in den Schichten führen kann. Betrachtet man den Einfluss der Vorgeschichte auf die mechanische Verformung, so unterscheidet man in der Literatur zwischen der isotropen und der kinematischen Verfestigung [30]. Die isotrope Verfestigung basiert auf einer Zunahme an Hindernisse, die durch gleitende Versetzungen überwunden werden müssen [30]. Die kinematische Verfestigung beschreibt die Anisotropie der Spannungsbeträge in Druck- und Zugrichtungen in derselben Gleitebene. Diese Anisotropie entsteht aufgrund von Hindernisversetzungen, die während der vorangegangenen plastischen Verformung gebildet wurden. Kraft [30] beschreibt dies als eine Verfestigung in der einen Richtung (z.B. in Zugrichtung) und eine Erweichung („Softening“) in der anderen Richtung (z.B. Druckrichtung). Die Spannungsdifferenz in den beiden Gleitrichtungen wird in der Literatur als „back stress“ (Rückspannung) bezeichnet. Shen et al. [31] haben thermomechanische Messkurven von polykristallinen Cu Schichten auf Si Substraten unter Berücksichtigung der kinematischen Verfestigung gut beschreiben können. Kraft [30] formulierte basierend auf thermisch aktivierter Versetzungsbewegung (Gl. 2.4) und kinematischer Verfestigung folgende Formel für die plastische Dehnung:

$$\dot{\epsilon}_{pl} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[-\frac{\Delta F}{k_B T} \left(1 - \frac{s\sigma - \tau_b}{\tau}\right)\right] \quad (2.5a)$$

Dabei ist τ_b der „back stress“, der sich mit:

$$\tau_b = \tau \frac{\epsilon_{pl}}{\epsilon^*} \quad (2.5b)$$

definieren lässt. ϵ_{pl} ist die plastische Dehnung und ϵ^* ein Verfestigungsparameter, der nach [31] $1-2 \cdot 10^{-2}$ beträgt.

Abb. 2.3 zeigt eine schematische Spannungs-Dehnungskurve bzw. Spannungs-Temperaturkurve nach dem Modell der kinematischen Verfestigung [31]. Die Spannungs-Dehnungskurve zeigt am Anfang der Verformung eine elastische Gerade, deren Steigung den E-Modul angibt. Eine weitere Verformung verursacht Plastizität in der Metallschicht und die Fließspannungen steigen linear mit höheren plastischen Dehnungen. Die entsprechende Steigung ist der lineare Verfestigungskoeffizient H (Abb.2.3a). Entlastet man, so verformt sich die Schicht zuerst elastisch und dann plastisch zurück. Das gleiche Verhalten sieht man auch in der Spannungs-Temperaturkurve in Abb. 2.3b. Beginnt man die Schicht am Punkt A aufzuheizen, verformt sie sich erst elastisch und dann plastisch. Kühlt man anschließend bis zu dem Punkt B in Abb. 2.3b und heizt die Schicht anschließend wieder auf, so fließt die Schicht früher als im vorherigen Zyklus. Dieser Effekt, der ebenfalls für $A=B$ erfolgen würde, ist bei Volumenmaterial als Bauschinger Effekt bekannt.

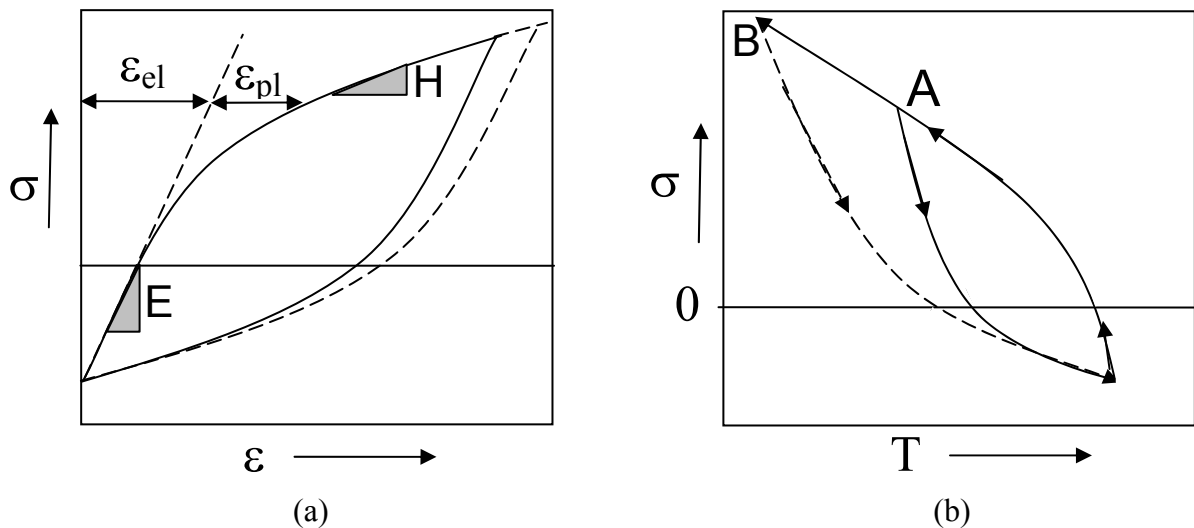


Abb. 2.3. (a) Spannungsdehnungs- bzw. (b) Spannungstemperaturkurven bei linearer Verfestigung nach Shen [31].

2.5. Fließspannungen bei RT

Fließspannungen in dünnen Schichten weichen von denen der entsprechenden Volumenmaterialien ab, weil die Geometrie und die Dimensionen in dünnen Schichten für Versetzungen verändert sind. Damit versteht man, warum Versuche Fließspannungen dünner Schichten mit klassischen Modellen zu beschreiben oft scheitern. Nur für dünne Schichten

geeignete Modelle wie das Nix-Freund-Modell³ [1] zeigen, dass Fließspannungen dünner Metallschichten mit abnehmender Schichtdicke steigen („small is strong“ [32]) [1, 33]. Das Modell bezieht sich auf die Arbeit, die die Spannung der Schicht leisten muss, um eine durchgehende Versetzung (engl. „threading dislocation“) in der Gleitebene entlang der Schicht-Substratgrenzfläche ab [2, 33]. Dies kostet Linienenergie.

Das Nix-Modell ist in Abb.2.4 veranschaulicht. N_f und N_p sind die Schicht- und Gleitebenenormalen, die einen Winkel φ bilden. γ ist der Winkel zwischen dem Burgersvektor und der Schichtnormale.

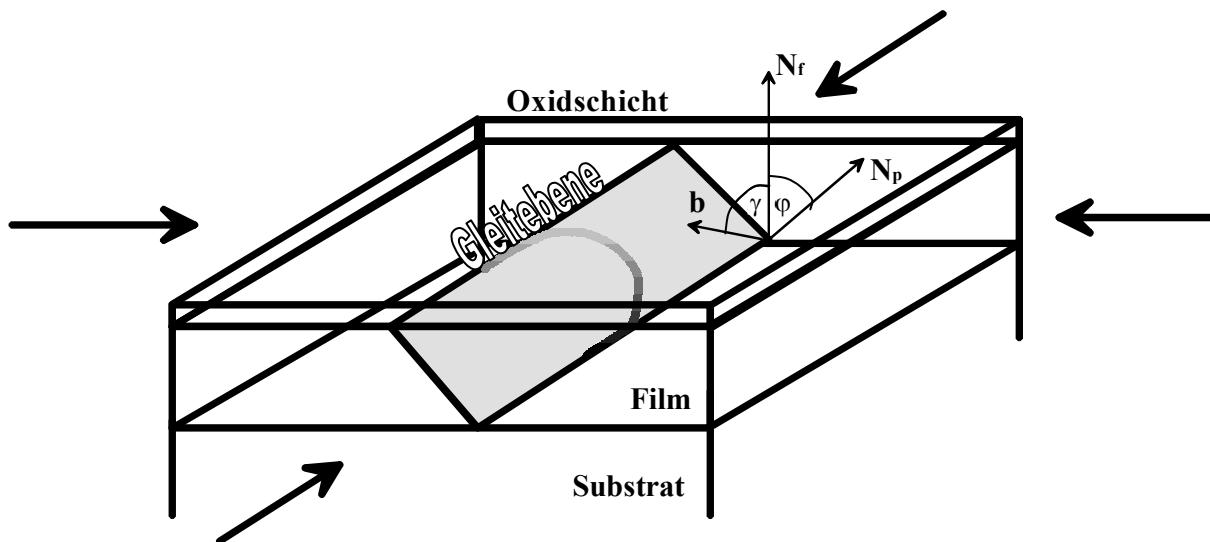


Abb. 2.4. Darstellung der Versetzungsbewegung in einer passivierten Metallschicht auf einem Substrat, die dem Nix-Modell zugrunde liegt.

Für eine 60° Versetzung in einer $\{111\}$ texturierten Schicht betragen $\varphi=70.5^\circ$ und $\gamma=35.3^\circ$. Die kritische Spannung σ_{Nix} zur Bewegung der „threading“ Versetzung in der $\{\bar{1}11\}$ Gleitebene wird von Nix [1] zu:

$$\sigma_{\text{Nix}} = \frac{(1-\nu \cos^2 \alpha) b \sin \varphi}{4\pi(1-\nu) \cos \varphi \cos \gamma} \left(\frac{1}{h} \right) \left[\frac{2\mu_{\text{Sub}}\mu_f}{\mu_{\text{Sub}} + \mu_f} \ln \left(\beta_{\text{Sub}} \frac{h}{b} \right) + \frac{2\mu_f\mu_O}{\mu_f + \mu_O} \ln \left(\beta_O \frac{h_O}{b} \right) \right] \quad (2.6)$$

³ Oft wird dieses Modell einfach als Nix-Modell bezeichnet. Dies gilt auch in der Arbeit.

bestimmt. In der Gl. 2.6 sind f , Sub bzw. O der Index für Schicht, Substrat bzw. Oxidschicht. h ist die Schichtdicke. s (mit $s = \cos\varphi \cos\gamma$) der Schmidfaktor, β_{sub} und β_{O} sind numerische Konstanten, die von der Größenordnung 1 sind und den Abschneideradius des Spannungsfelds der Versetzungen an der Schicht-Substratgrenzfläche bzw. der Schicht-Oxidgrenzflächen bestimmen. μ ist der Schubmodul, ν die Poissonzahl; $b = 1/2 \langle 110 \rangle$, φ , und γ sind wie oben definiert und α ist der Winkel zwischen b und der Linienrichtung der Versetzung.

In Gl. (2.6) entfällt der zweite Term in den eckigen Klammern, wenn es sich um eine unpassivierte Schicht handelt. Das Nix-Modell beschreibt die geometrische Einengung der Versetzungen in dünnen Schichten, wobei dünnere Schichten höhere Fließspannungen aufweisen. Im Modell werden weitere Versetzungshindernisse, wie Korngröße, Zwillingskorngrenzen oder Versetzungswechselwirkungen nicht berücksichtigt. Darum übertreffen die meisten experimentellen Spannungswerte in der Literatur [2, 4, 16, 25, 34] die Vorhersagen des Nix-Modells und die Übereinstimmung ist nur qualitativ. Thompson [35] erweiterte das Nix-Modell, in dem er annahm, dass auch an Korngrenzen Versetzungssegmente abgelegt werden. Dies führte zu folgender Modifikation von (Gl. 2.6).

$$\sigma_{\text{Thompson}} = \frac{b \sin \varphi}{4\pi(1-\nu)\cos\varphi\cos\gamma} \left[\frac{2\mu_{\text{Sub}}\mu_{\text{f}}}{\mu_{\text{Sub}} + \mu_{\text{Cu}}} \ln\left(\beta_{\text{Sub}} \frac{h}{b}\right) + \frac{2\mu_{\text{f}}\mu_{\text{O}}}{\mu_{\text{f}} + \mu_{\text{O}}} \ln\left(\beta_{\text{O}} \frac{h_{\text{O}}}{b}\right) \right] \left(\frac{1}{h} + \frac{2}{d \sin \varphi} \right) \quad (2.7)$$

Dabei ist d die Korngröße. Die Spannungswerte σ_{Thompson} sind zwar höher als σ_{Nix} , aber stimmen ebenfalls nicht mit Fließspannungen aus Experimenten überein. Keller [36], die den Einfluss der Korngröße d auf die Fließspannung σ mit der Hall-Petch Beziehung ($\sigma \sim d^{-0.5}$) untersuchte, konnte die Spannung in ihren Cu Schichten beschreiben. Ähnliche Ansätze führten zuvor Venkatraman und Bravman [34] für Al Schichten durch und konnten ebenfalls schichtdicken- und korngrößenabhängige Spannungswerte bei Raumtemperatur (RT) analysieren, wobei sie eine bessere Beschreibung für $\sigma \sim d^{-1}$ als $\sigma \sim d^{-0.5}$ fanden.

Die Untersuchung des Einflusses der Korngrößen in der Dünnschichtplastizität ist kompliziert und führt zu unterschiedlichen „Modellansätzen“. So schlug von Blanckenhagen [37] ein Versetzungs-Quellenmodell vor. Er argumentiert, dass die Erzeugung von Versetzungen in

kleinsten Dimensionen immer schwieriger wird und somit die Fließspannung bestimmt. Nach von Blanckenhagens Modell⁴ ist in polykristallinen Schichten das kleinere von beiden, Schichtdicke oder Korngröße, bestimmend für die Fließspannung. Dabei wird die Fließspannung mit einer Orowan-ähnlichen Beziehung berechnet:

$$\sigma = \frac{4\mu_{\text{Cu}} b}{sh} \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \frac{4\mu_{\text{Cu}} b}{sd} \quad (2.8)$$

Dabei ist s der Schmidfaktor. Die weiteren Parameter sind wie zuvor definiert.

Um den Beitrag der Korngröße auf die Fließspannung festzulegen, versuchten Venkatraman und Bravman [34] die Schichtdicke von Al Schichten durch anodische Oxidation zu variieren, wobei die Korngröße konstant blieb. Die Autoren fanden einen Beitrag von 108 MPa für eine 1000 nm dicke undotierte Al Schicht. Dabei betrug die Korngröße 0.9 μm . Ein ähnlicher Versuch wurde von Spolenak et al. [16] an Cu Schichten mit Hilfe von chemisch mechanischem Polieren durchgeführt. Spolenak et al. fanden Spannungsbeiträge von 167 MPa für galvanisch hergestellte Cu Schichten und von 200 MPa für gesputterte Cu Schichten. Die Autoren berichten von einer bimodalen Korngrößenverteilung und einer gemischten Textur aus $\{111\}$ und $\{100\}$ orientierten Körnern. Dabei sind $\{100\}$ Körner für die gesputterten Cu Schichten 10 μm groß. Für galvanische Schichten konnten aufgrund der hohen Zwillingsdichte keine Angaben über die Korngröße der $\{111\}$ texturierten Cu Schichten gemacht werden. Obwohl die Experimente in [16, 34] konkrete Angaben über Beiträge der Korngröße liefern und diese von der Schichtdickenabhängigkeit der Spannungen separiert wurden, besteht zusätzlich eine Abhängigkeit der Korngröße von der Schichtdicke. Üblicherweise nimmt in dünnen Metallschichten die Korngröße mit steigender Schichtdicke zu.

Zur Untersuchung der Fließspannung ohne den komplexen Einfluss der Korngröße stellen epitaktische Metallschichten auf Substraten ein geeignetes Materialsystem dar. Dehm [38] fand für epitaktische Al Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substraten Fließspannungen, die mit den Vorhersagen des Nix-Freund Modells übereinstimmen. Die Epitaxie der Schichten hebt zwar den Korngrößeneinfluss auf, doch bleiben die Versetzungswechselwirkungen [39] und die

⁴ Dieses Modell wird in dieser Arbeit oft als Versetzungs-Quellenmodell oder Quellenmodell bezeichnet.

Aktivierung der Quellen [37] in epitaktischen sowie in polykristallinen Metallschichten vorhanden.

2.6. TEM Untersuchungen in dünnen Metallschichten

TEM ist eine viel versprechende Untersuchungsmethode zur Aufklärung von Mechanismen, die der Plastizität dünner Metallschichten zugrunde liegen. Damit können die Ursachen der hohen Fließspannungen in dünnen Schichten erforscht und Modelle, die die Fließspannungen in dünnen Schichten beschreiben, geprüft werden. TEM Untersuchungen an polykristallinen Al(0.5%Cu) [2, 34], Ag [28], Cu [4-5, 40-41], Pb [42] Schichten sowie epitaktischen Al [38, 41] Schichten konnten zeigen, dass Spannungen in den Schichten durch Versetzungsmechanismen abgebaut werden. Venkatraman [2] beobachtete an TEM Aufsichtproben durchgehende Versetzungen, die ein Versetzungssegment an der Grenzfläche abgelegt hatten, wie das Nix-Modell voraussagt. Untersuchungen an ähnlichen Proben [44] sowie an Pb [42] und Cu Schichten [40] zeigen jedoch, dass Grenzflächenversetzungen, die an der Grenzflächen zu einer amorphen Schicht (oder Diffusionsbarriere) abgelegt werden, nicht stabil bleiben. Sie stehen damit für die Versetzungswechselwirkung und Versetzungsnukleation nicht oder nur teilweise zu Verfügung. In-situ TEM Aufnahmen an epitaktischen Al Schichten von Dehm [38] zeigten die Bewegung von „threading“ Versetzungen, die einige μm lange stabile Versetzungssegmente in der Nähe der Schicht-Substratgrenzfläche ablegten. Die Wechselwirkung von Versetzungen mit Korngrenzen konnten Kuan und Murakami [42] in einer 0.2 μm Pb Schicht beobachten. Zusätzlich berichtet Keller [4] über die Einengung von Versetzungen in Zwillingslamellen. Obwohl Dehm [38] das Nix-Modell anhand der epitaktischen Al Schichten experimentell qualitativ sowie quantitativ überprüfen konnte, ergeben TEM Untersuchungen an polykristallinen Ag Schichten von Kobrinsky und Thompson [28], dass Versetzungshindernisabstände innerhalb eines Kornes in dünnen Schichten wesentlich kleiner als die Schichtdicke oder die Korngröße sein können. Als Versetzungshindernisse in polykristallinen Ag Schichten nahmen Kobrinsky und Thompson Waldversetzungen an, die thermisch aktiviert überwunden werden. Dies führt nach ihren Aussagen zu den hohen Fließspannungen in dünnen Schichten [28].

Neue Beobachtungen von Balk et al. [41] zeigen einen unerwarteten Versetzungsmechanismus, der als „Parallel Glide“ bezeichnet wird. Dabei werden in (ultra) dünnen Cu Schichten Versetzungen aus einer Korngrenze emittiert, die dann auf der $\{111\}$

Ebene parallel zum Substrat laufen, obwohl dort die aufgelöste Schubspannung nach dem Schmid'schen Schubspannungsgesetz Null sein sollte. Die Ursache für die Schubspannung liegt nach Balk [41] in Spannungsinhomogenitäten durch eingeengte Korngrenzendiffusion, wie sie von Gao et al. [26] postuliert wurde.

2.7. Ziel dieser Arbeit

Zu Beginn dieser Arbeit war es nur prinzipiell bekannt, wie sich polykristalline Cu Schichten und epitaktische Al Schichten verformen und welche Spannungsmechanismen dort relevant sind. Das Ziel dieser Arbeit ist eine möglichst vollständige mikrostrukturelle und thermomechanische Charakterisierung dünner polykristalliner und epitaktischer Cu Schichten mit Schichtdicke zwischen 100-2000 nm auf dem gleichen Substrat. Hierzu musste ein geeigneter Beschichtungsprozess entwickelt werden. Besonders interessant ist wie sich die Schichtdickenabhängigkeit der RT Spannung aufgrund der unterschiedlichen Mikrostruktur von polykristallinen und epitaktischen Cu Schichten unterscheidet. Zusätzlich sollte mit Hilfe von in-situ TEM Untersuchungen der Einfluss von Grenzflächen auf die Plastizität analysiert werden.

3. Experimentelle Methoden

In der vorliegenden Arbeit wurden polykristalline und epitaktische Cu Schichten sowie Cu Schichten mit 1at. % Al mit Hilfe der Kathodenzerstäubung (Magnetron Sputtering) und Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Die Charakterisierung der Mikrostruktur dieser Schichten erfolgte durch röntgenographische Methoden (XRD: X-Ray Diffraction), Rasterionenmikroskopie (FIB: Focused Ion Beam), Orientierungsabbildende Mikroskopie (OIM: Orientation Imaging Microscopy), konventionelle und hochauflösende TEM. Die thermomechanischen Spannungen in den jeweiligen Schichten wurden mit Hilfe der Substratkrümmungsmethode bestimmt. Darüber hinaus wurden in-situ TEM Experimente durchgeführt, um die Mechanismen der plastischen Verformung für die dünnen Cu Schichten zu bestimmen und mit den thermomechanischen Spannungsmessungen zu korrelieren.

3.1. Schichtherstellung

Die Schichtherstellung und die zuvor durchgeführte Substratreinigung erfolgte entweder mit Hilfe einer MBE Anlage (DCA Instruments, Finnland) oder in den Sputteranlagen DCA (DCA Instruments, Finnland) bzw. DAF (Eigenbau Max-Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart). Die Anlagen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Vakuums, der Ionenenergie bei der Substratreinigung, der maximal erreichbaren Substrattemperaturen und der Abscheiderate. Im Folgenden wird erst die Substratpräparation beschrieben und dann die eigentlichen Schichtabscheidung unter Berücksichtigung der jeweils verwendeten PVD Anlage erläutert.

3.1.1. Substratpräparation

Als Substratmaterial wurden (0001) orientierte, planparallele und einseitig polierte α -Al₂O₃ Einkristalle (Crystec, Berlin) verwendet. Für die Spannungsmessungen der Cu Schichten wurden stets α -Al₂O₃ Scheiben mit 50 mm Durchmesser und einer Dicke von ~330 μ m verwendet, während ~10x10 mm² große und 520 μ m dicke α -Al₂O₃ Substrate vorwiegend zur Charakterisierung der Mikrostruktur eingesetzt wurden. Mit der polierten Seite nach oben wurden die Substrate an den sandgestrahlten und mit Aceton gereinigten

Molybdänsubstrathalter befestigt, bevor sie in die Vakuumkammer der jeweiligen Beschichtungsanlage eingebracht wurden. Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedenen Substratpräparationsmethoden durchgeführt, die sich hinsichtlich des Vakuums in der Beschichtungsanlage, der kinetischen Energie der Ar-Ionen für die Oberflächenreinigung sowie in der Auslagerungstemperatur unterscheiden. Die jeweiligen Substratpräparationsmethoden und die verwendeten Beschichtungsanlagen werden im Folgenden kurz beschrieben und sind in Tabelle 3.1. zusammengefasst.

DCA Substratpräparation

α -Al₂O₃ Substrate wurden im UHV bei einem Druck von $\sim 10^{-8}$ Pa in der Kammer bei 400 °C für 30 min ausgelagert. Dabei lösten sich Kohlenwasserstoffe und andere Verunreinigungen wie C, H₂, O₂, N₂, H₂O, und CO₂ und führten zu einer Verschlechterung des Vakuums ($\sim 10^{-7}$ Pa). Die Verunreinigungen wurden mit Hilfe eines Massenspektrometers (Spectra Vacscan) nachgewiesen. Nach der Wärmebehandlung wurden die Substrate bei Raumtemperatur mit Hilfe von Ar-Ionen gereinigt, deren Beschleunigungsenergie 200 eV bzw. 500 eV betrug. Eine Beschleunigungsenergie von 500 eV soll neben der Reinigung gleichzeitig eine Amorphisierung der kristallinen Substratoberfläche bewirken, um so auch polykristalline Schichten auf (0001) orientierten α -Al₂O₃ Substraten erzeugen zu können.

DAF Substratpräparation

α -Al₂O₃ Substrate wurden in der DAF Anlage, die bei einem Basisvakuum von 10^{-7} Pa arbeitet, bei 400 °C ausgelagert und für 1 min mit 100 eV Ar-Ionen gereinigt. Da in der DAF Anlage keine Substratreinigung oberhalb 100 eV möglich ist, wurden einige Substrate zuvor in der DCA Anlage bei 500 eV Ar-Ionen gereinigt und dann in die DAF Anlage eingebracht. Die beiden Anlagen sind nicht durch einen Vakuumtransfer miteinander verbunden. Darum wurden diese Substrate in der DAF Anlage nochmals bei 400 °C für 30 min ausgelagert und 1 min mit Ar-Ionen bei einer Beschleunigungsenergie von 100 eV erneut gereinigt.

Der wesentliche Vorteil der Substratpräparation bei den beiden Sputteranlagen DCA und DAF ist die kurze Substratpräparationszeit, die insgesamt weniger als 1 Stunde betrug. Allerdings konnte mit diesen Anlagen keine Auslagerung der Substrate bei Temperaturen oberhalb 600 °C erfolgen. In der DAF Anlage konnten mögliche Restverunreinigungen nicht

nachgewiesen werden, da sie kein eingebautes Massenspektrometer besitzt und nicht direkt mit einer Analysekammer verbunden ist, in der Auger-elektronenspektroskopische (AES) Messungen durchgeführt werden konnten.

MBE Substratpräparation

Diese zeitintensive Präparation wurde vor allem für die epitaktischen Schichten, die mit Hilfe der MBE Anlage hergestellt wurden, verwendet. Eine genauere Beschreibung dieser Anlage ist in der Dissertation von Marien [45] zu finden. α -Al₂O₃ Substrate wurden zunächst im UHV ($\sim 5 \cdot 10^{-9}$ Pa) bei einer Substrattemperatur von ~ 1000 °C für 1 Stunde geglüht. Durch die Desorption von C, H₂, N₂, O₂, CH₄, H₂O, CO₂, die mit Hilfe eines Massenspektrometers (Spectra Vacscan) nachgewiesen wurden, erhöht sich der Druck in der Kammer auf $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ Pa. Die Substrate wurden anschließend bei Raumtemperatur mit Ar-Ionen bei einer Energie von 200 eV gereinigt. Zum Schluss wurden die Substrate nochmals auf ~ 1000 °C aufgeheizt und für 2 Stunden ausgelagert. Die Reinigung durch Ar-Ionen Beschuss und die nachfolgende Glühung bei 1000 °C wurden wiederholt, bis mit Hilfe eines Auger-Elektronen Spektrometers (Elmer Perkins), das bei einer Primärstrahlenergie von 3 keV arbeitet, keine Verunreinigungen auf der α -Al₂O₃ Substratoberfläche detektiert wurden. Die verschiedenen Präparationsmethoden sind in Tabelle 3.1 für die drei verwendeten Bedampfanlagen zusammengefasst.

Tabelle 3.1. Zusammenfassung der α -Al₂O₃ Substratpräparationsmethoden, die in den Sputteranlagen DCA bzw. DAF sowie in der MBE Anlage durchgeführt wurden.

Präparationsschritt	DAF	DCA	MBE
1. Wärmebehandlung Dauer (min)	400±10 °C 30	400±10 °C 30	1000±20 °C ~60
1. AES Untersuchung Dauer (min)	- -	- -	3 keV ~10
Ar-Ionenreinigung Dauer (min)	100 eV 1	200 oder 500 eV 3-10	200 eV ~10
2. AES Untersuchung Dauer (min)	- -	- -	3 keV ~10
2. Wärmehandlung Dauer (min)	- -	- -	1000 ± 20 °C ~120
3. AES Untersuchung Dauer (min)	- -	- -	3 keV ~10
Gesamtdauer (min)	~30	~40	~220

3.1.2. Kathodenzerstäubung und Molekularstrahlepitaxie

Um die Mikrostruktur, chemische Zusammensetzung und Dicke der Schichten variieren zu können, wurde sowohl Kathodenzerstäubung als auch MBE verwendet. Die Cu Schichten wurden entweder durch Magnetronspütern oder mit Hilfe einer Effusionszelle durch MBE hergestellt. Die MBE Anlage und die Sputteranlage DCA sind durch einen Vakuumtransfer miteinander verbunden und arbeiten bei einem Basisdruck von mindestens 10^{-8} Pa. Die Abscheideraten lagen zwischen 0.7 und 1.2 nm/s für die Schichten, die mit den Sputteranlagen abgeschieden wurden, und bei ~ 0.11 nm/s für MBE hergestellte Schichten.

Kathodenzerstäubung

Der größte Teil der in der Arbeit untersuchten Cu und Cu (1 at. % Al) Schichten wurde mit Hilfe der Kathodenzerstäubung in der Sputteranlage DCA hergestellt. Diese Anlage ist in den Dissertationen von Weiss [5] und Stein [8] ausführlich beschrieben.

Vor der Beschichtung wurde das Cu bzw. das Al Target durch Pre-Sputtern mit einer Leistung von 100 W für ca. 3 min gereinigt. Dadurch verschlechtert sich das Vakuum von $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ Pa auf $\sim 10^{-7}$ Pa. Nach ca. 30 min Pumpzeit lag der Basisdruck wieder bei 10^{-8} Pa. Die gereinigten α -Al₂O₃ Substrate wurden auf einem Molybdänsubstrathalter in die Beschichtungskammer eingebracht. Die Substratnormale bildet einen Winkel von $\sim 150^\circ$ mit der Targetachse. Dabei ist das Target, das aus 99.99 at. % Cu bzw. Al bestand, einige cm von dem gereinigten Substrat entfernt. Das Cu Target wurde mit einer Leistung von 200 W betrieben. Für Cu Schichten mit 1 at. % Al wurde das Al Target gleichzeitig mit 32 W betrieben. Die Abscheideraten für Cu und Al dotierte Schichten betragen ~ 0.7 - 0.8 nm/s (DAF) bzw. ~ 1 - 1.2 nm/s (DCA). Während der Schichtabscheidung rotierte das Substrat mit einer Umdrehung von 100 U/min, damit eine gleichmäßige Verteilung der Cu Atome auf dem Substrat erfolgt. Die Temperatur T_{Sub} des geheizten Substrats betrug während der Abscheidung zumeist 100 °C. Einige Schichten wurden auch bei 200 °C hergestellt.

Molekularstrahlepitaxie

Einige reine Cu Schichten sowie Cu Schichten mit einer 0.4 nm dünnen Cr-Zwischenschicht wurden durch MBE hergestellt. Hierbei wurden aufgrund der geringeren Abscheideraten

Schichtdicken bis maximal 600 nm realisiert. MBE wurde verwendet, um eine hohe epitaktische Qualität der Schichten zu erreichen, d.h. Schichten mit möglichst geringer Anzahl an fehlorientierten Körnern herzustellen.

Cu mit dem Reinheitsgrad von 99.999 at. % befand sich in Tiegeln aus pyrolytischem BN. Die Bedampfung der gereinigten Substrate wurden mit einer Abscheiderate von ~ 0.11 nm/s bei einem Basisdruck von $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ Pa durchgeführt. Dabei lag die Substrattemperatur zumeist bei 100 °C. Eine Schicht wurde bei 600 °C abgeschieden.

Die 0.4 nm dicke Cr Zwischenschicht wurden mit einer Abscheiderate von 0.04 nm/s abgeschieden. Der Wachstumsprozess der Cu-Schichten und Cu-Cr Bilagen auf den Substraten konnte mit Hilfe eines in-situ Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) Systems analysiert werden. Dazu wurde ein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV verwendet und das Beugungssignal mit einer digitalen Kamera aufgezeichnet und anschließend analysiert. Die Ergebnisse der Mikrostrukturcharakterisierung und der thermomechanischen Spannungsmessungen der in der MBE hergestellten Cu/Cr Schichten finden sich im Anhang I.

Auslagerung

Nach der Beschichtung wurden die Schichten unabhängig von der verwendeten Beschichtungsanlage bei 600 °C für 10 min ausgelagert ohne das Vakuum zu brechen, um eine stabile Mikrostruktur der Schichten einzustellen. Die Tabelle 3.2 fasst die mit Hilfe der verschiedenen Abscheidungsverfahren hergestellten Schichten zusammen.

Tabelle 3.2. Übersicht über die in den verschiedenen Anlagen hergestellten Schichten der Schichtdicke h . T_{Sub} bezeichnet die bei der Abscheidung verwendete Substrattemperatur. Die Nullpunktverschiebung bezieht sich auf die Substratkrümmungsmethode (siehe Kap.3.2). Epitaktische Cu Schichten zeigen entweder die Orientierung ORI oder ORII (siehe Kap. 4.1).

H (nm)	Schichtmaterial	Präparations-Anlage	Beschichtungs-Anlage	T_{Sub}	Nullpunktverschiebung	Proben-Nummer
100	Cu	MBE	DCA	100	-	P15(ORI)
	Cu/Cr	MBE	MBE	100	-	P44 (ORI)
200	Cu	MBE	DCA	100	-	P14(ORII)
300	Cu(Al)	DCA	DCA	100	-	P46 (ORII)
	Cu/Cr	MBE	MBE	100	+	P43(ORI)
400	Cu	MBE	DCA	100	-	P20 (ORII)
	Cu	MBE	DCA	100	-	P21(ORII)
	Cu/Cr	MBE	MBE	100	+	P51 (ORI)
	Cu	DCA	DCA	100	-	P72(ORI)
500	Cu	DCA	DCA	100	-	P16(ORII)
	Cu(Al)	DCA	DCA	100	-	P27(ORII)
	Cu	DCA+DAF	DAF	100	-	P48
	Cu/Cr	MBE	MBE	100	-	P63(ORI)
600	Cu	DAF	DAF	200	-	P8*(ORI)
	Cu	DAF	DAF	200	-	SW1(ORI)
	Cu	DCA	DCA	100	-	P28
	Cu	DCA	DCA	100	+	P31
	Cu	DCA	DCA	200	+	P24
	Cu	MBE	MBE	600	-	P9(ORI)
700	Cu	MBE	DCA	100	-	P17(ORII)
800	Cu	MBE	DCA	100	-	P22(ORII)
	Cu	DAF	DAF	200	-	P23(ORI)**
	Cu	DCA	DCA	200	+	P25
1000	Cu	MBE	DCA	100	-	P18(ORII)
	Cu	MBE	DCA	100	-	SW3 (ORII)
	Cu	DCA	DCA	100	-	P29(ORII)**
	Cu(Al)	DCA	DCA	100	-	P47(ORII)
	Cu	DCA	DCA	100	-	P60, P61
	Cu	DCA+DAF	DAF	100	-	P79
	Cu (Al)	DCA	DCA	100	-	P74
2000	Cu	MBE	DCA	100	-	P19(ORII)**
	Cu	DCA	DCA	100	-	P30(ORII)
	Cu	DCA	DCA	100	-	P62, P68

* Einkristalline Proben

** Proben, bei denen neue Referenzmessungen nach der Schichtabscheidung und -ablösung durchgeführt wurden.

3.2. Die Substratkrümmungsmethode

Die Spannungen in den Schichten wurden möglichst direkt nach der Beschichtung mit der Substratkrümmungsmethode [3-4, 46] gemessen, um eine Oxidation der Schichtoberfläche durch Kontakt mit der Luft gering zu halten. Die hier verwendete Apparatur ist in der Dissertation von Keller ausführlich beschrieben [4]. Die Anlage besteht aus einem Keramikofen, der während des thermischen Zyklierens stets mit N₂ gespült wird, und einer laseroptischen Einheit zur Messung der Substratkrümmung. Diese besteht aus einem He-Ne Laser und einer ortssensitiven Photodiode. Ist die beschichtete Substratoberfläche gekrümmt, so entsteht eine Verbreiterung des Laserstrahls auf der Photodiode, aus deren Geometrie sich die Krümmung des Schicht/Substratverbundes bestimmen lässt. Aufgrund des größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Cu ($\alpha_{\text{Cu}} \approx 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) im Vergleich zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), möchte sich Cu beim Aufheizen stärker ausdehnen als das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrat. Da das Substrat wesentlich dicker als die Schicht ist und aufgrund der verwendeten Substratpräparationsmethoden, für die Cu Schichten gut haften, entstehen so biaxiale thermische Druckspannungen in einer Cu Schicht auf einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrat. Die biaxialen Spannungen in den Schichten lassen sich mit Hilfe der Stoney-Gleichung [47] aus den gemessenen Krümmungen berechnen.

$$\sigma = \frac{M_s h_s^2}{6h} (K_f - K_s) \quad (3.1)$$

Dabei ist $M_s \approx 576 \text{ GPa}$ der biaxiale Elastizitätsmodul des (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrats, h_s und h sind die Substrat- bzw. die Schichtdicke. K_s ist die Substratkrümmung des unbeschichteten Substrats und K_f die Krümmung des Schicht/Substratsystems. In der vorliegenden Arbeit wurde stets die Krümmung des unbeschichteten Substrates vor der Schichtabscheidung bestimmt, um nachfolgend absolute Schichtspannungen bestimmen zu können. Zusätzliche Referenzmessungen, die nach einer Schichtablösung mit Hilfe von Salpetersäure (65% konz.) erfolgten, sind identisch zu den vor der Abscheidung durchgeführten Referenzmessungen.

Die beschichteten Substrate wurden zwischen 40 und 500 °C zyklert. Dabei wurde das folgende Temperaturprogramm eingestellt:

- Beim Aufheizen von 40 bis 500 °C betrug die Aufheizrate 6 K/min
- Beim Abkühlen von 500 bis 100 °C betrug die Abkühlrate 6 K/min
- Beim Abkühlen von 100 bis 40 °C betrug die Abkühlrate 4 K/min. Wegen des

geringeren Wärmeabflusses konnte in diesem Temperaturintervall keine größere Abkühlrate verwendet werden.

Neben der Entwicklung der Schichtspannung beim thermischen Zyklieren wurden auch bei konstanter Temperatur Spannungs-Relaxationsmessungen durchgeführt. Diese erfolgten unter biaxialer Zugspannung bei 100 °C für 16 Stunden gegen Ende des zweiten Zyklus.

Nullpunktverschiebung

Ein Problem bei der Interpretation der Fließspannungen in den Schichten liegt in einer möglichen Verschiebung der Nullspannung in Spannungs-Temperaturkurven. Dies ist auf einen Messartefakt zurückzuführen, der durch einen Streureflexe aus der Linse der Substratkrümmungsapparatur bei den Referenzmessungen der Substrate verursacht wurde. Da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrate den Laserstrahl nur schwach reflektieren, können Intensitäten aus diffusen Streureflexen zusätzlich zu dem tatsächlichen Reflex von der Photozelle aufgenommen werden. Dies führt zu einer fehlerhaften Bestimmung der Ausgangskrümmung des Substrats. Eine Nullpunktverschiebung wurde nur bei Proben beobachtet, deren Referenzmessungen einen Streureflex enthalten (siehe „+“ Zeichen in Tabelle 3.2). Der Einfluss des Streureflexes auf die gemessene Ausgangskrümmung zusätzlich von seiner Intensität und Asymmetrie ab.

Nach Gl. (3.1) ist der Einfluss der Referenzmessungen auf die Spannungswerte höher je kleiner der Betrag des Krümmungsradius $R=1/K_s$ der unbeschichteten Probe ist. Nähert man sich der Auflösungsgrenze der Methode, die bei $R=10^4$ m bzw. $K_s=10^{-4}$ m⁻¹ liegt [36], so kann ebenfalls eine Nullpunktverschiebung von Spannungs-Temperaturkurven auftreten. Bei vergleichbarer Referenzkrümmung ist der Einfluss einer fehlerhaften Referenzmessung auf die Spannungswerte in dünneren Schichten ausgeprägter als in dickeren.

Abb. 3.1 verdeutlicht den Einfluss eines Streureflexes auf die Position des Nullpunktes der Spannungsmessungen einer 800 nm (P22) und 1000 nm (P29) dicken epitaktischen Cu Schicht. In beiden Fällen konnte der Streureflex durch teilweises Abkleben eines Umlenkspiegels eliminiert werden.

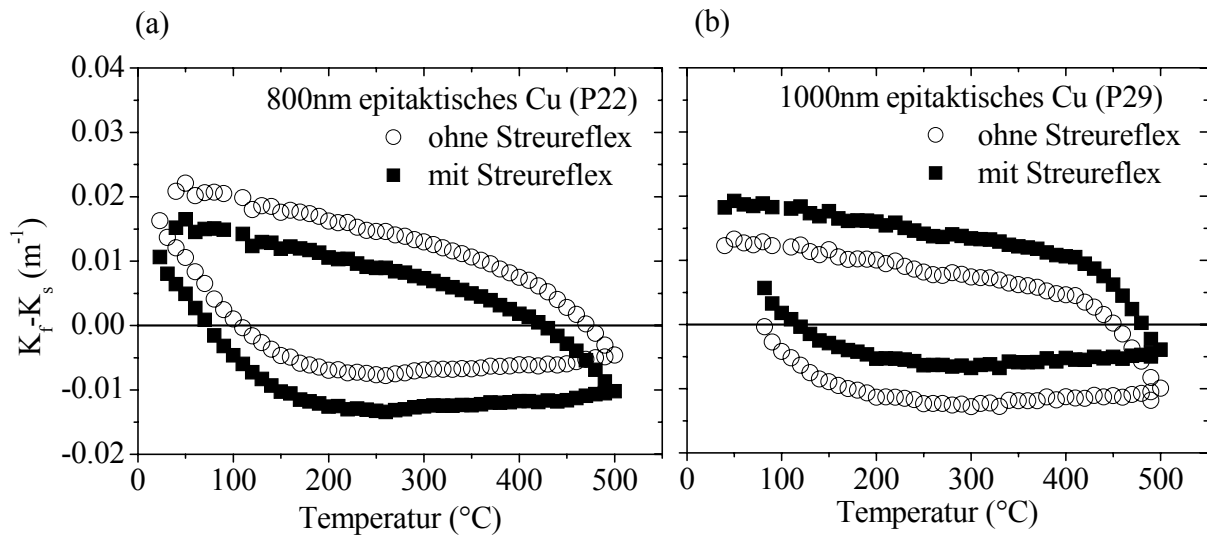


Abb. 3.1. Einfluss eines Streureflexes auf die Nullpunktposition der Nettokrümmung für (a) eine 800 nm (P22) und (b) eine 1000 nm (P29) dicke epitaktische Cu Schicht.

Aus Abb. 3.1 lässt sich die maximale Verschiebung $\Delta(K_f - K_s)$ abschätzen. Diese würde beim Einsetzen in Gl. 3.1 zu einer Spannungsverschiebung von -63 MPa für die 800 nm dicke Cu Schicht und +59 MPa für die 1000 nm dicke Cu Schicht führen. Da wie das Beispiel in Abb. 3.1 zeigt, Streureflexe eine Verschiebung in beide Richtungen, Zug- und Druckbereich, bewirken können, wird aus diesen Messungen gefolgert, dass eine derartige Nullpunktverschiebung nicht verlässlich korrigiert werden kann. Proben, deren Referenzmessung einen Streureflex enthalten sind in Tabelle 3.2 mit einem „+“ Zeichen gekennzeichnet und wurde bei der Analyse der Schichtdickenabhängigkeit der Spannungswerte in Kap 4 und 5 nicht berücksichtigt.

Eine Nullpunktverschiebung ändert jedoch nichts an der Form der Spannungs-Temperaturkurven (siehe Abb. 3.1), sondern führt lediglich zu verschobenen absoluten Werten. Die Breite und die Höhe der Spannungshysterese sowie die Größe der Aktivierungsvolumina, die aus Spannungsmessungen bestimmt werden, sind von einer Nullpunktverschiebung nicht betroffen (siehe Kap. 5.3). In der Literatur wurden ebenfalls Nullpunktverschiebungen in der Substratkrümmungsmethoden berichtet. Shen et al. [31] erwähnten eine Verschiebung der Spannungs-Temperaturkurven in ihren Experimenten, die sich durch das Erreichen der Auflösungsgrenze der Substratkrümmungsmethode erklären [31]. Weitere Ursachen für eine Verschiebung des Nullpunktes kann das Vorhandensein einer

Zwischenschicht sein [48]. Dies kann in der vorliegenden Arbeit nur auf Cu Schichten mit Cr Zwischenschichten zutreffen, deren Einfluss auf die Krümmung nicht bestimmt wurde.

Fehler bei Messungen ohne Streureflex

Eine weitere Fehlerquelle bei der Messung der Spannungen in den Schichten liegt in der Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung. Der relative Fehler, der mit Hilfe eines Schwingquarzes bei der Schichtherstellung bestimmten Dicke und der aus TEM Untersuchung (siehe Kapitel 3.3.4) ermittelten Schichtdicke, liegt bei etwa 10%.

3.3. Rasterionenmikroskopie

Die Topographie und die Korngrößen der Cu Schichten wurden vorwiegend mit einem FIB Mikroskop untersucht. Die Funktionsweise eines FIB Mikroskops entspricht der des Rasterelektronenmikroskops (REM), allerdings besteht der Primärstrahl aus Ionen statt Elektronen. Die Ionen können je nach Kornorientierung unterschiedlich tief in den Kristall eindringen. Allerdings erreichen die im Kristallinneren ausgelösten Sekundärelektronen im Gegensatz zu den nahe der Oberfläche ausgelösten Sekundärelektronen nicht mehr die Kristalloberfläche und können so von dem Sekundärelektronendetektor nicht mehr registriert werden. Damit ergibt sich ein deutlicher Abbildungscontrast unterschiedlich orientierter Körner („Channeling Contrast“).

Das in dieser Arbeit verwendete FIB Mikroskop (FIB 200xP, FEI) ist mit einer Ga-Ionenquelle ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung der Ga-Ionen betrug 30 kV. Ionenströme zwischen 11 und 2700 pA wurden zur Abbildung verwendet. Um Informationen über Korngrößen, Zwillingsdichten und Defekte wie Poren oder Korngrenzenfurchen zu erhalten, wurden die Schichtoberflächen unter Kippwinkeln von 14° und 45°, sowie unter Rotationswinkeln von 0° bis 360 °C abgebildet. Die Auflösungsgrenze des FIB 200xP Mikroskops liegt bei ca. 30 nm.

Durch gezielten Materialabtrag senkrecht zur Schichtoberfläche bis hinab ins Substrat konnten Querschnitte der Schichten erzeugt werden, die anschließend unter einem Kippwinkel von 45° abgebildet wurden. Damit ließ sich bestimmen, ob sich die Körner über

die ganzen Schichtdicke erstrecken. Der wesentliche Nachteil von FIB Untersuchungen liegt in einer möglichen Zerstörung der Proben durch Materialabtrag, Ga-Kontamination oder durch eine Reaktion zwischen dem Schichtmaterial und den Ga-Ionen. Aus diesem Grund wurden in der Regel keine weiteren Experimente an den Proben durchgeführt, nachdem sie im FIB Mikroskop untersucht wurden.

3.4. Röntgenographische Methoden

Die Texturen der verschiedenen Schichten wurde mit Röntgendiffraktometern (Xpert Philips bzw. D5000 Siemens) gemessen. Beide Geräte basieren auf dem Prinzip des Vier-Kreisdiffraktometers und verwenden Cu K_{α} Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 0.154056$ nm. Die Beschleunigungsspannung und der Kathodenstrom betragen 45 kV und 40 mA für das Xpert Philips Diffraktometer so wie 40 kV und 50 mA für das D5000 Siemens Diffraktometer. Für alle Schichten wurden zunächst θ - 2θ Messungen zwischen 30 und 150° mit einer Schrittweite von 0.04° durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messungen wurde festgestellt, ob die Schichten eine $\{111\}$ und/oder $\{200\}$ Textur besitzen. Entsprechend wurden dann $\{111\}$ und/oder $\{200\}$ Polfigurmessungen durchgeführt. $\{111\}$ Polfigurmessungen erfolgten bei $2\theta = 43.36^{\circ}$, während $\{200\}$ Polfigurmessungen bei $2\theta = 50.5^{\circ}$ aufgenommen wurden. Der Axialwinkel χ wurde zwischen 0 und 90° , der Radialwinkel ϕ zwischen 0 und 360° mit einer Schrittweite von jeweils 1° variiert. Die gemessene Fläche der Probe, die bis zu 4×4 mm² breit ist [49], ermöglicht eine gute Statistik der röntgenographischen Methode. Allerdings können mit diesem Verfahren keine Körner abgebildet werden.

3.5. Orientierungsabbildende Mikroskopie

Die Textur- und Kornorientierungsanalyse erfolgte durch die Auswertung der Beugungsmuster, die durch rückgestreute Elektronen entstehen. Eine Übersicht über OIM und ihre Anwendung ist in den Arbeiten von Adams [50-51] zu finden. Die durch Elektronenbeugung entstandenen Kikuchilinen der bis zu 100 nm kleinen Körner der Probenoberflächen werden mit Hilfe eines Leuchtschirms aufgefangen. Dabei musste die Probe $\sim 70^{\circ}$ verkippt werden.

In dieser Arbeit wurde ein REM (Leo 438VP) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Die Indizierung der Kikuchilinen wird durch eine Software (TSL, Utah, USA)

durchgeführt, mit der die Orientierungsbilder (Mapping) der Körner berechnet und gespeichert werden.

3.6. Probenpräparation für TEM

Für TEM Untersuchungen wurden Aufsichts- und Querschnittsproben verwendet, die mit Hilfe der folgenden Präparationsverfahren hergestellt wurden.

3.6.1 Aufsichtspräparation

Scheiben mit 3 mm Durchmesser wurden aus einer 200 nm dicken Cu Schicht auf α -Al₂O₃ Substrat (Probe P14, Tabelle 3.2) mit Hilfe eines Ultraschallbohrers (Gatan Ultrasonic Disc Cutter, Model 601) herausgebohrt. Die Scheiben wurden von der Substratseite von der Ausgangsdicke auf $\sim 100 \mu\text{m}$ Restdicke mechanisch gedünnt. Dann wurde in der Mitte der Probe mit einem Konkavschleifer (Dimpler, Gatan, Model 656) eine Vertiefung in das α -Al₂O₃ Substrat bis zu einer Restdicke von ca. $25 \mu\text{m}$ eingebracht. Die Elektronentransparenz der Aufsichtsproben wurde anschließend durch Ar-Ionendünnen (Gatan Precision Ion Polishing System, Model 691 oder Gatan Dual Ion Mill, Model 600) erreicht. Beim Ionendünnen werden Energien zwischen 2 und 6 keV verwendet. Die Probe wurde lediglich von der Substratseite gedünnt, bis im Lichtmikroskop ein Loch in der Probe zu erkennen war.

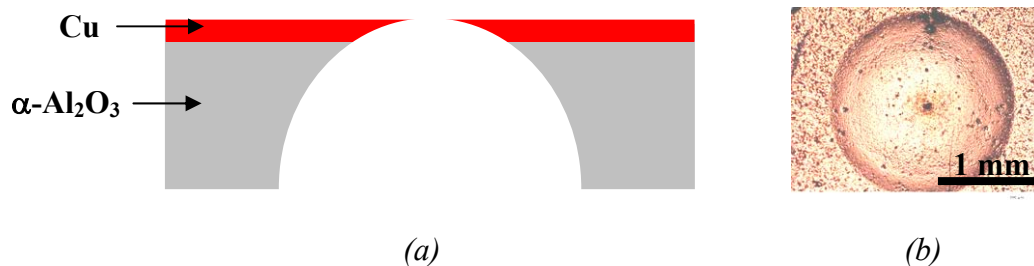


Abb. 3.2. (a) Schematische Darstellung einer Aufsichtspröbe senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung im TEM. (b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Dimplekuhle einer Aufsichtspröbe vor dem Ionendünnen.

3.6.2. Querschnittspräparation (Sandwichmethode)

Die Querschnittsproben wurden nach der von Strecker et al. [52] entwickelten Präparationsmethode hergestellt. Aus den beschichteten Substraten wurden Rechtecke mit einer Länge von 8 mm und einer Breite von 2 mm herausgesägt und anschließend mit einem Kleber (M-Bond Kleber 610) mit der Schichtseiten gegeneinander geklebt (100 °C, 2 Std). Anschließend wurde das Probensandwich auf eine Dicke von 380 µm abgeschliffen und in den Schlitz eines Keramikrohres eingeklebt (M-Bond, AE15, 100 °C, 1 Std). Danach wurde das Keramikröhrchen in ca. 300 - 600 µm dicke Scheiben geschnitten, und anschließend auf eine Restdicke von 100 µm geschliffen. Nach dem Dimpeln der Proben wurden die Querschnittsproben beidseitig mit Ar-Ionen gedünnt.

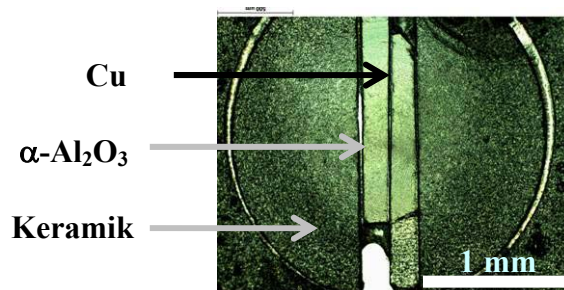


Abb. 3.3. Lichtmikroskopische Aufnahme einer TEM-Querschnittsprobe in Durchstrahlungs-Richtung.

3.7.3. Konventionelle und Hochauflösende TEM

Konventionelle TEM Untersuchungen wurden bei 200 kV Beschleunigungsspannung mit dem JEOL 200CX und dem JEOL 2000FX durchgeführt. Versetzungsstrukturen wurden unter Zweistrahlfall mit dem Cu-Beugungsvektoren g_{220} parallel zur Grenzfläche bei Aufsichtsaufnahmen oder mit g_{111} zumeist senkrecht zur Grenzfläche abgebildet. Dabei lag die Einstrahlrichtung nahe der $\langle 111 \rangle_{\text{Cu}}$ Zonenachse für die Aufsichtsproben, und nahe $\langle 211 \rangle_{\text{Cu}}$ oder $\langle 110 \rangle_{\text{Cu}}$ Zonenachsen für Querschnittsproben. Um Versetzungsprozesse dynamisch zu untersuchen, wurden Aufsichts- und Querschnittsproben zwischen Raumtemperatur und 500 °C thermisch zyklert. Dafür wurde ein Doppelkippheizhalter (Gatan, Model 652) verwendet. Die Proben wurden in der Regel mit einer Heizrate von 10 K/min zyklert. Allerdings wurden auch Heizraten bis 50 K/min, und Abkühlraten von ca. 100 K/min verwendet. Dies hat den Vorteil, dass aufgrund kurzzeitiger, hoher Spannungsänderungen in den Schichten Oberflächeneffekte, wie z.B. durch die freien

Seitenflächen bei Querschnittsproben, die in Durchstrahlungsrichtung oft nur geringe Dicken von weniger als 300 nm aufweisen, geringeren Einfluss auf die Versetzungen ausüben können. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer Videokamera (Soft Imaging System, Mega View II) und wurde mit einer Rate von 25 Bildern/s mit einem Videorecorder (Panasonic) gespeichert.

Die atomare Struktur der Cu/ α -Al₂O₃ Grenzfläche wurde mit Hilfe hochauflösender TEM (JEOL 4000EX) bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV analysiert, um mögliche Defekte durch den Ar-Reinigungsprozess bei 100 eV, 200 eV und 500 eV auf die Grenzflächenstruktur zu bestimmen. Zusätzlich wurde auch die Schichtoberfläche mit Hilfe von Querschnittsproben durch hochauflösende TEM charakterisiert, um Oxidschichtdicken zu ermitteln.

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen und Spannungsmessungen an epitaktischen und polykristallinen Cu Schichten sowie an Cu Schichten, die mit 1 at. % Al dotiert abgeschieden wurden, berichtet. Die Abschnitte 4.1 und 4.2 stellen die Ergebnisse der undotierten epitaktischen und polykristallinen Cu Schichten vor. Abschnitt 4.3 beschreibt die Untersuchungsergebnisse der epitaktischen Cu Schichten mit 1at. % Al. Schließlich fasst Abschnitt 4.4 die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

4.1 Undotierte epitaktische Cu Schichten

Die Cu Schichten, deren Charakterisierungsergebnisse in diesem Abschnitt vorgestellt werden, wurden auf α -Al₂O₃ Substrate aufgebracht, die mit 200 eV (DCA) bzw. 100 eV (DAF) gereinigt wurden. Die Wachstumstemperatur betrug 100 °C (DCA) bzw. 200 °C (DAF). Am Ende wurden die in der DCA Anlage beschichteten Proben bei 600 °C im UHV ausgelagert, während die in der DAF Anlage hergestellten epitaktischen Cu Schichten nicht ausgelagert wurden.

4.1.1. Mikrostrukturcharakterisierung

TEM Untersuchungen

TEM Untersuchungen an undotierten Cu Schichten wurden durchgeführt, um die Mikrostruktur sowie die Orientierungsbeziehung zwischen Cu und (0001) α -Al₂O₃ zu bestimmen. Abb. 4.1. zeigt eine Hellfeldaufnahme einer Querschnittsprobe einer nominell 600 nm dicken Cu Schicht. Dabei sind zwei Domänen A und B zu erkennen, die sich hinsichtlich ihres Orientierungscontrastes voneinander unterscheiden, da sie um 180° zueinander um $[111]_{\text{Cu}} \parallel [0001]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ verdreht sind. Dabei liegen die Richtungen $\pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}}$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, sowie die Netzebenen $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ parallel zueinander (Abb. 4.1.b). Diese Orientierungsbeziehung wird im folgenden als ORI bezeichnet. Sie wurde bei reinen Cu Schichten bei den Proben P8 und P9, P15, P23 und SW1 (siehe Tabelle 3.2) beobachtet und ist in der Literatur ausführlich dokumentiert [8, 21, 53].

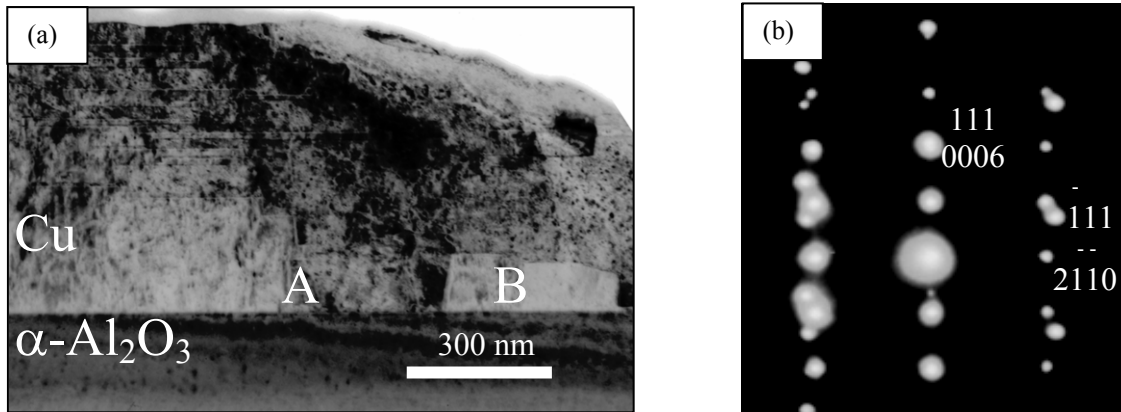


Abb. 4.1. (a) TEM Hellfeldaufnahme einer 600 nm dicken, undotierten epitaktischen Cu Schicht (SW1). (b) Das Beugungsbild wurde entlang der $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Zonenachse aufgenommen. Es liegt die Orientierungsbeziehung ORI vor, bei der $\{111\}_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und $\langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ parallel zueinander liegen.

Im Gegensatz zur ORI wurde vor allem bei Cu Schichten, die in der DCA mit einer Abscheiderate >1.0 nm/s hergestellt wurden, eine neue Orientierungsbeziehung gefunden. Abb. 4.2. zeigt die Hellfeldaufnahme einer 1000 nm dicken Cu Schicht (SW3). Eine Analyse des Beugungsbildes zeigt, dass die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Netzebene zwar parallel zur $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Basalebene liegt, aber die dichtest gepackten Richtungen von Cu und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ um 30° gegeneinander verdreht sind. Die sich einstellende Orientierungsbeziehung ORII ist:

$\{111\}_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und $\pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$.

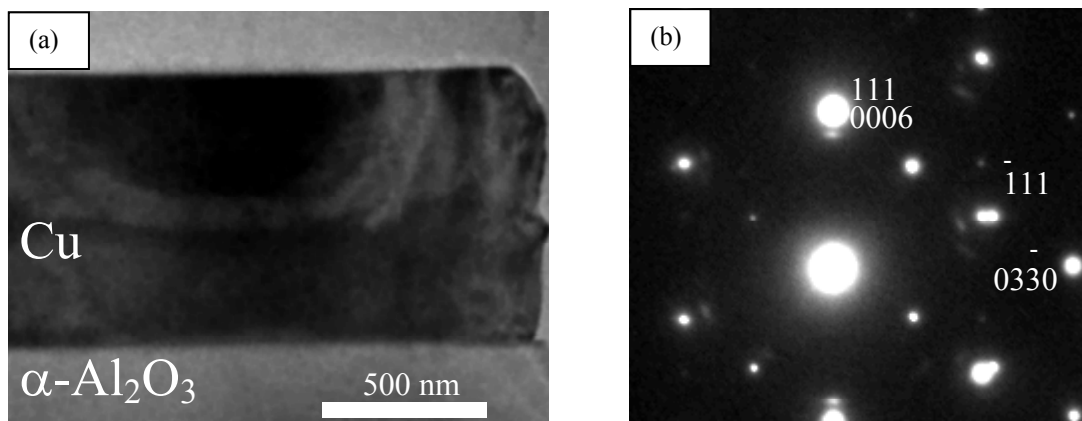


Abb. 4.2 (a) TEM Hellfeldaufnahme einer nominell 1000 nm dicken, undotierten Cu Schicht (SW3). (b) Das entsprechende Beugungsbild wurde entlang der $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Zonenachse aufgenommen. Cu und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigen die Orientierungsbeziehung ORII mit:

$\{111\}_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und $\pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$.

Die Fehlpassungen δ_{ORI} und δ_{ORII} der Orientierungsbeziehungen ORI und ORII können mit der folgenden Formel berechnet werden [54]:

$$\delta = 2 \frac{d_{\text{Cu}} - d_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}}{d_{\text{Cu}} + d_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}} \quad (4.1)$$

Dabei sind d_{Cu} und $d_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ die Netzebenenabstände der parallel zueinander liegenden Netzebenen von Cu und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ an der Grenzfläche. In Tabelle 4.1 sind die Netzebenenabstände und die Fehlpassungen der beiden Orientierungsbeziehungen ORI und ORII angegeben.

Tabelle 4.1. Gitter-Fehlpassungen der epitaktischen Cu Schichten auf (0001)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Cu/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	ORI	ORII
d_{Cu} (Å)	1.2781 ($\langle 0\bar{2}2 \rangle_{\text{Cu}}$)	1.4758 ($\langle 211 \rangle_{\text{Cu}}$)
$d_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ (Å) [55]	1.3738 ($\langle 03\bar{3}0 \rangle$)	1.3738 ($\langle 03\bar{3}0 \rangle$)
δ (%)	-7.2	7.2

Hochauflösende TEM Untersuchungen

Neben den konventionellen TEM Untersuchungen wurde versucht mit hochauflösender TEM eventuell auftretende Defekte an den Grenzflächen sowie die Ausbildung einer Cu Oxidschicht an der Schichtoberfläche zu untersuchen. Abb. 4.3a zeigt die Gitterabbildungen der Querschnittsaufnahme einer 600 nm dicken Cu Schicht (ORI, SW1) in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ Strahlrichtung. Man erkennt im Substrat die $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Ebenen, die parallel zur Grenzfläche liegen. Direkt an der Grenzfläche ist ein hell erscheinender Bereich sichtbar, der sich über 2-3 $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenenabstände erstreckt. Es liegen im Bereich der Grenzfläche Stufen mit der Höhe von ca. 1-2 $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenenabständen vor, wie der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 4.3b verdeutlicht: Der Ausschnitt zeigt, dass nur in den letzten beiden Lagen der $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenen eine Modifikation des Bildkontrastes im Vergleich zu dem massiven $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Kristall zu erkennen ist.

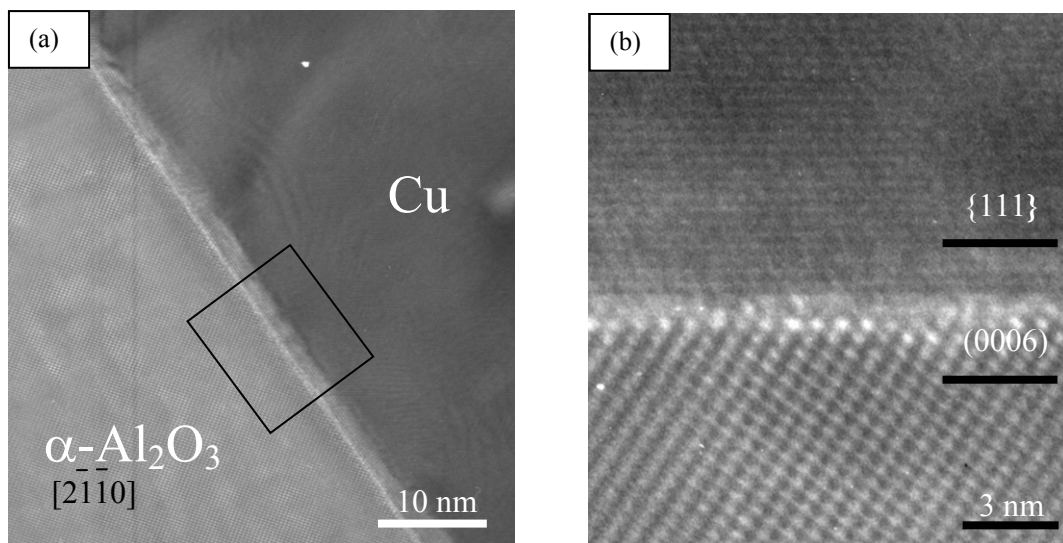


Abb. 4.3. (a) Hochauflösende TEM Querschnittsaufnahme einer 600 nm Cu Schicht (SWI) in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ Einstrahlrichtung. Die 1-2 Monolagen dicke helle Linie an der Grenzfläche weist keine amorphe ausgeprägte Struktur auf wie der Vergrößerungsausschnitt in Bild b zeigt.

Abb. 4.4a zeigt eine durchgehende Oxidschicht, die sich zwischen der Schichtoberfläche und dem Kleber findet. Die Cu Oxidschicht ist kristallin und ca. 8 nm dick (Bild 4.4b). Der Netzebenenabstand der Oxidschicht beträgt ca. 0.257 ± 0.014 nm. Dies ist vergleichbar mit dem Literaturwert der $\{111\}_{\text{Cu}_2\text{O}}$ Netzebene, der bei 0.248 nm ($a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0.426$ nm [56]) liegt.

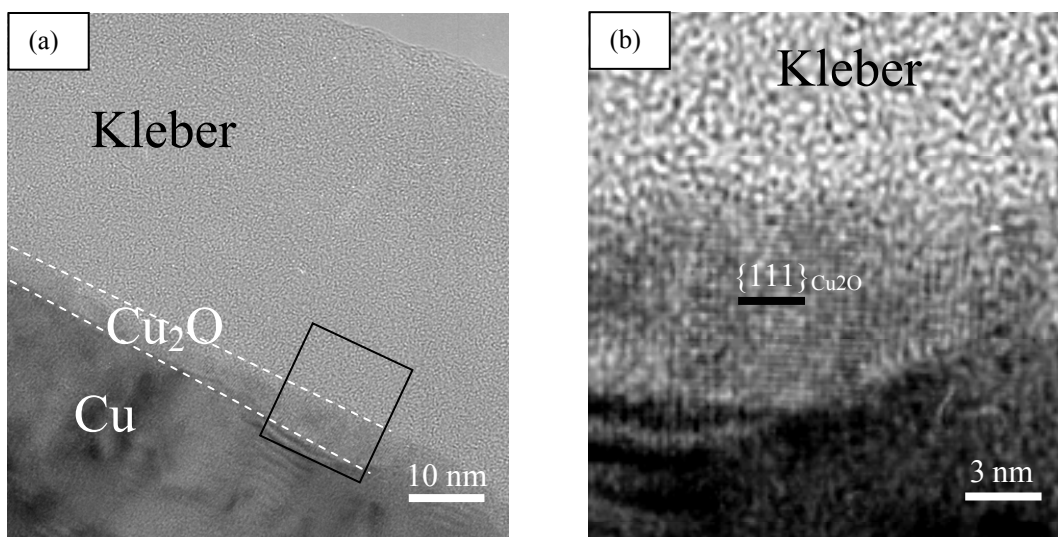


Abb. 4.4. Hochauflösende TEM Untersuchung an der Cu Schichtoberfläche. (a) Allgemeine Darstellung. (b) Der vergrößerte Ausschnitt zeigt, dass die Oxidschicht kristallin ist.

Die Gitterstruktur der Cu/ α -Al₂O₃ Grenzfläche mit der neuen Orientierungsbeziehung ORII wurde mit hochauflösender TEM in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Einstrahlrichtung untersucht. Die Gitterabbildung in Abb. 4.5a. zeigt einen Bereich hoher Helligkeit an der Schicht-Substratgrenzfläche. Diese ist wie bei der Probe mit ORI ca. zwei (0006) _{α -Al₂O₃} Monolagen breit (Abb. 4.5b). Da auch hier keine amorphe Zwischenschicht zwischen Substrat und Cu Schicht beobachtet wurde, lässt dies den Schluss zu, dass die Substratreinigung mit einer Beschleunigungsenergie von 200 eV keine Amorphisierung des Substratmaterials hervorruft. Ein Unterschied in der Struktur des α -Al₂O₃ Substrats im Bereich der Grenzfläche zwischen Proben mit der ORI und ORII konnten in den vorliegenden Experimenten nicht festgestellt werden.

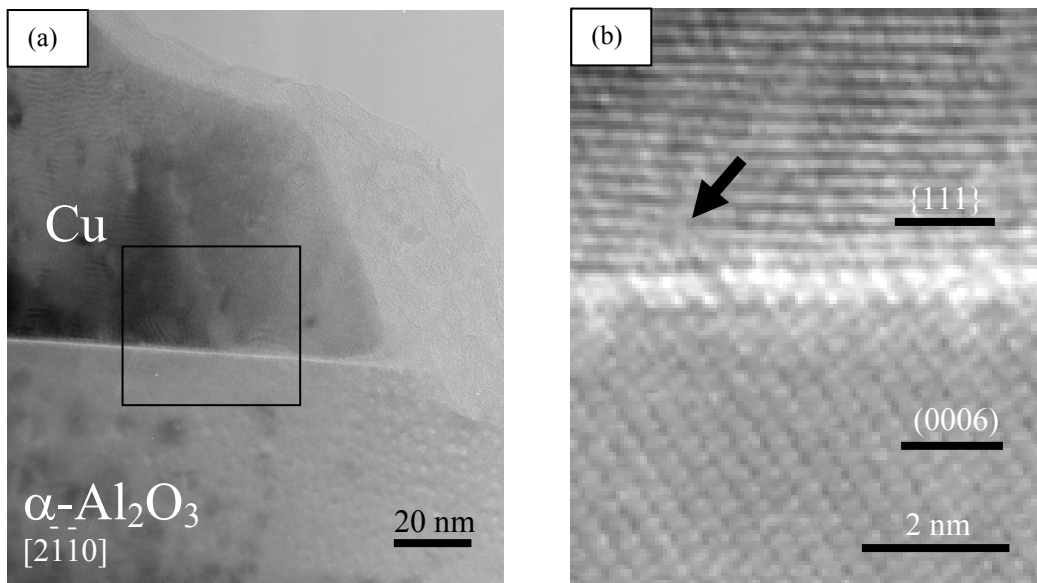


Abb. 4.5. (a) Hochauflösende TEM Aufnahme einer 200 nm dicken Cu Schicht (P14) mit der Orientierung ORII. (b) Die Vergrößerung des Grenzflächenbereichs zeigt einen ca. zwei Monolagen breiten Bereich zwischen der Schicht und dem Substrat. In der Cu Schicht befindet sich nahe der Grenzfläche ein Stapelfehler (Pfeil).

Röntgenographische Messungen

Neben TEM Untersuchungen wurden röntgenographische Messungen zur Bestimmung der epitaktischen Qualität der Schichten durchgeführt. Abb. 4.6 zeigt eine typische θ - 2θ Messung einer epitaktischen Cu Schicht. Die Messkurve zeigt $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $\{222\}_{\text{Cu}}$ Reflexe bei $2\theta=43.36^\circ$ und $2\theta=95.11^\circ$. Weitere Reflexe, die bei $2\theta=41.68^\circ$ und $2\theta=90.74^\circ$ auftreten, entstehen durch $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und $(00012)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenen, da der verwendete Cu $K\alpha$ Strahl eine mittlere Eindringtiefe aufweist, die bis in das Substrat reicht.

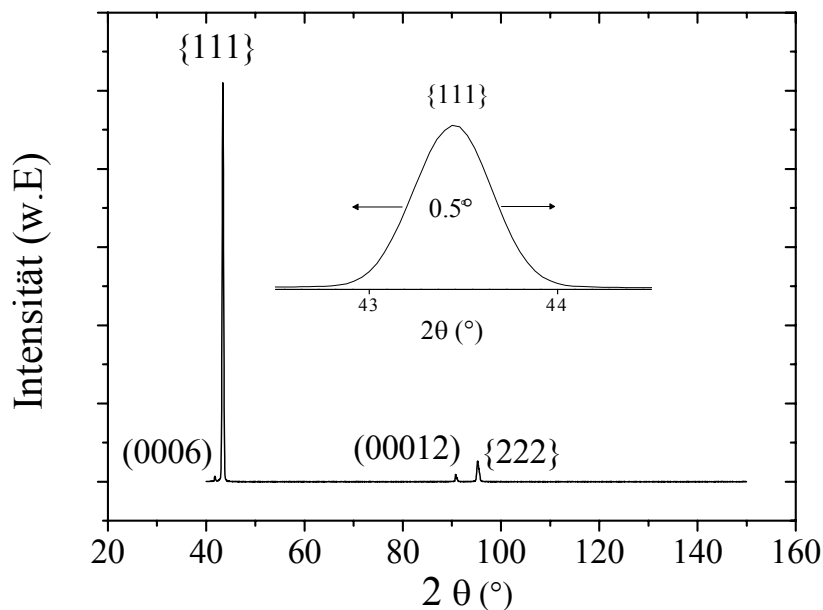


Abb. 4.6. θ - 2θ Diagramm einer 500 nm dicken, epitaktischen Cu Schicht (P16). Die eingefügte Messkurve zeigt einen Ausschnitt im Bereich des $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexes. Die geringe Halbwertsbreite von $\sim 0.5^\circ$ weist auf eine scharfe $\{111\}_{\text{Cu}}$ Orientierung hin.

In Abb. 4.7 sind die Polfiguren von epitaktischen Cu Schichten mit den Orientierungsbeziehungen ORI und ORII dargestellt. In dieser zweidimensionalen Darstellung sind die Reflexintensitäten als Höhenlinien auf die Papierebene projiziert. Die Polfiguren wurden mit dem 2θ Wert des $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexes aufgenommen. Der zentrale $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflex stammt von den (111) Netzebenen, die parallel zur Substratoberfläche liegen. Sechs weitere $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe treten bei $\chi = 70.5^\circ$ auf. Diese Reflexe stammen von den zwei zueinander um 180° verdrehten Domänen A und B, die in beiden Orientierungsbeziehungen ORI und ORII existieren. Die sechs Reflexe, die bei $\chi=60^\circ$

vorkommen, sind Artefakte der Messungen und entsprechen den $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Reflexen, die den gleichen Glanzwinkel ($2\theta = 43.36^\circ$) besitzen wie die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Netzebenen [57].

Vergleicht man die Polfiguren der Proben mit ORI (Abb. 4.7a) und ORII (Abb. 4.7b), stellt man fest, dass bei ORI die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexe und $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Reflexe keine Verschiebung in axialer Richtung ϕ aufweisen. Im Gegensatz dazu sind in der ORII diese Reflexe um 30° gegeneinander verschoben.

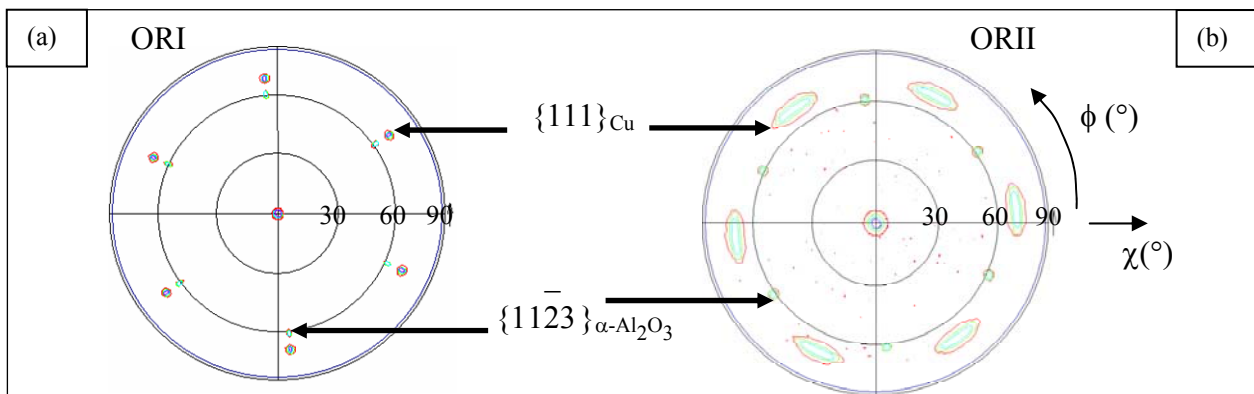


Abb. 4.7. Typische $\{111\}$ Polfiguren epitaktischer Cu Schichten auf (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substraten. Bei Schichten mit ORI fallen die $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe in ϕ Richtung mit den $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Reflexen zusammen (P23, ORI), (b) während bei ORII die $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe um einen Winkel $\phi=30^\circ$ gegenüber den $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Reflexen verschoben sind (P18, ORII).

Die $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe bei $\chi=70.5^\circ$ breiten sich bei Proben mit ORII oft bis $\sim 20^\circ$ in ϕ Richtung aus, ohne jedoch einen kontinuierlichen Ring zu bilden. Abb. 4.8 zeigt die Breite in ϕ Richtung für einen $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflex bei $\chi=70.5^\circ$ am Beispiel einer 1000 nm dicken Cu Schicht mit ORII. Im Gegensatz dazu ist die Halbwertsbreite der $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexe bei ORI zumeist kleiner als 1° (siehe Tabelle 4.2).

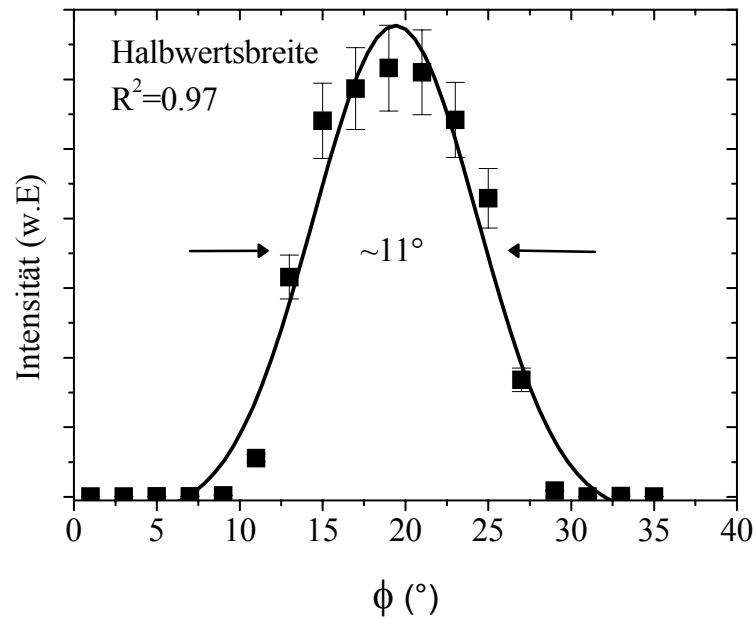


Abb. 4.8. Die Halbwertsbreite für eine 1000 nm dicke, epitaktische Cu Schicht (P18, ORII) in ϕ Richtung. Die Intensitätswerte wurden aus den Polfigurmessungen entnommen und mit dem Gaußmodell (schwarze Kurve) angepasst.

In Tabelle 4.2. sind die mittleren Halbwertsbreiten $\Delta\phi$ aus den sechs $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexen in radialer ϕ Richtung für Schichtdicken zwischen 400 nm und 2000 nm zusammengefasst. Die Werte, die mit Hilfe der Intensitätswerte aus den jeweiligen Polfigurmessungen ermittelt wurden, liegen für die DCA Schichten zwischen 7 und 11°. In χ -Richtung sind die Halbwertsbreiten kleiner und liegen zwischen 2 und 4°.

Tabelle 4.2. Mittlere Halbwertsbreiten $\Delta\phi$ der $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe bei $\chi=70.5^\circ$ für epitaktische Cu Schichten (ORII). Die Probe P23 weist ORI auf.

h (nm)	400 (P21)	500 (P16)	700 (P17)	800 (P22)	800 (P23, ORI)	1000 (P18)	2000 (P30)
$\Delta\phi$ (°)	9.5±1.0	8.5±0.9	7.0±0.7	10.8±1.1	0.7±0.1	11±1.1	9.0±0.9

Rasterionenmikroskopie (FIB)

Eine weitere Analyse der Mikrostruktur der undotierten Cu Schichten erfolgte mit Hilfe von FIB Untersuchungen, womit die Kornstruktur sowie die mittleren Korngrößen in den Schichten bestimmt werden konnten. Abb. 4.9 zeigt eine FIB Aufnahme einer 700 nm dicken Cu Schicht (ORII, P17), deren Mikrostruktur stellvertretend für undotierte epitaktische Cu Schichten ist, die nach der Abscheidung bei 600 °C ausgelagert wurden. Abb. 4.9a zeigt die zwei Domänen A und B, die sich aufgrund ihres Orientierungskontrasts in den FIB Aufnahmen unterscheiden. Zusätzlich sind innerhalb der Domänen einzelnen Körner zu erkennen, die als Subkörner bezeichnet werden. Korngrenzenfurchen wurden zwischen einigen Domänen beobachtet. Die Schichtoberflächen zeigten keine Hügel. Ein Querschnitt durch die Schicht bis in das Substrat zeigt, dass sich die Domänen und Subkörner zumeist über die gesamte Schichtdicke erstrecken.

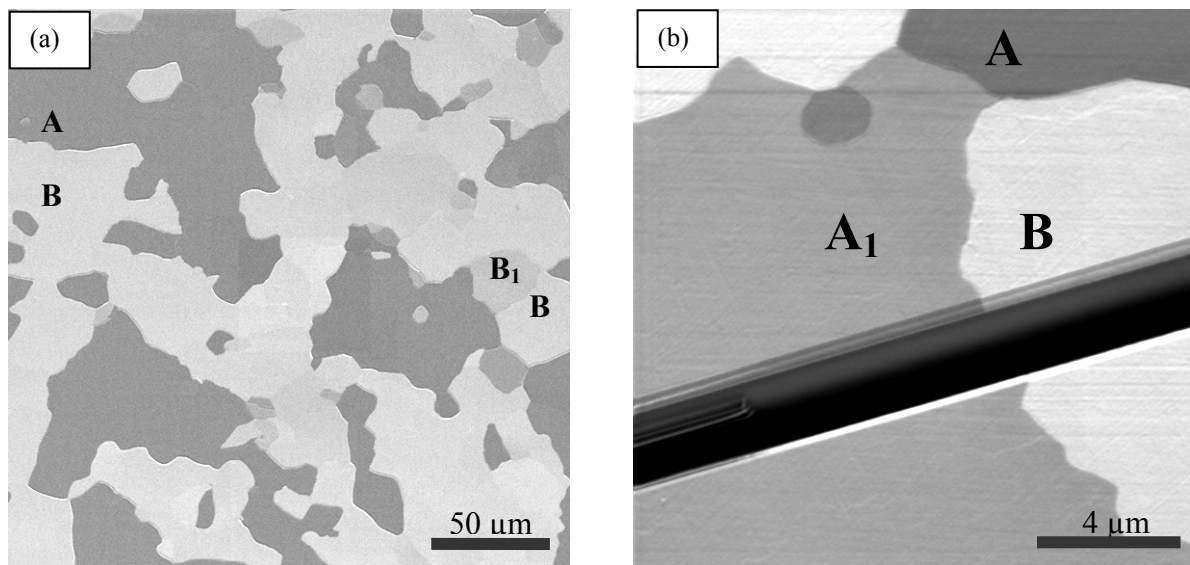


Abb. 4.9. Rasterionenmikroskopische Aufnahme einer 700 nm dicken epitaktischen Cu Schicht (P17). (a) Die Probe wurde unter einem Kippwinkel von 15° abgebildet und zeigt vorwiegend Domänen A und B. Innerhalb der Domäne B lassen sich Subkörner, wie z.B. B₁ erkennen. (b) Der Querschnitt durch die Schicht zeigt kolumnare Domänen und Subkörner.

Allerdings zeigen einige FIB Querschnittsaufnahmen, dass Zwillinge in den Domänen parallel zur Substrat-Schichtgrenzfläche liegen können. Der Anteil Z an Domänen mit parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche liegenden Zwillingen wurde mit Hilfe der folgenden

Faustregel abgeschätzt:

$$Z = \frac{N_z}{N} \quad (4.2)$$

Dabei ist N_z die Anzahl der analysierten Domänen, die parallel zur Substrat-Schichtgrenzfläche verzwillingt sind. N ist die Gesamtheit aller im Querschnitt abgebildeten Domänen.

In Tabelle 4.3 sind die Z Werte für die Schichtdicken zwischen 200 und 1000 nm angegeben.

Dabei ist kein Schichtdickeneffekt zu sehen. Der Zwillingsanteil Z liegt bei insgesamt 73 analysierten Domänen bei ca. 32%.

Tabelle 4.3. Anteil Z der untersuchten Domänen N , die Zwillinge parallel zur Schichtsubstrat-Grenzfläche besitzen. Z ist das Verhältnis von N_z zu N .

h(nm)	200 (ORII, P14)	400 (ORII, P22)	600 (ORI, P9)	700 (ORII, P17)	1000 (ORII, P18)	Mittelwert
N_z	2	4	5	2	10	23
N	12	13	9	15	24	73
Z (%)	17	31	56	13	42	32

Die Korngröße der in den Domänen auftretenden Subkörner (siehe Abb. 4.9) wurde aus FIB Aufnahmen mit Hilfe der Linienanalyse bestimmt. Die Linienanalyse ist hier besonders geeignet, da die undotierten epitaktischen Cu Schichten keine klassische polykristalline Kornstruktur aufweisen, sondern kleine Körner besitzen, die vollständig innerhalb der oft mehrere μm großen Domänen eingebettet sind (siehe Abb. 4.9a).

Die Subkorngrößen sind in Abhängigkeit von Kipp- und Rotationswinkeln im FIB für eine 700 nm dicke Cu Schicht in Abb. 4.10 angegeben. Dabei zeigt sich, dass die gemessene Subkorngröße für einen konstanten Kippwinkel von 30° unabhängig von dem Rotationswinkel ist, während die Werte durch das Kippen der Probe zwischen 14 und 45° zwischen 20 und $32\mu\text{m}$ aufgrund des Orientierungskontrasts im FIB variieren. Vergleicht man Aufnahmen, die unter verschiedenen Kippwinkeln desselben Probenbereichs aufgenommen wurden, so entsteht ein Muster, das die Domänen mit möglichst allen Subkörnern enthält. Dies wurde dazu verwendet, um mittlere Subkorngrößen zu bestimmen.

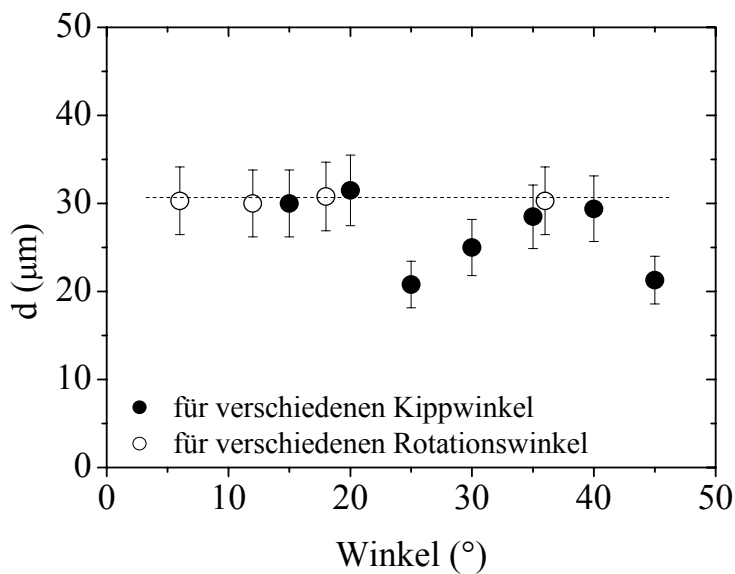


Abb. 4.10. Subkorngröße in Abhängigkeit vom Kippwinkel (gefüllte Kreise) bei einer 700 nm dicken undotierten Cu Schicht (P17). Die gestrichelte Linie bei ca. 30 µm veranschaulicht, dass bei einer Kippung von 30° der Rotationswinkel (offene Kreise) keinen Einfluss auf die abgebildete Korngröße hat. Im Gegensatz dazu führt eine Änderung des Kippwinkels zu Unterschieden in der Korngrößenbestimmung aufgrund des Orientierungskontrasts.

Abb. 4.11. zeigt die FIB Aufnahme einer 800 nm dicken epitaktischen Cu Schicht (P23, ORI), die in der DAF Anlage hergestellt wurde. Nach der Herstellung wurde diese Schicht nicht ausgelagert.

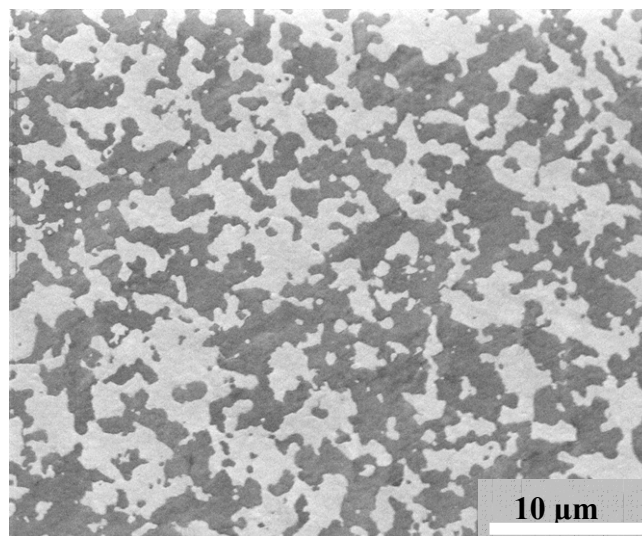


Abb. 4.11. FIB Aufnahme einer 800 nm dicken, nicht ausgelagerten epitaktischen Cu Schicht (ORI, P23). Die Domänengröße entspricht ungefähr der doppelten Schichtdicke.

Diese Aufnahme zeigt, dass die Schicht aus zwei Domänen besteht, die keine Subkörner zeigen. Korngrenzenfurchen und Hügel wurden nicht beobachtet. Die mittlere Domänengröße beträgt gemäß Linienanalyse $1.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$. Tabelle 4.4 fasst die ausgemessenen Domänengrößen D und Subkorngrößen d für die epitaktischen Cu Schichten zusammen.

Tabelle 4.4. Mittlere Subkorngröße d und Domänengröße D undotierter, epitaktischer Cu Schichten mit Schichtdicken zwischen 100 und 2000 nm.

h(nm)	100 (ORI, P15)	200 (ORII, P14)	400 (ORII, P21)	500 (ORII, P16)	700 (ORII, P17)	800 (ORII, P22)	1000 (ORII, P18)	2000 (ORII, P30)
$d(\mu\text{m})$	15.0 ± 1.9	19 ± 2.2	15.5 ± 0.5	17.1 ± 3.0	22.0 ± 2.8	16.7 ± 2.9	25.6 ± 2.5	28.7 ± 1.7
$D(\mu\text{m})$	19.0 ± 2.4	27.4 ± 1.2	24.4 ± 1.8	28.3 ± 4.3	47.3 ± 4.6	30.7 ± 1.7	51.8 ± 3.1	65.8 ± 5.2

Zum Schluss der FIB Untersuchungen ist anzumerken, dass undotierte Cu Schichten mit Schichtdicken von 100 nm und 200 nm dreieckige Poren zeigen (Abb. 4.12). Die Bedeckung des Substrats, die aus FIB Aufnahmen bestimmt wurde, ergab Werte von 98-99% für 100-200 nm dicke Cu Schichten.

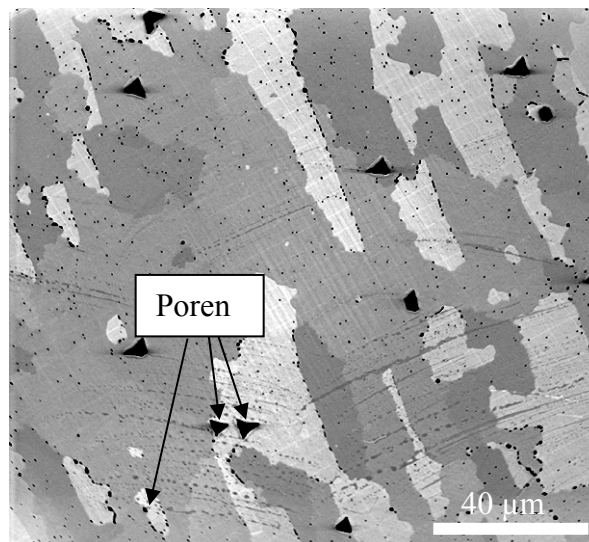


Abb. 4.12. FIB Aufnahme dreieckiger Poren (bis einige μm große schwarze Dreiecke) in einer 100 nm dicken Cu Schicht (ORI, P15). Der dunkle Kontrast stammt von Abschattungseffekten.

Die Poren entstehen aufgrund des dreidimensionalen Schichtwachstums und der geringen Schichtdicke. Mit zunehmender Schichtdicke schließt sich die Schicht. Deshalb sind dickere

Schichten porenfrei. Geschlossene Schichten eignen sich besonders für thermomechanische Untersuchungen, da die Analyse der Substratkrümmungsmessung von einer homogenen Schichtdicke ausgeht (siehe Gl. 3.1).

Orientierungsabbildende Mikroskopie (OIM)

Zur Erfassung der Kornorientierung, Korngrößen und Korngrenzen sowie Subkorngrenzen in undotierten Cu Schichten wurden OIM Untersuchungen durchgeführt. Abb. 4.13 zeigt ein Bild einer 700 nm dicken Cu Schicht. $\{111\}$ Domänen, die um $\sim 180^\circ$ gegeneinander verdreht sind, erscheinen dunkel- bzw. hellgrau. Korngrenzenwinkel, die größer als 15° sind, wurden durch dicke Linien gekennzeichnet und trennen vorwiegend die Domänen voneinander ab. Kleinwinkelkorngrenzen, die mit einem Schwellwert von 5° erfasst wurden, sind durch dünne Linien markiert. Innerhalb einiger Domänen sind kleine Domänen eingeschlossen, aber auch Subkörner lassen sich erkennen (siehe Abb. 4.13).

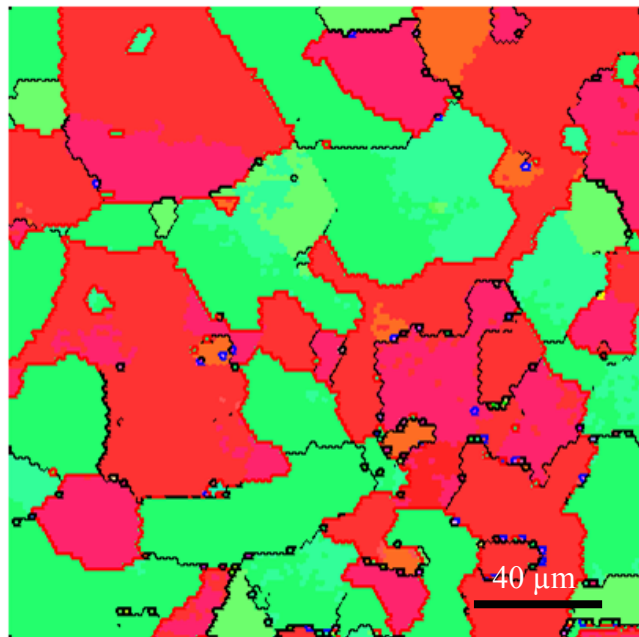


Abb. 4.13. OIM Aufnahme einer 700 nm undotierten, epitaktischen Cu Schicht (P17). Die dicken Linien kennzeichnen Großwinkelkorngrenzen, die dünnen Kleinwinkelkorngrenzen, Die Korngrenzschwellwerte liegen ≥ 15 bzw. $\geq 5^\circ$.

In der Tabelle 4.5 sind die aus OIM Untersuchungen bestimmten Korngrößen der Cu Schichten eingetragen. Es ist zu sehen, dass die mittlere Domänengröße der nominell

epitaktischen Cu Schichten stets mehr als das 30 fache der Schichtdicke betragen. Durch Einbeziehung der Kleinwinkelkorngrenzen mit Fehlerorientierung von weniger als 15° sinkt die „Korngröße“ um ca. 50% gegenüber den Werten, die bei Berücksichtigung der Großwinkelkorngrenzen mit Misorientierung $>15^\circ$, also auch der Domänengrenzen mit ihrem Kippwinkel von 60° , erhalten werden.

Da die Subkorn- bzw. Domänengröße der nominell epitaktischen Cu Schichten sehr groß ist, lassen sich in einer OIM Aufnahmen nur 100 Körner bzw. Domänen auswerten. Das führt zu einer moderaten Statistik in der Bestimmung der beiden Größen. Es ist jedoch zu sehen, dass die Messergebnisse mit FIB und OIM Aufnahmen mit zunehmender Schichtdicke vergleichbar sind (siehe Tabelle 4.4 und 4.5).

Tabelle.4.5. Subkorn- (d) und Domänengrößen (D) der undotierten epitaktischen Cu Schichten für Korngrenzschwellwerte $\geq 5^\circ$ und $\geq 15^\circ$.

h(nm)	100 (ORI, P15)	200 (ORII, P14)	400 (ORII, P21)	500 (ORII P16)	700 (ORII, P17)	800 (ORII, P22)	1000 (ORII, P18)	2000 (ORII, P30)
d(μm) ($\geq 5^\circ$)	23.5 \pm 6.1	17.4 \pm 1.2	10.4 \pm 0.6	15.1 \pm 0.8	21.7 \pm 1.9.	12.2 \pm 1.5	20.8 \pm 0.2	31.3 \pm 0.7
D(μm) ($\geq 15^\circ$)	51.6 \pm 13.4	37.5 \pm 7.9	16.8 \pm 1.6	34.4 \pm 4.1	42.6 \pm 3.2	21.1 \pm 2.5	41.6 \pm 7.4	67.9 \pm 2.3

4.1.2 Thermomechanische Spannungsmessungen

Die Spannungsmessungen wurden an undotierten epitaktischen Cu Schichten mit Schichtdicken von 400 bis 2000 nm zwischen RT und 500 °C durchgeführt. Die Messkurven sind in den Abb. 4.14a bis 4.14k zusammengefasst. Dabei sind jeweils die thermomechanischen Steigungen zu Beginn des Aufheizens und Abkühlens eingetragen. Um die Messergebnisse zu reproduzieren, wurden üblicherweise mindestens zwei Zyklen gemessen. Die typischen Merkmale des thermomechanischen Spannungsverhaltens undotierter Cu Schichten werden anhand des zweiten Zyklus einer 1000 nm dicken Schicht beschrieben (Abb. 4.14h).

Am Anfang des Zyklus befindet sich die Cu Schicht unter biaxialer Zugspannung, da sie direkt nach der Abscheidung bei 600 °C ausgelagert wurde. Da Cu und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen, muss sich die dünne Cu Schicht bei Temperaturänderungen verformen, um sich der Ausdehnung des dicken Substrats anzupassen. Die 1000 nm dicke Cu Schicht verformt sich zuerst thermoelastisch bis zu einer Temperatur von ca. 120 °C. Die Steigung der thermoelastischen Geraden beträgt 2.4 ± 0.1 MPa/K. Eine klare Abweichung von der thermoelastischen Geraden wird ab 130 °C beobachtet. Die Schicht verfestigt sich mit einer Verfestigungsrate von ~ 0.3 MPa/K bei weiterem Aufheizen bis 450 °C und erreicht dort die höchste Druckspannung von ~ 80 MPa. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur sinkt die Fließspannung der Cu Schicht. Am Ende des Aufheizzyklus bei 500 °C wurde ein Wert von 65 MPa registriert. Der danach folgende Abkühlbereich zeigt zuerst ein thermoelastisches Verhalten der Schicht mit einer Steigung von 2.4 ± 0.1 MPa/K. Die Spannungstemperaturkurve weicht ab ca. 420 °C von dem thermoelastischen Verlauf ab und weist eine biaxiale Zugspannung von ca. 108 MPa auf. Bei weiterem Abkühlen bis zu RT steigt die Fließspannung mit 0.4 ± 0.1 MPa/K an und erreicht einen Wert von 245 MPa.

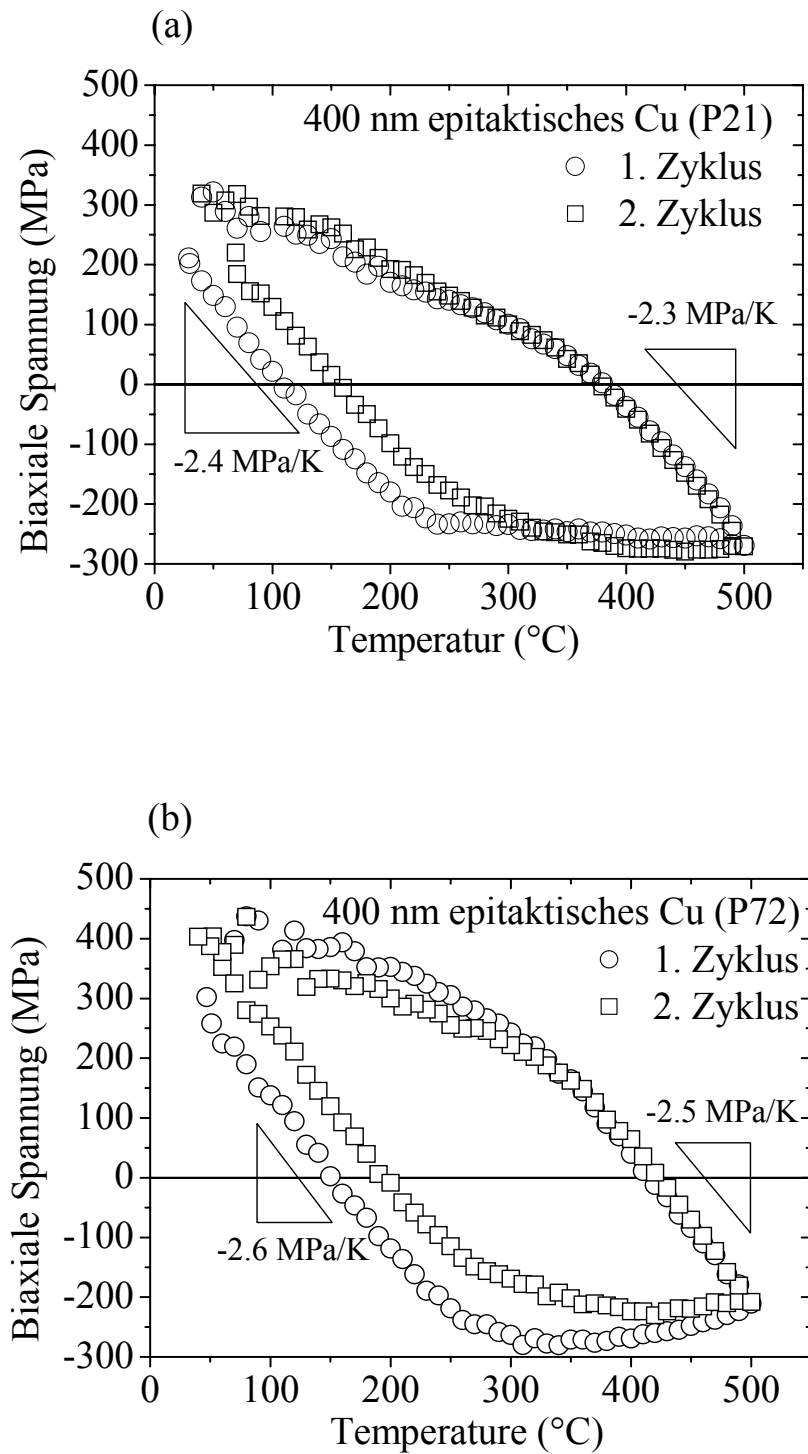


Abb. 4.14a-b. 1. und 2. Zyklus der Spannungs-Temperaturmessungen einer (a) 400 nm (ORII, P21), (b) 400 nm (ORII, P72)¹ dicken Cu Schicht.

¹ Die Probe P72 wurde nicht ausgelagert.

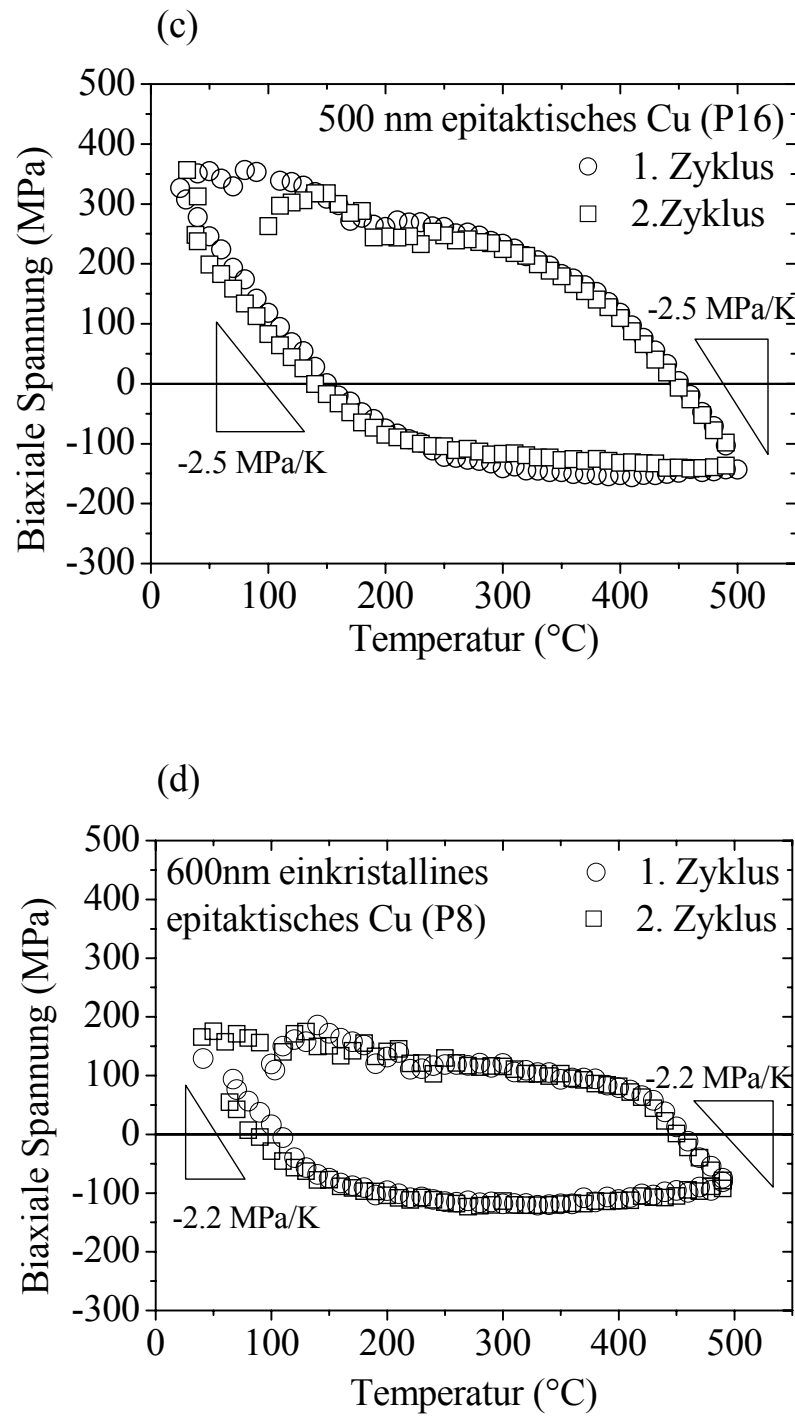


Abb. 4.14c-d. 1. und 2. Zyklus der Spannungs-Temperaturmessungen einer (c) 500 nm (ORII, P16), (d) 600 nm (ORII, P8) dicken Cu Schicht.

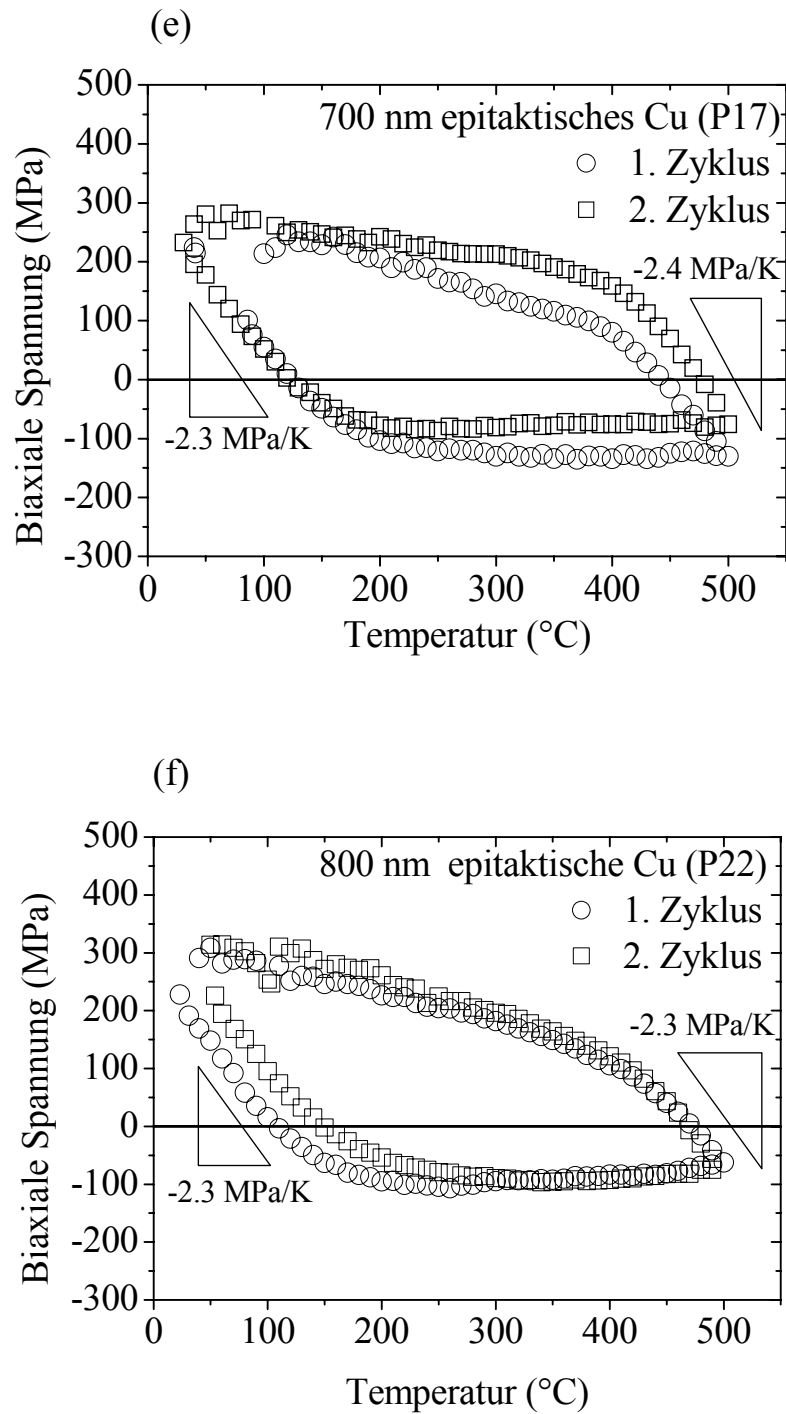


Abb. 4.14e-f. 1. und 2. Zyklus der Spannungs-Temperaturmessungen einer (e) 700 nm (ORII, P17)², (f) 800 nm (ORII, P22) dicken Cu Schicht.

² Für den 2. Zyklus wurde die Probe P17 um 90° rotiert. Der Unterschied der beiden Kurven ist auf die unterschiedliche Thermodrift bei hohen Temperaturen zurückzuführen.

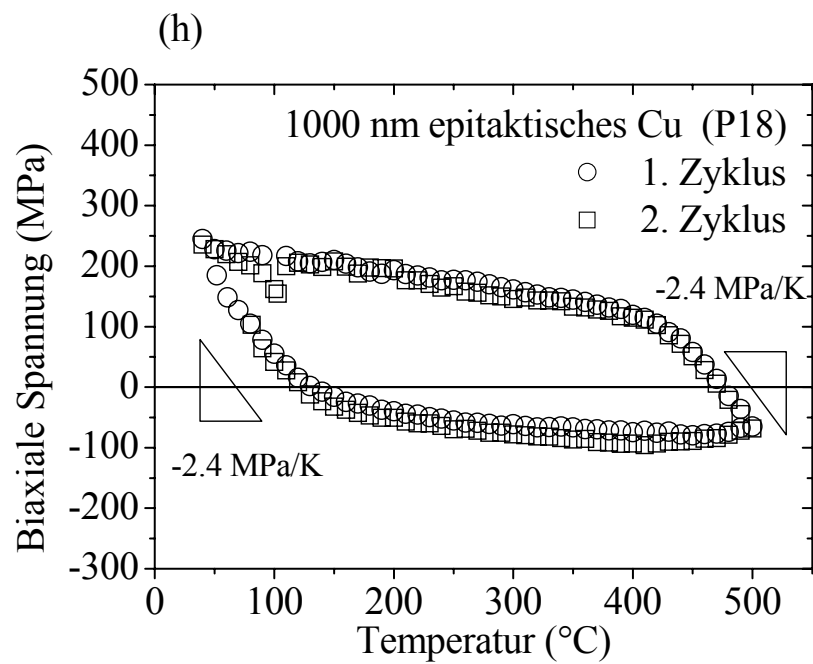
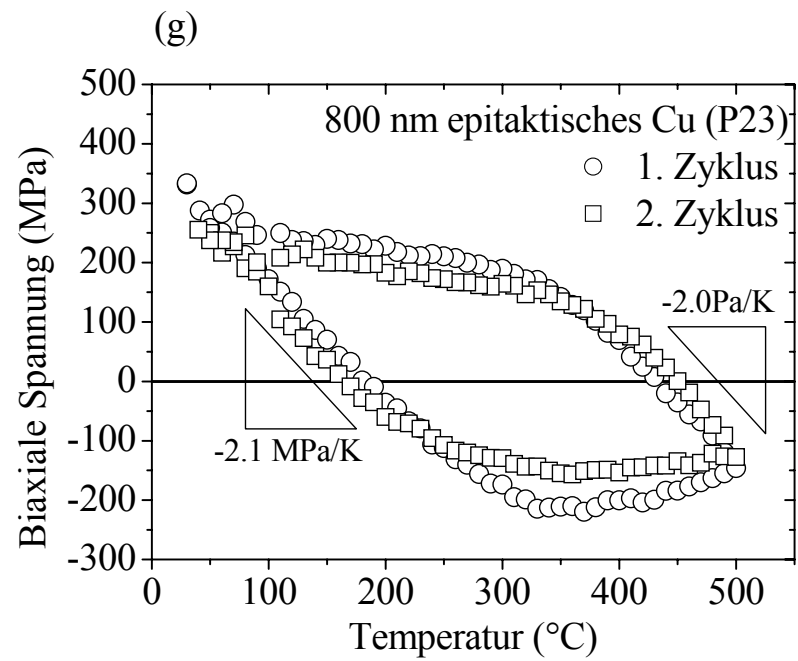


Abb. 4.14g-h. 1. und 2. Zyklus der Spannungs-Temperaturmessungen einer (g) 800 nm (ORI, P23)³, (h) 1000 nm (ORII, P18) dicken Cu Schicht.

³ Die Probe P23 wurde nicht ausgelagert.

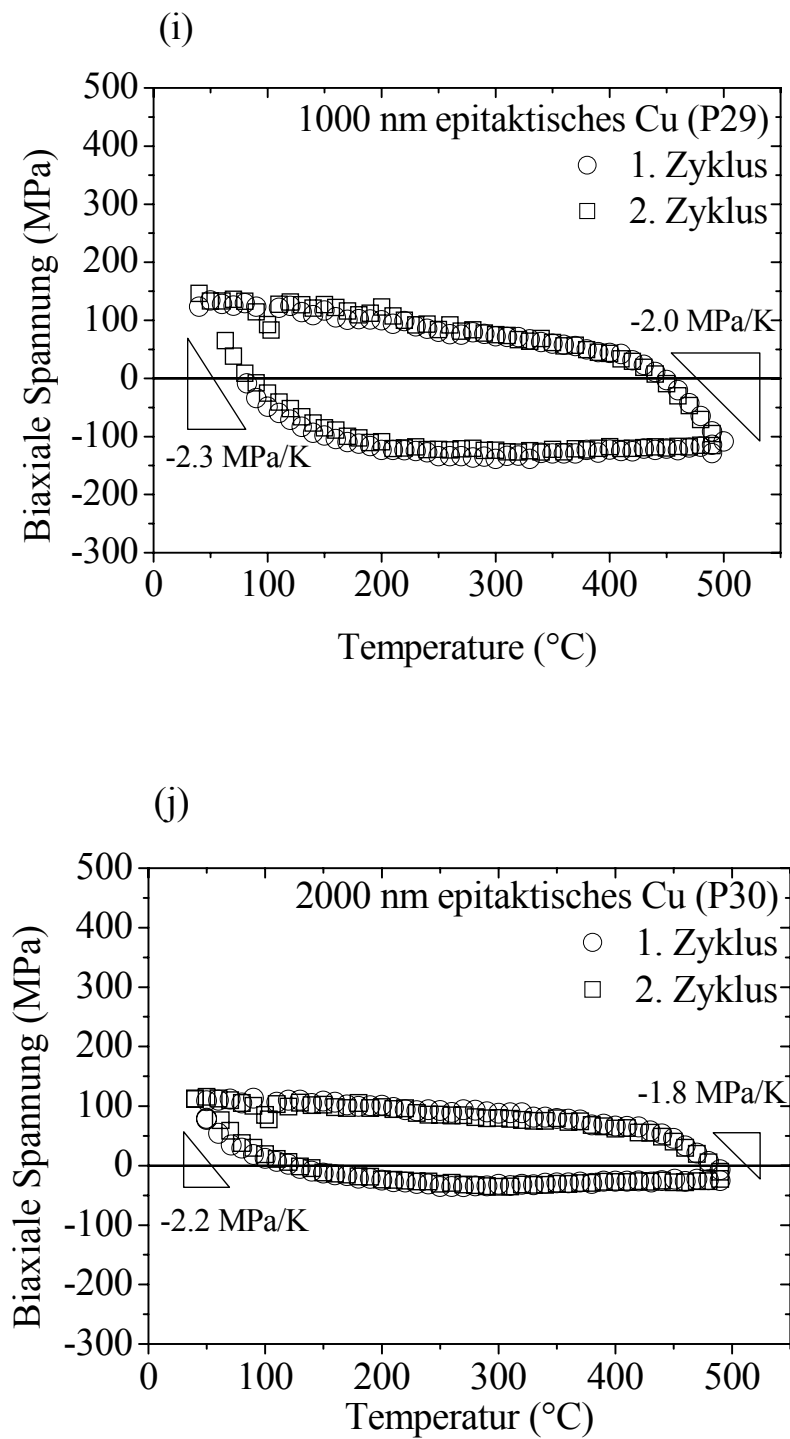


Abb. 4.14i-j. 1. und 2. Zyklus der Spannungs-Temperaturmessungen einer (i) 1000 nm (ORII, P29) und (h) 2000 nm (ORII, P30) dicken Cu Schicht.

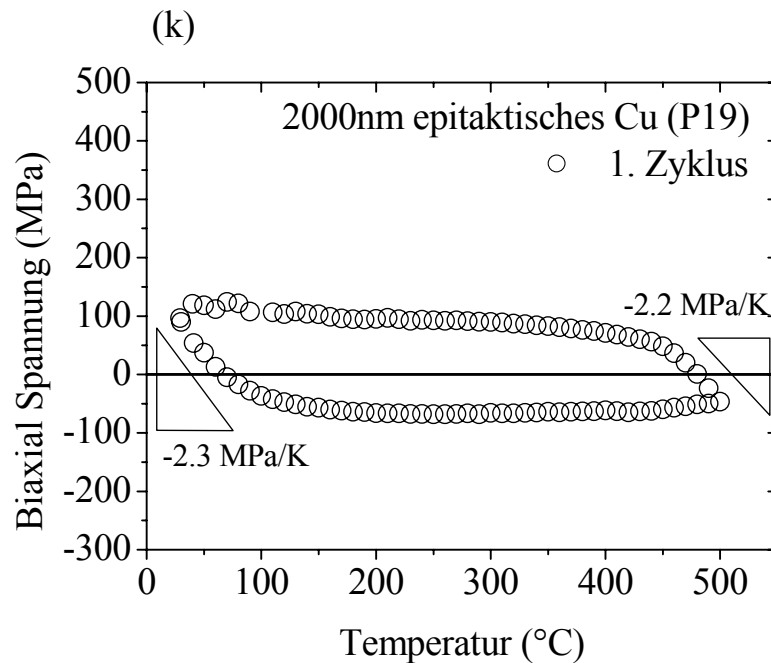


Abb. 4.14k. 1. Zyklus der Spannungs-Temperaturmessungen einer 2000 nm (ORII, P19) dicken Cu Schicht. Das Substrat wurde nach der Ar^+ Reinigung bei 1000 °C gegläht (siehe Tabellen 3.1 und 3.2). Im zweiten Zyklus oxidierte die Probe, deshalb ist der zweite Zyklus nicht eingetragen.

Tabelle 4.6 fasst die wichtigsten Daten der thermomechanischen Spannungsmessungen der undotierten nominell epitaktischen Cu Schichten zusammen. Dabei bezeichnen σ_{500} und σ_{40} die Fließspannungen am Ende des Aufheiz- und Abkühlzyklus. Diese Fließspannungen werden in der Regel größer mit kleiner werdender Schichtdicke. Dies ist in Abb. 4.15 veranschaulicht.

Tabelle 4.6 zeigt auch, dass die thermoelastischen Steigungen aus dem Aufheiz- und Abkühlzyklus vergleichbar sind. Beide Steigungen weisen keine Schichtdickenabhängigkeit auf. Im Gegensatz dazu nimmt die Verfestigungsrate, die beim Abkühlen vom 200 zu RT ermittelt wurde, mit abnehmender Schichtdicke zu.

Tabelle 4.6. Ergebnisse der Substratkrümmungsmessungen von nominell, epitaktischer reiner Cu Schichten mit verschiedenen Schichtdicken. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Streuung der gemessenen Temperaturzyklen.

h(nm)	Steigung (Aufheizen) (MPa/K)	Steigung (Abkühlen) (MPa/K)	Verfestigungsrate (Abkühlen von 200 °C zu RT) (MPa/K)	σ_{500} (MPa)	σ_{40} (MPa)	$\Delta\sigma = \sigma_{40} - \sigma_{500}$
400 (ORII, P22)	-2.4±0.1	-2.3±0.1	-1.0±0.2	-278±9	323±10	601±19
400 (ORI, P72)	-2.6±0.1	-2.5±0.1	-0.9±0.1	-210±3	403	613±3
500 (ORII, P16)	-2.5±0.1	-2.5±0.1	-0.7±0.2	-143	350	493
600 (ORI, P8)	-2.2±0.1	-2.2±0.1	-0.4±0.1	-87±6	167±18	254±24
700 (ORII, P17)	-2.3±0.1	-2.4±0.1	-0.4±0.1	-108±15	256±10	364±25
800 (ORII, P22)	-2.3±0.1	-2.3±0.1	-0.5±0.1	-70±5	292±1	362±6
800 (ORI, P23)	-2.1±0.1	-2.0±0.1	-0.4±0.1	-137±9	257±2	394±11
1000 (ORII, P18)	-2.4±0.1	-2.4±0.1	-0.5±0.1	-65±2	245±5	310±7
1000 (ORII, P29)	-2.3±0.2	-2.0±0.1	-0.3±0.1	-112±6	134±10	247±16
2000 (ORII, P30)	-2.2±0.1	-1.8±0.1	-0.2±0.1	-25±2	111±2	126±4
2000 (ORII, P19)	-2.3±0.1	-2.2±0.1	-0.2±0.1	-46	121	165

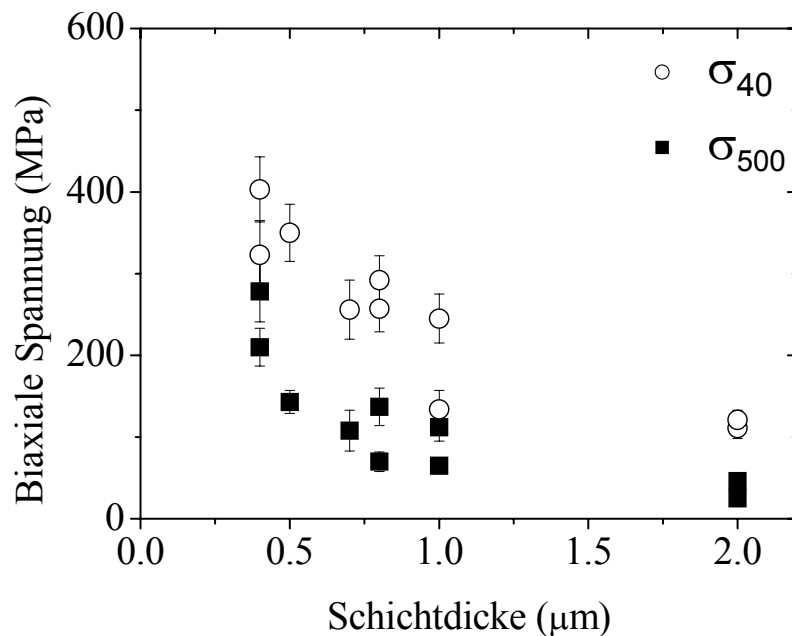


Abb. 4.15. Biaxiale Spannungen bei 500 °C (Aufheizen) und bei 40 °C (Abkühlen) für verschiedene Schichtdicken epitaktischer Cu Schichten. Zur besseren Übersicht wurde die Werte der 600 nm dicken einkristallinen Cu Schicht nicht eingetragen.

4.1.3. Spannungs-Relaxationsmessungen

Die Spannungs-Relaxationsmessungen wurden zur Untersuchung des Kriechverhaltens der nominell epitaktischen Cu Schichten bei 100°C durchgeführt. Abb. 4.16 fasst die Messungen für Schichtdicken zwischen 400 und 2000 nm zusammen. Die biaxialen Zugspannungen bauen sich in den Schichten je nach Schichtdicke unterschiedlich stark ab. Dünne Cu Schichten mit ihren hohen Spannungen zu Beginn der Relaxationsmessung relaxieren während der gleichen Verweilzeit stärker als dickere Schichten mit ihren niedrigeren Spannungswerten. Für alle Schichten sinken die Spannungen in der ersten Stunde stark ab und zeigen dann nur noch eine geringe Spannungsrelaxation mit weiterer Versuchsdauer.

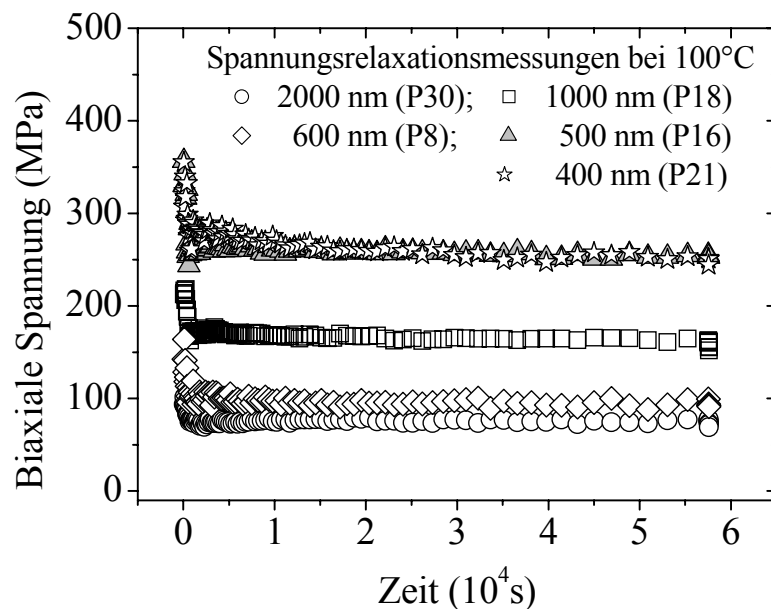


Abb. 4.16. Spannungs-Relaxationsmessungen für verschiedene Schichtdicken bei undotierten Cu Schichten.

4.1.4. In-situ TEM Untersuchungen

In-situ TEM Versuche wurden in der Regel mit ähnlichen Heiz- und Kühlraten durchgeführt wie die Substratkrümmungsmessungen. Abb. 4.17 zeigt zwei Temperatur-Zeitverläufe der in-situ Experimente, bei denen die TEM Querschnittsproben mit einer Rate von ca. 9K/min (SW1, 600 nm) oder ca. 19K/min (P16, 500 nm) zyklisiert wurden. Es ist zu beachten, dass sich alle angegebenen Temperaturen auf die Ofentemperatur des Heizhalters beziehen. Die Temperatur der TEM Probe kann davon abweichen. Bei Probe SW1 handelt es sich um eine nicht ausgelagerte 600 nm dicke Cu Schicht, die auf ein $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großes Al_2O_3 Substrat abgeschieden wurde, während Probe P16 von einer 500 nm dicken Cu Schicht stammt.

Die in Abb. 4.17 mit offenen Symbolen eingezeichneten Messpunkte markieren die Temperaturen, bei denen eine Versetzungsbewegung in den TEM Querschnittsproben wahrgenommen werden konnte. Beim Aufheizen wurden im untersuchten Bereich der Probe SW1 Versetzungen erst ab ca. 350°C mobil. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser Probe, die nicht ausgelagert war Punktdefekte, die durch die Kathodenzerstäubung bei der Schichtabscheidung entstanden sind erst ausheilen müssen. Im Gegensatz dazu beginnen sich in der direkt nach der Abscheidung ausgelagerten Probe P16 schon ab ca. 190°C Versetzungen zu bewegen. Dies entspricht den in der Spannungsmessung (Abb. 4.14c) beobachteten Fließbeginn bei ca. 160°C . Die Versetzungsbewegungen wurden bis zum Ende des Aufheizbereiches (500°C) beobachtet. Beim Abkühlen setzt die Versetzungsbewegung erst wieder ab 410°C ein. Dies entspricht ungefähr der Temperatur, bei der die Spannungskurve von dem thermoelastischen Verlauf (Abb. 4.14c) abweicht. Beim Abkühlen fand weitere Versetzungsbewegung statt. Diese Beobachtungen zeigen eine Korrelation zwischen Versetzungsbewegungen und dem plastischen Bereich des Spannungs-Temperaturverlaufs der 500 nm dicken Cu Schicht.

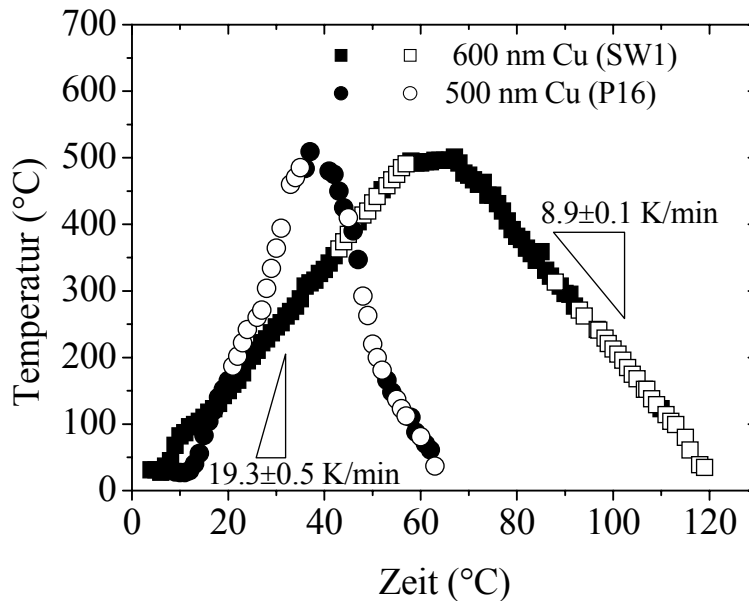
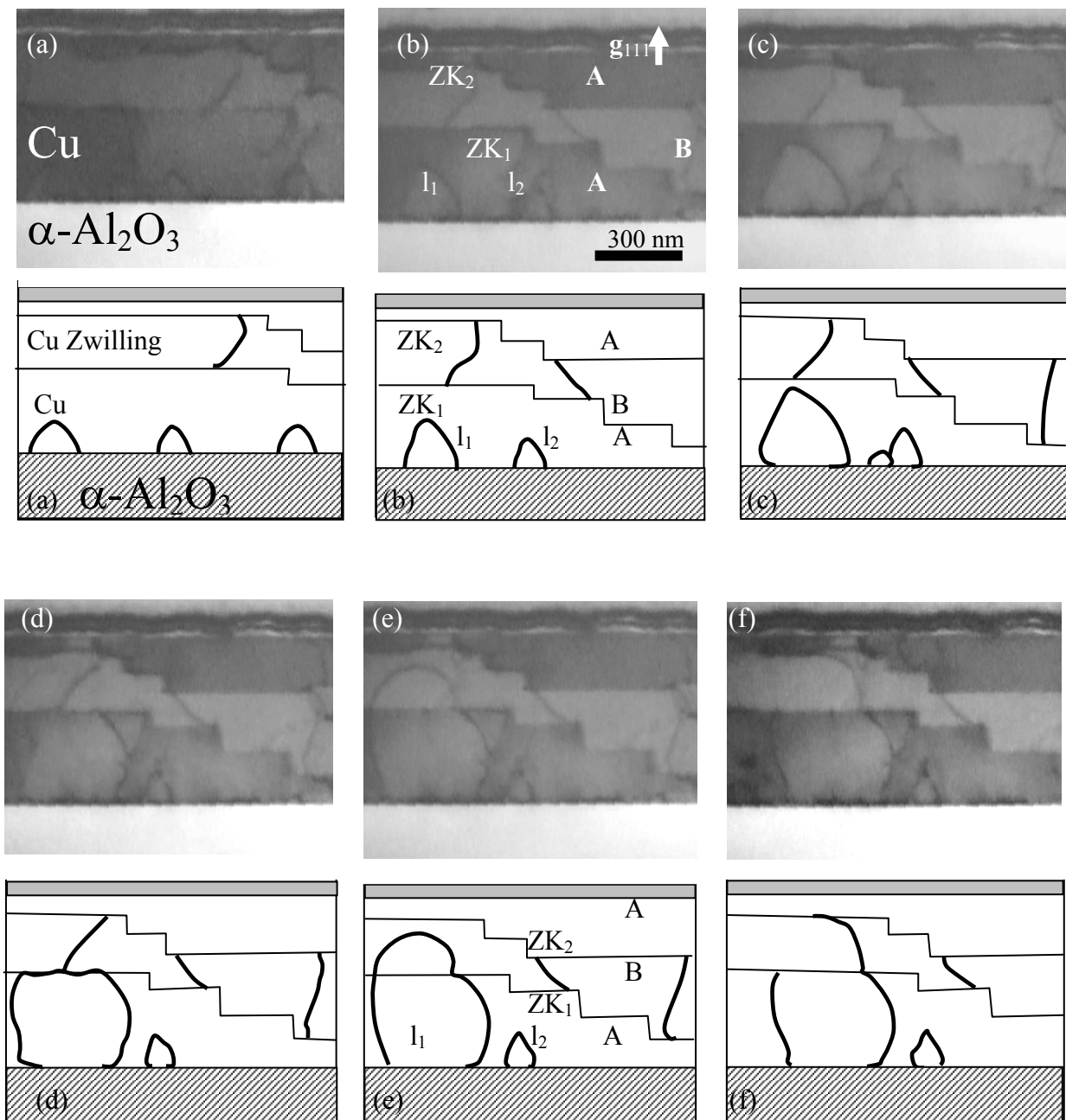


Abb. 4.17. Zeit-Temperaturdiagramm für zwei in-situ TEM Versuche (SW1, 600 nm; P16, 500 nm). Die Steigungen entsprechen den Heiz- und Kühlraten. Offene Messpunkte geben die Temperaturen an, bei denen in diesen Experimenten Versetzungsbewegungen in den Cu Schichten beobachtet wurden.

Abb. 4.18 und Abb. 4.19 zeigen zwei Sequenzen aus einer Videoaufnahme, die während des raschen Abkühlens der 600 nm dicken Cu Schicht (SW1) von 500 °C auf RT durch Ausschalten des Ofens im 2. Zyklus aufgenommen wurden. Das Temperaturintervall, in dem die Beobachtungen erfolgten, liegt zwischen 250 °C und RT. Die Versetzungen wurden im Zweistrahlfall g_{111} aufgenommen, wobei der $\{111\}_{Cu}$ Reflex senkrecht zur Schicht-Substratgrenzfläche stand.

Der in Abb. 4.18b markierte Versetzungshalbring l_1 entstand an der Schicht-Substratgrenzfläche und expandierte beim Abkühlen durch die auftretende Zugspannung in der TEM-Querschnittsprobe. Die Ausbreitung des Versetzungshalbrings erfolgte mit ca. 6-8 nm/s, bis die Versetzung an der Zwillingskorngrenze ZK_1 in ihrer Ausdehnung behindert wurde. Nach einer Verweilzeit von ca. 8s an ZK_1 durchdringt die Versetzung l_1 durch die zunehmende Zugspannung in der Schicht die Zwillingskorngrenze ZK_1 . Beim weiteren Abkühlen dehnt sich der Versetzungshalbring weiter aus, bis er an der zweiten Zwillingskorngrenze ZK_2 gestoppt wird. Anschließend tritt ein Versetzungssegment durch die freie Cu Seitenfläche aus der Querschnittsprobe aufgrund ihrer endlichen Dicke von wenigen hundert nm aus (Abb. 4.18e-f).



□ Cu Schicht; ▨ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrat; — Zwillingsgrenze (ZK); ~ Versetzungen

Abb. 4.18a-f. In-situ TEM Beobachtungen von Versetzungen in einer 600 nm dicken Cu Schicht (SW1): Eine Versetzung durchdringt die Zwillingsgrenze ZK_1 (Abb. 4.18d und e). Die Skizzen sowie die Legende unten verdeutlichen jeweils die Bilder. Dabei bezeichnen A und B Domäne, die um 180° zueinander um $[111]_{\text{Cu}}||[0001]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ verdreht sind.

Im gleichen Probenbereich sind bei weiterem Abkühlen die Versetzungen 1, 2 und 3 zu sehen (Abb. 4.19), die zwischen der Schicht-Substratgrenzfläche und einer Zwillingsgrenze in

der Cu Schicht eingeengt sind. Mit sinkender Temperatur bewegt sich die Versetzung 3 durch die Cu Schicht und legt sowohl an der Grenzfläche zum Substrat als auch an der Zwillingsgrenzfläche jeweils ein Versetzungssegment ab. Die Versetzungssegmente an der Grenzfläche wurden durch das Fortschreiten der „Threading“ Versetzung länger (Abb. 4.19c-f). Die Bewegung dieser Versetzung ist ähnlich wie die einer in der Literatur beschriebenen 60° -Versetzung [1] mit einem Burgers Vektor $1/2\langle 110 \rangle$, der einen Winkel von 60° mit dem Versetzungssegment an der Schicht-Substratgrenzfläche auf einer $\{\bar{1}11\}$ Gleitebene bildet.

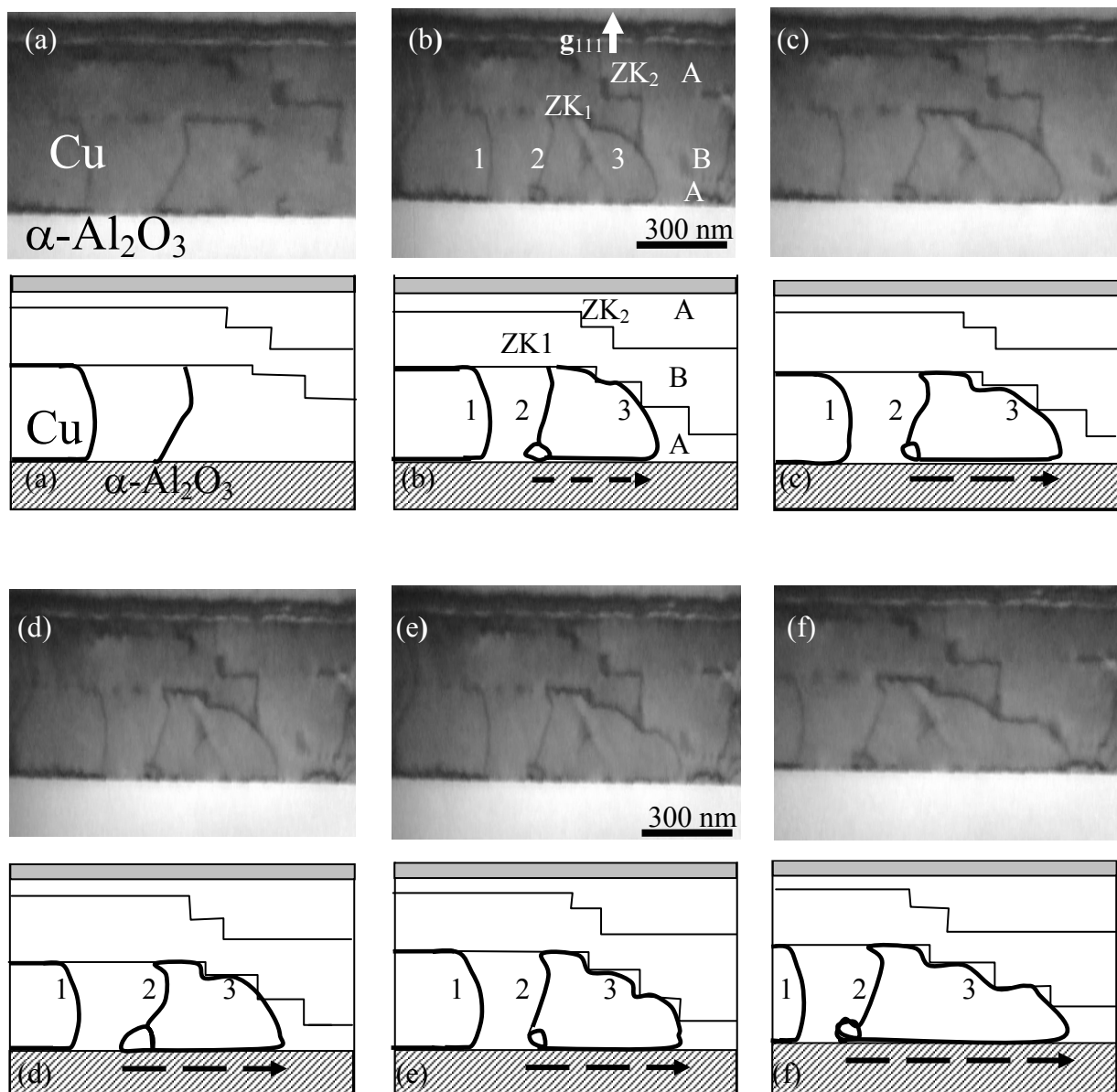


Abb. 4. 19. In-situ TEM Beobachtungen von Versetzungen in einer 600 nm dicken Cu Schicht (SW1). Die in-situ TEM Bilder wurden mit Skizzen veranschaulicht: Die Versetzungen 1, 2 und 3 werden von einer Zwillingskorngrenze und der Schicht-Substratgrenzfläche eingeengt.

Versetzungsbewegung wurden auch mit Hilfe von TEM-Aufsichtproben einer nominell 200 nm dicken Cu Schicht untersucht (Abb. 4.20, P14). Die Aufnahme, die im Lichte eines g_{220} Reflexes aufgenommen wurde, zeigt mehrere Gleitspuren in der Schicht, die einer zwei-dimensionalen Projektion der $\{111\}$ Gleitebenen entsprechen und einen Winkel von ca. 60° miteinander einschließen.

Die Tatsache, dass die Versetzungen Segmente an der Schicht-Substratgrenzfläche sowie an der Cu Oberfläche ablegen, zeigt, dass das Cu_2O an der Oberfläche die Versetzungen einengen kann. Aus TEM-Aufsichtsaufnahmen wurde auch die Versetzungsdichte ρ mit Hilfe der Linienanalyse bestimmt. Dies erfolgt unter Verwendung folgender Formel:

$$\rho = \frac{2N}{Lh} \quad (4.3)$$

Dabei ist N die Anzahl der Versetzungen, die von einer Linie der Länge L durchschnitten werden und h die Schichtdicke. $h=200$ nm ist die Schichtdicke der untersuchten Probe P14. Die Auswertung von drei TEM Aufnahmen der 200 nm dicken Cu Schicht, die nach dem thermischen Zyklieren aufgenommen werden, liefern eine Versetzungsdichte von $\sim 2.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$.

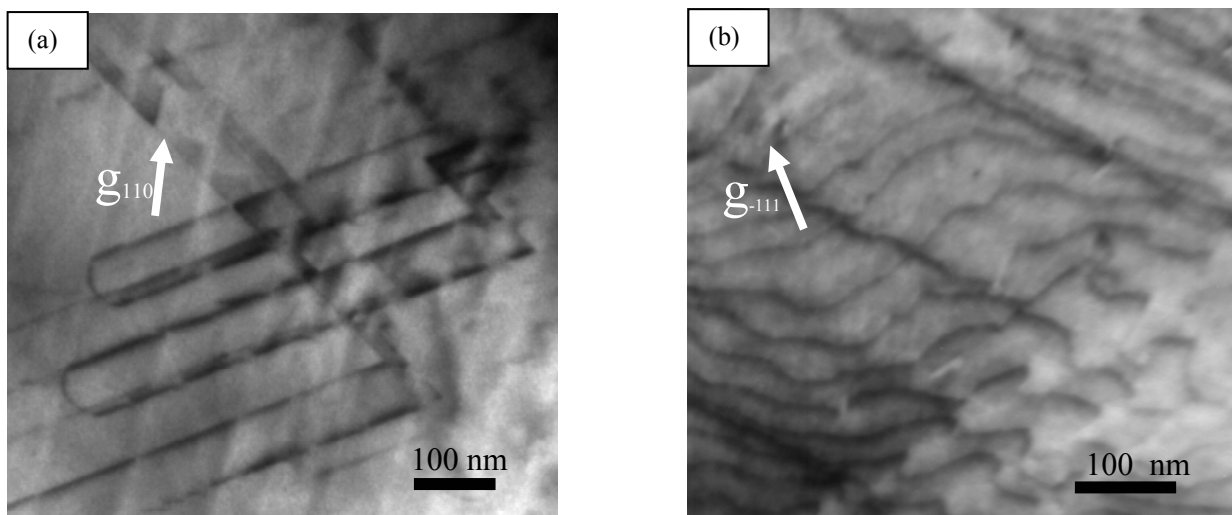


Abb. 4.20. TEM Aufsichtsaufnahme einer 200 nm dicken Cu Schicht (P14): (a) „Threading“ Versetzungen beim Abkühlen von 500°C auf $T < 200^\circ\text{C}$. (b) Versetzungen parallel zur Grenzfläche nach dem thermischen Zyklieren.

4.2. Undotierte polykristalline Cu Schichten

Die polykristallinen Cu Schichten wurden auf α -Al₂O₃ Substraten abgeschieden, die zuvor mit Ar⁺ Ionen mit einer kinetischen Energie von 500eV gereinigt wurden. Damit sollte epitaktisches Wachstum durch Erzeugung von Oberflächendefekten verhindert werden, ohne jedoch die Kristallstruktur im Substratinneren zu zerstören.

4.2.1. Mikrostrukturcharakterisierung

Grenzflächencharakterisierung

Um festzustellen, ob durch die Ar⁺ Ionenreinigung der Substrate bei 500eV eine starke Schädigung des α -Al₂O₃ Substrates entsteht, wurde die Grenzfläche zwischen einer 600 nm dicken polykristallinen Cu Schicht und dem Ar⁺ gereinigten α -Al₂O₃ Substrat mit Hilfe hochauflösender TEM untersucht. Abb. 4.21 zeigt eine Gitterabbildung der Cu/ α -Al₂O₃ Grenzfläche in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Zonenachse.

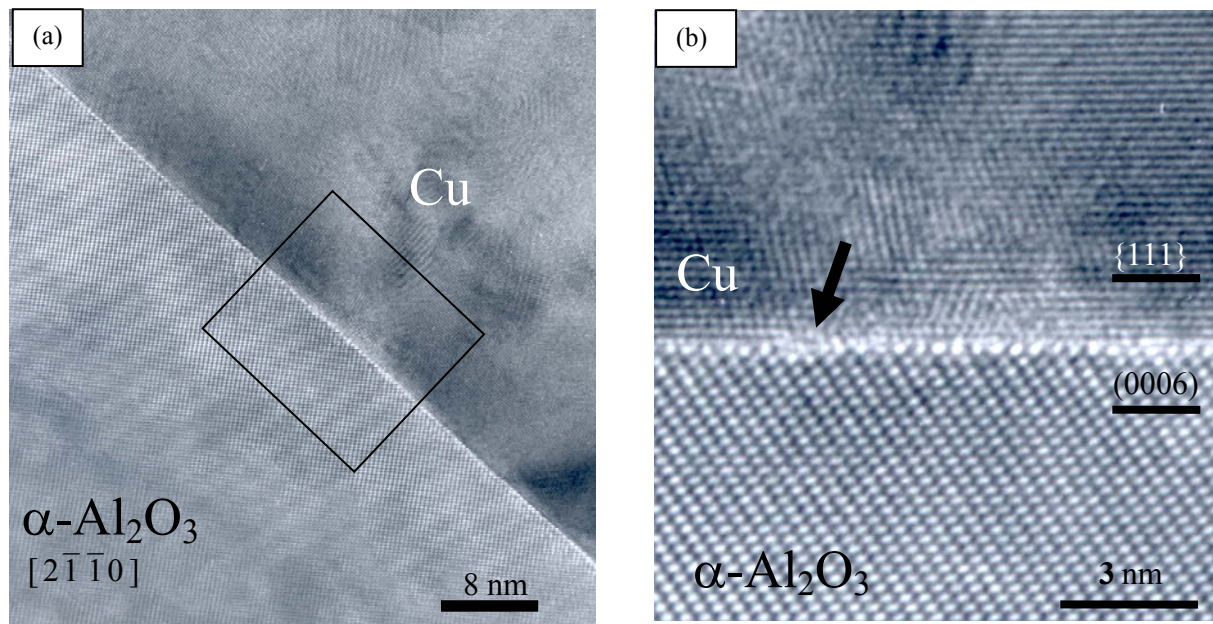


Abb. 4.21. Hochauflösende TEM Aufnahme von einer 600 nm dicken polykristallinen Cu Schicht (P28). Der Pfeil zeigt eine Stufe an der Schicht-Substratgrenzfläche.

Man erkennt im Substrat die $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Ebenen, die parallel zur Grenzfläche liegen. Direkt an der Grenzfläche ist ein hell erscheinender Bereich sichtbar, der sich über 1-2 $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenenabstände erstreckt. Es treten an der Grenzfläche Stufen auf,

die eine Höhe von ca. einem $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenenabstand aufweisen. Der vergrößerte Ausschnitt (siehe Abb. 4.21b) verdeutlicht, dass nur in den letzten beiden Lagen der $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenen eine Modifikation des Bildkontrastes im Vergleich zu dem massiven $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Kristall vorliegt. Somit wird die Schlußfolgerung gezogen, dass die 500eV Ar^+ Ionenreinigung lediglich sehr oberflächennah die atomare $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Struktur modifiziert und so die Entstehung polykristalliner Cu Schichten beim Sputtern verursacht. Eine weitreichende Schädigung des Substrats, lässt sich somit ausschließen.

Röntgenographische Messungen

Typische θ - 2θ Messkurven der polykristallinen undotierten Cu Schichten, die in der DCA oder DAF Anlage hergestellt wurden, sind in Abb. 4.22 dargestellt. Alle polykristallinen Schichten zeigen $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $\{222\}_{\text{Cu}}$ Reflexe bei $2\theta \approx 43.5^\circ$ und $2\theta \approx 95.1^\circ$. Darüber hinaus ist ein geringer Anteil von $\{200\}_{\text{Cu}}$ Reflexen bei $2\theta \approx 50.5^\circ$ bei Cu Schichten, die in der DAF Anlage hergestellt wurden, vorhanden. Weitere Reflexe, die bei $2\theta = 41.68^\circ$ und $2\theta = 90.74^\circ$ auftreten, stammen von den $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und $(00012)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenen des Substrats.

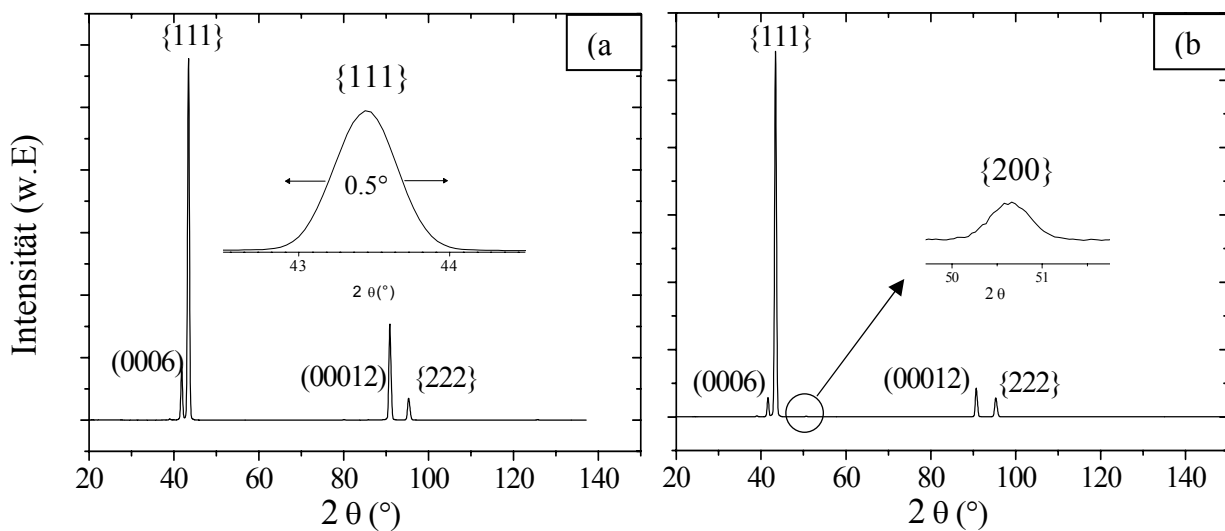


Abb. 4.22. θ - 2θ Messkurven von 1000 nm dicken polykristallinen Cu Schichten. (a) Nur $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $\{222\}_{\text{Cu}}$ Reflexe wurden beobachtet (P60). Die Halbwertsbreite des $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexes betrug ca. 0.5° . (b) Ein $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflex sowie ein schwacher $\{200\}_{\text{Cu}}$ Reflex wurde registriert (P79), wenn die polykristallinen Cu Schichten in der DAF Anlage hergestellt wurden.

Das Verhältnis zwischen den $\{200\}_{\text{Cu}}$ und $\{111\}_{\text{Cu}}$ Intensitäten liegt bei 0.2%. Dies ist deutlich geringer als der bei den Pulveraufnahmen berichtete Wert von 46% [58]. Die polykristallinen Cu Schichten enthalten also fast ausschließlich $\{111\}_{\text{Cu}}$ orientierte Körner.

Abb. 4.23. zeigt die Polfiguren der in polykristallinen Cu Schichten auftretenden $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $\{200\}_{\text{Cu}}$ Reflexe. In Abb. 4.23a ist die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfigur einer 1000 nm dicken Cu Schicht (P60, DCA) dargestellt. Der Ring bei $\phi=70.5^\circ$ zeigt, dass die $\{111\}_{\text{Cu}}$ orientierten Körner in den polykristallinen Cu Schichten keine bevorzugte „in-plane“ Orientierung zum Substrat aufweisen. Die 6 Reflexe bei $\chi=60^\circ$ stammen von den $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenen.

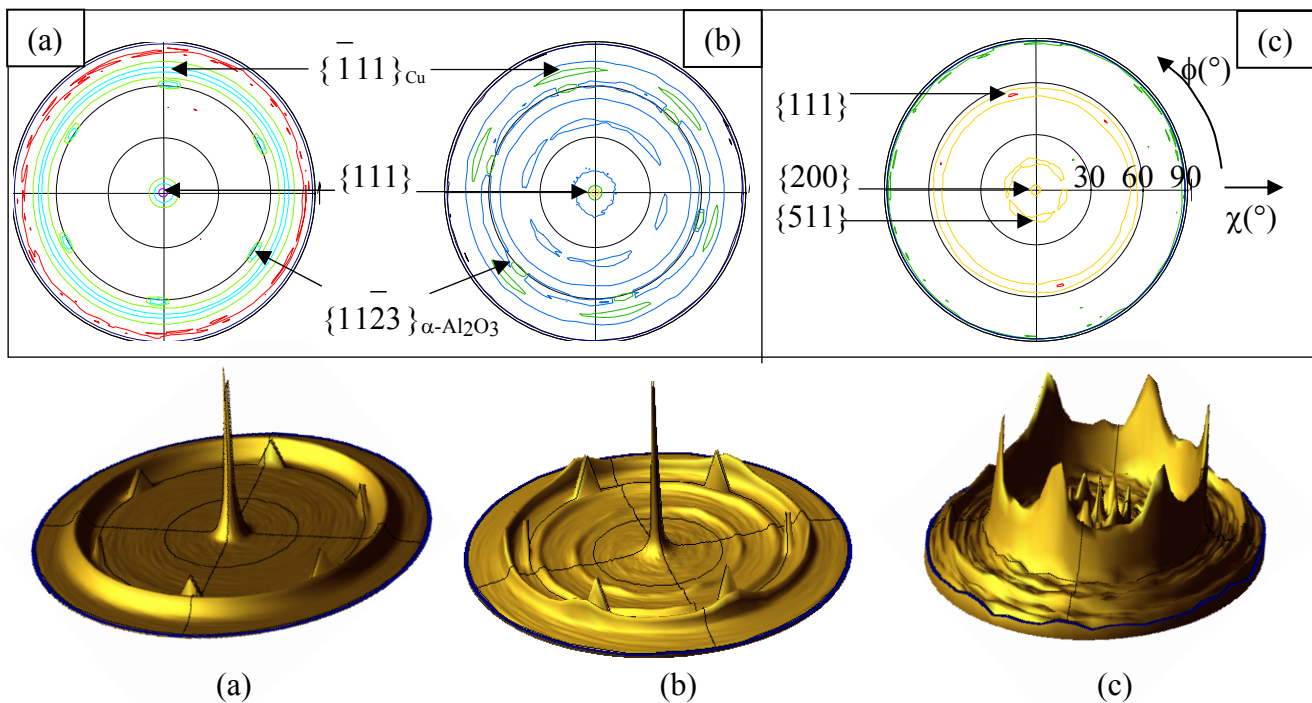


Abb. 4.23. Polfiguren polykristalliner Cu Schichten. (a) $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfigur (P60), (b) $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfigur (P48) und (c) $\{200\}_{\text{Cu}}$ Polfigur (P48). Im Ursprung der $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfiguren (a) und (b) befindet sich der $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflex der Körner, die mit einer $\{111\}_{\text{Cu}}$ Ebene parallel zum Substrat orientiert sind. (c) In der $\{200\}_{\text{Cu}}$ Polfigur stammt der zentrale Reflex von den Cu Körnern, die mit einer $\{100\}_{\text{Cu}}$ Ebene parallel zum Substrat aufgewachsen sind. Zusätzlich wurden die entsprechenden räumlichen Darstellungen unterhalb der jeweiligen 2-dimensionalen Polfiguren dargestellt. Dabei wurde die $\{200\}_{\text{Cu}}$ Polfigur mit besonders hoher Empfindlichkeit aufgenommen, um den zentralen $\{200\}_{\text{Cu}}$ Reflexe nachzuweisen.

Zusätzlich zu den in Abb. 4.23a auftretenden Reflexen weist die Polfigur einer 500 nm dicken polykristallinen Cu Schicht (P48, DAF, Abb. 4.23b) schwache $\{111\}_{\text{Cu}}$ Intensitäten der $\{511\}$

Zwillinge bei $\chi=38.94^\circ$ und Intensität bei $\chi=54.5^\circ$ durch $\{100\}_{\text{Cu}}$ orientierte Körner auf. Die erhöhte Intensität in einigen Bereichen des $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Beugungsrings bei $\chi=70.5^\circ$ deutet darauf hin, dass Körner trotz der 500eV Ar^+ Reinigung des Substrats die epitaktische Orientierungsbeziehung ORI bevorzugen. Allerdings weist der $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Beugungsring im Gegensatz zu epitaktischen Cu Schichten durchgehend eine hohe Intensität auf. Nimmt man für diese 500 nm dicke Cu Schicht eine $\{200\}_{\text{Cu}}$ Polfigur auf (Abb. 4.23c), stammen die Intensitäten bei $\chi \approx 15.8^\circ$ und $\chi=54.5^\circ$ von $\{511\}$ orientierten Zwillingen und $\{111\}_{\text{Cu}}$ orientierten Körnern. Lediglich der zentrale Peak wird durch $\{100\}_{\text{Cu}}$ Ebenen der Körner erzeugt.

Rasterionenmikroskopie

Zur Abbildung der Körner sowie zur Bestimmung der Korngrößen und der Zwillingshäufigkeit in polykristallinen Cu Schichten wurden FIB Untersuchungen durchgeführt. Abb. 4.24 zeigt die FIB Aufnahme von zwei 1000 nm dicken polykristallinen Cu Schichten. Aufgrund ihrer $\{111\}_{\text{Cu}}$ Textur zeigen die einzelnen Körner in den polykristallinen Cu Schichten durch Orientierungskontrast verschiedene Intensitäten.

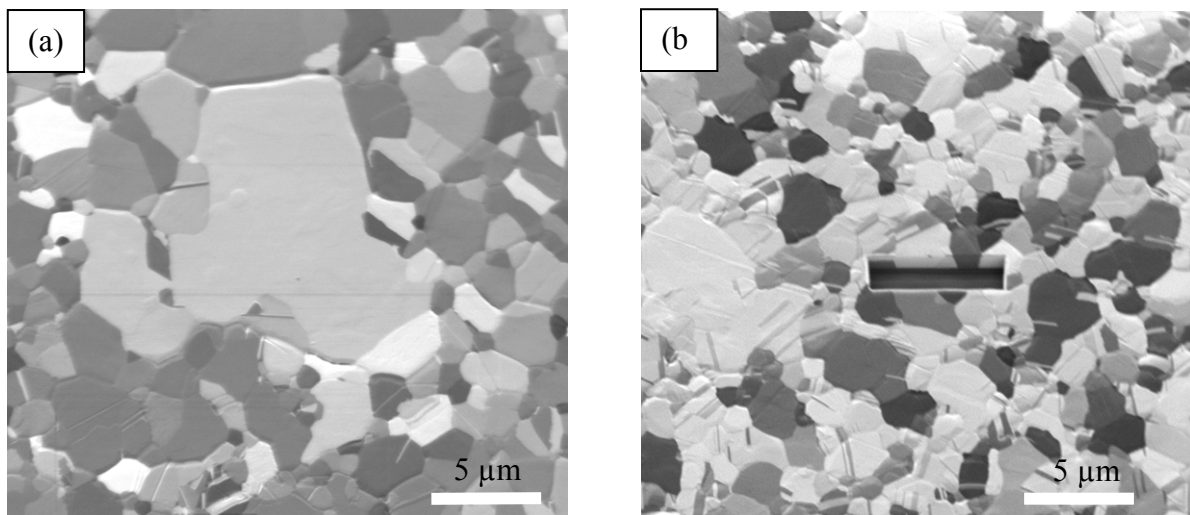


Abb. 4.24. FIB Aufnahmen 1000 nm dicker polykristalliner Cu Schichten, die in (a) der DCA (P60) bzw. (b) der DAF (P79) Anlage hergestellt wurden. Der Querschnitt in (b) zeigt, dass die Körner kolumnar sind.

Einige Körner zeigen Zwillinge, die sich über die gesamte Schichtdicke erstrecken. Liegen mehrere Zwillinge in einem Korn, kann aus dem projizierten Winkel auf die Kornorientierung

geschlossen werden. In $\{111\}_{\text{Cu}}$ orientierten Körner bilden Zwillinge entlang $\langle 110 \rangle$ Richtungen einen Winkel von 60° , in $\{100\}_{\text{Cu}}$ orientierten Körner dagegen einen Winkel von 90° . Die Zwillingsdichte ist bei den Proben, die in der DAF hergestellt wurden, höher als bei Schichten aus der DCA (siehe Tabelle 4.5 und Abb. 4.24a, b). Dies erklärt, wieso die entsprechenden Polfiguren (Abb. 4.23) Reflexe durch Zwillinge zeigen. Die beiden Schichten enthalten Korngrenzenfurchen aber keine Hügel.

Die Körnergrößen wurden sowohl mit der Linienanalyse (siehe Kap. 4.1.1) als auch mit einem Computerprogramm bestimmt. Dabei wurden die Korngröße aus FIB Aufnahmen auf einer durchsichtigen Folie nachgezeichnet und die erhaltenen Kornflächen S in Korndurchmesser d umgerechnet:

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (4.4)$$

Die kumulative Häufigkeit der aus den Kornflächen bestimmten Korndurchmesser zeigt eine Lognormalverteilung für die Körner der polykristallinen Cu Schichten (Abb. 4.25).

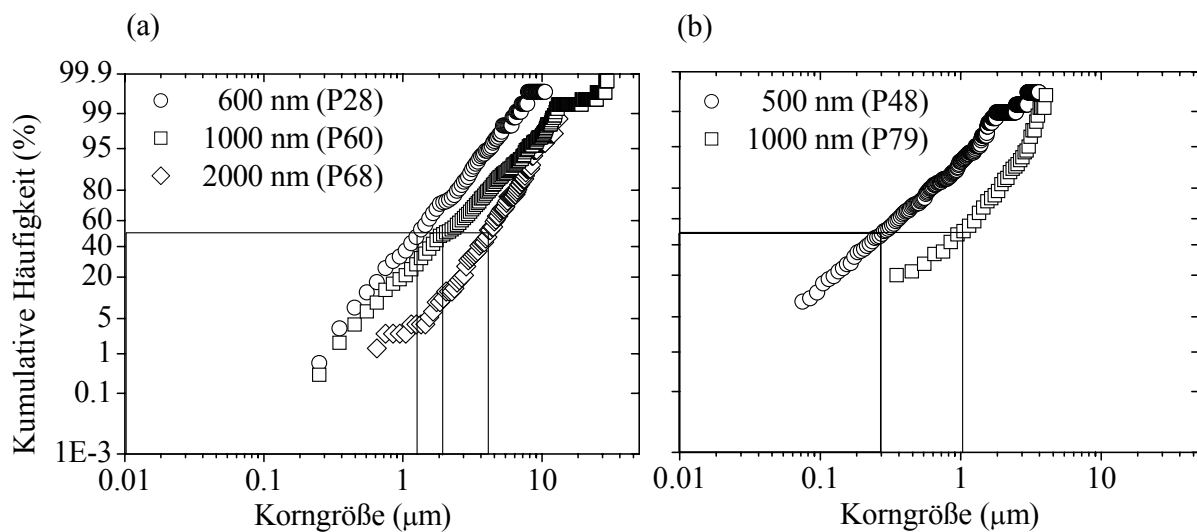


Abb. 4.25. Kumulative Häufigkeit der Korngrößenverteilung: In (a) sind die Proben aus der DCA dargestellt und in (b) die Proben aus der DAF. Die medianen Korndurchmesser d_{50} sind in Tabelle 4.5 angegeben. Die Abweichung von einem linearen Verhalten der Daten liefert R Werte zwischen 0.97 und 0.99.

Der mediane Korndurchmesser d_{50} , der die Korngröße bei 50% kumulativer Häufigkeit angibt, ist für die verschiedenen polykristallinen Cu Schichten in Tabelle 4.7 angegeben. Die

Korngröße steigt mit steigender Schichtdicke. Bei vergleichbarer Schichtdicke zeigen Proben, die in der DCA hergestellt wurden, größere Körner als die in der DAF abgeschiedenen Cu Schichten. Die aus der Linienanalyse bestimmte Korngröße sowie die Medianwerte der Korngröße führen zu leicht unterschiedlichen Werten, zeigen jedoch stets die gleiche Tendenz.

Tabelle 4.7. Zusammenfassung der Gefügeangaben polykristalliner Cu Schichten, die in der DAF und DCA hergestellt wurden. d_{50} ist der mediane Korndurchmesser. d_{LIN} bezeichnet die mittlere Korngröße, die aus der Linienanalyse ermittelt wurden. Zusätzlich ist die Zwillingdichte der jeweiligen Schichten eingetragen und die Anzahl der vermessenen Körner. R gibt die Übereinstimmung mit der lognormalen Korngrößenverteilung an.

h(nm)	500 (P48,DAF)	1000 (P79,DAF)	600 (P28,DCA)	1000 (P60,DCA)	2000 (P68,DCA)
$d_{LIN}(\mu\text{m})$	0.4 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.7 ± 0.8	1.7 ± 0.1	3.3 ± 0.3
$d_{50}(\mu\text{m})$	0.3 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1	2.1 ± 0.1	4.6 ± 0.2
Kornanzahl	292	241	205	637	304
R	0.99	0.97	0.99	0.99	0.98
Zwillingdichte (μm^{-2})	0.82	0.09	0.06	0.05	0.01
Zwillinganzahl	378	208	180	233	175

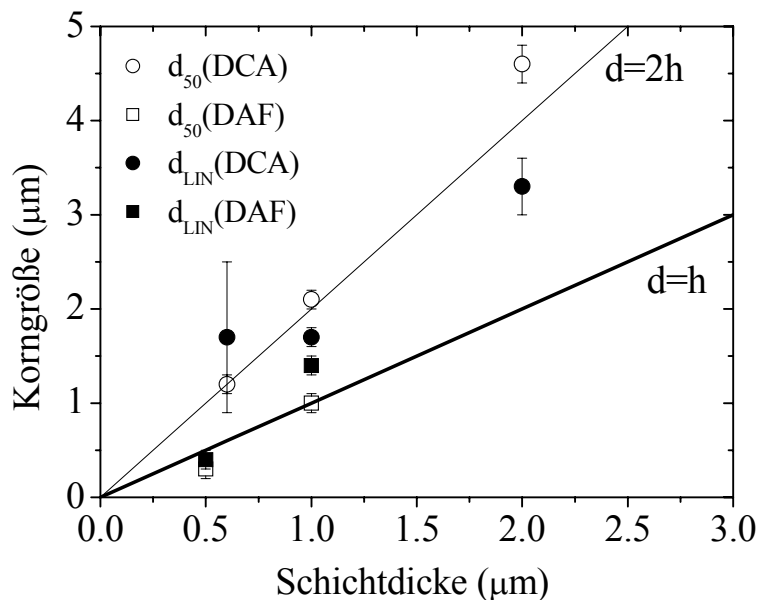


Abb. 4.26. Schichtdickenabhängigkeit der Korngröße d der polykristallinen Cu Schichten zur Veranschaulichung der Ergebnisse aus Tabelle 4.7. Die Korngröße nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu. Korngrößen der DAF Schichten sind vergleichbar mit der jeweiligen Schichtdicke (dicke schwarze Linie), während die der DCA Schichten dem Doppelten der Schichtdicke entsprechen (dünne schwarze Linie).

4.2.2. Thermomechanische Spannungsmessungen

Die thermomechanischen Spannungsmessungen wurden an den polykristallinen Cu Schichten mit Schichtdicken zwischen 500 und 2000 nm zwischen RT und 500 °C durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abb. 4.27a-f zusammengefasst. Das thermomechanische Verhalten der polykristallinen Cu Schichten wird im Nachfolgenden anhand des Spannungs-Temperaturverlaufs einer 1000 nm dicken Cu Schicht beschrieben. Dabei wird nur der erste Zyklus ausführlich vorgestellt (Abb. 4.27d). Nach der Schichtabscheidung und Auslagerung befindet sich die polykristalline Cu Schicht unter biaxialer Zugspannung. Beim Aufheizen von RT auf ca. 150 °C verformt sich die Schicht zuerst thermoelastisch. Die Steigung der thermoelastischen Geraden beträgt $\sim 1.8 \pm 0.1$ MPa/K. Bei weiterem Aufheizen verformt sich die 1000 nm dicke Cu Schicht plastisch mit einer Fließspannung von 51 MPa bei 160 °C. Danach erhöhen sich die Druckspannungen in der Cu Schicht bis auf ~ 119 MPa bei 260 °C bevor sie auf ~ 25 MPa bei 350 °C abfallen. Dieser Relaxationsprozess ist in der Literatur als eingeschränktes Diffusionskriechen („Constrained Diffusional Creep“) bekannt [26, 27] und ist dem Coble-Kriechen bei Volumenmaterialien ähnlich. Aufgrund der Spannung im Korninneren relaxiert die Druckspannung nicht auf Null. Gegen Ende des Zyklus erhöht sich wieder die Druckspannung wegen der niedrigeren Kriechrate, wenn der Atomtransport an den Korngrenzen durch die Diffusion beendet ist [26]. Die Druckspannung erreicht bei 500°C einen Wert von ~ 55 MPa. Beim Abkühlen zeigt die Messkurve eine thermoelastische Verformung, die wesentlich weniger ausgeprägt ist als die des Aufheizzyklus. Das Fließen beginnt noch im Druckspannungsbereich und setzt sich im Zugspannungsbereich fort. Beim weiteren Abkühlen steigt die Zugspannung zunächst mit Raten von 0.5 MPa/K zwischen 460 °C und 270 °C an und dann von 0.8 MPa/K zwischen 260 °C und RT. Am Ende der Zyklus erreicht die Schicht eine RT Zugspannung von ~ 265 MPa. Da der Spannungs-Temperaturverlauf von der Anfangsspannung abhängt, unterscheiden sich die Aufheizkurven des ersten Zyklus von dem des zweiten Zyklus, weil dieser bei einer höheren Anfangsspannung beginnt. Die aus der Aufheizkurve des 2. Zyklus gewonnenen thermoelastischen Geraden sind in den Abbildungen 4.27a-f eingetragen und in Tabelle 4.8 angegeben.

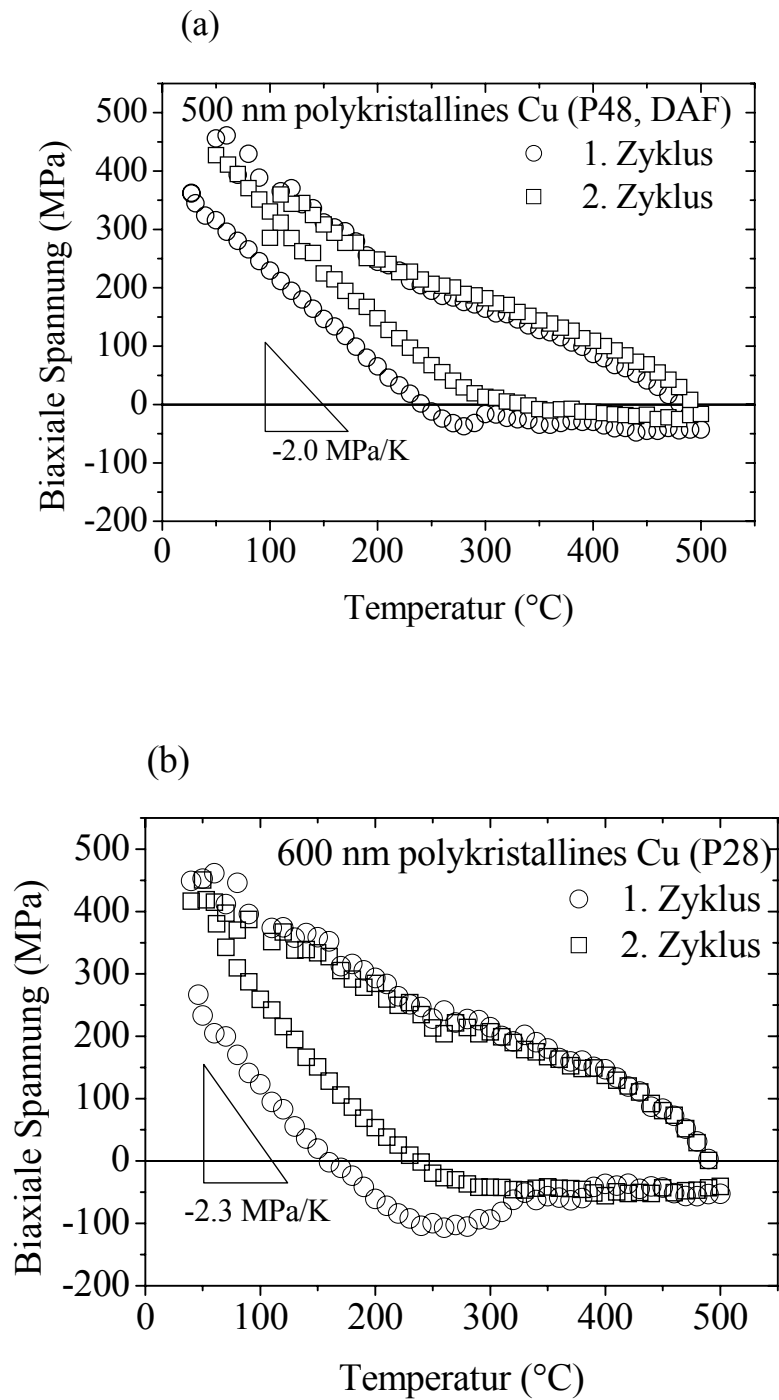


Abb. 4.27a und b. Spannungs-Temperaturkurven von einer 500 nm (P48, DAF) und (b) 600 nm dicken (P28, DCA) Cu Schicht.

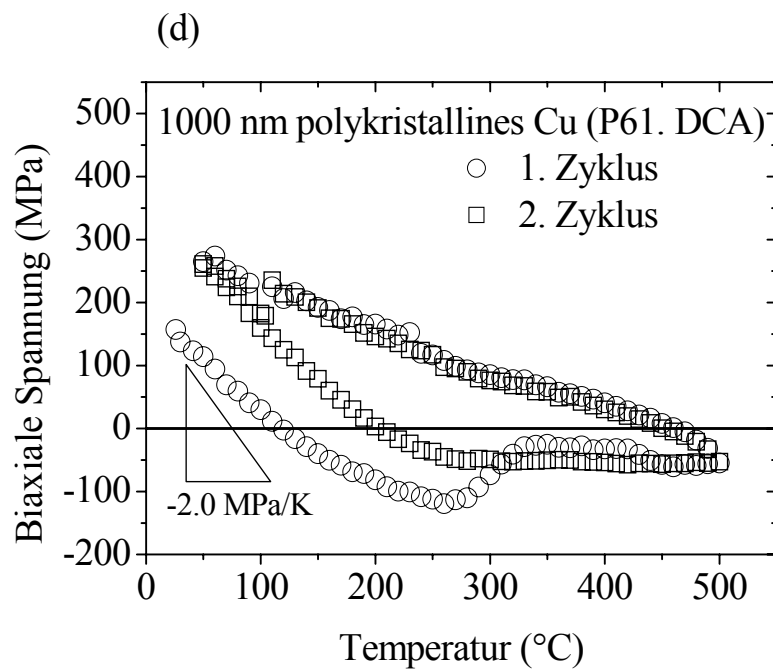
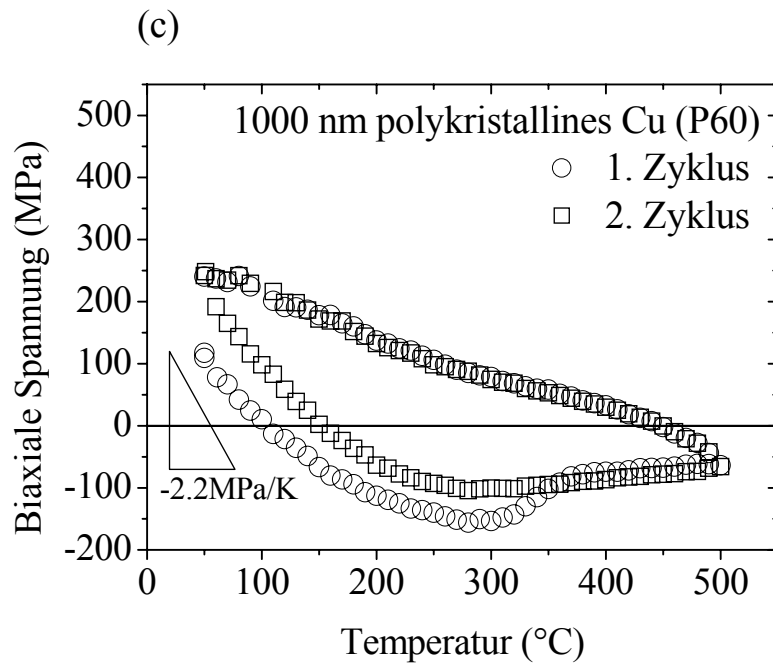


Abb. 4.27c und d. Spannungs-Temperaturkurven von zweier 1000 nm (P60, P61, DCA) dicken Cu Schichten.

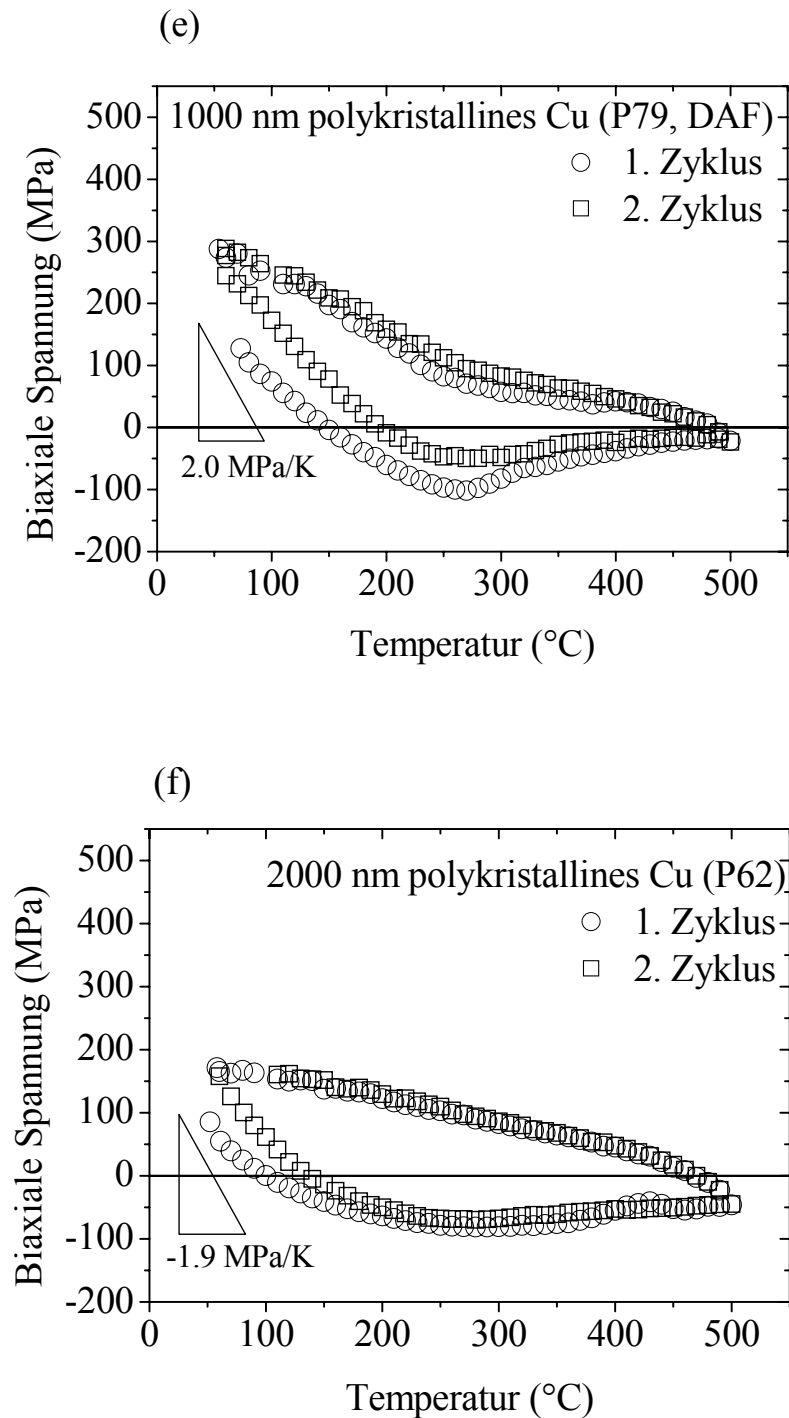


Abb. 4.27e und f. Spannungs-Temperaturkurven von einer 1000nm (P79, DAF) und 2000 nm (P62, DCA) dicken Cu Schicht.

Zusätzlich sind in der Tabelle 4.8 Fließspannungswerte σ_{500} und σ_{40} und die Temperatur T_{drop} und Spannung σ_{drop} des Druckspannungsmaximums des ersten Zyklus angegeben. Fehlerangaben beziehen sich auf die Streuung der Messwerte der beiden Temperaturencyklen.

Werte ohne Fehlerangaben weisen darauf hin, dass ein Zyklus aufgrund technischer Probleme nicht beendet wurde. Das Druckspannungsmaximum wurden für alle polykristallinen Schichten bei 270 ± 10 °C gefunden. Für Proben, die in derselben Beschichtungsanlage hergestellt wurden, zeigen dünnere Schichten höhere Verfestigungsraten und RT-Fließspannungen.

Tabelle 4.8. Daten der Substratkrümmungsmessung polykristalliner Cu Schichten.

h(nm)	Steigung (Aufheizen) (MPa/K)	Verfestigungsrate (Abkühlen von 200 °C zu RT) (MPa/K)	σ_{500} (MPa)	σ_{40} (MPa)	$\sigma_{40}-\sigma_{500}$ (MPa)	$T_{\text{drop}}(^{\circ}\text{C}) / \sigma_{\text{drop}}$ (MPa)
500 (P48, DAF)	2.0 ± 0.1	1.5 ± 0.2	-31 ± 12	456	487 ± 12	280/ 37
600 (P28, DCA)	2.3 ± 0.2	1.1 ± 0.2	-47 ± 6	433 ± 16	480 ± 24	260/ 107
1000 (P79, DAF)	2.0 ± 0.2	1.1 ± 0.1	-23 ± 1	289 ± 1	312 ± 2	270/102
1000 (P60, DCA)	2.2 ± 0.2	0.8 ± 0.1	-65 ± 2	245 ± 4	310 ± 6	280/156
1000 (P61, DCA)	2.0 ± 0.2	0.8 ± 0.1	-54 ± 2	285 ± 25	339 ± 26	260/115
2000 (P62, DCA)	1.9 ± 0.2	0.4 ± 0.1	-46 ± 1	172	218 ± 1	280/81

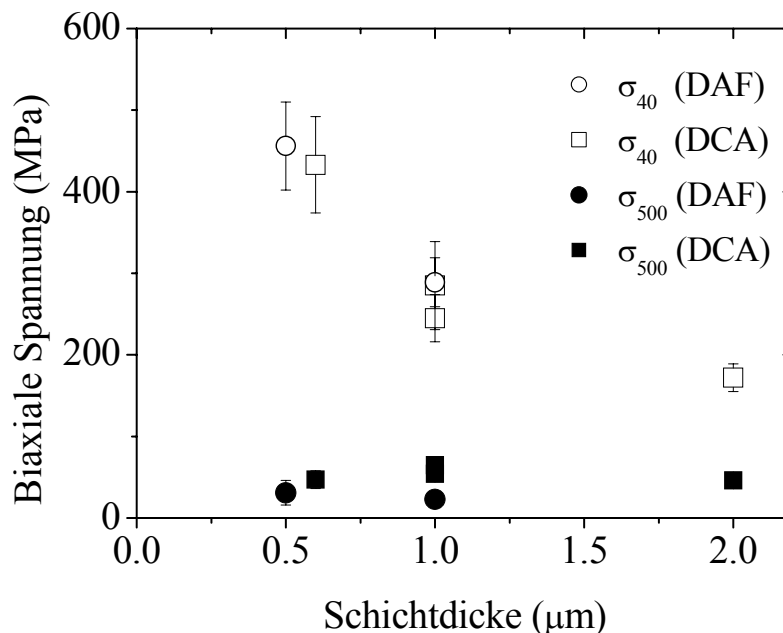


Abb. 4.28. Schichtdickenabhängigkeit der Fließspannung bei 40 °C (beim Abkühlen) und 500 °C (beim Aufheizen). Während die Fließspannung bei der niedrigeren Temperatur mit abnehmender Schichtdicke zunimmt, ist sie bei 500°C annähernd konstant. Diese Beobachtung wurde für alle polykristalline Cu Schichten gemacht.

4.2.3 Relaxationsmessungen

Spannungsrelaxationsmessungen wurden an nominell 500 nm, 600 nm und 1000 nm dicken polykristallinen Cu Schichten bei 100 °C durchgeführt (Abb. 4.29), um das Kriechverhalten zu untersuchen. Am Anfang der Relaxationsmessungen fallen die Spannungen um 60 MPa für die 1000 nm und um 80 MPa bzw. 70 MPa für die nominell 600 nm bzw. 500 nm dicke Cu Schicht, bevor sie annähernd konstante Werte von ca. 180 MPa, 315 MPa bzw. 260 MPa annehmen. Im Gegensatz dazu liegen die Spannungen nach der Relaxation bei 100 °C für die epitaktischen Schichten mit Schichtdicken von 500 nm bzw. 1000 nm bei 260 MPa bzw. 170 MPa (Abb. 4.16).

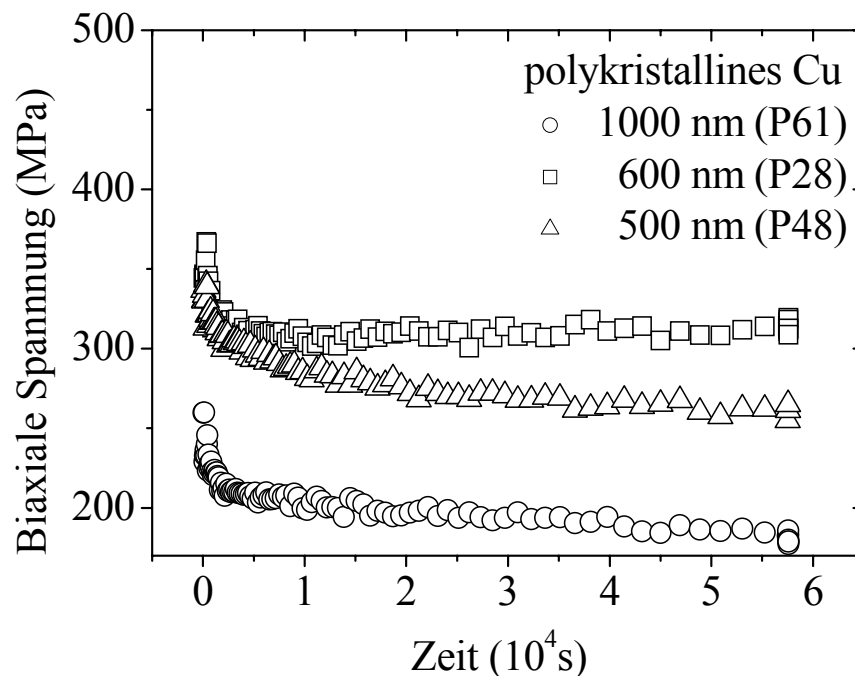


Abb. 4.29. Relaxationsmessungen an polykristallinen Cu Schichten bei 100 °C.

4.3. Epitaktische Cu (1. at. % Al) Schichten

In diesem Abschnitt werden Gefügeanalyse und thermomechanische Spannungsmessungen von Cu Schichten, die 1 at. % Al enthalten untersucht. Diese Schichten sollten zeigen, ob eine Selbstpassivierung epitaktischer Cu Schichten das thermomechanische Verhalten gegenüber den reinen epitaktischen Cu Schichten verändert. Unter Selbstpassivierung versteht man im vorliegenden Fall die Bildung einer dicken Aluminiumoxidschicht an der Schichtoberfläche durch Segregation des Al an die Schichtoberfläche und anschließender Reaktion mit dem Sauerstoff der Luft.

Die Cu (1 at. % Al) Schichten wurden durch „Cosputtern“ von Cu und Al auf (0001)- α -Al₂O₃ Substraten hergestellt. Vor der Schichtabscheidung wurden die Substrate mit Ar⁺ Ionen mit einer kinetischen Energie von 200eV gereinigt. Die Substrattemperatur bei der Abscheidung betrug 100°C. Direkt nach der Schichtabscheidung wurden die Proben bei 600°C im UHV ausgelagert. Insgesamt wurden epitaktische Cu (1 at. % Al) Schichten mit den Schichtdicken 300, 500 und 1000 nm hergestellt. AES Tiefenprofilmessungen der Cu (1 at. % Al) Schichten zeigen, dass Al an die Cu Schichtoberfläche segregiert und dort mit dem Sauerstoff der Luft eine dünne Aluminiumoxidschicht bildet. Die Ergebnisse dieser chemischen Charakterisierung sind im Anhang III angegeben.

4.3.1 Mikrostrukturcharakterisierung

Röntgenographische Messungen

θ - 2θ Messungen der epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schichten sind vergleichbar zu den Ergebnissen der reinen epitaktischen Cu Schichten (Kap. 4.1.1). $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $\{222\}_{\text{Cu}}$ Reflexe wurden bei $2\theta=43.36^\circ$ bzw. $2\theta=95.11^\circ$ gemessen. Weitere Reflexe, die bei $2\theta=41.68^\circ$ und $2\theta=90.74^\circ$ auftreten stammen von den $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und $(000\ 12)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenen. Die Halbwertsbreiten der $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexe sind in der Größenordnung von 0.3° (Abb. 4.30a).

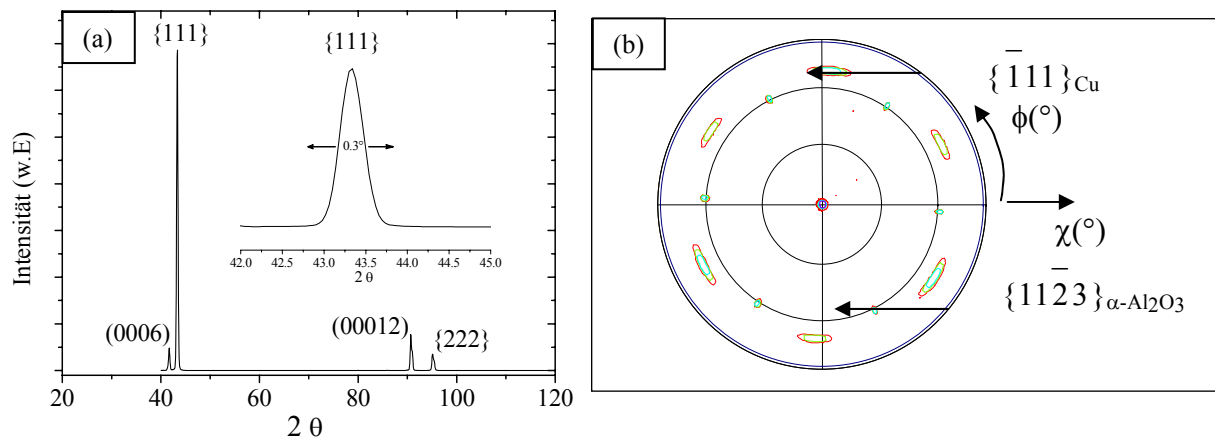


Abb. 4.30. Röntgenographische Messungen einer 500 nm dicken epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schicht (P27). (a) θ - 2θ Messkurve mit einer Ausschnittsvergrößerung des $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexes. Die kleine Halbwertsbreite von $\sim 0.3^\circ$ weist auf eine scharfe $\{111\}_{\text{Cu}}$ Fasertextur hin. (b) Die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfigur zeigt, dass die Cu (1 at. % Al) Schicht die Orientierungsbeziehung ORII aufweist.

Die Messung der $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfigur dient zur Orientierungsuntersuchung der $\{111\}_{\text{Cu}}$ orientierten Körner der epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schichten. Abb. 4.30b zeigt die Polfigur einer 500 nm dicken Cu (1 at. % Al) Schicht, die exemplarisch für die Cu (1 at. % Al) Schichten dargestellt ist. Die Cu (1 at. % Al) Schichten zeigen die Orientierungsbeziehung ORII, da die auftretenden $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Reflexe bei $\chi=60^\circ$ und die $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe bei $\chi = 70.5^\circ$ um $\phi=30^\circ$ gegeneinander verschoben sind (Abb. 4.30b und Kap. 4.1.1). Allerdings weisen die $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe der epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schichten nur ungefähr halb so große Halbwertsbreiten auf wie undotierte epitaktische Cu Schichten und besitzen damit eine höhere epitaktische Qualität. Die mittleren Halbwertsbreiten der Al dotierten Cu Schichten sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Ihre Bestimmung erfolgte an hand der jeweiligen Polfigurdaten (siehe auch Kap. 4.1.1). Die ermittelten Werte betragen für alle Schichtdicken ca. 5.5° .

Tabelle 4.9. Mittlere Halbwertsbreiten $\Delta\phi$ für Cu (1 at % Al) Schichten

h(nm)	300 (P46)	500 (P27)	1000 (P47)
$\Delta\phi(^\circ)$	5.6 ± 0.3	5.4 ± 0.4	5.5 ± 0.8

Rasterionenmikroskopie

Die epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schichten wurden mit Hilfe des FIB Mikroskops hinsichtlich ihrer Subkorngrößen und mikrostruktureller Defekte untersucht. Die Cu Schichten bestehen vorwiegend aus zwei Domänen, die um 180° zueinander verdreht sind. An Domänengrenzen können Hügel auftreten. Dies ist in Abb. 4.31b exemplarisch mit Hilfe einer 500 nm dicken Cu (1 at. % Al) Schicht dargestellt. Ein Querschnitt durch den Hügel (Abb. 4.31c) zeigt, dass sich dieser an einer Domänengrenze gebildet hat.

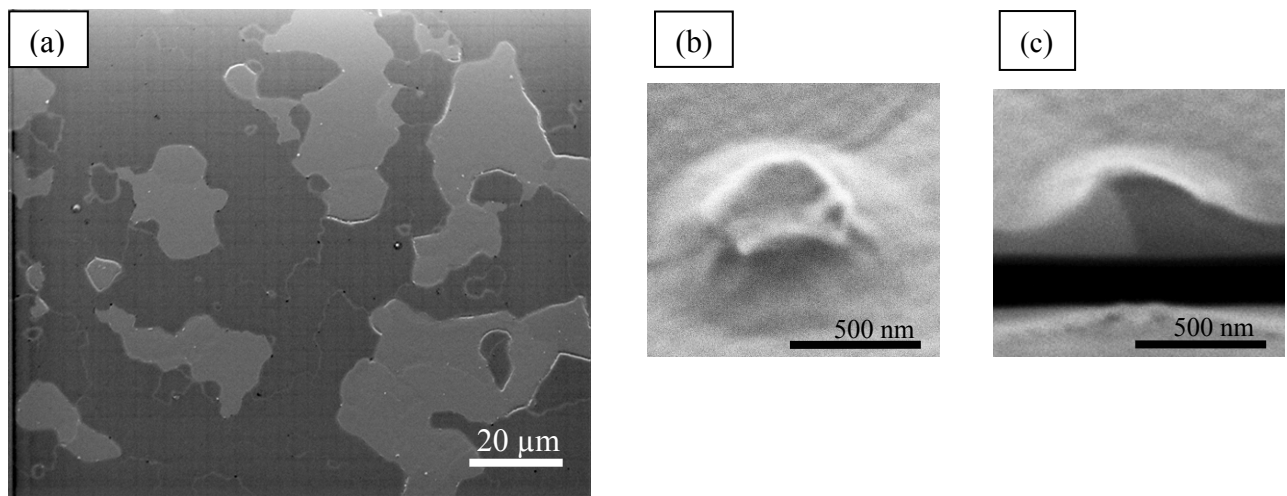


Abb. 4.31. FIB Aufnahmen einer 500 nm dicken Cu (1 at. % Al) Schicht (P27). (a) Domänenstruktur. (b) Hügel. (c) Der Querschnitt durch einen Hügel zeigt eine Domänengrenze.

Zur Ermittlung der Subkorngröße wurden die Aufnahmen der rasterionenmikroskopischen Untersuchungen wie in Kap. 4.1.1 ausgewertet, wobei die Hügel nicht mitberücksichtigt wurden. Die Subkorngrößen der Cu (1 at. % Al) Schichten sind in Tabelle 4.10 dargestellt. Obwohl die dickste Schicht die größte Subkorngröße zeigt, wurde keine Schichtdickenabhängigkeit der Subkorngröße beobachtet. Die 300 nm und 500 nm dicken Schichten zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit identische Subkorngrößen. Tabelle 4.10 gibt auch die Flächendichte der Hügel an der Schichtoberfläche der Cu (1 at. % Al) Schichten an. Die Flächendichte wurde aus dem Verhältnis der Anzahl in einer FIB Aufnahme beobachteten Hügel und der abgebildeten Schichtoberfläche berechnet. Eine exakte Quantifizierung der Hügelanzahl wurde dadurch erschwert, dass einige kleine Hügel

Durchmesser von weniger als 100 nm aufweisen und somit bei der Aufnahme des FIB Bildes abgetragen werden können. Die meisten Hügel wiesen einen Durchmesser von 500 nm auf.

Tabelle 4.10. Mittlere Subkorngrößen und Hügeldichte der epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schichten.

h(nm)	300 (P46)	500 (P27)	1000 (P47)
d(μm)	16.0±3.3	15±1.4	22.4±0.9
$\rho_{\text{Hügel}}(10^9\text{m}^{-2})$	3.4±0.2	4.5±0.5	3.0±0.2

OIM Untersuchungen

Die OIM Analysen zeigen in Übereinstimmung mit den FIB Untersuchungen vorwiegend Domänengrenzen und einige Subkörner. Dies ist in Abb. 4.32 am Beispiel einer 500 nm dicken Cu (1 at. % Al) dargestellt. In der Aufnahme sind Großwinkelkorngrenzen (Schwellwert $>15^\circ$) als dicke Linien dargestellt; sie trennen Domänen voneinander. Dünne Linien umranden die Subkörner mit Fehlorientierung zwischen 5 und 15° . Die OIM Untersuchungen zeigten weiterhin, dass sich die Hügel vorwiegend an Domänengrenzen aber auch an den Subkorngrenzen befanden. Die exakte Orientierung sowie die chemische Zusammensetzung der Hügel konnte aufgrund ihrer geringeren Größe von weniger als 500 nm mit dem hier verwendeten OIM und REM System nicht bestimmt werden, da Messungen bei solch geringeren Größen mit hohen Messfehlern behaftet sind und sich nicht reproduzieren lassen [59].

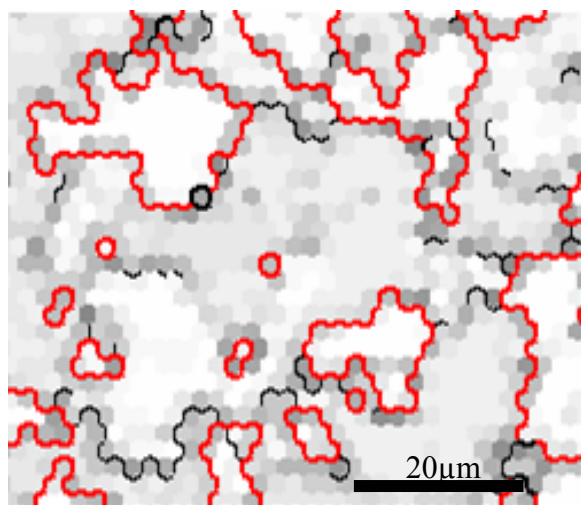


Abb. 4.32. OIM Aufnahme einer 500 nm dicken Cu (1 at. % Al) (P27). (a) Klein- und Großwinkelkorngrenzen sind durch dünne bzw. dicke Linien dargestellt.

4.3.2. Thermomechanische Spannungsmessungen

Die thermomechanischen Spannungsmessungen an Cu (1 at. % Al) Schichten erfolgten ebenfalls zwischen RT und 500°C. Abb. 4.33a-c zeigen die ersten beiden thermomechanischen Zyklen der 300-1000 nm dicken Cu (1 at. % Al) Schichten. Anhand des ersten Zyklus der Spannungsmessungen einer 1000 nm dicken Schicht (Abb. 4.33c) wird das thermomechanischen Verhalten der Cu (1 at. % Al) Schichten beschrieben. Zuerst verformt sich die 1000 nm dicke Cu (1 at. % Al) Schicht bis 160°C thermoelastisch mit einer Rate von $2.4 \pm 0.1 \text{ MPa/K}$. Anschließend verformt sich die Schicht plastisch, die Druckspannungen steigen an und erreichen eine maximale kompressive Fließspannung von 81 MPa bei 400°C und relaxieren dann auf 62 MPa bei 500°C. Beim Abkühlen von 500°C auf RT wechselt die Cu (1 at. % Al) Schicht zuerst thermoelastisch vom Druck- in den Zugspannungsbereich. Die Steigung der thermoelastischen Geraden ist ähnlich große wie beim Aufheizen und beträgt $2.3 \pm 0.1 \text{ MPa/K}$. Ab 320°C beginnt die Cu (1 at. % Al) Schicht zu fließen. Die Fließspannung beträgt 95 MPa. Mit weiterem Abkühlen steigt die Fließspannung mit einer Rate von $0.4 \pm 0.1 \text{ MPa/K}$ und erreicht einen Wert von 195 MPa bei RT.

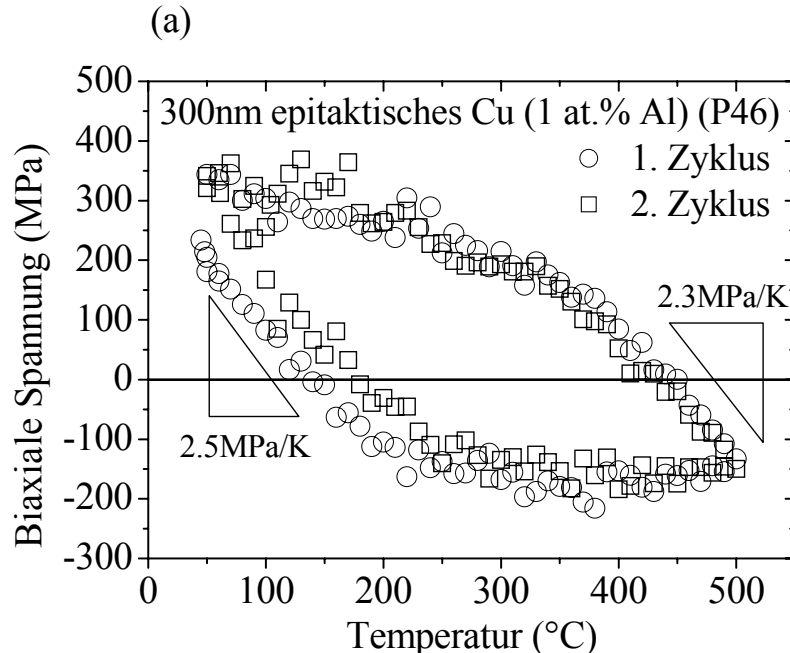


Abb. 4.33a. Spannungs-Temperaturkurven einer 300 nm (ORII, P46) dicken Cu (1 at. % Al) Schicht.

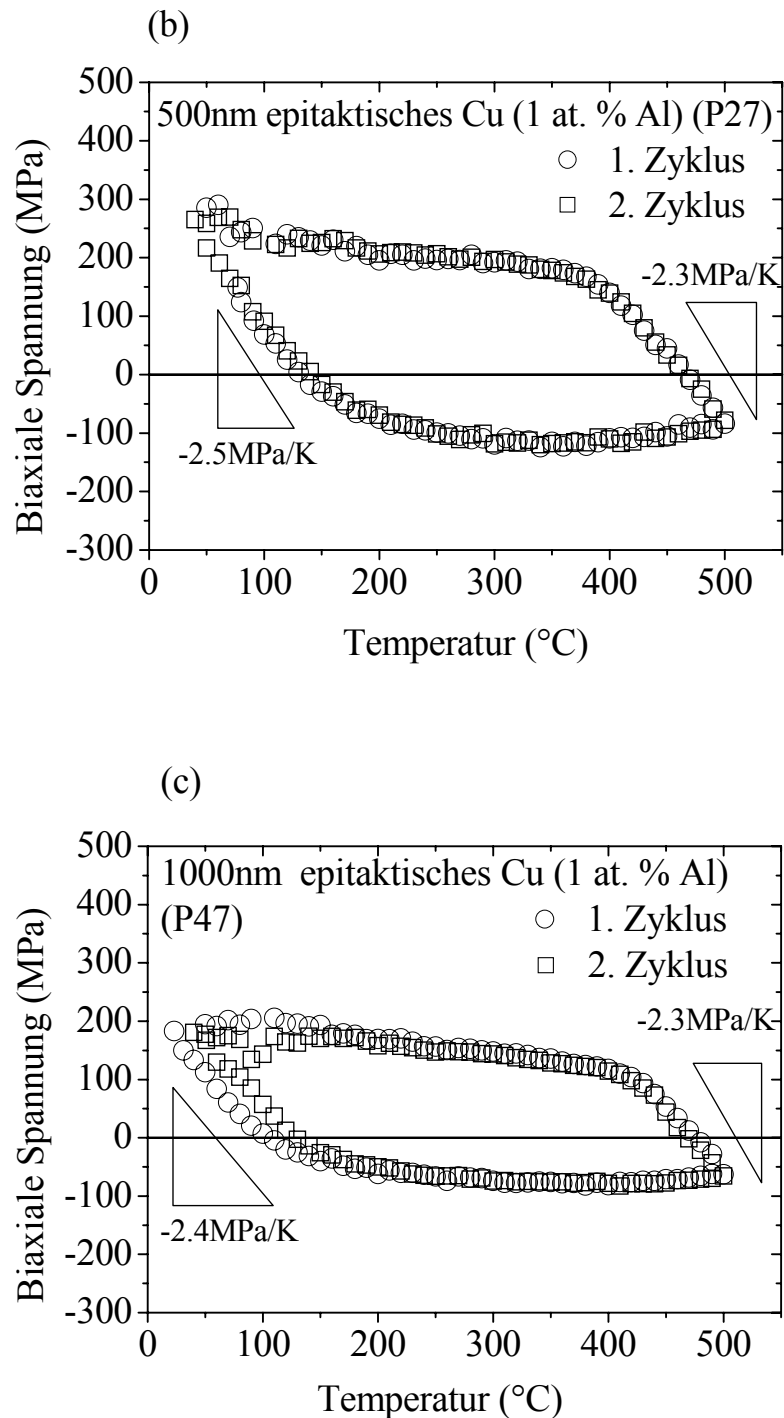


Abb. 4.33b und c. Spannungs-Temperaturkurven einer (b) 500 nm (ORII, P27) und einer (c) 1000 nm (ORII, P47) dicken Cu (1 at. % Al) Schicht.

Tabelle 4.11 fasst die wesentlichen Angaben der Spannungstemperaturkurven an Cu (1 at. % Al) Schichten zusammen. Dabei sind σ_{500} und σ_{40} wie in Kap. 4.1.2 und 4.2.2 definiert, die

Druckspannung bei 500°C bzw. die Fließspannung bei RT am Ende des Zyklus. Die Schichtdickenabhängigkeit von σ_{40} und σ_{500} sind in Abb. 4.34 dargestellt.

Tabelle 4.11. Ergebnisse der Spannungstemperaturkurven an Cu (1 at. % Al) Schichten.

h(nm)	Steigung (Aufheizen) (MPa/K)	Steigung (Abkühlen) (MPa/K)	Verfestigung (Abkühlen) (MPa/K)	σ_{500} (MPa)	σ_{40} (MPa)	$\sigma_{40} - \sigma_{500}$ (MPa)
300 (P46,ORII)	2.5±0.2	2.3±0.1	0.7±0.2	-142±9	343±1	485±10
500 (P27,ORII)	2.5±0.1	2.3±0.1	0.5±0.1	-81±2	275±10	356±12
1000 (P47,ORII)	2.4±0.1	2.3±0.1	0.4±0.1	-69±6	189±7	258±13

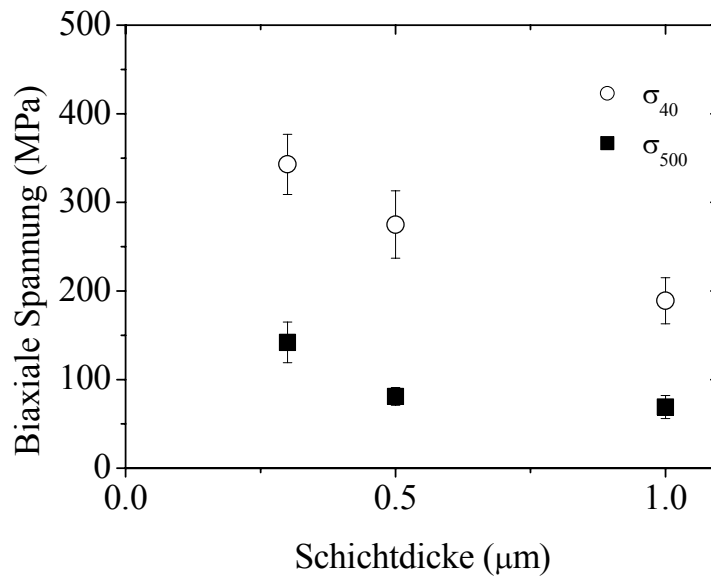


Abb. 34. Abhängigkeit der Fließspannung von der Schichtdicke für Cu (1 at. % Al) Schichten.

4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. In dieser Arbeit wurden durch Kathodenzerstäubung epitaktische sowie polykristalline Cu Schichten auf (0001) α -Al₂O₃ Substraten hergestellt. Dies konnte realisiert werden, indem die Substrate mit unterschiedlichen Ar⁺ Energien gereinigt wurden. Für epitaktische Cu Schichten wurden zwei verschiedenen Orientierungsbeziehungen zwischen Cu und dem (0001) α -Al₂O₃ Substrat beobachtet; die in der Literatur beschriebene Orientierungsbeziehung ORI:

$$\{111\}_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \text{ mit } \pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$$

sowie, die neue gefundene Orientierungsbeziehung ORII:

$$\{111\}_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \text{ mit } \pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}.$$

ORI wurde bei Cu Schichten festgestellt, die mit geringeren Abscheideraten von 0.11-0.69 nm/s abgeschieden wurden. ORII wurde dagegen bei den Cu Schichten gefunden, die mit einer höheren Abscheiderate von zumeist ~1.1 nm/s abgeschieden wurden. Für die Cu Schichten mit der Orientierungsbeziehung ORII können die Domänen Subkörnern aufweisen, die bis 11° von der Orientierungsbeziehung abweichen.

2. Epitaktische Cu Schichten zeigen 2 Domänen mit Zwillingsorientierung zueinander. Die Domänen können kolumnar sein, aber auch Zwillinge parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche enthalten.
3. Die mittlere Domänengröße ist etwa zweimal so groß wie die mittlere Subkorngröße. Für undotierte epitaktische Cu Schichten lag die mittlere Domänengröße zwischen 16 und 68 μm und die mittlere Subkörner betrug 10 bis 31 μm .
4. Polykristalline Cu Schichten, die unter UHV Bedingungen hergestellt wurden zeigen eine $\{111\}_{\text{Cu}}$ Textur. Dabei wurde eine lognormale Korngrößenverteilung gefunden. Hochauflösende TEM Untersuchungen der Cu/ α -Al₂O₃ Grenzflächen zeigten keine Amorphisierung der Substratoberfläche durch den Beschuss mit hochenergetischen Ar⁺ Ionen (500 eV), die für die Substratreinigung verwendet wurden.

- An der Oberfläche von undotierten Cu Schichten bildet sich eine polykristalline Cu_2O Schicht. Für Cu (1 at. % Al) Schichten segregiert das Al an die Schichtoberfläche und bildet dort eine Aluminiumoxidschicht.
- Thermomechanische Spannungsmessungen zeigen eine Abhängigkeit der Fließspannung bei RT (σ_{40}) sowie der Breite der Spannungshysterese ($\sigma_{40} - \sigma_{500}$) von der Mikrostruktur der Schichten. Dabei zeigen epitaktische Cu Schichten einen einfachen Spannungs-Temperaturverlauf, während polykristalline Schichten einen etwas komplizierten Spannungsverlauf mit einem Spannungsdruckmaximum bei 270 ± 10 °C aufweisen (Abb. 4.35)

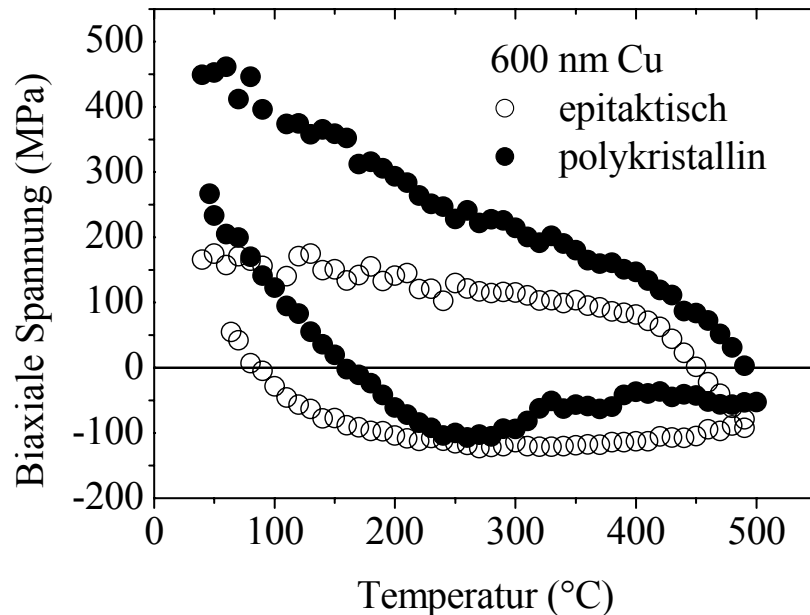


Abb. 4.35 Spannungs-Temperaturkurven einer polykristallinen und epitaktischen 600 nm dicken Cu Schicht.

- Die Fließspannung σ_{40} und die Spannungshysterese $\sigma_{40} - \sigma_{500}$ nehmen mit abnehmender Schichtdicke zu. Epitaktische Cu Schichten zeigen Spannungen σ_{40} , die kleiner sind als die von polykristallinen Cu Schichten.

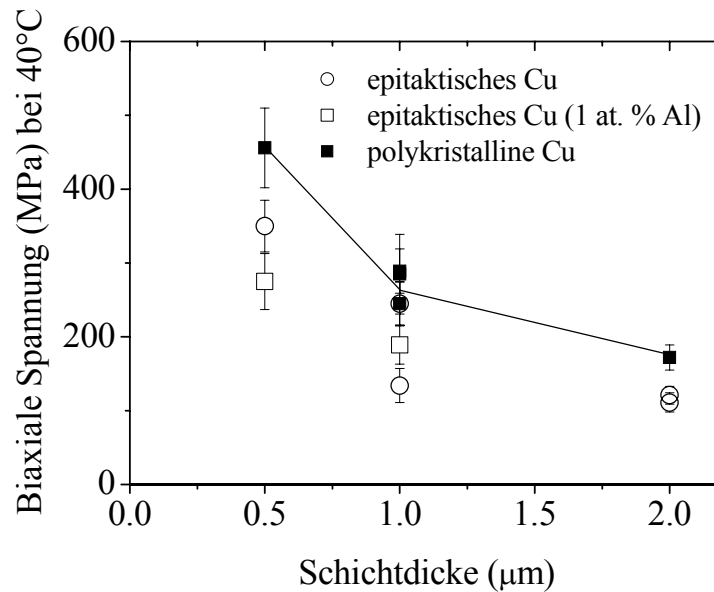


Abb. 4.36. Fließspannung bei 40°C von epitaktischen und polykristallinen Cu Schichten für verschiedene Schichtdicken.

8. Epitaktische Cu Schichten der gleichen Schichtdicke und unterschiedlichen Orientierungsbeziehung zeigen vergleichbare Spannungshysterese $\sigma_{40}-\sigma_{500}$. So beträgt die Spannungshysterese für 800 nm dicke epitaktische Schichten mit ORI bzw. ORII 392 ± 10 MPa (ORI) bzw. 369 ± 12 MPa (ORII). Dabei ist die Domänengröße der 800 nm dicken Cu Schicht mit ORII ca. 20 mal größer, allerdings beträgt auch die Halbwertsbreite aus den Polfigurmessungen das ca. 15-fache im Vergleich zu der 800 nm dicken Schicht mit ORI.
9. Spannungen in epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schichten sind trotz der Passivierung kleiner als die der undotierten epitaktischen Cu Schichten gleicher Schichtdicke. Die 500 nm dicke undotierte Cu Schicht sowie die Cu (1 at. % Al) Schicht, die eine vergleichbare Subkorngröße von 15-17 μm zeigen, besitzen Spannungshysteresen mit Werten von 494 ± 38 und 356 ± 12 MPa. Dieses Verhalten wird auf die bessere Epitaxie der Cu (1 at. % Al) Schichten zurückgeführt (siehe Kap 4.3.1).
10. Während des thermischen Zyklierens epitaktischer Cu Schichten nukleieren Versetzungen an der Schicht-Substratgrenzfläche, die bei ihrer Bewegung durch die Schicht ein Versetzungssegment an der Grenzfläche ablegen. Versetzungssegmente

werden auch an Zwillingskorgrenzen, die parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche liegen, und teilweise auch an der Oberfläche abgelegt.

5. Diskussion

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Interpretation, dem Aufzeigen von werkstoffphysikalischen Zusammenhängen und der Modellierung der wesentlichen Ergebnisse. Die epitaktischen Orientierungsbeziehungen ORI und ORII zwischen Cu und α -Al₂O₃ werden in Abschnitt 5.1 behandelt. Abschnitt 5.2. vergleicht die Mikrostrukturen der unterschiedlichen Cu Schichten. Prozesse, die während der thermomechanischen Verformung in den Cu Schichten ablaufen, werden in Abschnitt 5.3 und 5.4 für Relaxationsmessungen bzw. für die Spannungs-Temperaturkurven erörtert. Dabei wird vor allem die Schichtdickenabhängigkeit der Fließspannung unter Bezug auf die Mikrostruktur und unter Berücksichtigung von Modellen aus der Literatur diskutiert.

5.1 Orientierungsbeziehungen zwischen Cu und (0001)- α -Al₂O₃

5.1.1 Wachstumsprozesse

ORI

In der Orientierungsbeziehung ORI fallen die dichtest gepackten Netzebenen $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und die dichtest gepackten, Richtungen $\pm\langle 110 \rangle_{\text{Cu}}$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ der beiden Materialien zusammen (Abschnitt 4.1). Stein [8], Dehm [21] aber auch andere Autoren wie Chung [53] und Bialas [61] beobachteten ebenfalls, dass die Cu Schichten mit der Orientierungsbeziehung ORI auf (0001)- α -Al₂O₃ Substraten aufwachsen. Die verwendeten Wachstumstemperaturen lagen dabei zwischen RT und 600 °C und die Abscheideraten betragen einige Å pro Minute (für die MBE Experimente). Diese Herstellungsbedingungen entsprechen in etwa denen, die in dieser Arbeit bei Cu Schichten zur Orientierungsbeziehung ORI führten (vgl. Tabelle 3.2).

Die RHEED Untersuchungen (siehe Anhang II) zeigen, dass Cu am Beginn der Aufdampfung bei 600 °C zunächst polykristallin wächst, bevor es mit höherer Schichtdicke von einigen nm epitaktisch weiter wächst. Dies stimmt mit den Untersuchungen von Dehm an Cu Schichten

auf (0001)- α -Al₂O₃ bei 200 °C [21] und von Stein an Cu Schichten auf (0001)- α -Al₂O₃ oder auf (11 $\bar{2}$ 0)- α -Al₂O₃ bei Temperatur ab 600 °C bzw. 800 °C [8] überein. Bei Cu Schichten auf (0001)- α -Al₂O₃ fanden jedoch die beiden Autoren unterschiedliche Ergebnisse zur Frage der Ausprägung der Epitaxie in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur. Dehm [21] fand, dass bei einer Beschichtungstemperatur von 200 °C Cu Schichten epitaktisch wachsen, während sie bei einer Beschichtungstemperatur von 600 °C {111} polykristallin wachsen. Im Gegensatz dazu beobachtete Stein [8] eine gute Ausprägung der Epitaxie bei höheren Temperaturen. Stein versuchte den Unterschied auf eine mögliche Oberflächenkontaminierung zurückzuführen, da die Substratoberflächen von Dehm vor der Beschichtung der Cu Schichten nicht mit Ar⁺ Ionen gereinigt wurden. Die in der vorliegenden Arbeit mit RHEED untersuchte Probe wurde bei der gleichen Temperatur und in derselben MBE Anlage wie die Proben von Stein hergestellt, wobei die Substratreinigung bei nur 200eV anstatt 1000 eV Ar⁺ Energie wie bei Stein durchgeführt wurde. Die erzielten Ergebnisse weisen wie bei Stein auf eine scharfe Epitaxie hin mit einer Halbwertsbreite von $\sim 1^\circ$ bei $\chi=70.5^\circ$ in $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfigurmessungen.

ORII

Cu Schichten, die bei Abscheideraten von mehr als 1.0 nm/s mittels der Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, weisen die neue Orientierungsbeziehung ORII mit $\{111\}_{\text{Cu}} \parallel \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ zwischen Cu Schicht und (0001)- α -Al₂O₃ Substrat auf. Da die verwendete Sputteranlage kein RHEED besaß, konnten keine Untersuchungen während des Wachstums solcher Cu Schichten durchgeführt werden. Es ist deshalb nicht bekannt, welche Orientierung Cu Keime zu Beginn der Schichtenabscheidung für Cu Schichten mit der Orientierungsbeziehung ORII besitzen. Denkbar ist aber, dass Diffusionsvorgänge der Cu Atome aufgrund der geringeren Substrattemperatur von 100 °C nur bedingt stattfinden. Da die thermische Mobilität der Cu Atome gering ist, kann spekuliert werden, dass die Keimbildung auf dem Substrat entlang der $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Richtung einfacher erfolgt als entlang der $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Richtung.

Polfiguren der Cu Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellt wurden (Anhang II), weisen beide Orientierungen, ORI und ORII, gleichzeitig auf, wodurch statt sechs Reflexen bei $\chi=70.5^\circ$ zwölf $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexe auftreten. Das Vorhandensein beider

Orientierungen kann hier möglicherweise durch die erhöhte Substrattemperatur erklärt werden. ORI entsteht, da sich die Mobilität der Cu Adatome mit der erhöhten Temperatur verbessert hat. Damit können sich Cu Atome auch entlang der $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Richtung einreihen und so neben ORII auch ORI bilden. Obwohl die Entstehung der Orientierungsbeziehung ORII nach diesen Beobachtungen bei Temperaturen unter 200 °C bei hohen Abscheideraten von mehr als 1.0 nm/s festgestellt wurde, sollten zum besseren Verständnis zukünftig grundlegende Untersuchungen auch bei höheren Temperaturen, wie die schon im Fall von ORI erfolgten, durchgeführt werden.

Die Orientierungsbeziehung ORII wurde synchron zu dieser Arbeit auch von Oh et al. [62] bei Cu Schichten gefunden, die auf (0001)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substraten mit MBE abgeschieden wurden, die zuvor einer Reinigung im Sauerstoff-Plasma bei 900 °C unterzogen wurden. Die Autoren vermuteten eine Oberflächenmodifizierung der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrate als Ursache der neuen Orientierungsbeziehung zwischen Cu Schichten und (0001)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrat [62]. Es ist bereits bekannt, dass z.B. Hydroxylgruppen auf der Oberfläche die Qualität der Epitaxie begünstigen können [63]. Bialas und Knoll [64], die Cu auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 100 °C wie in dieser Arbeit herstellten, fanden eine sehr gute Epitaxie allerdings mit ORI, die Stein [8] auf das mögliche Vorhandensein von OH-Gruppen auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Oberfläche zurückführt. Die Orientierungsbeziehung ORI lässt sich durch die niedrigere Abscheiderate von 0.13 nm/s erklären, die Bialas und Knoll verwendeten.

Die quantitative Auswertung der Polfiguren der undotierten Cu Schichten in Kapitel 4 ergab, dass ORII eine große $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Halbwertsbreite von 7° bis 11° besitzt, während bei ORI die $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Halbwertsbreite bei $\sim 1^\circ$ liegt. Ein möglicher Grund für diese hohen Halbwertsbreiten kann in einem wenig ausgeprägten Minimum der Grenzflächenenergie für ORII liegen. Die Tatsache, dass $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfiguren der Cu Schichten, die 1 at. % Al enthalten, nur ungefähr halb so große Werte für die Halbwertsbreite wie undotierte Cu Schichten zeigen, könnte auf eine mögliche Begünstigung der ORII Epitaxie bei Al Belegung der Substratoberfläche hinweisen. Eine endgültige Klärung erfordert sicherlich weitere Experimente in Kombination mit Ab initio Rechnungen.

5.1.2 Wachstumsmoden

Die Ergebnisse in Abschnitt 4.1 zeigen, dass der Bedeckungsgrad von epitaktischen Schichten, die dünner als 200 nm sind, zwischen 98 und 99% betrug. Darüber hinaus ist die bei 600 °C hergestellte 600 nm dicke Cu Schicht (ORI) nicht geschlossen. Dies deutet darauf hin, dass den Cu Schichten ein dreidimensionales Inselwachstum zugrunde liegt. Der Wachstumsprozess für ORI entspricht damit dem VW-Wachstumsmodus (Labyrinthstrukturen bei FIB Bildern in Kap. 4.1 und Anhang I), der besonders bei Metall/Keramik Materialsystemen verbreitet ist. Nach Bauer [65] lässt sich aus der Oberflächen- und Grenzflächenenergie abschätzen, ob VW-Wachstum erfolgt. VW-Wachstum wird erwartet, wenn die Summe aus Grenzflächenenergie und Oberflächenenergie der Schicht größer ist als die Oberflächenenergie des Substrats. Die Grenzflächenenergie von Cu/ α -Al₂O₃ beträgt 3.26 J/m² [66] und die von {111} Cu 1.96 J/m² [67]. Damit beträgt die Summe aus beiden 5.22 J/m². Das ist fast das 3-fache der (0001)- α -Al₂O₃ Oberflächenenergie, die nach Manassidis [68] 1.76 J/m² beträgt.

5.2. Mikrostruktur der Cu Schichten

5.2.1 Kornorientierung

Die mikrostrukturelle Charakterisierung der in der Arbeit hergestellten epitaktischen und polykristallinen Cu Schichten zeigt, dass alle eine $\{111\}_{\text{Cu}}$ Epitaxie- oder $\{111\}_{\text{Cu}}$ Fasertextur aufweisen. Für kfz Materialien wie Cu besitzen die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Oberflächen die geringste Oberflächenenergie [5]. Ein weiterer Punkt, der die Bevorzugung einer $\{111\}_{\text{Cu}}$ Orientierung erklärt, ist die annähernd gleiche Symmetrie der $\{111\}_{\text{Cu}}$ Ebene (3-zählig) und (0001)- α - Al_2O_3 Ebene (6-zählig)¹. Dies führt in den epitaktischen Cu Schichten zur Bildung zweier Domänen, die um 180° gegeneinander verdreht sind.

Da polykristalline Cu Schichten, die auf α - Al_2O_3 Substraten nach einer 500 eV Ar^+ Ionenreinigung unter gleich guten UHV ($\sim 10^{-8}$ Pa) Bedingungen wie die epitaktischen Schichten hergestellt wurden, nur $\{111\}_{\text{Cu}}$ orientierte Körner besitzen, deutet dies darauf hin, dass die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Textur überwiegend durch die Minimierung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien gewährleistet wird.

Im Gegensatz zu den erwähnten polykristallinen und epitaktischen Schichten zeigen Cu Schichten, die bei schlechtem UHV ($\sim 10^{-7}$ Pa) hergestellt wurden, auch einen Anteil an $\{100\}$ orientierten Körnern. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur. Weiss beobachtete, dass seine Cu Schichten, die in UHV abgeschieden waren, nur eine $\{111\}_{\text{Cu}}$ Textur zeigten [5]. Im Gegensatz dazu beobachteten Keller [4] und Gupta [69] in ihren im HV ($>10^{-6}$ Pa) hergestellten Cu Schichten eine gemischte $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $\{100\}_{\text{Cu}}$ Textur. Weiss konnte außerdem zeigen, dass Cu Schichten, die auf Si Substraten abgeschieden wurden, die nicht zuvor mit Ar Ionenbeschuss gereinigt wurden, einen höheren Anteil an $\{100\}$ orientierten Körner hatten als Cu Schichten auf zuvor Ar gereinigten Si Substraten. Der mögliche Einfluss von Verunreinigungen auf den Wachstumsprozess epitaktischer Cu Schichten wurde schon in Kap. 5.1 für epitaktische Schichten erwähnt. Der Einfluss steigt vermutlich mit schlechter werdendem Vakuum. Das schlechtere Vakuum führt auch zu den höheren Dichten an Zwillingen bei den polykristallinen Cu Schichten, die in der DAF Anlagen hergestellt wurden, da durch Verunreinigungen die Stapelfehlerenergie in Cu erniedrigt wird.

¹ Die Zähligkeit bezieht sich auf die Anordnung der Sauerstoffatome in der (0001) Ebene von α - Al_2O_3 [55].

5.2.2 Korngröße

Die epitaktischen Cu Schichten, die bei 600 °C ausgelagert wurden, zeigen in den Domänen Subkörner, deren Größe oft das 20 fache der Schichtdicke übersteigt. Cu Schichten, die nicht ausgelagert sind, haben ein wesentlich kleineres Verhältnis von Subkorngröße d zu Schichtdicke h . In Abb. 5.1 ist das Verhältnis Korngröße/Subkorngröße für epitaktische bzw. Korngröße/Schichtdicke für polykristalline Cu Schichten dargestellt.

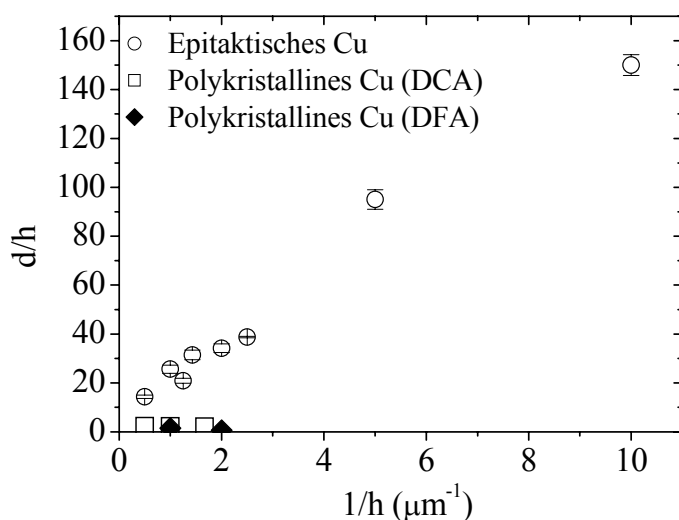


Abb. 5.1. Verhältnis Subkorngröße d bzw. Korngröße d zu Schichtdicke h in epitaktischen bzw. in polykristallinen Cu Schichten.

Das Verhältnis d/h ist für epitaktische Cu Schichten mehr als 10mal so groß als für polykristalline Schichten gleicher Schichtdicke. Dies lässt sich durch das unterschiedliche Wachstumsverhalten während der Auslagerung erklären. Nach den Erörterungen von Mullins [70] sollte die mittlere Korngröße der Schichten doppelt so groß wie die Schichtdicke sein, da die Korngrenzen durch Korngrenzenfurchen am weiteren Wachstum gehindert werden. Dies führt zu den beobachteten Korngrößen der in der DCA und DAF Anlage hergestellten polykristallinen Schichten. Die riesigen Subkörner der epitaktischen Cu Schichten mit ORII zeigen keine bzw. kaum im FIB wahrnehmbare Korngrenzenfurchen. Wagner et al. [13] beobachteten an Pb Schichten auf SrTiO_3 Substraten, die bei RT hergestellt wurden, dass bei der Auslagerung Kornorientierungen nahe oder in Orientierungsbeziehung mit dem Substrat am schnellsten wachsen und ungünstig orientierten Körner dadurch verschwinden. Ein ähnlicher Prozess dürfte zur Ausbildung von großen Subkörnern bei Cu Schichten mit ORII führen. Im Gegensatz dazu ist aufgrund geringerer Fehlorientierung von Proben mit ORI das Wachstum der Domänen wesentlich geringer.

5.3. Relaxationsmessungen

Die Relaxationsmessungen, die in Kap. 4.1 und 4.2 vorgestellt wurden dienen der Analyse von Kriechmechanismen in epitaktischen und polykristallinen Cu Schichten. Die Spannungs-Relaxationsmessungen fanden bei einer konstanten Temperatur von 100 °C statt, da dies der Substrattemperatur bei der Beschichtung der meisten Cu Schichten entsprach. Die gesamte Dehnung erfolgte thermisch und besteht aus der plastischen und elastischen Dehnung. Für die Dehnrate lässt sich schreiben:

$$\dot{\epsilon}_{th} = \dot{\epsilon}_{el} + \dot{\epsilon}_{pl} = \Delta\alpha \frac{dT}{dt} \quad (5.1a)$$

mit
$$\dot{\epsilon}_{el} = \frac{1}{M_r} \frac{d\sigma}{dt} \quad (5.1b)$$

und
$$\dot{\epsilon}_{pl} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[-\frac{\Delta F}{k_B T} \left(1 - \frac{s\sigma}{\tau}\right)\right] \quad (5.1c)$$

Dabei sind $\dot{\epsilon}_{th}$, $\dot{\epsilon}_{el}$ und $\dot{\epsilon}_{pl}$ die thermische, elastische bzw. plastische Dehnrate. dT , das hier Null beträgt, ist die zeitliche Temperaturänderung. $\dot{\epsilon}_0$ ist eine Konstante, die gleich dem Produkt aus der Versetzungsdichte ρ , dem Burgersvektor b , dem Aktivierungsabstand λ und der Schwingungsfrequenz ($\sim 10^{13}$ Hz) der Cu Atome sein darf ($\dot{\epsilon}_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$) [29]. ΔF ist die Aktivierungsenergie, die im Cu Massivmaterial notwendig ist, um die Versetzungshindernisse zu überwinden ($\Delta F = 3.5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ [71]). k ist die Boltzmann Konstante ($k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), T die Temperatur in K, bei der die Relaxationsmessungen stattfanden ($T = 373 \text{ K}$), s der Schmidfaktor, der im vorliegenden Fall 0.27 beträgt. σ ist die biaxiale Spannung in der Schicht und τ ein kritischer Schubspannungswert, der erreicht werden muss, damit Versetzungshindernisse (bei 0 K) überwunden werden.

Die aus Gl. (5.1a)-(5.1c) resultierende Differentialgleichung lässt sich in eine Geradengleichung umrechnen, deren Steigung v^* dem Aktivierungsvolumen entspricht [5, 15]:

$$\frac{k_B T}{s} \ln\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right) = \left[\frac{k_B T}{s} \ln(M_f \dot{\epsilon}) - \frac{\Delta F}{s} \right] + v^* \sigma \quad (5.2a)$$

mit
$$v^* = \frac{\Delta F}{\tau} \quad (5.2b)$$

Abb. 5.2 zeigt die Auftragungen der Spannungs-Relaxationsmessungen zur Ermittlung der Aktivierungsenergie epitaktischer (offene und schwarze Punkte) und polykristalliner (graue Punkte) Cu Schichten mit verschiedenen Schichtdicken.

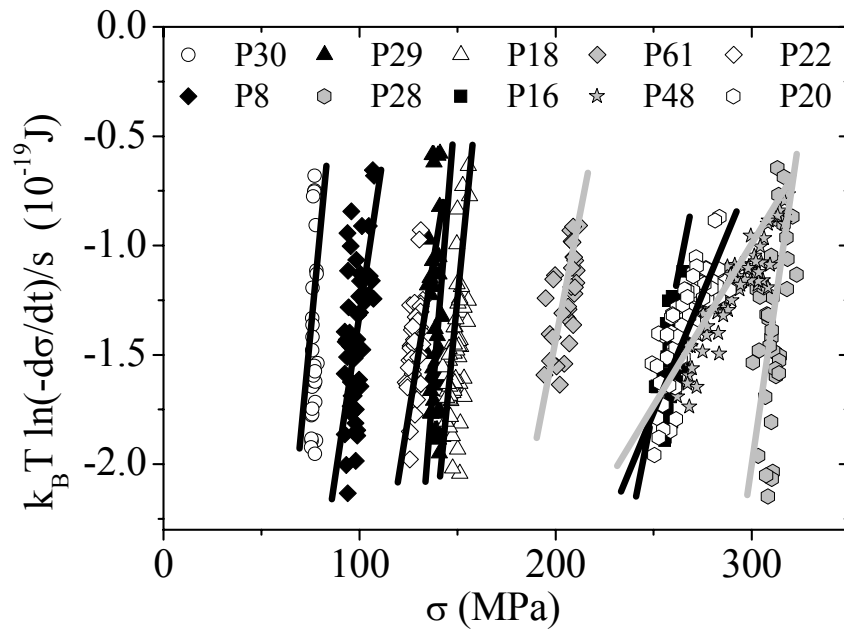


Abb. 5.2. Relaxationsmessungen in epitaktischen sowie in polykristallinen (P48, P28 und P61) Cu Schichten (siehe Text und Tabelle 5.1 für Details).

Aus dem Aktivierungsvolumen $v^* = \lambda b^2$ der einzelnen Cu Schichten wurde jeweils der Hindernisabstand λ und die Versetzungsdichte $\rho = 1/\lambda^2$ berechnet. Die Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1. Aktivierungsvolumen v^* der epitaktischen (E) und polykristallinen (P) Cu Schichten. Dabei wurden v_{fit} mit Hilfe einer automatischen Geradenanpassung und v_{man} durch eine manuelle Geradenanpassung bestimmt. v^* ist der arithmetische Mittelwert aus v_{fit} und v_{man} . d ist die Subkorn- bzw. Korngröße der Schichten

Cu Schichten	v_{fit} ($10^{-27} m^3$)	v_{man} ($10^{-27} m^3$)	v^* ($10^{-27} m^3$)	$\lambda(10^{-9} m)$ $=v^*b^{-2}$	$\rho(10^{14} m^{-2})$ $\approx\lambda^{-2}$	D (μm)	$\Delta\phi$ (°) (Halbwertsbreite)	
E	400nm (P21)	1.1	3.1	2.1	32.0	9.7	15.5	9.5±1.0
	500nm (P16)	1.5	3.6	2.55	38.9	6.6	17.1	8.5±0.9
	600nm (P8)	1.6	4.1	2.85	43.5	5.3	-	-
	800nm (P22)	1.6	4.5	3.05	46.5	4.6	16.7	10.8±1.1
	1000nm (P18)	1.7	4.8	3.25	49.6	4.1	25.6	11.0±1.0
	1000nm (P29)	1.8	6.0	3.9	59.5	2.8	-	-
	2000nm (P30)	2.0	7.5	4.75	72.5	1.9	28.7	9.0±0.9
P	500nm (P48)	1.2	1.7	1.45	22.1	20.4	0.3	-
	600nm (P28)	2.3	2.4	2.35	35.9	7.8	1.2	-
	1000nm (P61)	2.3	2.5	2.4	36.6	7.5	2.1	-

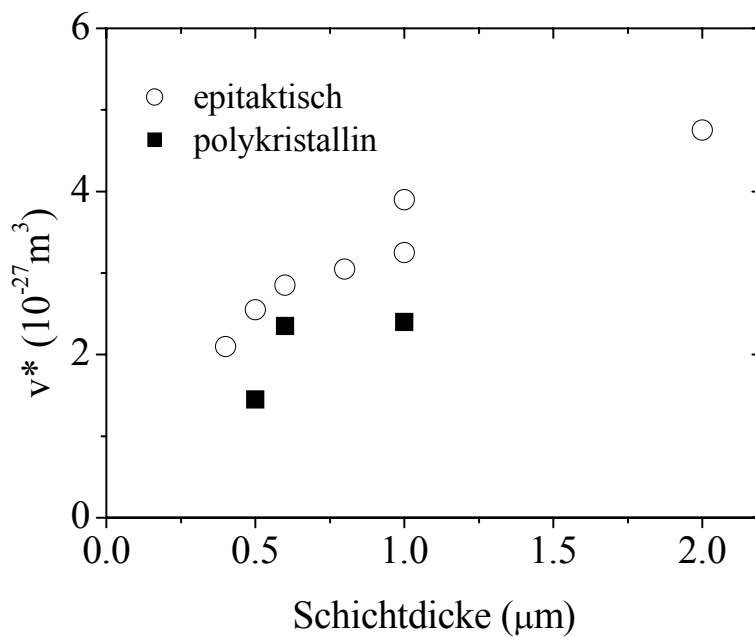


Abb. 5.3. Abhängigkeit des Aktivierungsvolumens von der Schichtdicke.

Tabelle 5.1 bzw. Abb. 5.3 zeigen, dass die Aktivierungsabstände für alle Cu Schichten stets kleiner sind als die Schichtdicke. Für epitaktische Schichten ist dieser Wert trotz der Einengung der Versetzung durch Zwillingskorngrenzen parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche, wie z.B. die in-situ TEM Messungen in Kap. 4.2 belegen, deutlich kleiner als die Zwillingsabstände. Diese Diskrepanz kann ein Hinweis auf die Stärke der Hindernisse und/oder auf zusätzliche Hindernisse z.B. durch Versetzungswechselwirkung, sein [28]. Die Aktivierungsvolumina zeigen jedoch für die epitaktischen sowie polykristallinen Cu Schichten eine Abnahme mit abnehmender Schichtdicke, was auf einen Größeneffekt während der plastischen Verformung hindeutet.

Für polykristalline Schichten ist der kleinere Aktivierungsabstand auf die geringe Korngröße sowie auf Zwillinge, die schräg zur Schichtoberfläche liegen zurückzuführen. Keller [4] beobachtete das Auftreten von gekrümmten Versetzungen, die in den Zwillingen während des Abkühlzyklus unterhalb von 120 °C verbleiben. Eine Überlagerung der verschiedenen Einengungseffekte, die Behinderung der Versetzungsbewegung durch Korngrenzen und Zwillinge, oder auch erschwerte Versetzungsnukleation [37] können phänomenologisch die kleinen Aktivierungsabstände und ihrer Schichtdickenabhängigkeit erklären.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Versetzungsdichte mit der Schichtdicken wurde von Keller et al. [36] bzw. von von der Hagen [72] an unpassivierten und passivierten polykristallinen Cu Schichten festgestellt. Keller et al. bestimmten die Versetzungsdichte von Cu Schichten mit Schichtdicken zwischen 450 und 1000 nm röntgenographisch und fanden für unpassivierte Cu Schichten Versetzungsdichten von $3.7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ für eine 600 nm und $4.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ für eine 1000 nm dicke Cu Schicht. Geringere Werte lieferten die Dämpfungsmessungen von von der Hagen, der für 1000 bzw. 2000 nm dicke Cu Schichten eine Versetzungsdichte von ca. $7 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$ bzw. $3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$ fand [72]. Die Abweichungen im Vergleich zu den Versetzungsdichten der polykristallinen Cu Schichten in dieser Arbeit liegen vermutlich in den unterschiedlichen Methoden. Die Breite der Hindernisse wurde in dieser Arbeit gleich b angenommen, während bei der röntgenographischen Methode die Peakbreite direkt mit der Versetzungsdichte korreliert wurde, ohne anderen Defekte wie Korngrenzen zu berücksichtigen. Für die Bestimmung der Versetzungsdichte mit der Dämpfungsmessung wurde die Schichtdicke als Versetzungsbogenlänge angenommen.

Weiss, der ähnlich hergestellte polykristalline Cu Schichten wie in dieser Arbeit untersuchte, maß die Spannungsrelaxation an einer 1000 nm dicken Schicht auf Si Substrate für verschiedene Temperaturen. Daraus ermittelte er eine Versetzungsdichte von $1.9 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ bei 120 °C. Dieser Wert ist in der Größenordnung wie der entsprechenden Wert von $\sim 0.8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ in dieser Arbeit. Da Weiss die Versetzungsdichte für weitere Schichtdicken nicht ermittelt hat, konnte kein Vergleich der Schichtdickenabhängigkeit der Versetzungsdichte, die aus Spannungs-Relaxationsmessungen bestimmt wurde, durchgeführt werden.

Relaxationsmessungen epitaktischer Cu Schichten zeigen eine Abnahme der Aktivierungsabstände mit abnehmender Schichtdicke. Dies deutet darauf hin, dass Versetzungen durch die Abnahme der Schichtdicke stärker in ihrer Bewegung behindert werden. Dies ist in Übereinstimmung mit der zunehmenden Steigung des plastischen Teils der Spannungs-Temperaturkurven beim Abkühlen mit abnehmender Schichtdicke.

Zu erwähnen ist allerdings, dass bei TEM Untersuchungen einer 200 nm dicken epitaktischen Cu Schicht eine Versetzungsdichte von lediglich $2.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ gefunden wurde (Kap. 4.1.4). Dies deutet darauf hin, dass die Stärke und Breite der Versetzungshindernisse nicht konstant, sondern selbst schichtdickenabhängig ist. Dies würde erklären, wieso Versetzungsdichten, die aus Spannungsmessungen bestimmt wurden mit abnehmender Schichtdicke ansteigen, während im TEM z.B. für polykristallinen Cu Schichten mit abnehmender Schichtdicke immer weniger Versetzungen beobachtet werden [32].

5.4. Plastizität in Cu Schichten

5.4.1 Grundlagen

Dehnungen in dünnen Cu Schichten

Es ist wichtig, sich vor dem Beginn dieses letzten Teils der Diskussion in Erinnerung zu rufen, dass die Verformung der Schichten allein durch die thermische Dehnung verursacht wird. Diese setzt sich aus der elastischen (ϵ_{el}) und plastischen (ϵ_{pl}) Dehnung zusammen.

$$\epsilon_{pl} + \epsilon_{el} = \Delta\alpha\Delta T \quad (5.3a)$$

Aus den Spannungs-Temperaturmessungen lassen sich beide Werte bestimmen, wie Abb. 5.4 veranschaulicht. Dabei gilt:

$$\epsilon_{el} = \frac{\Delta\sigma}{M_f} \quad \text{und} \quad \epsilon_{pl} = \Delta\alpha\Delta T' \quad (5.3b)$$

$\Delta\sigma$ ist die Spannungsdifferenz des elastischen Verformungsbereichs wie es in Abb. 5.4 veranschaulicht ist. M_f ist der biaxiale E-Modul von Cu für die $\{111\}_{Cu}$ Textur [1]. $\Delta T'$ entspricht der Temperaturdifferenz im plastischen Verformungsbereich und $\Delta\alpha$ ist die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Cu und (0001)- α - Al_2O_3 .

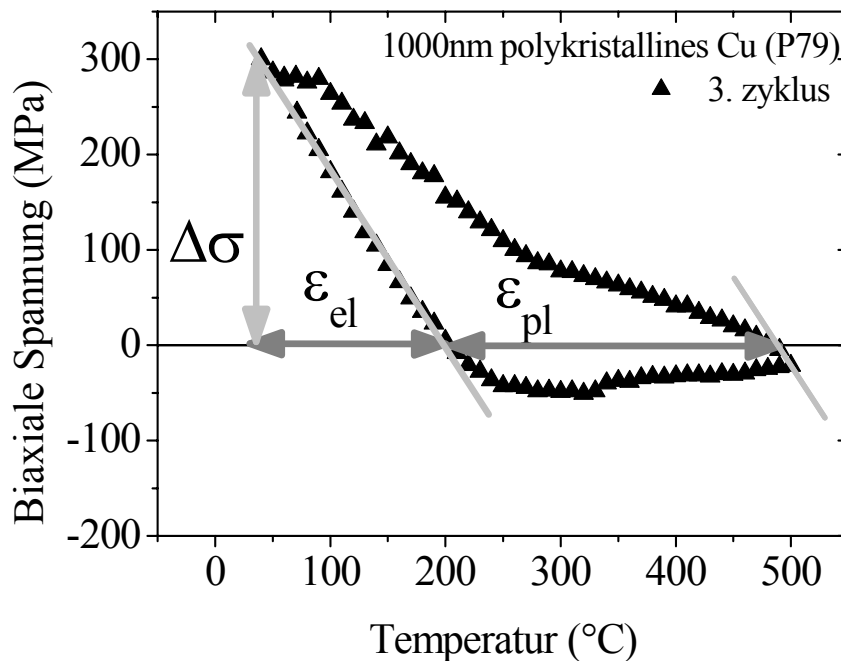


Abb. 5.4. Darstellung der elastischen (ϵ_{el}) und plastischen (ϵ_{pl}) Dehnung sowie der Spannungsdifferenz $\Delta\sigma$ im elastischen Verformungsbereich einer 1000 nm dicken, polykristallinen Cu Schicht (P79, DAF).

In Abb. 5.5a-b sind die plastischen und elastischen Dehnungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke zusammengefasst. Die Gesamtdehnung ist mit dem theoretischen Wert, der aufgrund der Temperaturabhängigkeit von $\Delta\alpha$ bei 0.5-0.55% liegt (schraffierter Bereich in Abb. 5.5 a-b), vergleichbar. Damit entspricht innerhalb der Messgenauigkeit die Summe aus elastischer und plastischer Dehnung der polykristallinen und epitaktischen Cu Schichten der Gl. (5.3a). Die Fehlerbalken in Abb. 5.5a-b resultieren aus den Streuungen der Spannungsmessungen in Tabellen 4.5 und 4.9 (~8%) und der Schichtdicke (~10%).

Für Cu Schichten steigt der Anteil der plastischen Dehnung mit der Schichtdicke an. Die dünneren Schichten verformen sich unabhängig von der Mikrostruktur mit einem höheren elastischen Anteil als dickere Schichten. Dieser Effekt ist bei polykristallinen Cu Schichten ausgeprägter als bei epitaktischen Cu Schichten (vgl. Abb. 5.5a und 5.5b) und kann durch erschwerte Versetzungsbewegung und/oder Nukleation mit abnehmender Schichtdicke verursacht werden.

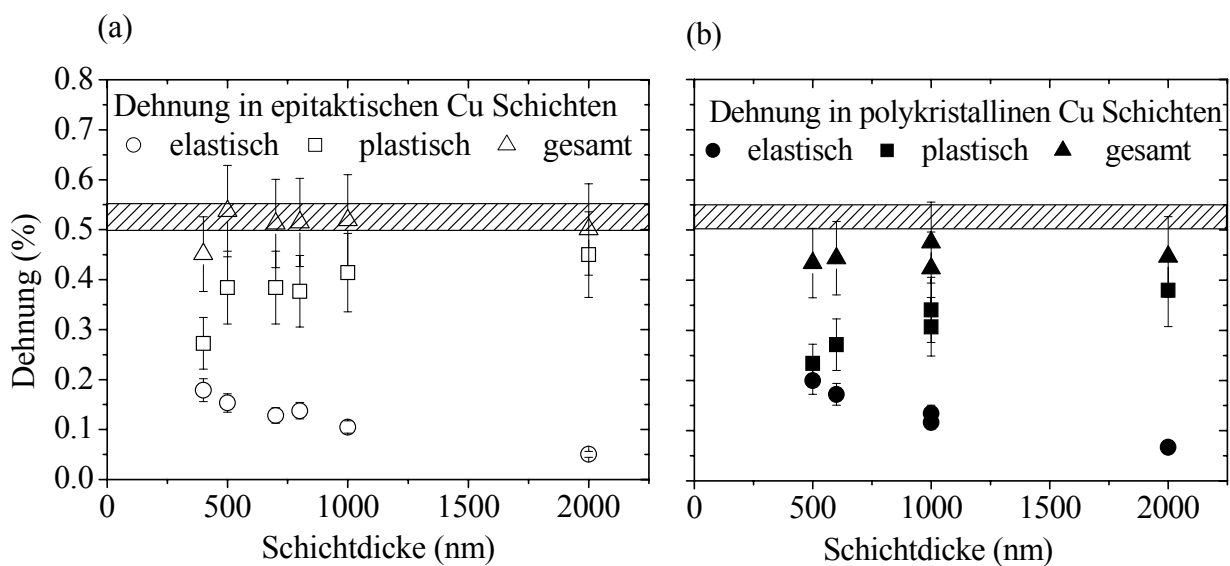


Abb. 5.5. Thermische Dehnungen in den Cu Schichten. (a) Undotierte epitaktische Cu Schichten. (b) Polykristalline Cu Schichten.

Mechanismen des Spannungsabbaus in dünnen Cu Schichten

Verformungsmechanismen in dünnen Schichten hängen stark von der Mikrostruktur ab, da die Mikrostruktur die Art des Spannungsabbaus in dünnen Schichten bestimmt. In dieser Arbeit wurden zwei Mikrostrukturen, polykristalline und epitaktische Cu Schichten

untersucht, die sich hinsichtlich der bevorzugten $\{111\}_{\text{Cu}}$ Orientierung sehr ähnlich sind, sich aber im Verhältnis Schichtdicke zu Korngröße stark unterscheiden. Von Blankenhagen [37] argumentiert in seiner Arbeit über das Versetzungsquellenmodell in dünnen Schichten, dass die kleinere Dimension, Schichtdicke oder Korngröße, die Plastizität in dünnen Metallschichten bestimmt. Ein weiterer Mechanismus des Spannungsabbaus in dünnen Schichten, der auch das Verhältnis Schichtdicke zu Korngröße berücksichtigt, ist das eingeeengte Diffusionskriechen entlang der Korngrenzen (Constrained Diffusional Creep) [26]. Beide Mechanismen können in polykristallinen Cu Schichten auftreten und werden im nachfolgenden diskutiert. Wie in Abb. 5.1 zu sehen ist, ist das Verhältnis Subkorngröße zu Schichtdicke für die ausgelagerten epitaktischen Schichten so groß, dass keine signifikante Einschränkung der Versetzungsbewegung durch Subkorn Grenzen oder Domänengrenzen auftreten sollte. In dieser Weise lässt sich der Einfluss von Korngrenzen auf die Versetzungsplastizität der dünnen Cu Schichten minimieren und der Einfluss der Schichtdicken gezielt untersuchen. Dies wird in Kap. 5.4.3 diskutiert.

Abb. 5.6 vergleicht den Spannungs-Temperaturverlauf einer 1000 nm dicken epitaktischen Cu Schicht mit einer polykristallinen Cu Schicht gleicher Schichtdicke. Da die Subkorngröße in epitaktischen Cu Schichten mindestens der 5 fachen Korngröße polykristalliner Schichten entspricht und die Domänen mit Kippwinkelkorngrenzen von ca. $60 \pm 6^\circ$ aufwachsen, spielt im Gegensatz zu den polykristallinen Schichten das eingeschränkte Diffusionskriechen entlang von Korngrenzen während der plastischen Verformung der epitaktischen Schichten keine relevante Rolle. Dies erklärt die Abwesenheit des für polykristalline Cu Schichten charakteristischen Druckspannungsmaximums im ersten Aufheizzyklus bei epitaktischen Cu Schichten. Die plastische Verformung der epitaktischen Schichten basiert unabhängig von der Temperatur auf Versetzungsplastizität. Bei RT ist die Versetzungsplastizität relevant für beide Schichtarten, wobei polykristalline Schicht aufgrund ihrer höheren Korngrenzendichte mehr Hindernisse aufweisen, die so zu höheren Spannungen führen. Das Einfrieren von Diffusionsprozessen unterhalb von 300°C führt zum starken Spannungsanstieg der polykristallinen Schichten. Da die Versetzungsplastizität in den polykristallinen Schichten durch Korngrenzen stärker eingeschränkt ist als in epitaktischen Schichten, kommt es in polykristallinen Schichten zu höheren Verfestigungsraten beim weiteren Abkühlens (Pfeil in Abb. 5.6)

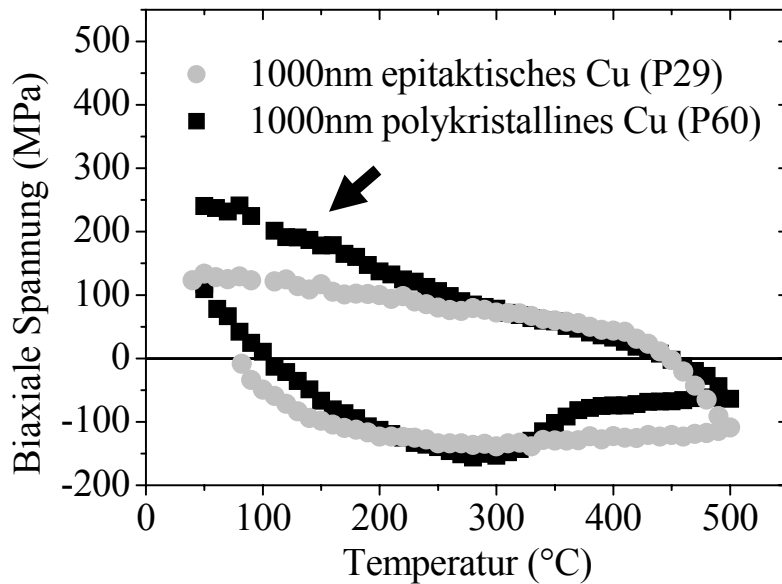


Abb.5.6. Biaxiale Spannungen in 1000 nm dicken epitaktischen und polykristallinen Cu Schichten.

5.4.2 Polykristalline Cu Schichten

Einfluss der Mikrostruktur auf die Spannungs-Temperaturkurven

In Abb. 5.7 ist das thermomechanische Verhalten einer 1000 nm dicken Cu polykristallinen Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dem einer 1000 nm dicken Cu Schicht auf Si Substrat von Weiss [5] gegenüber gestellt. Beide Schichten wurden in der gleichen Anlage abgeschieden.

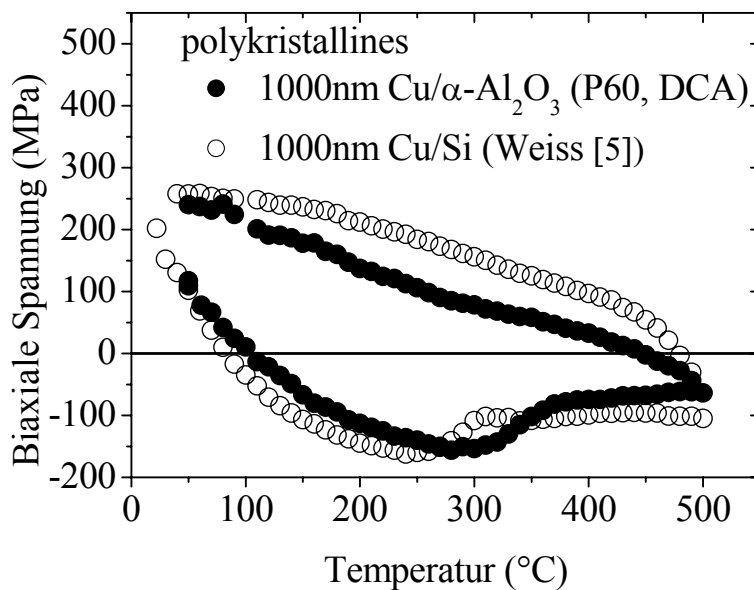


Abb. 5.7. 1000 nm dicke polykristalline Cu Schichten auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Si Substrat. Die Cu Schicht auf Si Substrat stammt von Weiss [5] und wurde in derselben Anlagen hergestellt wie die Cu Schicht auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die polykristallinen Cu Schichten auf α -Al₂O₃ Substrat zeigen einen ähnlichen Spannungsverlauf wie polykristalline Cu Schichten, die in der Literatur beschrieben wurden [4, 5, 22, 25]. Die thermische Dehnung der Cu Schichten ist geringfügig unterschiedlich und beträgt beim Zyklieren zwischen RT und 500 °C für Cu auf α -Al₂O₃ ~0.55% und für Cu auf Si ~0.69%. Das Druckspannungsmaximum zwischen 200 und 300 °C und der nachfolgende Spannungsabbau ist nach Weiss [27] auf eingeengtes Diffusionskriechen zurückzuführen. Am Ende des Aufheizzyklus zeigt die Cu Schicht auf α -Al₂O₃ Substrat kleinere Druckspannungen als die Schicht von Weiss. Dieses Verhalten ist in der Literatur bekannt [4, 5] und wird durch unterschiedlich gute Haftung der Cu Schichten auf dem Substrat erklärt. Da allerdings im vorliegenden Fall keine Delamination beobachtet wurde und die Schichtabscheidung nach einer Ar⁺-Sputterreinigung des Substrats erfolgte, sollte die Haftung zwischen Cu und α -Al₂O₃ Substrat gut sein, wie auch die Untersuchungen der Bindungen zwischen Cu und α -Al₂O₃ von Gao et al. [73] zeigen. Baglin et al. [9] berichten ebenfalls, dass eine hochenergetische Ar Reinigung die Haftung von Cu auf Al₂O₃ verbessert. Daneben kann der leicht unterschiedliche Spannungsverlauf bei hohen Temperaturen auch durch die Mikrostruktur der Cu Schichten verursacht werden. Kleinere Korngrößen und höhere Zwillingsdichte bedeuten mehr Diffusionswege und somit eine stärkere Spannungsrelaxation, wie das Modell für eingeengtes Diffusionskriechen von Gao et al [26] mit:

$$\sigma = \sigma_k \left[1 - \frac{4h}{d} \tanh \frac{d}{4h} \right] \quad (5.4)$$

vorhersagt. Dabei ist h die Schichtdicke, σ_k die Spannung im Inneren des Kornes und σ die mittlere Schichtspannung unter der Annahme, dass die Spannung an der Korngrenze vollständig relaxiert ist. Die Gleichung (5.4) zeigt, dass die mittlere Spannung in dünnen Schichten nur vom Verhältnis Schichtdicke zu Korngröße abhängt, wenn die eingeengte Korngrenzdiffusion allein zum Spannungsabbau beitragen würde. Dabei werden Spannungen umso stärker abgebaut, je kleiner d/h ist. Wie in der Tabelle 5.2 zu sehen ist, ist die mittlere Korngröße ca. 2.1mal so groß wie die entsprechende Cu Schichtdicke für die Schichten, die in der DCA hergestellt wurden. Bei den Schichten von Weiss lag der Wert mit 2.4 vergleichbar.

Tabelle 5.2. Vergleich zwischen den in der Literatur von Keller et al. [4] und Weiss [5] berichteten Mikrostrukturen mit der Mikrostruktur polykristalliner Cu Schichten auf Al_2O_3 aus der vorliegenden Arbeit. Die verwendeten Herstellungsanlagen DCA und DAF, sowie die gemessenen Korngrößen und -orientierungen sind zum Vergleich mit angegeben. Die Proben von Keller [4] wurden im HV System hergestellt.

Schichtdicke h(μm)	Autor/Anlage	Korngröße	Zwillingsdichte (μm^{-2})	d/h	Kornorientierung
0.5 μm	DAF	0.31 \pm 0.01	0.82	0.6	{111} mit {100}
	Weiss [5](DCA)	1.4	0.08	2.8	{111} mit {100}
0.6 μm	DCA	1.2 \pm 0.1	0.06	2.2	{111}
	Keller [4] (HV)	0.9	-	1.5	{111} mit {100}
1 μm	DAF	1.0 \pm 0.1	0.09	1.0	{111} mit {100}
	DCA	2.1 \pm 0.1	0.05	2.1	{111}
	Weiss [5](DCA)	2.4	0.06	2.4	{111} mit {100}
	Keller [4](HV)	1.2	-	1.2	{111} mit {100}
2 μm	DCA	4.6 \pm 0.1	0.01	2.3	{111}
	Weiss [5](DCA)	3.7	0.03	1.9	{111} mit {100}

Ein ähnliches Verhalten wird in der vorliegenden Arbeit beim Vergleich zwischen 1000 nm dicken Cu Schichten aus der DCA und DAF Anlage beobachtet (Abb. 5.8). Die Korngröße und die Zwillingsdichte liegen bei 2.1 μm und 0.05 μm^{-2} für die Schicht aus der DCA und bei 1.0 μm und 0.09 μm^{-2} für die Probe aus der DAF Anlage (siehe auch Tabelle 5.2 und Kap. 4.2). Entsprechend geringer ist die Spannungshysterese der in der DAF hergestellten Schicht bei hohen Temperaturen im Vergleich zu der Probe aus der DCA Anlage.

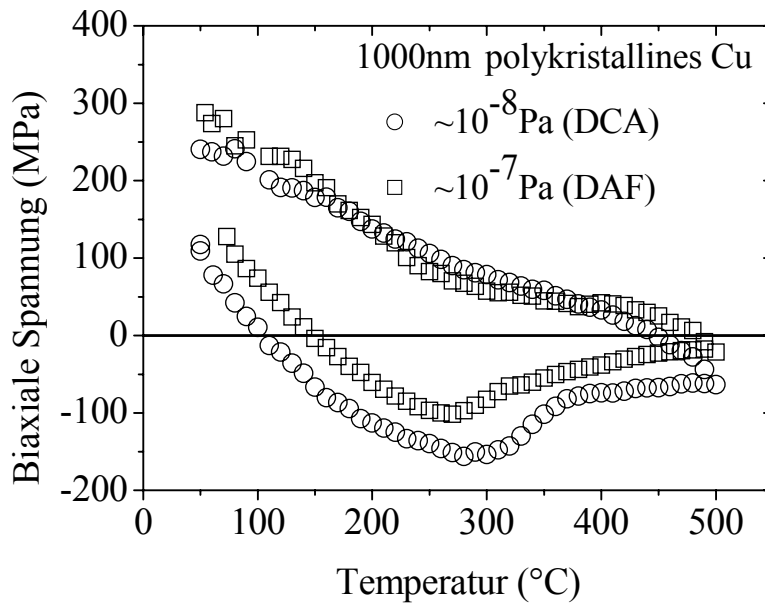


Abb.5.8. Vergleich der Spannungs-Temperaturkurven von 1000 nm dicken, polykristallinen Cu Schichten aus der DAF und DCA Anlage. Der Basisdruck in der DAF Anlage beträgt 10^{-7} Pa und in der DCA Anlage dagegen 10^{-8} Pa. Die Cu Schicht aus der Anlage mit dem besseren Basisvakuum zeigen größere Körner (siehe auch Tabelle 5.2).

Für den Vergleich der DCA Cu Schichten auf α -Al₂O₃ und Si bleibt diese Erklärung, unbefriedigend, da die Korngrößen und Zwillingsdichten vergleichbar sind. Nicht auszuschließen ist, dass eine unterschiedlich starke Behinderung der eingegengten Korngrenzendiffusion durch verschieden starke Oberflächenoxidbildung hervorgerufen wurde. Auf allen Cu Oberflächen bildet sich an Luft das Oxid Cu₂O, dessen Dicke in Abhängigkeit von der Zeit, der die Probe vor der Spannungsmessung der Luft ausgesetzt war, zunimmt. Je dicker die Oxidschicht, umso langsamer ist der Relaxationsvorgang. Da Weiss keine Oberflächenuntersuchungen an seinen undotierten Cu Schichten berichtet, verhindert dies einen Vergleich der Oberflächenoxidicken. Es ist möglich, dass die Oxidschichtdicke der Cu/SiN_x/Si kleiner ist als bei Cu/ α -Al₂O₃ Proben, da dort stets eine starke Oxidationsanfälligkeit beobachtet wurde.

Fließspannungen in polykristallinen Cu Schichten bei 500 °C

Nach der Gleichung (5.4) sollten Spannungen in Cu Schichten gleich sein, wenn sie ein ähnliches h/d zeigen. Dies erklärt, dass in der DCA bei 100 °C hergestellte Cu Schichten auf α -Al₂O₃ unabhängig von der Schichtdicke bei 500 °C Spannungen von ~60 MPa aufweisen

(siehe Abb. 5.9). Obwohl das Diffusionskriechen als Mechanismus zum Spannungsabbau in den Cu Schichten bei höheren Temperaturen auftritt, sind weitere Spannungs-Abbaumechanismen wie thermisch aktiviertes Versetzungsgleiten [5] oder thermisch aktiviertes Klettern nicht ausgeschlossen.

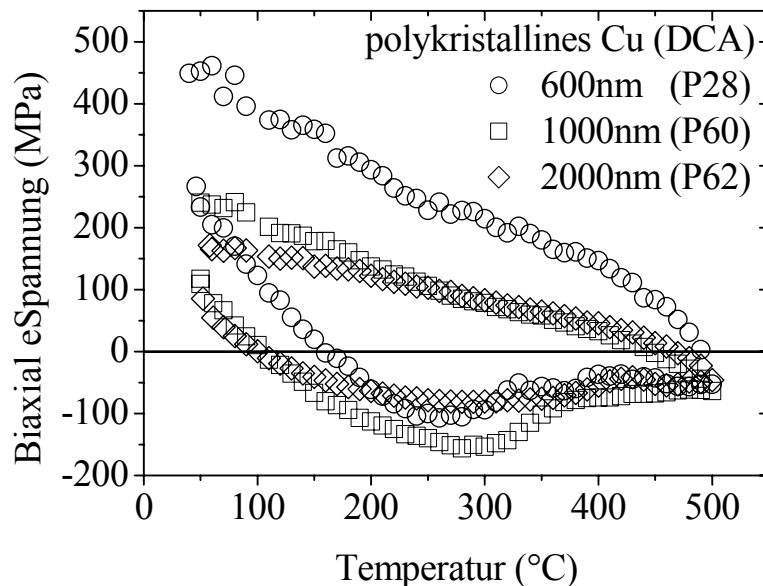


Abb. 5.9. Thermomechanische Spannungskurven polykristalliner Cu Schichten (DCA) verschiedener Schichtdicke.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei höheren Temperaturen nimmt während des Abkühlens auf RT die biaxiale Spannung deutlich mit der Schichtdicke zu. Die entsprechenden Steigungen, die zwischen 0.4 und 1.1 MPa/K liegen, werden in der Literatur auf Kaltverfestigung („Work Hardening“) zurückgeführt [39]. Da die Diffusionsmechanismen beim Abkühlen auf RT einfrieren und dort nicht mehr relevant sind, helfen nur Versetzungsmechanismen beim Spannungsabbau in den Schichten.

Abb. 5.10 zeigt neben den bereits diskutierten konstanten Werten der Druckspannungen die Zugspannungen bei 40 °C für polykristalline Cu Schichten. Dünnere Cu Schichten zeigen höher Spannungen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Literatur [1-5, 25, 32]. Da die nominelle Schichtdicke der meisten Proben kleiner als die entsprechende Korngröße ist, wurden die σ_{40} Daten zuerst mit der Modellrechnung der geometrisch eingegengten Versetzungsbewegung von Nix [1] (siehe auch Gl. 2.6) verglichen. Trotz des gleichen Trends

in der Schichtdickenabhängigkeit sind die experimentellen Fließspannungen ~ 4 -mal größer als die vorhergesagten Fließspannungen des Nix-Modells. Die Tatsache, dass dieses Modell keine Versetzungshindernisse wie z.B. Korngrenzen berücksichtigt, dürfte die beobachtete Diskrepanz erklären. Keller [36] versuchte diese Problematik zu lösen, in dem sie zuerst eine für dünne Schichten angepassten Hall-Petch Beziehung berücksichtigte und Taylor-Verfestigung annahm [36]. Das Zusammenwirken dieser Verfestigungsmechanismen konnte aber experimentell für dünne Schichten nicht nachgewiesen werden. Von Blanckenhagen [37] schlägt in seinem Modell vor, dass die Versetzungsnukleation in dünnen Schichten durch Korngrenzen und Grenzflächen behindert wird und er ermittelte Schichtspannungen, die dem 4 fachen der Orowan Spannung entsprechen. Die mittlere Hindernislänge ist dabei die Schichtdicke oder Korngröße, je nachdem welche Dimension kleiner ist. Abb.5.10 zeigt, dass dieses Modell die gemessenen Fließspannungen bei 40 °C besser widerspiegelt als das Nix-Modell. Allerdings ist noch unklar, ob Versetzungsquellen in der Mitte der Cu Schichten dem tatsächlichen Dünnschichteffekt zugrunde liegen. Dehm et al. liefern jedoch Hinweise, dass solche Versetzungsquellen in Cu Schichten vorliegen können [38].

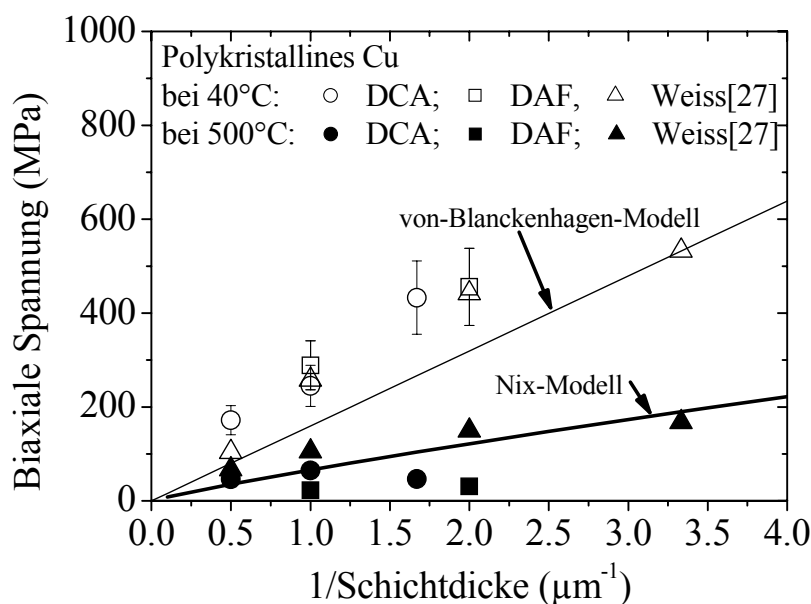


Abb. 5.10. Biaxiale Spannungen der polykristallinen Cu Schichten in Abhängigkeit von der reziproken nominellen Schichtdicke. Die dicke durchgezogene Linie entspricht Spannungsvorhersage des Nix-Freund Modells [1]. Dabei wurde Gl. 2.6 ohne Oxidbeitrag mit $\nu=0.33$, $\mu_{\text{Cu}}=42.1 \text{ GPa}$, $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}=180.3 \text{ GPa}$, $b=2.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\beta=1$, $\phi=70.5^\circ$, $\theta=35.3^\circ$, $\alpha=60^\circ$ verwendet. Die gleichen Werte für b , μ_{Cu} , ϕ und θ wurden zur Berechnung des Quellenmodells (Gl. 2.8) von von Blanckenhagen [37] (dünne Linie) verwendet.

5.4.3 Undotierte epitaktische Cu Schichten

Die Ergebnisse der Spannungsmessungen in Kap. 4.1 und 4.2 zeigen, dass undotierte epitaktische Cu Schichten wesentlich kleinere Fließspannung bei RT zeigen als polykristalline Schichten gleicher Schichtdicke (siehe auch Abb. 5.6). Die Spannungen der Schichten bleiben jedoch höher als bei massivem Cu und liegen zumeist oberhalb der mit Hilfe des Nix-Modells berechneten Spannungen. Das Nix-Modell wird hier erwähnt, da in-situ TEM Untersuchungen (Kap. 4.1) zeigten, dass Versetzungen an der Schicht-Substratgrenzflächen ein Versetzungssegment ablegen. Abb. 5.11 vergleicht die Fließspannung bei 40 °C mit dem Nix-Modell.

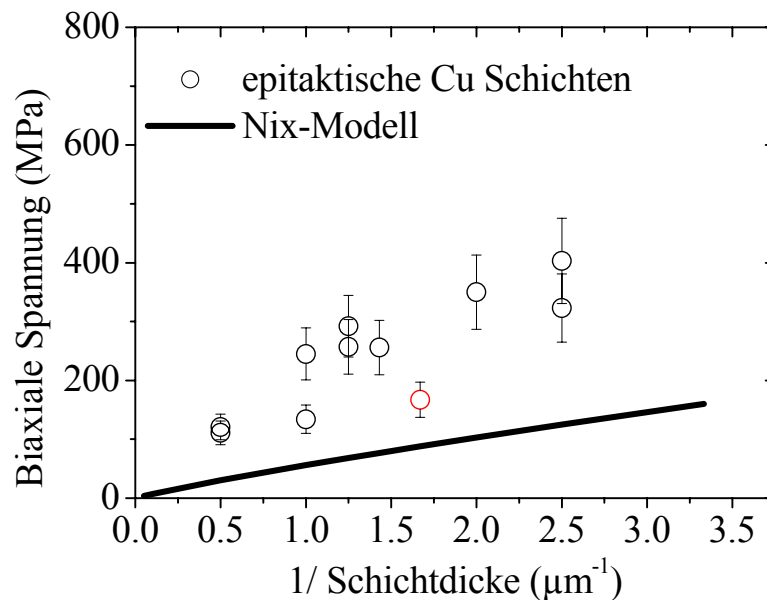


Abb. 5.11. Fließspannungen der undotierten epitaktischen Cu Schichten bei 40 °C. Die Werte liegen oberhalb denen des Nix-Modells. Zur Berechnung des Nix-Modells wurden dieselben Werte wie in Abb. 5.10 verwendet. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die maximale Fehlerangabe bei den Spannungsmessungen in Tabellen 4.6.

Die Fließspannung der undotierten epitaktischen Cu Schichten liegen zwischen den Werten des Nix-Modells und den gemessenen Spannungswerten polykristalliner Cu Schichten auf α - Al_2O_3 Substrat (siehe auch Abb. 4.36). Die gemessenen Fließspannungen liegen vermutlich höher als das Nix-Modell, da die epitaktischen Cu Schichten nicht perfekt einkristallin sind. Die nominell epitaktischen Cu Schichten bestehen aus zwei zwillingsorientierten Domänen. Zusätzlich treten Subkörner auf, die bis zu $\pm 6^\circ$ um die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Schichtnormale verdreht sind.

Darüber hinaus zeigen in-situ TEM Untersuchungen (Kap. 4.1.4), dass Versetzungen an Zwillingsgrenzen, die parallel zum Substrat verlaufen, eine Grenzflächenversetzung ablegen. Dies entspricht nicht dem klassischen Nix-Modell (Gl. 2.5), sondern stellt eine weitere Einengung der Versetzungsbewegung dar. Im folgenden wird versucht, das Nix-Modell so zu erweitern, dass Zwillingsgrenzen als Versetzungsbarrieren wie in Abb. 5.12 dargestellt, mitberücksichtigt werden.

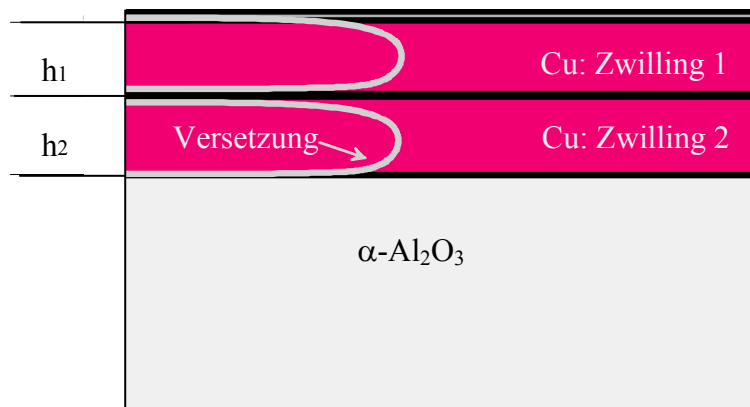


Abb. 5.12 Darstellung der „threading“ Versetzungen in einer Cu Schicht mit einer Zwillingskorngrenze in der Mitte der Schicht parallel zum Substrat. Versetzungen, die durch Zwillingslamelle 2 gleiten, legen sowohl an der Grenzfläche zum Substrat als auch an der Zwillingskorngrenze ein Versetzungssegment ab.

Die mittlere Spannung σ der Schicht mit der Schichtdicke h und den Zwillingsdicken h_1 und h_2 (Abb. 5.12) lässt sich mit der von Voigt eingeführten Formel für Verbundwerkstoffe berechnen:

$$\sigma h = \sigma_1 h_1 + \sigma_2 h_2 \quad (5.5)$$

Dabei sind σ_1 und σ_2 die Spannungen in den jeweiligen Zwillingslamellen.

Die Berechnung der Spannung innerhalb einer Zwillingslamelle für eine 60° Versetzung erfolgt mit Hilfe des Nix-Modells für eine passivierte Cu Schicht der Schichtdicken $h_2=h/2$ mit einer Passivierung der Dicke $h_1=h/2$, die aus Cu besteht:

$$\sigma_2 = \frac{(1 - \nu \cos^2 \alpha) b \sin \varphi}{4\pi(1 - \nu) \cos \lambda \cos \varphi} \left(\frac{1}{h_2} \right) \left[\frac{2\mu_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \mu_{\text{Cu}}}{\mu_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} + \mu_{\text{Cu}}} \ln \left(\beta_1 \frac{h_2}{b} \right) + \mu_{\text{Cu}} \ln \left(\beta_2 \frac{h_1}{b} \right) \right] \quad (5.6)$$

Dabei sind alle anderen Parameter bereits in Abschnitt 2.5 eingeführt.

Da sich Zwilling 1 nicht direkt auf dem steifen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat befindet, erfolgt die Berechnung von σ_1 nach dem Freund-Modell [33]. Die aus diesem Modell erfolgte kritische Spannung verdoppelt sich, wenn die Schicht eine Passivierung aufweist [74] und lautet dann:

$$\sigma_1 \approx \frac{\sqrt{3} \mu_{\text{Cu}} b}{4\pi(1 - \nu)} \left(\frac{1}{h_1} \right) \left[(4 - \nu) \ln \left(\frac{2h_1}{b} \right) - \frac{3}{2} \right] \quad (5.7)$$

Ein ähnliches Ergebnis würde man auch mit Hilfe der entsprechenden Gleichung von Nix [1] erhalten. Abb. 5.13 zeigt, dass die Fließspannungswerte σ aus Gl. (5.6) und (5.7) für $h_1=h_2=h/2$ mit abnehmender Schichtdicken steigen und die experimentellen Spannungswerte σ_{40} der epitaktischen Cu Schichten genauer beschreiben als das Nix-Modell. Dabei stellt das Nix-Modell unter der Annahme der halben Schichtdicke eine obere Grenze und das Freund-Modell eine untere Grenze von Spannungswerten dar. Die meisten experimentellen Werte liegen über die theoretischen Kurven. Das Nix-Modell (mit $h/2$) liefert aber eine gute Näherung für die experimentellen Ergebnisse. Zur Ergänzung ist auch eine theoretische Kurve eingesetzt, die man aus der Mittelwertbildung von σ_1 und σ_2 (gemäß Gl. 5.5) erhält.

Die einkristalline 600 nm dicke epitaktische Cu Schicht (P8), die keine Zwillinge zeigt ist mit $\sigma_{40}=167$ MPa in Übereinstimmung mit den Werten aus dem Nix-Modell. Dabei wurde eine Passivierung der Schicht berücksichtigt, da hochauflösende TEM Untersuchung in Kap. 4.1 und chemische Oberflächenanalyse (Anhang III) auf eine Cu_2O Schicht an der Oberfläche hinweisen.

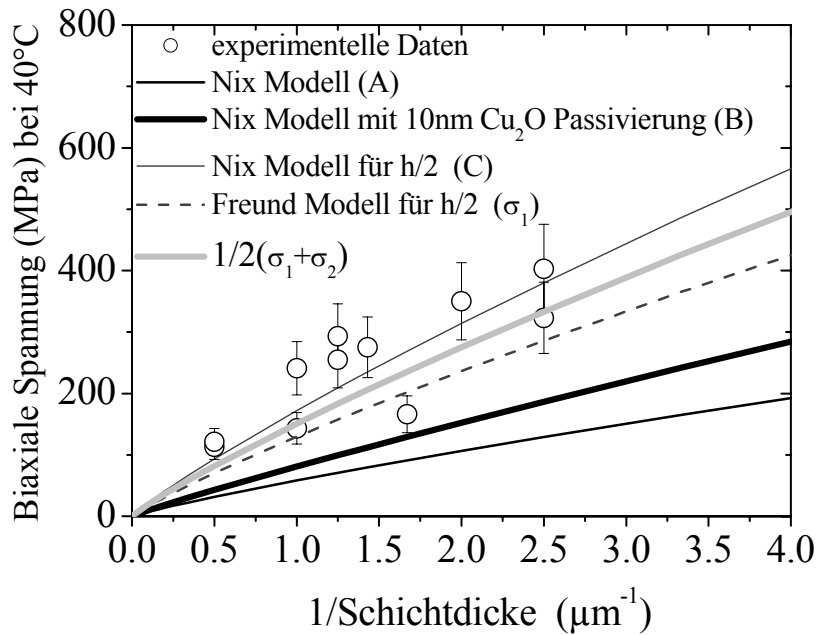


Abb. 5.13. Abhängigkeit der Fließspannung von der Schichtdicke für undotierte Cu Schichten. Die Gl. (5.6) und (5.7) beschreiben die experimentellen Werte als σ_1 und σ_2 Vorhersagen. Zur Berechnung des Nix-Modells wurden $\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} \approx 110 \text{ GPa}$ und dieselben Werte wie in Abb. 5.10 verwendet. Das Nix-Modell (A) folgt Gl. 2.6, wobei für h die gesamte Schichtdicke eingesetzt wurde. Das Nix Modell (B) berücksichtigt eine 10nm dicke Cu_2O -Passivierung. Das Nix-Modell (C) folgt Gl. 5.6, wobei $h_2 = h/2$ eingesetzt wurde wegen der Zwillingsgrenzen und die darüber liegenden Cu-Lage wie eine Passivierung behandelt wurde. Das Freund-Modell folgt Gl. 5.7, wobei $h_1 = h/2$ verwendet wurde.

Die Zwillinge, die parallel zu der Schicht-Substratgrenzfläche liegen, sind ein wesentlicher Unterschied zwischen der Mikrostruktur der epitaktischen Cu Schichten in dieser Arbeit und den epitaktischen Al Schichten von Dehm [38], deren Fließspannungen sich durch das Nix-Modell gut beschreiben ließen [38]. Al besitzt eine hohe Stapelfehlerenergie von 0.14 Jm^{-2} . Dieser Wert ist 3.5 Mal höher als bei Cu [75]. Ein zusätzlicher Unterschied liegt in die Epitaxieausprägung, die für undotierte epitaktische Cu Schichten weniger gut ist als bei den von Dehm analysierten Al Schichten [38]. Die Schichtdickenabhängigkeit der Cu (1 at. % Al) Schichten, die eine bessere Epitaxie, gemessen durch die Halbwertsbreite der $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe (siehe Abschnitt 4.3), aufweisen als reine Cu Schichten, werden im folgenden Kapitel diskutiert.

5.4.4 Epitaktische Cu (1 at. %Al) Schichten

Die Mikrostrukturcharakterisierung (Kap. 4.3) der epitaktischen Cu (1 at. % Al) zeigen zwei Unterschiede im Vergleich zu den undotierten epitaktischen Cu Schichten, die auch das thermomechanische Verhalten beeinflussen könnten: Eine bessere Epitaxie und Hügelbildung.

AES Messungen weisen auf eine Al Anreicherung an der Schichtoberfläche nach einer Auslagerung im UHV bei 600 °C hin (Anhang III). Die Anreicherung ist auf Segregation von Al an die Cu Oberfläche zurückzuführen. Da Spannungsmessungen (Kap 4.3) keine Hinweise auf Diffusionsprozesse liefern, wird angenommen, dass die Bildung der Hügel nicht dem Abbau thermischer Spannungen in den Schichten dient. Diese Annahme stimmt mit der gemessenen Hügeldichte überein, die bei einer 300 nm dicken Cu (1 at. % Al) Schicht der einer 1000 nm dicken Cu (1 at. % Al) Schicht entspricht, obwohl die auftretende Schichtspannungen deutlich unterschiedlich sind (Abb. 5.14). Damit ist eine Hügelbildung bei Cu (1 at. % Al) Schichten zur Spannungsrelaxation auszuschließen.

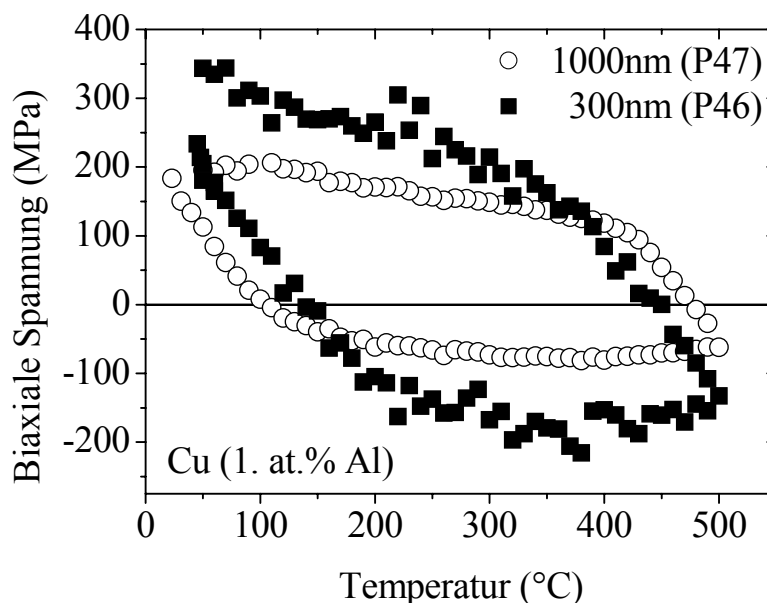


Abb. 5.14. Spannungs-Temperaturkurven von Cu (1 at. % Al) Schichten mit ähnlichen Hügeldichten aber verschiedenen Schichtdicken und Druckspannungen.

Nachfolgend wird besprochen, warum die Hügel entstehen und weshalb sie nicht zum Spannungsabbau beitragen. In der Literatur unterscheidet man zwei Arten von Hügel [2]: Die Hügel, die während des Wachstums entstehen und mit der gleichen Orientierung zum Substrat

wachsen („growth hillocks“) und die Hügel, die bei thermomechanischer Verformung der Schicht entstehen („annealing hillocks“). Da der Hügelquerschnitt bis an die Schicht-Substratgrenzfläche reicht (Abb. 4.31c), handelt es sich vermutlich um Hügel, die bereits bei der Abscheidung entstanden sind.

Das zweite Merkmal der epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schichten ist eine geringere Halbwertsbreite der $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe in Polfigurmessungen. Die Halbwertsbreite beträgt ca. 5.5° anstelle von ca. 10° bei undotierten epitaktischen Cu Schichten. Dies deutet auf eine bessere Epitaxie hin. Abb. 5.15 vergleicht das thermomechanische Verhalten Al dotierter und undotierter Cu Schichten für Schichtdicken von 500 und 1000 nm. Die Spannungs-Temperaturkurven zeigen etwas niedrigere Spannungen für die 1000 nm dicken Cu (1 at. % Al) Schichten mit der besseren Epitaxie und deutlich niedrigere Spannungen vor allem im Zugspannungsbereich für eine 500 nm dicke Cu (1 at. % Al) Schicht im Vergleich zu der undotierten Cu Schicht.

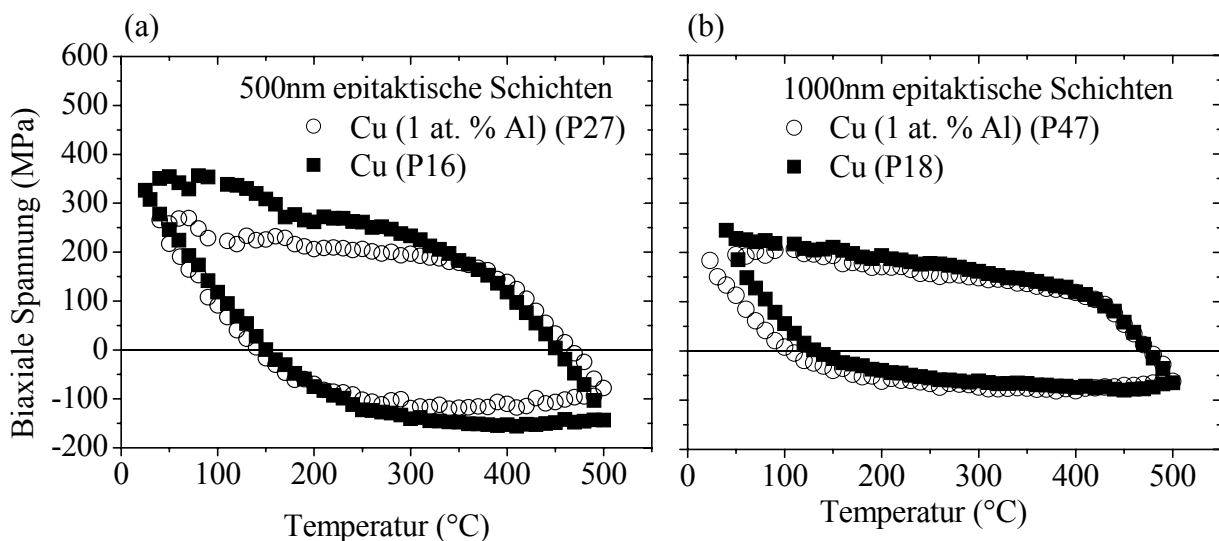


Abb. 5.15. Spannungsmessungen der nominell (a) 500 nm und (b) 1000 nm dicken undotierten Cu und Cu (1 at. % Al) Schichten.

In Abb. 5.16 sind RT Spannungen der Al dotierten Cu Schichten mit dem Nix-Modell und dem in Kap. 5.4.3 entwickelten Modell aufgrund einer möglichen Einengung durch Zwillingslamellen parallel zum Substrat dargestellt. Die Spannungswerte der Cu (1 at. % Al) Schichten liegen höher als die Vorhersagen des Nix-Modells unter Berücksichtigung einer Schichtpassivierung. Die σ_{40} Spannungswerte lassen sich gut beschreiben, wenn eine

Einengung durch Zwillingskorngrenzen parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche berücksichtigt wird.

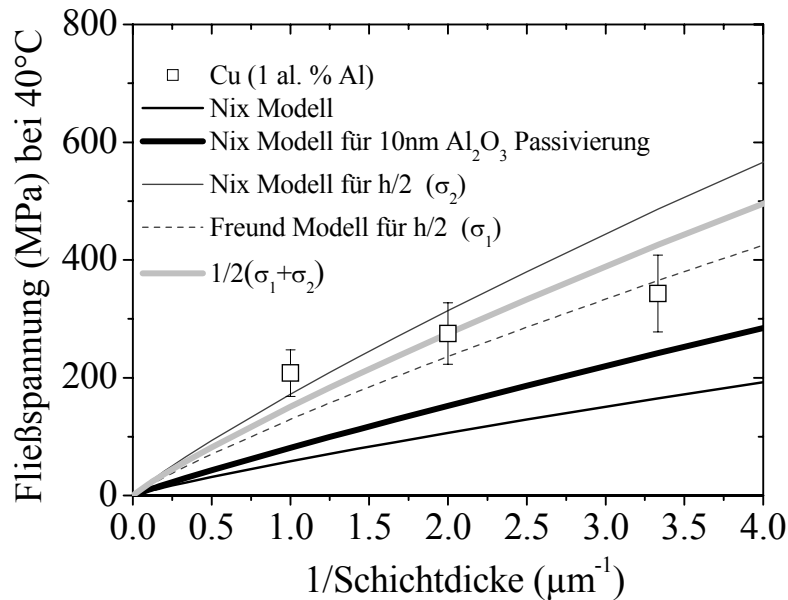


Abb. 5.16 Biaxiale Spannungen der Cu (1 at. % Al) Schichten bei 40 °C. Die Werte sind mit den Vorhersagen des Nix-Modells für h und $h/2$ verglichen. Zur Berechnung des Nix-Modells wurden dieselben Werte wie in Abb. 5.10 verwendet. σ_1 und σ_2 sind wie Kap. 5.4.3 definiert.

5.4.5. Vergleich zwischen Quellenmodell und Modellen der Versetzungseinengung

Da die nominell epitaktischen Schichten Spannungen aufweisen, die höher sind als die Vorhersagen des Nix-Modells, wurden sie auch mit dem Quellenmodell verglichen. Im vorliegenden Fall muss nur die Schichtdicke h berücksichtigt werden, da diese stets deutlich kleiner als die Subkorngröße d ist (Gl. 2.8) [37]. In Abb. 5.17 sind die σ_{40} Werte im Vergleich zu den verschiedenen Modellvorsagen eingezeichnet.

Wie schon im Kap. 5.4.4 gezeigt wurde, zeigt die einkristalline, 600 nm dicke Cu Schicht (P8) eine Übereinstimmung mit der Vorhersagen des Nix-Freund Modell. Dies deutet, auch in Verbindung mit den Experimenten an epitaktischen Al Schichten von Dehm et al. [38], darauf hin, dass das Nix-Modell nur dann gültig ist, wenn die Versetzungsbewegung ausschließlich durch die Schichtdicke eingegengt wird. Es darf kaum bzw. keine Hindernisse für die Versetzungsbewegung geben und die Versetzungsnukleation darf keine Rolle spielen, d.h. es müssen genügend Versetzungsquellen, die sich leicht betätigen lassen, vorliegen.

In den Cu Schichten treten Zwillinge auf, die zu einer Einengung der Versetzungsbewegung führen. Der Einengung durch Zwillinge parallel zur Grenzfläche wurde durch eine Erweiterung der Nix-Modells Rechnung getragen. Damit lassen sich die experimentellen σ_{40} Werte beschreiben. Allerdings lässt sich durch die Einengung auch nicht ausschließen, dass Versetzungsquellen schwerer zu aktivieren sind. Deshalb wurden auch die Vorhersagen des Quellenmodells eingezeichnet, allerdings ohne die Einengung durch Zwillinge zu berücksichtigen. Dieses Modell stellt dann eine untere Grenze für die experimentellen σ_{40} Werte der epitaktischen Schichten in Abb. 5.17 dar. Da allerdings in-situ TEM Untersuchungen vorwiegend Versetzungsnukleation an der Schicht-Substratgrenzfläche bei epitaktischen Schichten aufzeigen (Kap. 4.1.4), nimmt man an, dass die Nukleation mit Hilfe der bereits existierenden Versetzungsstruktur an der Schicht-Substratgrenzfläche leichter erfolgt als im Quellenmodell angenommen.

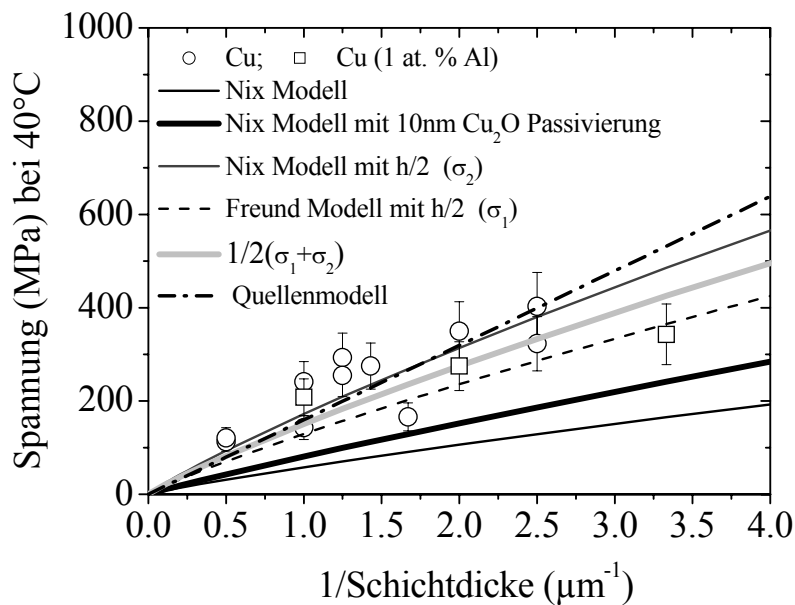


Abb. 5.17. Abhängigkeit der Fließspannung von der Schichtdicken für Al dotierte und undotierte Cu Schichten. Zur Berechnung des Nix-Modells wurden $\mu_{\text{Cu}_2\text{O}} \approx 110$ GPa und dieselben Werte wie in Abb. 5.10 und 5.13 verwendet. σ_1 und σ_2 sind wie Kap. 5.4.3 definiert.

5.4.6. Spannungshysterese

Spannungshysterese der epitaktischen Schichten mit guter und moderater Epitaxie

Abb. 5.18 zeigt den 2. Zyklus der nominell 600 nm dicken undotierten einkristallinen Cu Schicht im Vergleich mit einer 600 nm dicken bikristallinen Al Schicht [38, 43]. In beiden Fällen lassen sich die σ_{40} Werte gut mit dem Nix-Modell beschreiben. Die Spannungen wurden auf den entsprechenden Schubmodul normiert und gegenüber der homologen Temperatur aufgetragen. Der Spannungsverlauf der beiden 600 nm dicken Schichten in Abb. 5.18 ist ähnlich, da sie fast die gleiche Mikrostruktur besitzen. Die bikristalline Al Schicht bestand überwiegend aus einer Domänenart [76].

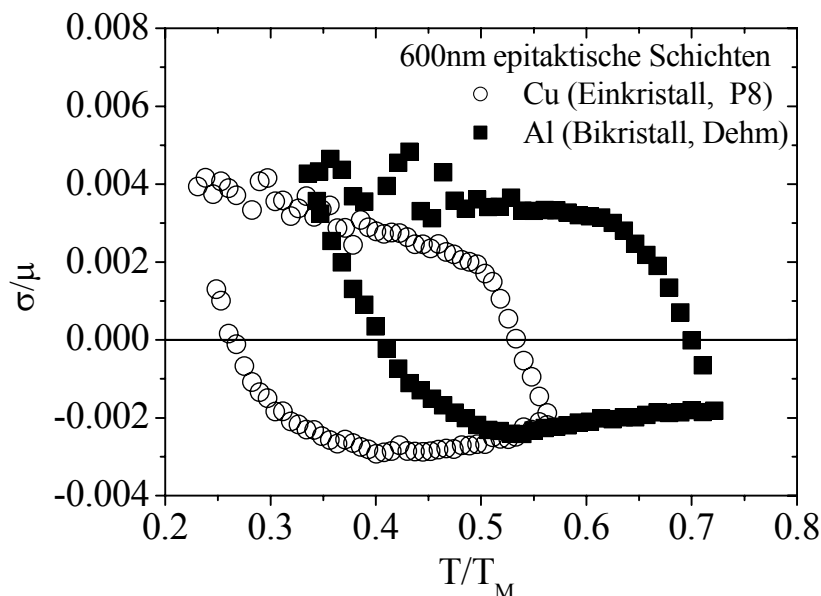


Abb. 5.18. Normierte biaxiale Spannungen von (a) 600 nm dicken epitaktischen Cu und Al Schichten. Die Spannungswerte sind gegen die homologe Temperatur aufgetragen.

(Cu: $T_M=1356$ K, $\mu_{Cu}=42.1$ GPa; Al: $T_M=933$ K, $\mu_{Al}=26.4$ GPa [71]).

Das reduzierte Spannungs-Temperaturdiagramm verdeutlicht, dass beim thermischen Zyklieren von Cu zwischen RT und 500 °C wesentlich niedrigere homologe Temperatur auftreten als bei Al, das zwischen RT und 400 °C zyklert wurde. Während sich z.B. die Al Schicht bei $T/T_M \approx 0.4$ beim Aufheizen noch elastisch verformt, findet bei der gleichen homologen Temperatur bei Cu bereits plastische Verformung statt. Bei $T/T_M > 0.5$ können Volumendiffusionsprozesse auftreten und auch thermisch aktivierte Vorgänge wie Versetzungsklettern. Zusätzlich nimmt mit steigender homologer Temperatur der Schubmodul der Schichten ab. Obwohl sich der homologe Temperaturbereich unterscheidet,

ergeben sich aufgrund der stärkeren Verfestigung der 600 nm dicken Cu Schicht am Ende des Zyklus vergleichbare normierte Spannungen wie bei der 600 nm dicken bikristallinen Al Schicht. Dies würde darauf hinweisen, dass die Verfestigung für die in Kap. 5.4.3 und 5.4.4 beobachtete Diskrepanz zum Nix-Modell nicht verantwortlich ist.

Abhängigkeit der Spannungshysterese $\sigma_{40}-\sigma_{500}$ von der Schichtdicke

Mit der Spannungshysterese $\sigma_{40}-\sigma_{500}$, die sich aus der Summe der Zugspannung bei RT und dem Betrag der Druckspannung bei 500 °C ergibt, lässt sich unabhängig von einer möglichen Nullpunktverschiebung der Spannungs-Temperaturkurven der Einfluss der Schichtdicke auf die Spannung bestimmen (Abb. 5.19). Die Spannung $\sigma_{\text{Nix}500}$ des Nix-Modell bei 500 °C wird unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls [71] von Cu berechnet:

$$\sigma_{\text{Nix}500} = \sigma_{\text{Nix}40} \left(\frac{1 - \frac{0.5T_{500}}{T_M}}{1 - \frac{0.5T_{40}}{T_M}} \right) \quad (5.7)$$

Dabei ist σ_{40} der Wert des Nix-Modells bei RT. T_{40} und T_{500} sind die absoluten Temperaturen bei 40 °C (313 K) bzw. 500 °C (773 K).

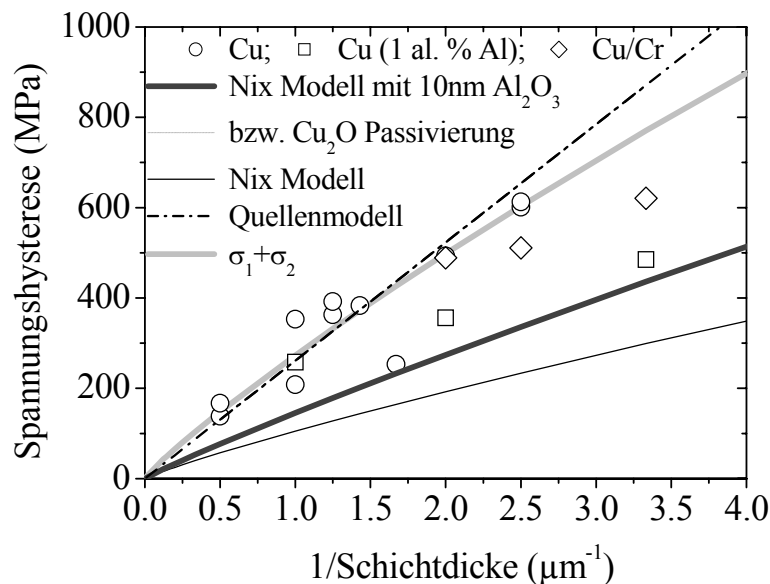


Abb. 5.19. Spannungshysterese $\sigma_{40}-\sigma_{500}$ für alle nominell epitaktischen Cu Schichten. Die Werte sind mit der Summe der Spannungswerte verglichen, die sich bei der Anwendung des Nix-Modells bzw. des modifizierten Nix-Modells als Summe von RT Spannung und der berechneten Spannung bei 500 °C ergeben. Die Parameter sind identisch wie in Abb. 5.10 und 5.17. Die Spannungskurven der Cu Schichten mit Cr Zwischenschicht sind in Anhang I dargestellt.

Es zeigt sich, dass bei gleicher Schichtdicke die Cu und Cu (1 at. % Al) Schichten mit geringerer Halbwertsbreite des $\{\bar{1}11\}$ Reflexes auch die geringeren Spannungshysteresewerte ergeben. Eine Ausnahme bilden die Proben mit einer Cr Zwischenschicht, da hier hohe Spannungen bei 500 °C auftreten (siehe Anhang I). Die Spannungswerte liegen nahe bei dem Modell mit Einengung auf die halbe Schichtdicke durch Zwillinge parallel zum Substrat (Abb. 5.19). Die geringere Zunahme der experimentellen Werte bei Schichtdicken kleiner als 500 nm zeigt, dass das Modell mit halber Schichtdicke die Spannungswerte überschätzt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass z.B. mit abnehmender Schichtdicke weniger Zwillinge auftreten.

5.4.7. Modellierung der Spannungs-Temperaturkurven

Thermisch aktiviertes Versetzungsgleiten (TAVG Modell)

Während des thermischen Zyklierens verformt sich die Schicht elastisch und plastisch. Der elastische Bereich der Spannungs-Temperaturkurve lässt sich durch das Hookesche Gesetz für biaxiale elastische Verformung beschreiben. Die anschließende plastische Verformung basiert dagegen auf der thermisch aktivierten Überwindung von Hindernissen. Dies wurde auch bei den Relaxationsmessungen als Ursache für den Spannungsabbau angenommen (Kap. 5.2).

Aus Gl. 5.1a und 5.1b kann die Dehnung in der Schicht berechnet werden. Für eine Modellierung wird die in der Schicht herrschende biaxiale Spannung σ_{T_n} bei einer bestimmten Temperatur T_n mit Hilfe der aus Gl. 5.1a und 5.1b abgeleiteten Beziehung berechnet:

$$\sigma_{T_n} = \sigma_{T_{n-1}} + M_f \Delta T \left(\Delta \alpha - \frac{\dot{\epsilon}_{pl}}{\left(\frac{dT}{dt}\right)} \right) \quad (5.8)$$

dabei ist M_f der biaxiale E-Modul von Cu, $\sigma_{T_{n-1}}$ die in der Schicht herrschende Spannung bei der Temperatur T_{n-1} mit $T_n - T_{n-1} = \Delta T = 1$ K. $\frac{dT}{dt} = 0.1$ K/s ist die Heiz- bzw. Kühlrate bei der Substratkrümmungsmessung.

In Gl. 5.8 ist $\Delta \alpha$ die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Cu ($\alpha_{Cu} = 16.7 - 20.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen 300 K und 800 K [77]) und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 4.8 - 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen 300 und 773 K [78]) Alle weiteren Parameter in Gl. 5.8 wurden bereits in Gl. 5.1c definiert. Die konstante Schwellspannung τ wurde aus dem Quellenmodell Gl.2.8 berechnet,

da dieses Modell die σ_{40} Fließspannung gut beschreibt (siehe Abb. 5.19). Dieser Schwellspannungswert τ ist die einzige Größe, die die Schichtdickenabhängigkeit berücksichtigt; $\dot{\epsilon}_0$ ist wie in Kap. 2.3 und 5.3 definiert wurde für die Modellierung als $\dot{\epsilon}_0=10^4$ s^{-1} festgelegt. In der Literatur werden oft Werte zwischen 10^3 und 10^6 s^{-1} verwendet [5, 30]. Da die experimentell ermittelten thermoelastischen Geraden in dünnen Schichten allgemein kleiner sind als die zu erwartenden Werte wurde der temperaturabhängige biaxiale E-Modul von Cu in der Simulation entsprechend angepasst. Die in dieser Arbeit durchgeführte Modellierung erfolgt mit dem Programm MS Excel 2000.

Abb. 5.20 zeigt den zweiten Zyklus einer undotierten, 600 nm dicken einkristallinen Cu Schicht (P8). Die Modellierung gibt die Asymmetrie des Spannungs-Temperaturverlaufs wieder. Die Diskrepanz bei dem Übergang von elastischer zu plastischer Verformung ist ein Hinweis darauf, dass die Schicht durch bereits vorhandene Versetzungen lokale Spannungsinhomogenitäten aufweist. Flinn [3] versuchte die Simulation des Übergangs zwischen elastischer und plastischer Verformung in der Spannungs-Temperaturkurve einer Al Schicht zu verfeinern, indem er einen Verfestigungsparameter einführte, der die kritische Spannung verändert [3]. Da aber der elastisch-plastische Übergang in der vorliegenden Arbeit für die Cu Schicht beim Abkühlen von 500 °C auf RT gut beschrieben wird, wurde auf eine Modifikation der Simulation nach Flinn [3] verzichtet.

Abb. 5.20 zeigt auch, dass sich die Spannungs-Temperaturkurve besser mit der Schwellspannung aus dem Quellenmodell² von von Blanckenhagen ($\tau=54$ MPa) als mit der des Nix-Modells ($\tau=37$ MPa) modellieren läßt. Dabei wurden aus den jeweiligen Spannungswerten unter Berücksichtigung des Schmidfaktors $s=0.27$ die Schwellspannung τ berechnet.

² Da diese Schicht niedrige Spannungen zeigt, wurde ausnahmsweise das Modell für eine freistehende Schicht [79] verwendet: $\tau=3\mu_{Cu}b/h$. Zur Modellierung der Spannungskurven weiterer Cu Schichten wird Gl. (2.8) verwendet.

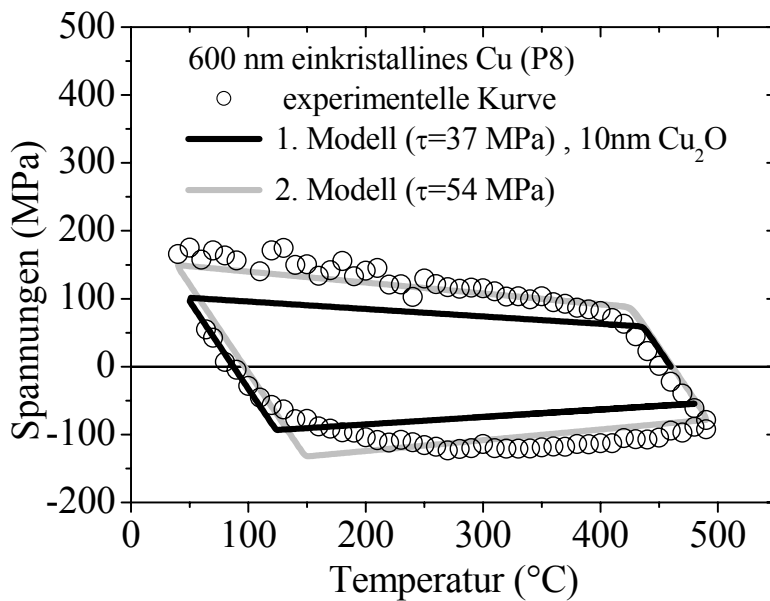


Abb.5.20. Vergleich zwischen den experimentell gemessenen biaxialen Spannungen und den Berechnungen mit Hilfe des thermisch aktivierten Versetzungsgleitens (Gl. 2.4). Zur Berechnung von $\tau=37$ MPa aus dem Nix-Modell wurden dieselben Werte wie in Abb. 5.10 und 5.13 verwendet. Die Schwellspannung aus dem Quellenmodell beträgt 54 MPa. $\dot{\epsilon}_0=10^4 s^{-1}$, $s=0.27$, $h=600$ nm.

Lineare kinematische Verfestigung („linear kinematic strain hardening“, LKSH)

Die Annahme, dass die Schwellspannung τ für eine epitaktische Schicht konstant ist, stellt nur eine Näherung dar. Shen et al. [31] haben anhand der Spannungsmessungen und der entsprechenden TEM Beobachtungen von Cu Schichten auf Si und SiO₂ Substraten gezeigt, dass während der plastischen Verformung eine lineare kinematische Kaltverfestigung in den Schichten auftreten kann. Das LKSH Modell kann hier verwendet werden, da Versetzungswechselwirkungen als Hauptursache der steigenden Fließspannung in den epitaktischen Cu Schichten mit ihren sehr großen Körnern angenommen wurden. Zusätzlich zeigen Spannungs-Temperaturkurven epitaktischer Cu Schichten mit zwei Domänen eine auffällige Asymmetrie, welcher der Bauschinger Effekt [78] zugrunde liegen könnte, da diese Schichten sehr früh fließen. Das Shen Modell [31] für kinematische Verfestigung wurde in Kap. 2.4 besprochen und die hier wesentliche Rechnung für die Modifizierung der Schwellspannung wird im Anhang VI erläutert (siehe auch [30]). Wie in Kap. 2.4 gesehen wird die plastische Dehnrade dann mit:

$$\dot{\epsilon}_{pl} = \dot{\epsilon}_0 \exp \left[-\frac{\Delta F}{k_B T} \left(1 - \frac{|s\sigma - \tau_b|}{\tau} \right) \right] \quad (5.9a)$$

beschrieben, wobei

$$\tau_b = \tau \frac{\epsilon_{pl}}{\epsilon^*} \quad (5.9b)$$

eine charakteristische Rückspannung (engl. „back stress“) ist, die durch Verzerrungsfelder aufgestauter Versetzungen verursacht wird und der plastischen Verformung entgegensteht.

$\epsilon^* = 1-1.5 \cdot 10^{-2}$ ist der Verfestigungskoeffizient, der dem Verhältnis zwischen der Fließspannung und Verfestigungsrate entspricht [31].

Abb. 5.21 zeigt das LKSH Modell im Vergleich zu den experimentellen Kurven der 600 nm dicken einkristallinen Cu Schicht (P8). Der asymmetrische Verlauf des Aufheiz- und Abkühlastes der Spannungs-Temperaturkurve ist auffälliger als bei der TAVG Modellierung, da sich die Versetzungen aufgrund des „back stress“ früher losreißen. Dieser Effekt ist weniger stark bei hohen Temperaturen ausgeprägt, da es sich um eine einkristalline Schicht handelt, die keine Versetzungshindernisse wie Korn- oder Subkorn Grenzen besitzt.

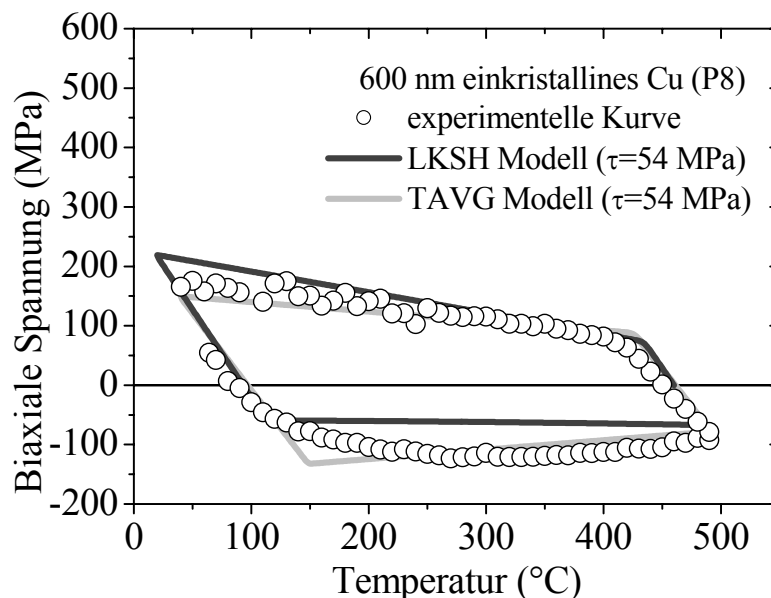


Abb.5.21. Vergleich zwischen den experimentell gemessenen biaxialen Spannungen und der Berechnungen aus dem TAVG Modell (graue Kurve) und dem LKSH Modell (schwarze Kurve). Zur Berechnung der Modelle wurden $\dot{\epsilon}_0 = 10^4 s^{-1}$, $\tau = 54$ MPa aus dem Quellenmodell, $s=0.27$, $h=600$ nm verwendet.

Das LKSH Modell eignet sich besser die Asymmetrie der Spannungs-Temperaturkurven der nominell epitaktischen Proben, die Subkörner aufweisen, zu beschreiben. Es wird dabei ein Parameter $k \approx 0.3$ eingeführt, der das Vorhandensein der Zwillinge parallel zum Substrat berücksichtigt. k entspricht dem aus FIB Untersuchungen bestimmten, parallel zum Substrat liegenden Zwillingsanteil. Damit geht Gl. 2.8 über in:

$$\frac{4\mu_{\text{Cu}}b}{h} \leq \tau \leq \frac{4\mu_{\text{Cu}}b}{(1-k)h} \quad (5.10)$$

Dabei ist b der Burgersvektor h die Schichtdicke und μ_{Cu} der Schubmodul von Cu. Abb. 5.22 zeigt das LKSH Modell im Vergleich zu den experimentellen Kurven der 500 nm und 1000 nm dicken Cu Schichten. Dabei sind die Schwellspannungen 115 bzw. 62 MPa und beziehen sich auf das Quellenmodell mit $k=0.25$ für die 500 nm und $k=0.3$ für die 1000 nm dicke Cu Schicht

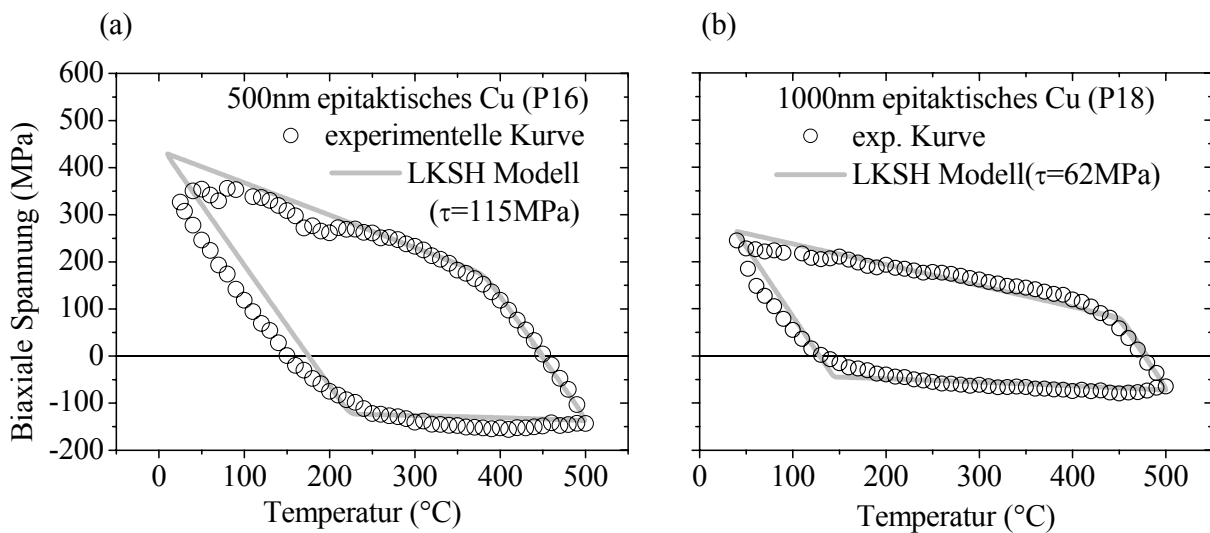


Abb. 5.22. Vergleich zwischen den experimentell gemessenen biaxialen Spannungen (a) einer 500 und (b) 1000 nm dicken Schicht und dem LKSH Modell (graue Kurve). Zur Berechnung der Modelle wurde $\tau = 115 \text{ MPa}$ und 62 MPa nach Gl. 5.11 berechnet und $k=0.25$ und 0.3 , für die (a) 500 bzw. (b) 1000 nm dicke Schicht verwendet; $\dot{\epsilon}_0 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $s=0.27$.

Das LKSH Modell geht davon aus, dass kein Versetzungsklettern zwischen Gleitebenen sowie kein Quergleiten der Versetzungen erfolgt, so dass große Verfestigungsraten entstehen [31]. Klettern von Versetzungen wurde während des thermischen Zyklierens in in-situ TEM Untersuchungen nicht beobachtet. Die TEM Untersuchungen zeigen jedoch, dass die kristalline Schicht-Substratgrenzfläche und parallel laufenden Zwillingsgrenzflächen die gleitenden Versetzungen durch gegenseitige Wechselwirkung stabil halten. Aus dieser Sicht ist das LKSH Modell mit den experimentellen Beobachtungen der gegenwärtigen Arbeit kompatibel. Allerdings wurden Scherbänder wie in [31] berichtet, nicht beobachtet.

Abb. 5.23a-b zeigt die LKSH Modellierung der Spannungs-Temperaturkurven einer 400 nm dicken passivierten polykristallinen Cu Schicht von Shen [31] im Vergleich zu einer nominell 400 nm dicken epitaktischen Cu Schicht der vorliegenden Arbeit. Neben der Asymmetrie zeigen die Spannungs-Temperaturkurven aus den beiden Arbeiten folgende gemeinsame Merkmale:

1. Verfestigung während des Aufheizens: Obwohl Cu mit hohen Temperaturen weicher werden sollte, wurden zumeist höhere Spannungen mit erhöhten Temperaturen gemessen. Dies deutet auf eine starke Verfestigung hin.
2. Das Fließen findet beim Aufheizen, aber auch beim Abkühlen sehr kurz nach dem Erreichen der Nullspannung statt. Dieses frühzeitige Fließen der Cu Schicht wurde ebenfalls von Baker und Keller [80] beobachtet, die dies auf den Bauschinger-Effekt zurückführen.
3. Die Stärke der Verfestigung wird beim Abkühlen bemerkbar, wo Temperatureffekte abnehmen. Die Verfestigung ist stets linear.

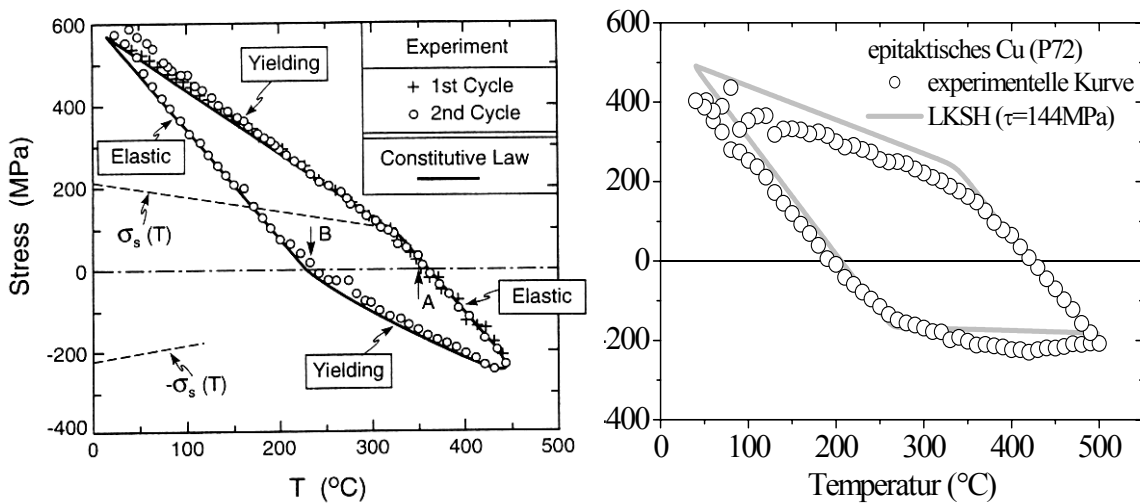


Abb.5.23. Vergleich zwischen (a) einer 400 nm dicken passivierten polykristallinen Cu Schicht von Shen Simulation und (b) einer 400 nm dicken epitaktischen Cu Schicht. Zur Modellierung verwendete Shen [31] $\tau=154$ MPa und $\epsilon^*=0.01$. Für die Probe P72 wurde $\tau=144$ MPa, $k=0.25$, $\epsilon^*=0.015$ $\dot{\epsilon}_0=10^4 s^{-1}$ und $s=0.27$ verwendet.

Die unterschiedliche Breite der Spannungshysterese der Modellkurven kommt von den unterschiedlich angenommenen Schwellspannungen, die bei Shen $\tau_s \approx 154$ MPa ($\tau_s = \tau_0(1 - T/T^*)$ mit $\tau_0 = 240$ MPa, $T^* = 893$ K [31] und $T = 313$ K) und in dieser Arbeit 144 MPa betrug. Diese effektive Differenz entspricht einer Gesamtspannung von 37 MPa (Verhältnis zwischen der Schubspannung $\Delta\tau = (154 - 144)$ MPa und dem Schmidfaktor $s = 0.27$ für $\{\bar{1}11\}$ Gleitebene). Die beiden LKSH Kurven in Abb. 5.23 liefern eine entsprechende Differenz von ~ 50 MPa bei RT. Für ϵ^* wurde $\epsilon^* = 0.015$ anstatt $\epsilon^* = 0.01$ angenommen, weil die 400 nm dicke epitaktische Schicht eine kleinere lineare Verfestigung als die polykristallinen Cu Schicht von Shen zeigt.

Die Modellierung der Spannungs-Temperaturkurven verdeutlicht den Einfluss der Mikrostruktur auf die Spannungsentwicklung in dünnen Schichten. Einkristalline Schichten, die keine Subkörner und Zwillinge parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche aufweisen, lassen sich durch das TAVG Modell beschreiben. Weisen die epitaktischen Schichten dagegen Defekte wie Subkorn Grenzen und Zwillinge parallel zum Substrat auf, üben diese einen Einengungseffekt auf die Versetzungen aus (siehe Abb. 4.19), der zu einer Asymmetrie der Spannungs-Temperaturkurven führt. Der Verlauf kann dann durch das LKSH Modell

wiedergegeben werden, da nun Versetzungen an diesen inneren Grenzflächen aufgestaut werden und sich so Rückspannungen („back stress“) ausbilden.

Am einfachsten erfolgt Versetzungsplastizität in einkristallinen Schichten. Treten z.B. Zwillingsgrenzen parallel zum Substrat auf, bewirkt dies eine Zunahme in der Fließspannung. Dieses Verhalten konnte experimentell durch in-situ TEM Experimente aufgezeigt und durch eine Erweiterung des Nix-Modells in Abhängigkeit der Schichtdicke erfasst werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen somit erstmals, dass epitaktische Cu Schichten niedrigere 40 °C Spannungswerte aufzeigen als polykristalline, da Versetzungsbewegung einfacher erfolgt. Diese Erkenntnis lässt sich zur Verbesserung der Zuverlässigkeit von Mikrosystemen nutzen, die aufgrund hoher Spannung versagen.

6. Zusammenfassung

Die Fließspannungen in dünnen Metallschichten sind höher als im Volumenmaterial gleicher chemischer Zusammensetzung. Bei der Herstellung dünner Metallschichten auf Substraten sowie beim Betreiben von Mikrosystemen entstehen Temperaturwechsel, die aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats zu thermischen Dehnungen und hohen thermischen Spannungen in der Schicht führen. Die hohen Fließspannungen der dünnen Metallschichten werden einer Einengung der Versetzungsbewegung durch die geringe Schichtdicke und durch Korngrenzen in der Schicht zugeschrieben. Eine Trennung der beiden Einflüsse ist schwierig.

Das Ziel dieser Arbeit war es die Plastizität von dünnen polykristallinen und epitaktischen Cu Schichten auf (0001)-Al₂O₃ Substraten zu studieren. Für epitaktische Cu Schichten sollte die Schichtdickenabhängigkeit der Fließspannung ohne Beitrag von Korngrenzen untersucht werden. Die Herstellung polykristalliner Cu Schichten auf dem gleichen einkristallinen Substrat erfolgte durch Strukturveränderung der Substratoberfläche mit Hilfe hochenergetischer Ar⁺ Ionen. Die Mikrostruktur der 100 bis 2000 nm dicken Cu Schichten, die zumeist mit Kathodenzerstäubung im UHV bei 100 °C hergestellt und bei 600 °C ausgelagert wurden, wurde mit Hilfe von XRD, FIB, OIM, konventioneller TEM und teilweise mit hochauflösender TEM charakterisiert und die thermomechanischen Spannungen mit der Substratkrümmungsmethode bestimmt.

Während polykristalline Cu Schichten eine {111} Fasertextur zeigen, weisen epitaktische Cu Schichten zwei Orientierungsbeziehungen, ORI und ORII, zum Substrat auf, die gegeneinander um 30° auf verdreht sind. Es wurde vermutet, dass eine Keimbildung entlang der $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Richtung der Orientierungsbeziehung ORII mit $\{111\}_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und $\pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ zugrunde liegt, wenn durch hohe Abscheideraten Diffusionsprozesse an der Substratoberfläche behindert werden. Bei niedrigeren Abscheideraten ist ORI: $\{111\}_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ mit $\pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ die stabilste Orientierungsbeziehung zwischen Cu und (0001)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die epitaktischen Cu Schichten bestehen aus zwei $\{111\}$ orientierten Domänen, deren Größe nach einer Wärmebehandlung dem ca. 40 fachen der Schichtdicke entsprechen. Die Domänen weisen Subkörner auf, die im Mittel halb so groß wie die Domäne sind. Zusätzlich besitzen die epitaktischen Cu Schichten Zwillingsgrenzen, die parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche orientiert sind. Die Dotierung der Cu Schichten mit 1 at. % Al verbesserte die Epitaxie der Schichten, änderte aber nicht die Subkorngröße. Die Güte der Epitaxie bezieht sich auf die Bestimmung der Halbwertsbreite der $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe aus den Polfigurmessungen. Diese betragen für epitaktische Cu Schichten zumeist $\sim 10^\circ$ und für epitaktische Cu (1 at. % Al) Schichten ca. 5.5° .

Polykristalline Cu Schichten zeigen eine scharfe $\{111\}$ Textur. Die polykristallinen Cu Schichten, die im moderaten UHV ($\sim 10^{-7}$ Pa, DAF Anlage) hergestellt wurden, weisen einen $\{100\}$ -Anteil von ca. 0.2% auf. Im Gegensatz dazu bestanden die polykristallinen Cu Schichten, die unter besserem UHV (10^{-8} Pa, DCA Anlage) hergestellt wurden nur $\{111\}$ Körner. Die mittlere Korngröße der Cu Schichten, die in der DCA Anlage hergestellt wurden, beträgt das zweifache der Schichtdicke, während Schichten, die in der DAF Anlage abgeschieden wurden, mit der Schichtdicke vergleichbare Korngrößen erreichen. Zusätzlich zeigen die polykristallinen Cu Schichten aus der DAF eine mehr als doppelt so große Dichte an Zwillingen, die schräg in der Schicht liegen, als polykristalline Cu Schichten aus der DCA. Dies demonstriert den Einfluss des Vakuums auf die Mikrostruktur. Die Mikrostruktur der polykristallinen Cu Schichten dieser Arbeit entsprechen denen, die in der Literatur [4-5, 16, 22] dokumentiert sind. Cu Schichten aus der Literatur zeigten jedoch stets einen Anteil von $\{100\}$ Körnern.

Die unterschiedliche Mikrostruktur der in den beiden Anlagen hergestellten polykristallinen Cu Schichten ist die Ursache unterschiedlicher Spannungswerte bei hohen Temperaturen im Druckbereich. Dies entspricht den Vorhersagen des Modells der eingegengten Korngrenzendiffusion [26]. Bei RT zeigten die polykristallinen Cu Schichten mit den kleineren Körnern die höheren Fließspannungen. Bei RT sind Diffusionsprozesse eingefroren und die Spannungen in den dünnen Schichten werden durch Versetzungsgleiten abgebaut. Der Spannungsabbauprozess durch die eingegengte Korngrenzendiffusion, die sich in einem Druckspannungsmaximum zeigt, kommt in epitaktischen Cu Schichten nicht vor, da epitaktische Cu Schichten keine Korngrenzen enthalten. Deshalb ist die Spannungs-

Temperaturkurve der epitaktischen Cu Schichten (Abb. 6.1) ähnlich denen von passivierten Metallschichten in der Literatur [27].

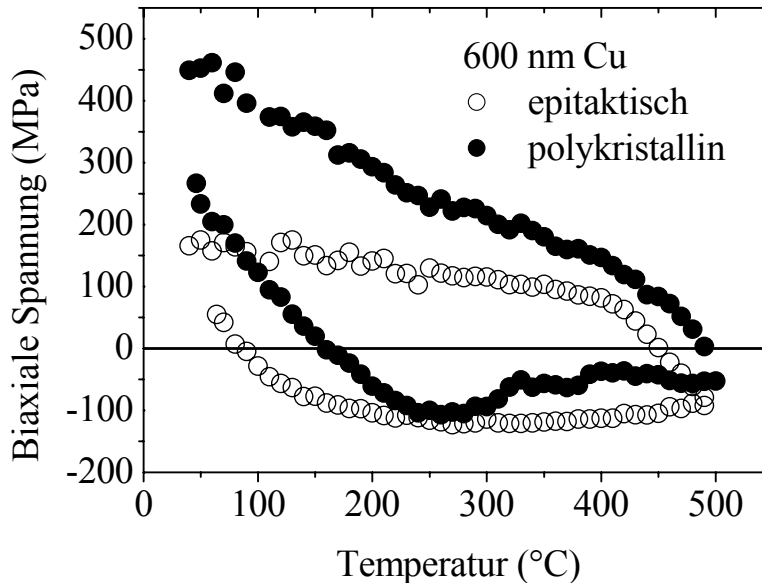


Abb. 6.1 Spannungs-Temperaturkurven einer 600 nm dicken polykristallinen und epitaktischen Cu Schicht.

Die RT Fließspannungen der polykristallinen und epitaktischen Cu Schichten steigen mit zunehmender Schichtdicke. Dabei sind die Fließspannungen polykristalliner Cu Schichten höher als bei epitaktischen Cu Schichten gleicher Schichtdicke, da epitaktische Cu Schichten keine Korngrenzen besitzen. So ist für eine 600 nm dicke Cu Schicht die RT Fließspannung der polykristallinen Cu Schicht mehr als 3 mal so hoch wie die der epitaktischen (einkristallinen) Cu Schicht.

Die RT Spannungen epitaktischer Cu Schichten lagen höher als die von epitaktischen Cu Schichten mit 1 at. % Al. Da beide Schichtsysteme eine Oberflächenoxidschicht und vergleichbare Subkorngrößen besitzen, wurde der Unterschied auf die unterschiedliche Epitaxieausprägung der beiden Schichtarten zurückgeführt. Dies zeigt, dass neben der Korngröße, die Fehlorientierung zwischen den Körnern eine wichtige Rolle in der Dünnschichtplastizität spielt. Für 500 nm dicke Cu und Cu (1 at. % Al) Schichten beträgt z.B. der Unterschied der RT Fließspannungen ca. 100 MPa.

In-situ TEM Beobachtungen lieferten Hinweise auf eine zusätzliche Einengung von Versetzungen in dünnen Cu Schichten. „Threading“ Versetzungen legten ein

Versetzungssegment direkt an der Schicht-Substratgrenzfläche und an einer Zwillingsgrenzfläche ab. Der Vergleich zwischen dem Nix-Modell der Versetzungseinengung [1] und den RT Fließspannungen der epitaktischen Cu Schichten zeigt, dass das das Nix-Modell nur Werte einer einkristallinen epitaktischen Cu Schicht quantitativ beschreiben kann. RT Spannungswerte epitaktischer Cu Schichten mit Subkörnern und Zwillingen konnten mit einem modifizierten Versetzungs-Einengungsmodell beschrieben werden, das die Einengung der Versetzungen durch Zwillingsgrenzen parallel zur Substratgrenzfläche berücksichtigen (Abb. 6.2).

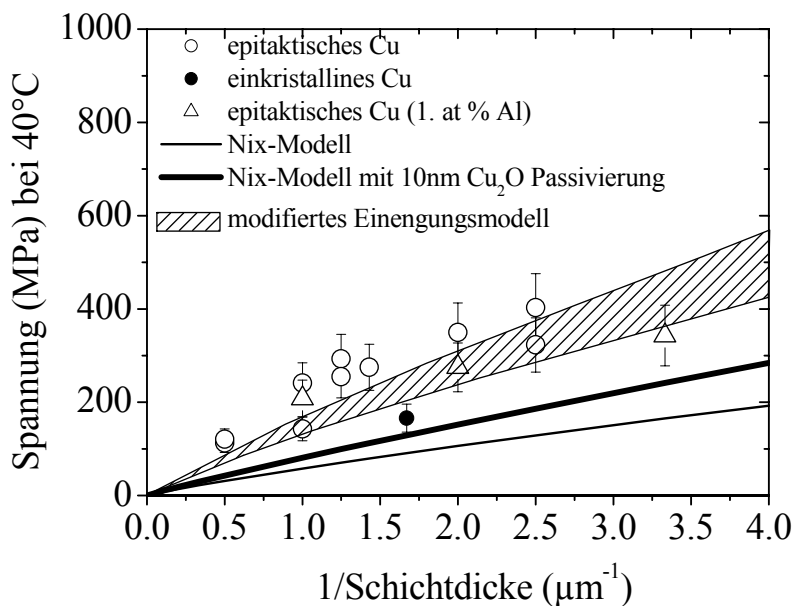


Abb. 6.2. Abhängigkeit der Fließspannung von der Schichtdicke für Al dotierte und undotierte epitaktische Cu Schichten. Zur Berechnung des Nix-Modells wurden dieselbe Werte wie in Abb. 5.10 und 5.13 verwendet.

Die Arbeit zeigt, dass neben der Schichtdicke und Korngröße Zwillingsgrenzen zu den hohen Spannungen in dünnen Cu Schichten beitragen können. Zusätzlich ist die Rolle der Qualität der Epitaxie für die RT Fließspannung zu beachten. In Zukunft sollten Spannungsmessungen mit Synchrotronstrahlen durchgeführt werden, um die Spannungszustände in epitaktischen und polykristallinen Cu Schichten, die nur $\{111\}$ Körner zeigen, lokal zu bestimmen. Solche Untersuchungen würden es ermöglichen, den Spannungszustand von Domänen mit Zwillingen parallel zum Substrat sowie in Multilagenschichten zu bestimmen und mit den gegenwärtigen Ergebnissen zu vergleichen.

Anhang

Anhang I : Epitaktische Cu Schichten mit einer 0.4 nm dicken Cr Zwischenschicht (kurz: Cu/Cr Schichten)

Die Tatsache, dass nur eine Cr Zwischenschichtdicke von 0.4 nm verwendet wurde und damit der Einfluss der Zwischenschichtdicke nicht vollständig untersucht werden konnte, führt dazu, dass diese Ergebnisse im Anhang vorgestellt werden.

A. Ergebnisse

Dieser Abschnitt befasst sich mit der mikrostrukturellen und thermomechanischen Charakterisierung von Cu/Cr Schichten, die mit einer Abscheiderate von 0.11 nm/s in der MBE Anlage hergestellt wurde (siehe Kap. 3.1.2). Dabei handelt sich um Cu Schichten, die auf (0001) α -Al₂O₃ Substrate abgeschieden wurden, die zuvor mit einer 0.4 nm dicken Cr Zwischenschicht versehen wurden. Die nominell 0.4 nm dicke Cr Schicht soll die Haftung zwischen der Cu Schicht und dem (0001)- α -Al₂O₃ Substrat verbessern. 4 Proben mit Cu Schichtdicken von 100, 300, 400 und 500 nm wurden hergestellt und charakterisiert. Die Abscheidung der Cu/Cr Schichten erfolgte bei einer Substrattemperatur von 100 °C. Die Schichten wurden bei 600 °C für 10min ausgelagert.

A.1. Mikrostrukturcharakterisierung

TEM- Untersuchungen

Die TEM-Hellfeldaufnahme einer 300 nm dicken Cu/Cr Schicht ist in Abb. A.1a dargestellt. Die Querschnittaufnahme zeigt, dass die Cu Schicht aus zwei Domänen (A und B) besteht, die kolumnar aber auch parallel zur Schicht-Substratgrenzfläche orientiert sein können. Diese Domänen sind 180° um $[111]_{\text{Cu}}||[0001]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ gegeneinander verdreht und weisen die Orientierungsbeziehung ORI auf, wie das Beugungsbild in Abb. A.1b zeigt. Dabei sind die $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Netzebenen sowie die $\pm\langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}}$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Richtungen parallel zueinander. In der Domäne A sind Versetzungen, die zwischen der Zwillingskorngrenze und der Schicht-Substratgrenzfläche eingengt sind zu sehen.

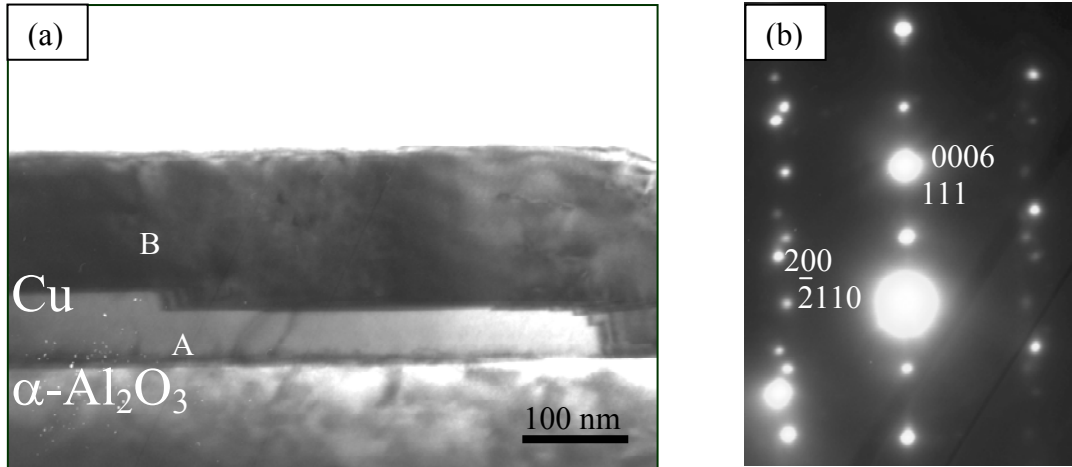


Abb. A.1. (a) TEM Aufnahme einer nominell 300 nm dicken Cu/Cr Schicht (P43). (b) Das zugehörige Beugungsbild, das in $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Zonenachse aufgenommen wurde zeigt die Orientierungsbeziehung ORI mit: $\{111\}_{\text{Cu}} \parallel (0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ und $\pm\langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}}$ und $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$.

Röntgenographische Messungen

Die Ergebnisse der θ - 2θ Messungen in Abb. A.2a sind mit denen der Kap. 4.1.1 und 4.3.1 vergleichbar. Dabei zeigen epitaktische Cu/Cr Schichten nur $\{111\}_{\text{Cu}}$ und $\{222\}_{\text{Cu}}$ Reflexe ($2\theta=43.36^\circ$ und $2\theta=95.11^\circ$). Die Messung zeigt ebenfalls $(0006)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Reflexe bei $2\theta=41.68^\circ$ und $(000\ 12)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Reflexe bei $2\theta=90.74^\circ$, die von dem Substrat stammen.

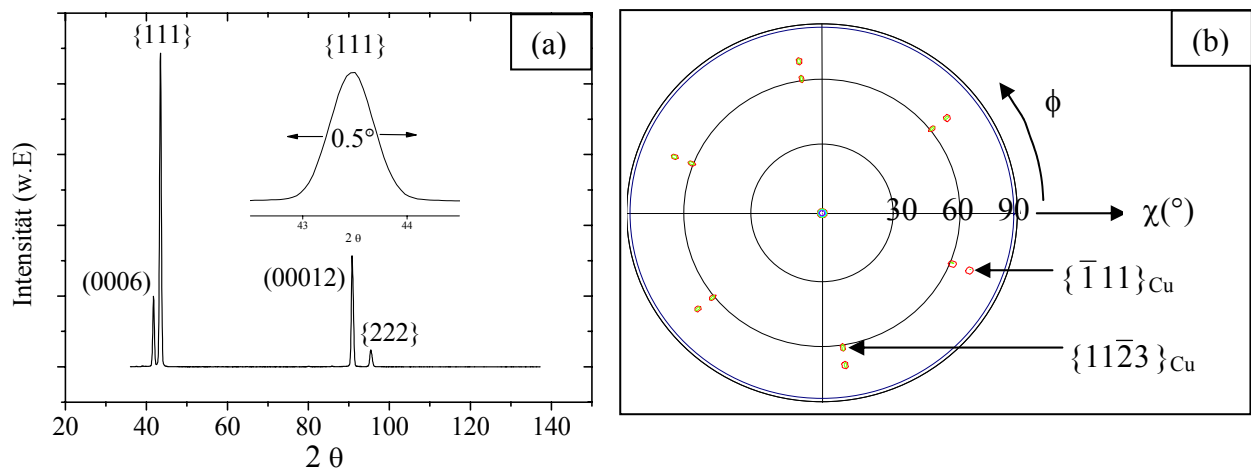


Abb. A.2. (a) θ - 2θ Diagramm einer 300 nm dicken epitaktischen Cu/Cr Schicht (P43). Die Halbwertsbreite des $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflexes beträgt $\sim 0.5^\circ$. (b) Die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfigur einer 300 nm dicken epitaktischen Cu/Cr Schicht. Diese Schicht zeigt die Orientierungsbeziehungen ORI.

Zur Untersuchung der Orientierung der $\{111\}$ Domänen in Cu/Cr Schichten wurden ebenfalls Polfigurmessungen durchgeführt. Abb. A.2b zeigt einen $\{111\}_{\text{Cu}}$ Reflex am Nullpunkt, dessen Halbwertsbreite $\sim 0.5^\circ$ beträgt. Weitere $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe treten bei $\chi=70.5^\circ$ auf, die mit $0.5\pm 0.1^\circ$ eine ähnliche Halbwertsbreite wie der Zentralreflex besitzen. Die Anordnung der $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflexe zu den $\{11\bar{2}3\}_{\text{Cu}}$ Reflexen weist auf die Orientierungsbeziehung ORI hin.

FIB und OIM Untersuchungen

Die Mikrostruktur der Cu/Cr Schichten wurden mit Hilfe von FIB und OIM analysiert. Die Untersuchungen zeigten die Ausbildung von 2 Domänen, die um 180° gegeneinander rotiert sind (Abb. A.3), d.h. eine bikristalline Mikrostruktur. Subkörner wurden nicht beobachtet. Die Hügel und Korngrenzenfurchen wurden nicht beobachtet.

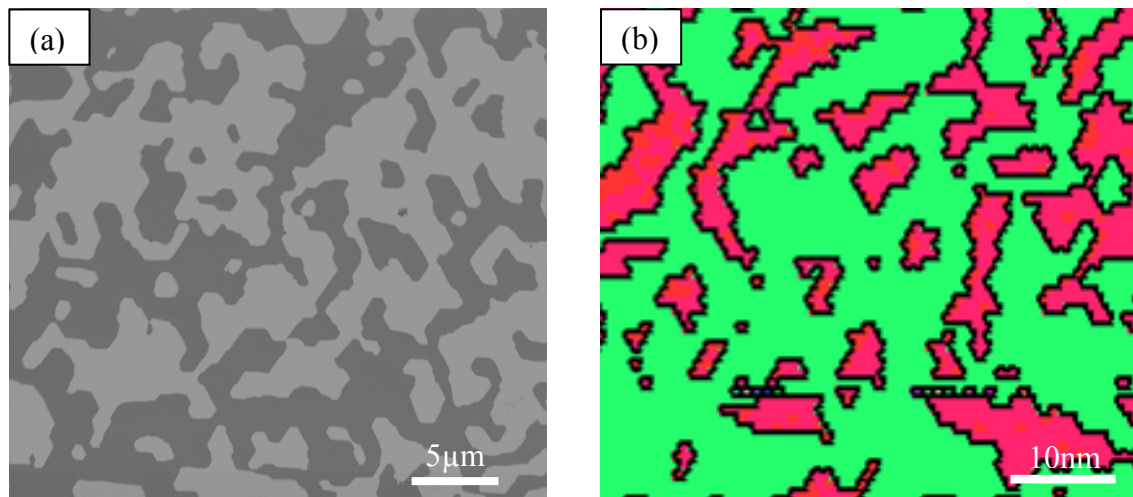


Abb. A.3. Mikrostruktur einer 300 nm dicken Cu/Cr Schicht (P43). Die FIB Aufnahme in (a) sowie die OIM Aufnahme in (b) zeigen keine Subkörner.

Die mittleren Domänengrößen, die mit Hilfe der Linienanalyse bestimmt wurden, sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Tabelle A.1. Mittlere Domänengröße D der epitaktischen Cu/Cr Schichten

h(nm)	100 (P44)	300 (P43)	400 (P51)	500 (P63)
D(μm)	0.40 ± 0.03	2.7 ± 0.3	¹ -	14.1 ± 4.3

¹ Die Domänen waren zu groß, um sie im FIB oder OIM quantitativ auswerten zu können.

A.2. Thermomechanische Spannungsmessungen

Das thermomechanische Verhalten der Cu/Cr Schichten, das mit Hilfe der Substratkrümmungsmethode untersucht wurde, ist in Abb. A.4a-c dargestellt und in Tabelle A.2 zusammengefasst. Der Spannungstemperaturverlauf wird anhand der 400 nm dicken Cu/Cr Schicht beschrieben (Abb.A.4b). Die 400 nm dicke Cu/Cr Schicht weist bei RT eine Zugspannung von 175 MPa auf und verformt sich beim Aufheizen thermoelastisch mit einer Rate von 2.3 ± 0.1 MPa/K. Bei ca. 230 °C beginnt die Schicht zu fließen. Die kompressive Fließspannung steigt bei weiterem Aufheizen von 230 auf 400 °C mit Raten von 0.3 ± 0.1 MPa/K und von 410 auf 500 °C mit einer Rate von 0.5 ± 0.2 MPa/K und erreicht einen maximalen Wert von 300 MPa. Während des Abkühlens werden die Druckspannungen in der Cu/Cr Schicht abgebaut und wechseln in Zugspannung mit einer thermoelastisch Steigung von 3.0 ± 0.1 MPa über. Dieser Wert ist deutlich höher als die thermoelastische Steigung beim Aufheizen. Die Fließspannung beim Abkühlen auf 380 °C liegt bei 100 MPa. Mit weiterem Abkühlen steigen die Fließspannungen mit einer Rate von 0.3 ± 0.1 MPa/K und erreichen am Ende des Zyklus bei 50 °C 240 MPa. Die thermomechanischen Messungen der Cu/Cr Schichten zeigen stets eine Zunahme der Druckspannungen bei höheren Temperaturen ($T > 300$ °C), im Gegensatz zu anderen Cu Schichtsystemen, die dort relaxieren.

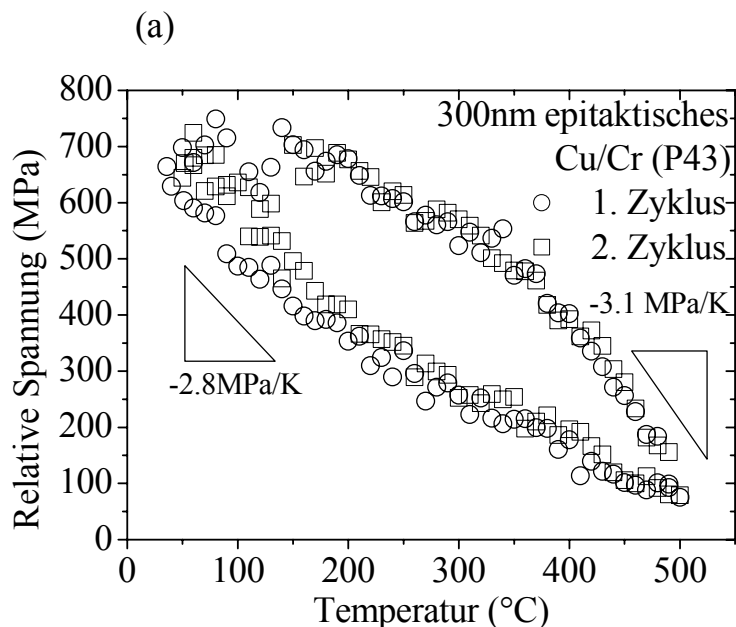


Abb. A.4a. Spannungstemperaturkurven einer 300 nm (P43, ORI) dicken Cu/Cr Schicht. Aufgrund der starken Nullpunktverschiebung wurden die Werte als relative Spannungswerte aufgetragen. Die thermoelastische Steigungen wurden für den 2. Zyklus angegeben

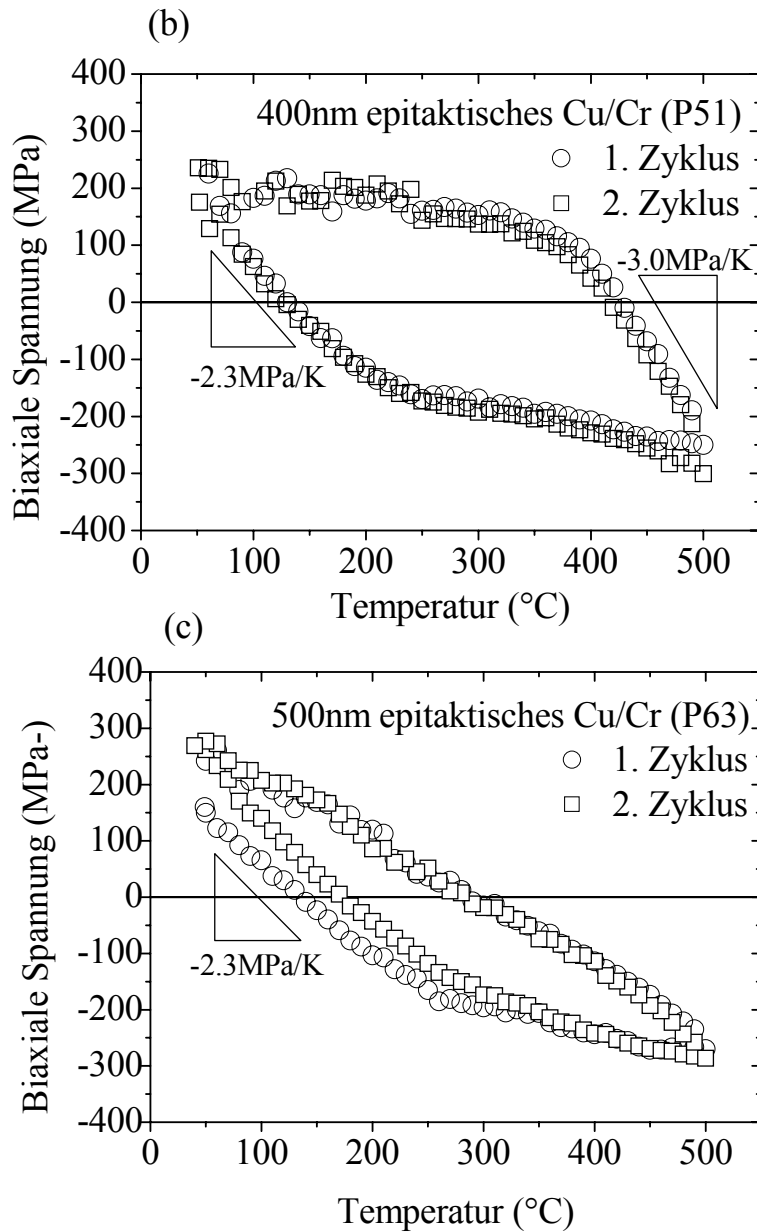


Abb. A.4b-c. Spannungstemperaturkurven einer 400 nm (P51) und einer 500 nm (P63) dicken Cu/Cr Schicht. Die thermoelastischen Steigungen wurden für den 2. Zyklus jeweils angegeben.

Tabelle A.2. Ergebnisse der Spannungstemperaturkurven an Cu (1 at. % Al) Schichten.

h(nm)	Steigung (Aufheizen) (MPa/K)	Steigung (Abkühlen) (MPa/K)	Verfestigung (Beim Abkühlen von 200-40 °C) (MPa/K)	σ_{500} (MPa)	σ_{40} (MPa)	$\sigma_{40} - \sigma_{500}$ (MPa)
300 (P43, ORI)	2.8 ± 0.3	3.1 ± 0.2	0.7 ± 0.2	-	-	621 ± 2
400 (P51, ORI)	2.3 ± 0.1	3.0 ± 0.1	0.3 ± 0.1	-275 ± 25	236	511 ± 25
500 (P63, ORI)	2.3 ± 0.2	1.6 ± 0.1	1.6 ± 0.1	-278 ± 8	269	547 ± 5

B. Diskussion

Cu Schichten mit einer 0.4 nm dünnen Cr Zwischenschicht zeigen eine sehr gute Epitaxie trotz kleiner Domänen (siehe Abb. A.3). Im Gegensatz zu den undotierten Cu und Cu (1 at. % Al) Schichten weisen sie die Orientierungsbeziehung ORI auf, da sie bei einer relativ niedrigeren Abscheiderate von 0.11 nm/s hergestellt wurden. Abb. A.5 vergleicht das thermomechanische Spannungsverhalten für 400 nm dicke Cu Schichten mit und ohne Cr Zwischenschicht. Die thermomechanischen Spannungen und die Fließgrenze beim Aufheizen sind vergleichbar, allerdings entwickelt oberhalb von 450° die Cu Schicht mit Cr höhere Druckspannungen. Im Gegensatz dazu zeigt die undotierte Cu Schicht höhere Zugspannungen beim Abkühlen zu RT, da diese Schicht eine schlechtere Epitaxie als die Cu/Cr Schicht besitzt.

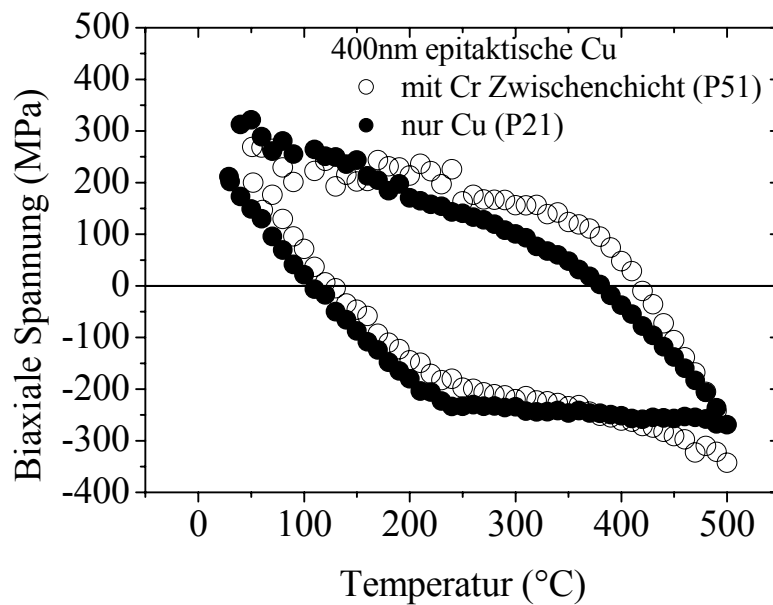


Abb. A.5. Thermomechanische Spannungskurven der 400 nm Cu dicken Schichten mit und ohne Cr Zwischenschicht.

Die Verfestigung bei hohen Temperaturen könnte durch eine stärkere Behinderung der Versetzungen an der Schicht-Substratgrenzflächen durch die Cr Zwischenschicht verursacht werden. Dehm et al. [40, 81] beobachteten in Cu Schichten auf SiN_x passivierten Si Substraten, dass Versetzungen an der Grenzfläche zum SiN_x ihr Verzerrungsfeld relaxieren können. Baker [80] und Shu [82] fanden eine als Spannungsanomalie bezeichnete Zunahme der Druckspannungen in Sauerstoff dotierten Cu Schichten und führen dieses Verhalten auf

eine hohe Peierlsbarriere der Grenzfläche für Grenzflächenversetzungssegmente zurück. Da von Cr bekannt ist, es daß die Grenzflächenzähigkeit von Metall/ Al_2O_3 Systemen verbessert [83], könnte hier die Cu/Cr/ α - Al_2O_3 Grenzfläche bei hohen Temperaturen eine stärkere Barriere für die Grenzflächenversetzungen darstellen als die reine Cu/ α - Al_2O_3 Grenzfläche. Um diese Spekulation zu überprüfen, sind noch weitere in-situ TEM Untersuchungen an Cu Schichten mit verschiedenen Grenzflächen zum Substrat notwendig. Dieser Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Anhang II: Cu Schichten bei höheren Temperaturen

Herstellung bei 600 °C

Eine 600 nm dicke Schicht wurde bei 600 °C mit MBE hergestellt. Die Abscheiderate betrug ~ 0.11 nm/s. RHEED Untersuchungen dieser Schicht, die während der Schichtherstellung durchgeführt wurden, zeigen, dass sie zuerst polykristallin auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrat wächst. Nach einigen nm und einem Reorientierungsprozeß [21] wächst sie epitaktisch weiter (Abb. B.1). Dieses Ergebnis stimmt mit Literaturberichten [8, 21] überein.

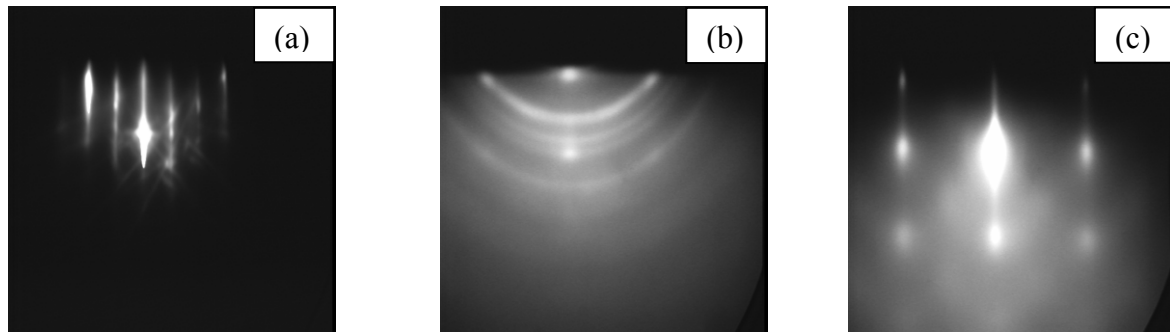


Abb. B.1. In-situ RHEED Aufnahmen an einer 600 nm dicken epitaktischen Cu Schicht in $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ Einstrahlrichtung. (a) Unbeschichtetes Substrat, (b) polykristallines Wachstum im Anfangsstadium des Schichtwachstums und (c) epitaktisches Wachstum.

Weitere Untersuchungen der Mikrostruktur dieser Schicht ergeben, dass die Cu Schicht zwei Domänen besitzt, die trotz der sehr guten Epitaxie (geringeres Halbwertsbreite der Reflexe in der Polfigur bei $\chi=70.5^\circ$) auch parallel zur Schicht-Substratgrenzflächen liegen können (weiße Pfeile in Abb. B.2).

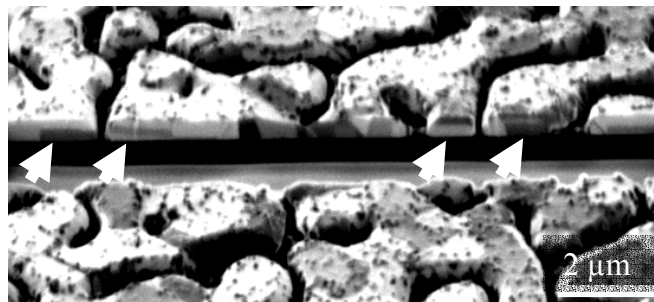


Abb. B.2. Mikrostrukturcharakterisierung einer bei 600 °C in der MBE Anlage hergestellten Cu Schicht. Die FIB Aufnahme zeigt verbundene Inseln, die eine Labyrinthstruktur bilden und aus zwei Domänen bestehen, die auch parallele zur Grenzflächen verzwillingt sein können.

Herstellung bei 200 °C

Untersuchungen an Cu Schichten, die in der DCA Anlage bei 200 °C und mit einer hohen Abscheiderate von 1.1 nm/s hergestellt wurden, zeigen, dass diese Schichten gleichzeitig Domänen mit der Orientierungsbeziehung ORI und ORII aufweisen. Aufgrund der Breite von ORII zeigt die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfigur solcher Cu Schichten eine polykristalline Struktur (Abb. B.3). Zusätzlich wurde ein Anteil von $\{511\}_{\text{Cu}}$ Zwillingen gefunden, die sonst bei epitaktischen Cu Schichten mit einer Orientierungsbeziehung nicht vorhanden waren (Abschnitt 4.1). Die $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfiguren zeigen, dass diese Zwillingen die epitaktische Orientierung der Körner vorziehen, da ihre Reflexe bei $\chi=38.9^\circ$ ebenfalls keinen Kreis bilden. Da diese Cu Schichten geschlossen waren, ist es denkbar, dass die unterschiedliche Größe und Orientierung der zusammenwachsenden Inseln die Zwillingsbildung verursachte.

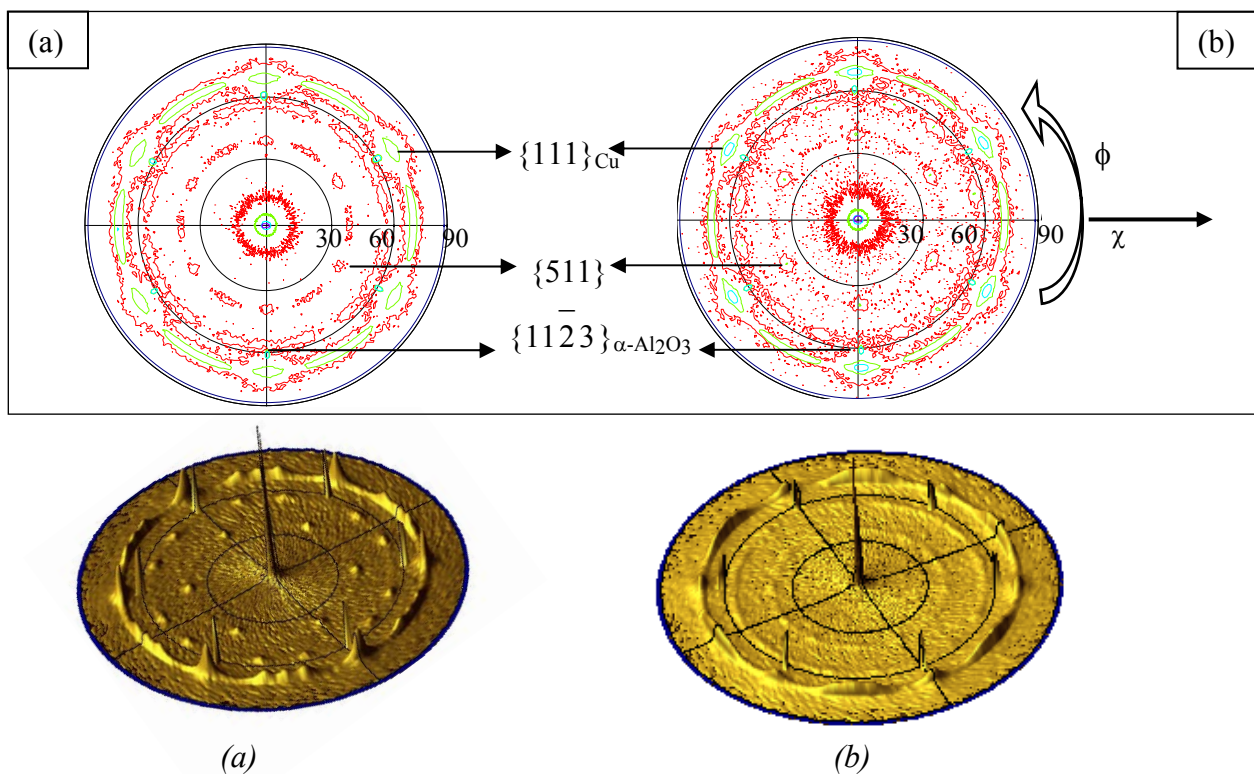


Abb. B.3. Zweidimensionale und räumliche Darstellung der $\{111\}_{\text{Cu}}$ Polfiguren der 600 nm (a, P24) und 800 nm (b, P25) dicken Cu Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 200 °C in der DCA hergestellt wurden. Die Schichten zeigen die beiden Orientierungsbeziehungen ORI und ORII, wobei ORI bei $\chi=70.5^\circ$ schärfer als ORII erscheint.

Anhang III: Chemische Charakterisierung

A. Oberflächenanalyse mit Auger Elektronenspektroskopie

Chemische Untersuchungen wurden mit Hilfe der Auger Elektronenspektroskopie an der Oberfläche der in der MBE Anlage präparierten Substrate nach der Ar-Reinigung durchgeführt. Die Energie der Primärelektronen betrug ~ 3 keV. Abb. C.1 zeigt die differenzierte Intensität der Sekundärelektronen von der Probenoberfläche. Neben Sauerstoff (~ 500 eV) und Aluminiumsuboxid [84] (~ 60 eV) aus α -Al₂O₃ ist Ar bei ~ 210 eV zu sehen (Abb. C.1a). Mit weiterem thermischem Aufheizen konnte Ar sowie Aluminiumsuboxid aus der Oberfläche entfernt werden (Abb. C.1b). Weitere Al Peaks treten bei ca. 1390 eV auf [85].

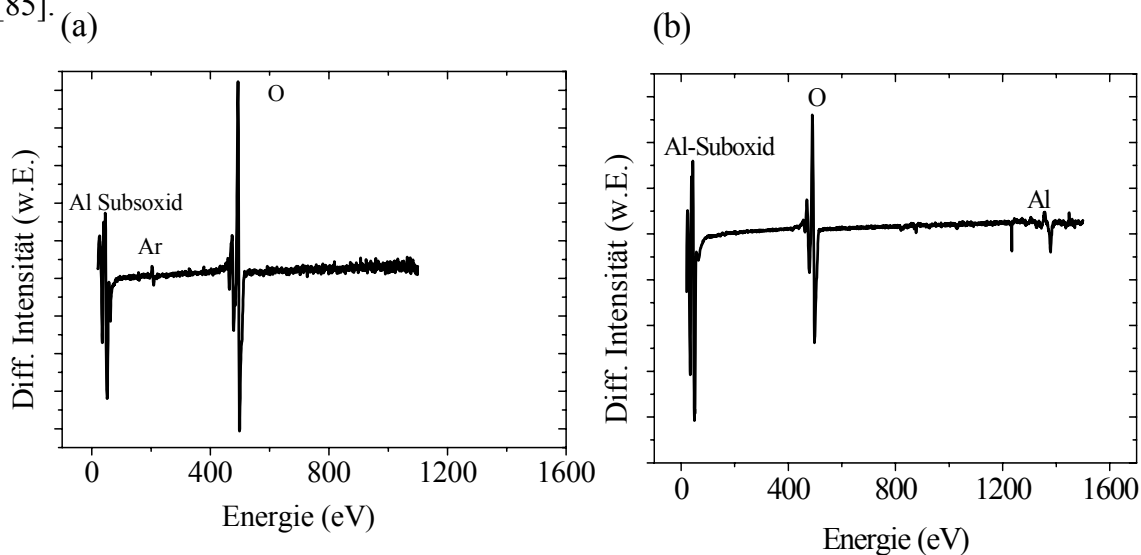


Abb. C.1. Differenzierte Intensität der Auger Elektronenspektren. (a) Direkt nach der Ar Reinigung und (b) nach dem Glühen der Probe (P9).

Abb. C.2 zeigt Auger Elektronenspektren für eine Cu (1 at. % Al) Schicht, direkt nach der Schichtherstellung und nach einer Auslagerung, die bei 600 °C für 10 min durchgeführt wurde. Die Al dotierte Cu Schicht zeigt, dass nach der Auslagerung, ein Teil des Al an die Cu Oberfläche segregiert ist. Cu Peaks sind noch bei ~ 920 eV zu sehen. Dies deutet auf eine weniger als 1 nm dicke Al Schicht hin, die ein Austreten von Sekundärelektronen aus der Cu Schicht ermöglicht. In der Luft reagiert Al mit Sauerstoff zu Aluminiumoxid.

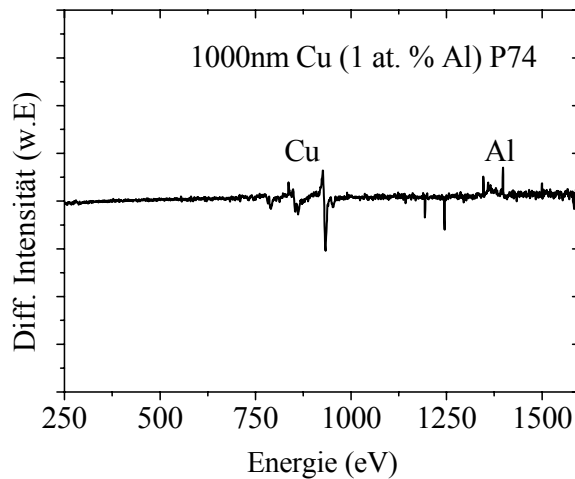


Abb. C.2. Differenzierte Intensität des Auger Elektronenspektrums nach der Schichtherstellung einer 1 at. % Al dotierten Cu Schicht.

B. Auger Tiefenprofil Untersuchung

Das Vorhandensein von Cu, Al oder O über die Schichtdicke wurde mit Hilfe der Auger Spektroskopie unter Ar^+ Abtrag der Schicht (die Energie der Ar^+ Ionen betrug 10 keV) untersucht. Diese Untersuchungen, die nach der Substratkrümmungsmethode durchgeführt wurden, zeigen, dass Al an die Schichtoberfläche segregiert ist und dort wahrscheinlich mit dem Sauerstoff der Luft Aluminiumoxid bildet (Abb. C.3).

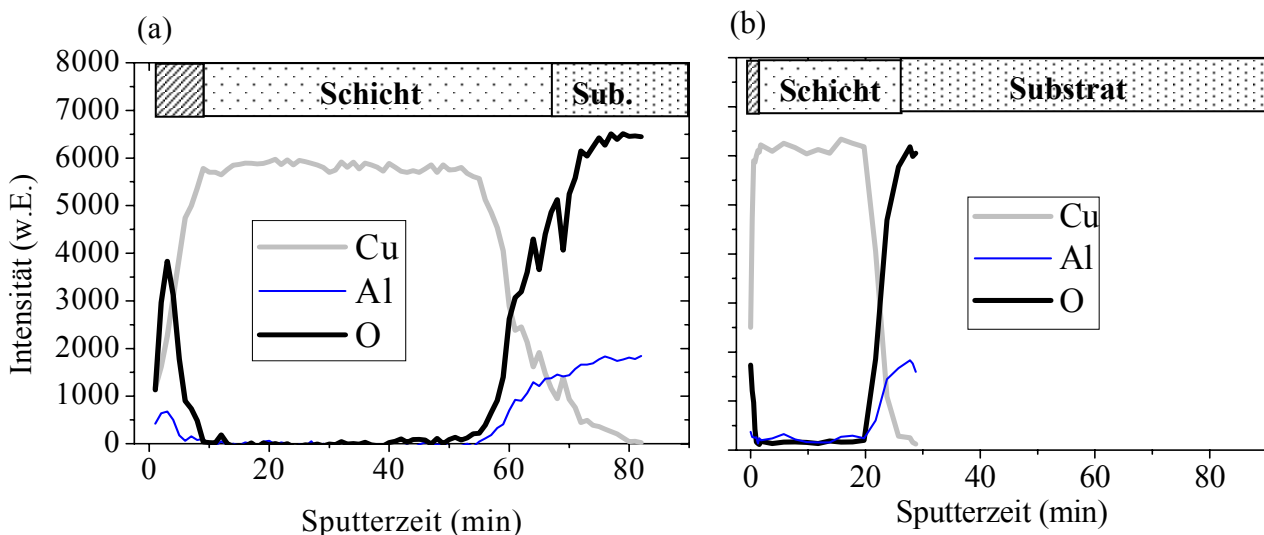


Abb. C.3. Auger Elektronenspektroskopie hoher Primärstrahlenergie (Auger Tiefenprofil). (a) für eine Al dotierte Cu Schicht (ORII, P27) segregiert Al an der Schichtoberfläche. (b) Für eine reine Cu Schicht (ORII, P14) bildet sich Cu_2O an der Schichtoberfläche. Die

Oberflächenoxide (Al_2O_3 und Cu_2O) sind jeweils durch den schraffierten Bereich in den Bildern veranschaulicht.

Anhang IV: Härtemessung

A. Allgemein

Ein Überblick über Härtemessungen an dünnen Schichten findet sich in den Arbeiten von Oliver [86], Pharr [87-88], Doerner [89] und Fabes et al. [90]. Die hier verwendete Nanohärtemessung erfolgte mit Hilfe eines Berkovich-Diamantprüfkörpers, der unter steigender Last bis zu einer vorgegebenen maximalen Eindringtiefe in die Cu Schichten eindringt. Bei jeder Last wird die Eindringtiefe in die Probe registriert. Die Steigung der Kraft-Eindringtiefekurve während des Entlastens entspricht dem reduzierten Elastizitätsmodul des Prüfmaterials ($E_{\text{reduziert}}=E/(1-\nu^2)$). Die Härte kann aus der Extrapolation der Entlastungsgeraden auf die Last von 0 N erhalten werden. Um den Verlauf von Härte und reduzierten Elastizitätsmodul mit der Eindringtiefe während der Indentation zu bestimmen, wird der normalen Eindringbewegung eine Oszillation der Indenterspitze überlagert. Somit erhält man in kleinen Abständen Entlastungen der Probe, und kann aus diesen die Härte und den reduzierten Elastizitätsmodul bestimmen („Continuous Stiffness Method“) [86].

Die Härtemessung an den Cu Schichten erfolgten mit einem Nano XP der Firma MTS. Die Härte wurde bei RT mit einer Berkovich-Diamantspitze bei einer Eindringtiefe von 10 und 50 % der Schichtdicke bestimmt. Dabei erreicht die maximal ausgeübte Kraft an der Diamantspitzen Werte von ~10 mN. Die Eindringtiefe von 50 % der Schichtdicke wurde durchgeführt, um den Einfluss des Substrats auf den Härte-Eindringtiefeverlauf zu beobachten. Die Geschwindigkeit des Diamantprüfkörpers betragen ~10 nm/s vor und ~0.05 nm/s nach dem Eintritt in die Cu Schichten. Für die Auswertung wurde der Mittelwert aus 10-20 Einzelmessungen herangezogen.

B. Ergebnisse und Interpretation

Undotierte epitaktische Cu Schichten

Die plastischen Eigenschaften der undotierten epitaktischen Cu Schichten wurden mit den Härtemessungen bestimmt. Abb. D.1 zeigt den Härteverlauf einer nominell 800 (P22) und nominell 1000 nm (P18) dicken Cu Schicht in Abhängigkeit der Eindringtiefe. Die hohen Härtewerte für Eindringtiefen <60 nm sind hauptsächlich auf Messartefakte wie z.B.

Spitzenverrundung und Unebenheit der Probenoberflächen zurückzuführen. Aber auch die natürliche dicke Cu Oxidschicht, die sich beim Kontakt der Cu Schicht mit Sauerstoff aus der Luft an der Schichtoberfläche gebildet hat (siehe Kap. 4.1.1. und Anhang III), kann zu den anfänglich hohen Härtewerten beitragen, da die Härte H von Cu_2O ca. 5.4 GPa beträgt.

Bei Eindringtiefe von 60 bis 200 nm wurden konstante Härtewerte von 0.7 ± 0.165 GPa und 0.71 ± 0.175 GPa für die 1000 und 800 nm dicke Cu Schicht gefunden. Dies entspricht dem ca. zweifachen der experimentell bestimmten Fließspannung bei 40 °C in den beiden Cu Schichten (siehe Tabelle 4.6). Bei Eindringtiefen über 250 nm zeigt sich der Einfluss des steiferen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrats ($H \approx 23$ GPa) auf die Härtemessung. Die Härtewerte steigen mit zunehmender Eindringtiefe aufgrund des größer werdenden Substrateinflusses. Dieser Anstieg macht sich bei der dünneren Cu Schicht stärker bemerkbar, da sich dort der Indenter bei gleicher Eindringtiefe näher an der Schicht-Substratgrenzfläche befindet.

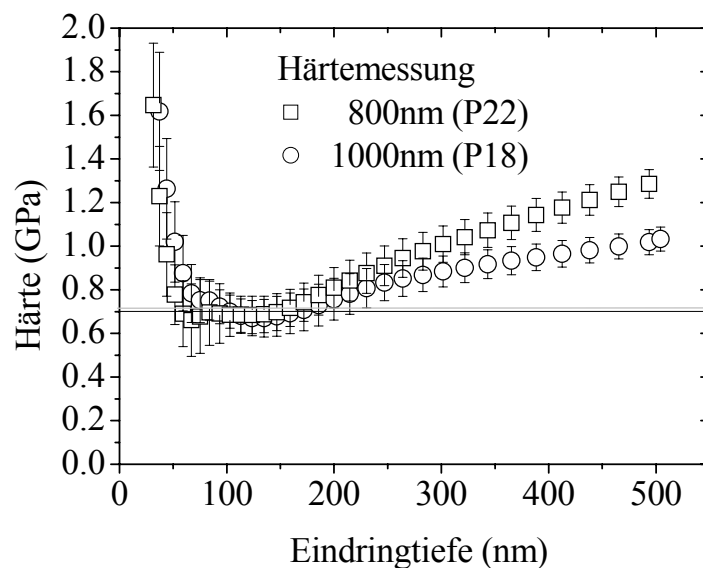


Abb. D.1. Nanohärtemessungen an nominell 800 nm (P22) und 1000 nm (P18) dicken undotierten epitaktischen Cu Schichten. Die gestrichelte bzw. die durchgezogene Linie gibt die Härtewerte der dünneren bzw. dickeren Schicht an.

Al dotierte Cu Schichten

Abb. D.2 vergleicht Härte-Eindringtiefekurven einer 1000 nm dicken epitaktischen Cu (1 at. % Al) Schicht mit einer epitaktischen undotierten Cu Schicht gleicher Schichtdicken. Die Härtemessungen zeigen keine Unterschiede zwischen den beiden Cu Schichten. Dies deutet darauf hin, dass sich keine Ausscheidungen im Inneren der Cu (1 at. % Al) Schicht gebildet

haben. Für Eindringtiefen kleiner als 40 nm zeigt die Nanohärtemessung Messartefakte, die auf eine Spitzenverrundung und auf die Unebenheit der Probenoberfläche zurückzuführen sind (siehe auch oben). Bei Eindringtiefen von 40 bis 300 nm wurde eine konstante Härte von 0.71 ± 0.1 GPa gemessen. Mit größeren Eindringtiefen steigen die Härtewerte aufgrund des steigenden Einflusses des steiferen α -Al₂O₃ Substrats an.

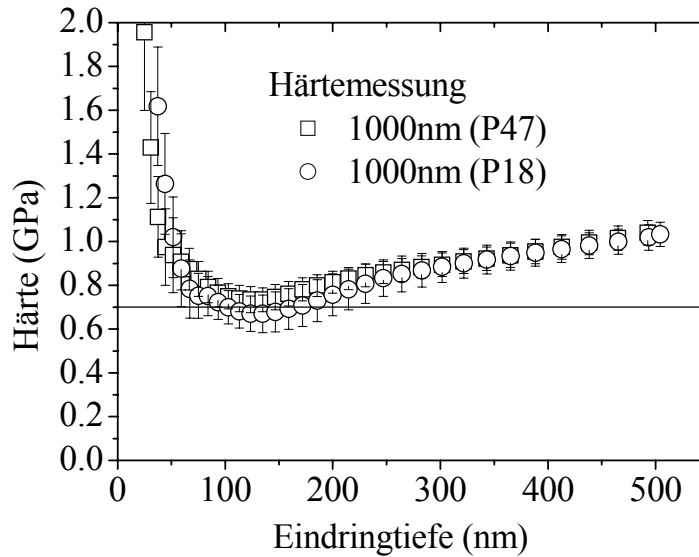


Abb. D.2. Härtemessung einer 1000 nm dicken epitaktischen Cu Schichten (P18) und einer 1000 nm dicken Cu (1 at. % Al) (P47) Schicht.

Anhang V: Abschätzung des Korngrößenbeitrags zur Fließspannung

Zur Abschätzung des Korngrößeneffekts auf die Fließspannung wurde die Spannungsdifferenz zwischen den RT Fließspannungen epitaktischer und polykristalliner Cu Schichten der gleichen Schichtdicken für verschiedene Schichtdicken dargestellt. Abb. E.1 liefert eine Steigung von $105 \pm 25 \text{ MPa}\mu\text{m}$, die als Maß der Kornrenzplastizität gesehen werden kann.

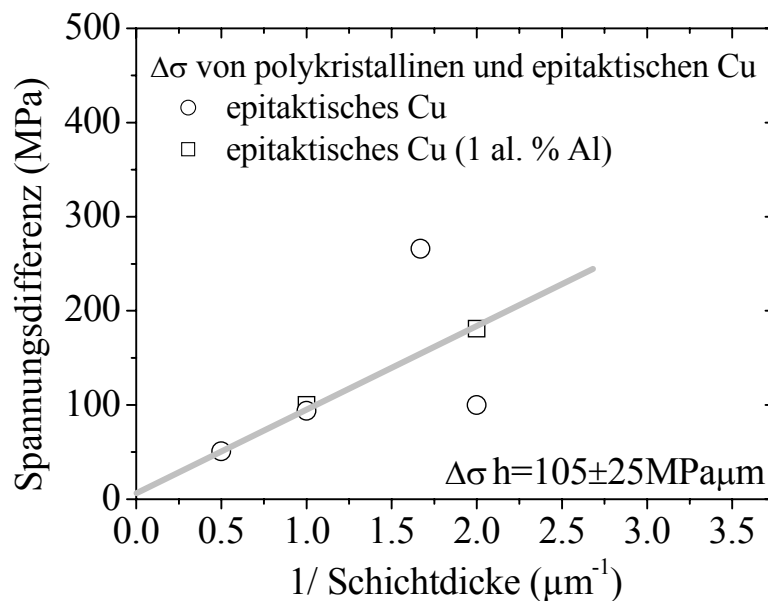


Abb. E.1. Spannungsdifferenz $\Delta\sigma = \sigma_{poly} - \sigma_{epi}$ zwischen RT Fließspannungen epitaktischer und polykristalliner Cu Schichten der gleichen Schichtdicke.

Der Wert von $105 \pm 25 \text{ MPa}\mu\text{m}$ ist dem von Venkratraman et al. [34] vergleichbar. Die Autoren bestimmten den Beitrag der Korngröße in der RT Fließspannungen der Al Schichten, indem sie galvanisch die Schichtdicke veränderten. Der in der Spannungsachse gegen $1/\text{Schichtdicke}$ extrapolierte Wert wurde als Anteil der Fließspannung angenommen, der auf Korngrenzen zurückzuführen ist. Der Wert lag bei 108 MPa für eine Anfangsdicke von $1 \mu\text{m}$ und bei 61 MPa für eine Anfangsdicke von $1.5 \mu\text{m}$ [34]. Den gleichen Versuch machten Spolenak et al. an Cu Schichten. Dabei fanden sie Werte von 200 MPa für gesputterte Cu Schichten. Dies ist das doppelte des in dieser Arbeit abgeschätzten Wertes von 105 MPa. Der große Unterschied liegt offenbar in der unterschiedlichen Textur. Spolenak et al. berichteten von einer bimodalen Verteilung der Korngrößen. Zusätzlich enthielten ihre Cu Schichten

zahlreiche Zwillinge schräg zur Oberfläche und $\{100\}$ Körner mit einer Korngröße von 10 μm [16]. Diese Mikrostruktur unterscheidet sich von der der polykristallinen Schichten dieser Arbeit, die zum großen Teil nur aus einer $\{111\}$ Textur und geringen Zwillingsdichten bestehen (siehe Tabelle 5.2). Sanchez und Arzt [91] betonen die Wichtigkeit der Textur für die Fließspannung dünner Schichten, wie auch der Vergleich der Fließspannungen der polykristallinen und epitaktischen Cu Schichten in Abb. 4.36 zeigt.

Anhang VI. Ableitung der Rückspannung aus dem Shen Modell [31]

In Kap. 5.3 und 5.4 wurde erläutert, dass die gesamte Dehnung aus elastischer und plastischer Dehnung besteht. Aus der thermischen Dehnung und der elastischen Dehnung lässt sich nach Shen et al. [31] die plastische Dehnung ε_{pl} einer dünnen Schicht unter Spannung σ bei einer Temperatur T (K) schreiben als:

$$\varepsilon_{pl} = \varepsilon^* \left(\frac{\sigma}{\sigma_s} - 1 \right) \quad (\text{Gl. A.1a})$$

mit

$$\sigma_s = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T^*} \right) \quad (\text{Gl. A.1b})$$

ε^* ist der Verfestigungskoeffizient. σ_0 entspricht der temperaturunabhängigen Fließspannung. T^* ist eine charakteristische Temperatur, die sich auf die lineare Temperaturabhängigkeit der Fließspannung bezieht.

Man differenziere die plastische Dehnung nach der Zeit unter Berücksichtigung von Gl. A.1b:

$$d\varepsilon_{pl} = \varepsilon^* \left(\frac{d\sigma}{\sigma_s} - \frac{d\sigma_s}{\sigma_s^2} \right) \quad (\text{Gl. A.2a})$$

mit

$$d\sigma_s = -\sigma_0 \frac{dT}{T^*} \quad (\text{Gl. A.2b})$$

damit ergibt sich folgende Dehnrates:

$$d\varepsilon_{pl} = \frac{\varepsilon^*}{\sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T^*} \right)^2} \left[\left(1 - \frac{T}{T^*} \right) d\sigma + \frac{\sigma dT}{T^*} \right] \quad (\text{Gl. A.3})$$

In der Arbeit von Shen ist T^* in der Größenordnung von 900 K. T^* kann streng genommen Werte bis zur zweifachen Schmelztemperatur erreichen. Man nehme $T^* \gg T$ (mit $T \gg dT$) an. Damit wird für die Änderung der Gesamtdehnung folgendes angenähert:

$$d\varepsilon_{pl} = \frac{\varepsilon^*}{\sigma_0} d\sigma \quad (\text{Gl. A.4})$$

Integriert man die Gl. A.4 nach Beginn des Fließens an, so erhält man:

$$\varepsilon_{pl} = \frac{\varepsilon^*}{\sigma_0} (\sigma - \sigma_0) \quad (\text{Gl. A.5})$$

$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ entspricht der Rückspannung, die für die Simulation der Spannungskurven in Kap. 5.4.5. verwendet wurde.

Anhang VII: Summary

1. Introduction

Metallic thin films deposited on stiff substrates are used in various electronic and electro-mechanic systems. During deposition and processing temperature changes occur which induce thermal strains in the film as a consequence of the different thermal expansion coefficients of film and substrate materials. The corresponding flow stresses of thin metallic films significantly exceed the flow stresses of their bulk counterparts which in turn can provoke hillock formation or even failure by film delamination.

The thermal stresses in metallic thin films have been investigated by several research groups [1-5] over the last decade. These studies have contributed to improve the reliability of small-scale devices. However, the underlying deformation mechanisms which lead to high flow stresses in thin metallic films are not yet fully understood. The large flow stresses of thin metallic films have been attributed to geometrical and microstructural constraints on dislocations in thin films [1-4]. It is assumed that dislocation sources [37] and dislocation motion [1-4] are hindered by the film/substrate interface and/or by grain boundaries in the films.

Only a few studies are reported in literature, which try to separate the influence of film thickness and grain size on the flow stresses [2, 16]. So far, all these studies were performed on polycrystalline films. In this doctoral thesis the influence of film thickness and film microstructure on thin film plasticity is analysed using separately epitaxial and polycrystalline Cu films sputtered on (0001) oriented α -Al₂O₃ substrates. The microstructure of the epitaxial and polycrystalline Cu films was characterised using X-ray diffraction (XRD), focused ion beam (FIB) microscopy, orientation imaging microscopy (OIM), conventional transmission electron microscopy (TEM) and high resolution TEM. The stresses in the films were measured using a laser-optical wafer curvature system.

2. Experimental details

Cu thin films with nominal thicknesses between 0.1 and 2.0 μm were deposited on (0001)-oriented α -Al₂O₃ substrates which were $\sim 330 \mu\text{m}$ thick. The substrate surfaces were sputter-cleaned using an Ar⁺ ion bombardment at a kinetic energy of 200 eV for ~ 10 min or of 500

eV for ~4 min. A 500 eV Ar-ion bombardment is known to cause surface defects at the (0001)- α -Al₂O₃ surface [9], while the substrate surface is expected to remain crystalline undamaged for 200 eV Ar-ion bombardment. Cu films were deposited at 100 °C by magnetron sputtering of 99.999 wt. % pure Cu using two different ultra-high vacuum (UHV) chambers (base pressure $\sim 10^{-7}$ (DAF) or $\sim 10^{-8}$ Pa (DCA)). The sputtering rate was 0.7-1.2 nm/s at a deposition power of 200W. The error in film thickness and thickness inhomogeneities are less than 10% as measured by TEM for a 600 nm thick film. Directly after deposition, Cu films were annealed at 600 °C for ~10 min without breaking the vacuum. Several film thicknesses were grown twice in order to be able to check for reproducibility of microstructural and thermo-mechanical results.

XRD techniques were used for the characterization of the microstructures of the Cu films. θ - 2θ scans were performed in order to detect different grain orientations of the Cu films and $\{111\}_{\text{Cu}}$ pole figures were recorded to distinguish between polycrystalline and epitaxial Cu films. Furthermore, the microstructures were analyzed by FIB using the channelling contrast of secondary electrons by tilting specimens up to 45°. The in-plane orientation of grains were studied using OIM at a sample tilt of 70°. To study the orientation relationships between the epitaxial Cu films and the substrate conventional TEM studies were performed. In some cases the atomic structure of the film/substrate interface was imaged using high resolution TEM.

The thermomechanical behaviour of Cu films on (0001)- α -Al₂O₃ was measured by the substrate-curvature technique [3, 4]. The biaxial stresses in the Cu films were measured between 40 °C and 500 °C in a nitrogen atmosphere to prevent oxidation of the films. The heating and cooling rate was 6 K/min except for cooling from 100 °C to 40 °C where the cooling rate was set to 4 °C/min. Due to the difference in thermal expansion coefficients α between Cu ($\alpha_{\text{Cu}} \approx 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) and (0001)- α -Al₂O₃ ($\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), thermal strains are induced in the Cu films causing the film/substrate composites to bend. The curvature of the film/substrate system is probed by a laser beam and the biaxial stresses of the Cu films are computed using the Stoney equation [47].

To identify the deformation mechanism in epitaxial Cu films in-situ TEM observations were performed during thermal straining between RT and 500 °C.

3. Results

Microstructures

XRD analysis reveal that polycrystalline and epitaxial Cu films always grew with a $\{111\}$ plane parallel to the (0001) plane of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate. XRD pole figure measurements and conventional TEM studies identify two different orientation relationships, ORI and ORII for the epitaxial Cu films. In a few cases, the orientation relationship ORI: $\{111\}_{\text{Cu}} \pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ was observed. However, most epitaxial Cu films grew with the orientation relationship ORII: $\{111\}_{\text{Cu}} \pm \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\text{Cu}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$. The reason for the two different orientation relationships is not fully understood, but it seems that at larger deposition rates (1-1.2 nm/s) Cu grows mainly with ORII and at smaller deposition rates (0.1-0.7nm/s) ORI was observed. For both orientation relationship the six fold symmetry of the $\{111\}$ Cu reflections in the pole figures implies the presence of two twin-related Cu domains which are rotated by 60° to each other (Fig. 1a). This is in agreement with previous studies of Cu films on (0001)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8, 21, 53, 60-61].

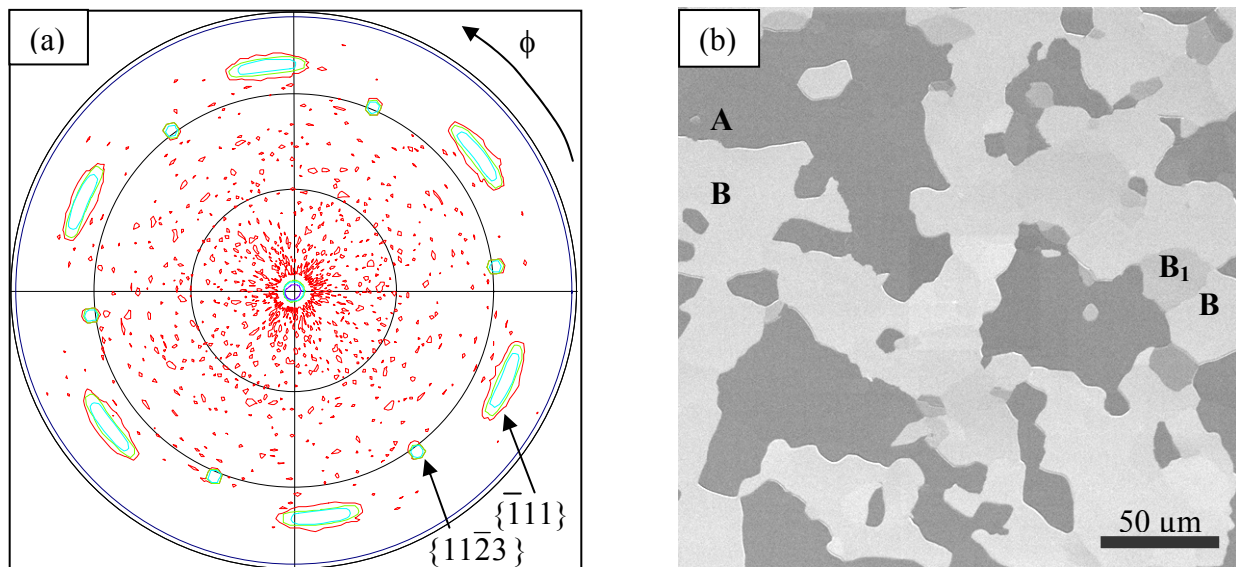


Fig. 1. (a) $\{111\}_{\text{Cu}}$ pole figure and (b) FIB micrograph of a 700 nm thick epitaxial Cu film. The pole figure revealed an angle $\phi=30^\circ$ between $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ and $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ reflections (orientation relationship ORII). The large width of $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ Reflections is attributed to subgrains like B1 in the FIB image (b). Note that $\{\bar{1}11\}_{\text{Cu}}$ and $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ have identical Bragg angles of $2\theta=43.36^\circ$.

Channelling contrast using secondary electrons in the FIB microscope shows domain sizes of up to 100 μm for a 700 nm thick Cu film (Fig. 1b). However, for all nominally epitaxial films a few misoriented grains (hereafter named subgrains) were found within domains by FIB studies explaining the noticeable width of $\{111\}$ reflections in the pole figures (see e.g. Fig. 1a). The size of the subgrains were between 10 and 31 μm for 400 to 2000 nm thick nominal epitaxial Cu films. While no twins inclined to the film surface were found, several twin boundaries parallel to film/substrate interface were detected in cross sectional images.

Cu films deposited on 500 eV Ar-ion cleaned (0001)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates are polycrystalline and exhibit a strong $\{111\}$ texture. $\{111\}_{\text{Cu}}$ XRD pole figure measurements possess a continuous diffraction ring at $\chi=70.5^\circ$ (Fig. 2a). Individual reflections occurring at $\chi=60^\circ$ correspond to $\{11\bar{2}3\}_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$. FIB observations of the polycrystalline films reveal columnar grains which have a lognormal grain size distribution. Polycrystalline Cu films are also devoid of pores, but exhibit twin lamellae inclined to the film/substrate interface and grain boundary grooves. The twin density was larger for polycrystalline Cu films deposited at moderated UHV ($\sim 10^{-7}\text{Pa}$, DAF). These films exhibited grain sizes comparable to the film thickness, while the grain sizes of Cu film deposited at better UHV ($\sim 10^{-8}\text{Pa}$, DCA) were about 2 times the film thickness.

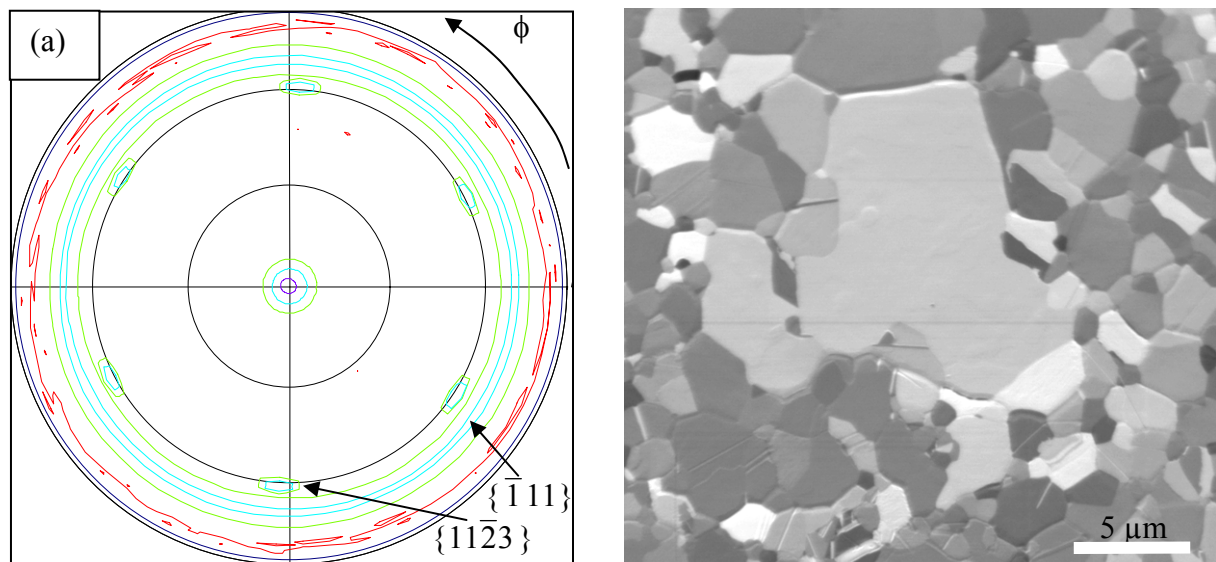


Fig. 2. (a) $\{111\}_{\text{Cu}}$ pole figure and (b) FIB micrograph of 1000 nm thick polycrystalline Cu films.

Thermal stress evolution

Thermal stress evolution of the Cu films was found to depend on the microstructure. Fig. 3 summarizes stress-temperature behaviour of single crystal epitaxial and polycrystalline Cu films on α -Al₂O₃ using 600 nm thick films. Initially, both 600 nm thick Cu films were in a biaxial tensile stress state. However, the stress evolution during thermal cycling reveals differences between the epitaxial and the polycrystalline Cu films, which will be described with the help of Fig.3.

During heating the epitaxial film deformed first elastically with a slope of -2.2 MPa/K and then plastically reaching a maximal compressive flow stresses of ~120 MPa at 260 °C. At 500 °C the compressive flow stress has slightly decrease to ~90 MPa. During cooling, the 600 nm thick Cu film first deformed elastically with a slope of -2.2 MPa/K between 500 °C and ~420 °C and then plastically with smaller slope of -0.4 MPa/K down to 40 °C. The flow stress at the end of the thermal cycle amounts to ~167 MPa for the first cycle. A similar stress temperature behaviour was found for subsequent thermal cycles.

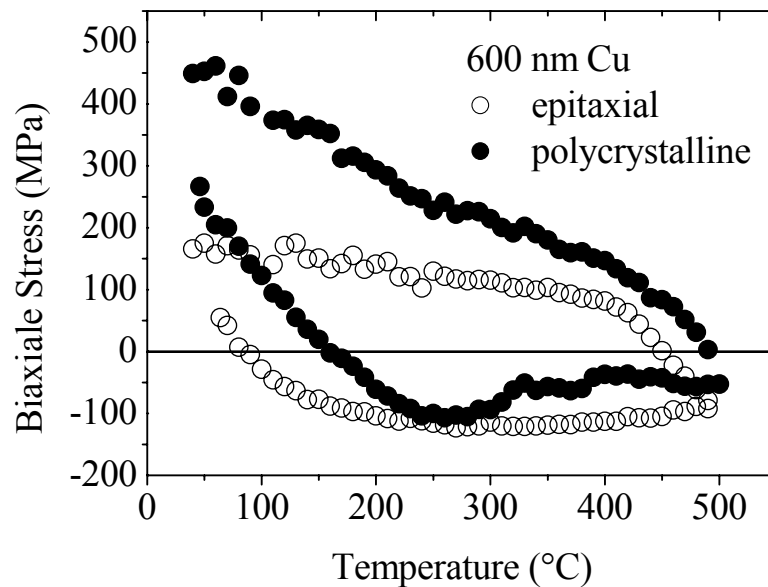


Fig. 3. Stress measurements in 600 nm thick epitaxial and polycrystalline Cu films

Fig. 3 also contains a typical stress-temperature evolution of a 600 nm thick polycrystalline Cu film on (0001)- α -Al₂O₃. The first stress-temperature measurement of the polycrystalline film exhibits a stress drop at the end of the thermoelastic portion of the stress curve. With

further heating, the compressive stresses decreased from ~107 MPa to ~47 MPa at 500 °C. Up on cooling, the film deformed first elastically from compression to tension and then plastically with stress slopes of ~0.5 MPa/K between 450 °C and 250 °C and ~1.1 MPa/K between 250 °C and RT, respectively. The biaxial tensile stress at 40 °C was ~433 MPa. Further thermal cycles showed a similar stress-temperature except the stress drop during heating which occurs only during the first thermal cycle. The stress temperature measurements of epitaxial and polycrystalline Cu films revealed a simple elastic-plastic behaviour for epitaxial Cu films, while polycrystalline films have a more complex stress-temperature curve due to the interplay of dislocation based plasticity and constrained diffusional creep [26, 27]. Additionally, the stress at the end of a thermal cycle is significantly larger for polycrystalline films than for epitaxial films of the same films thickness (see e.g. Fig. 3).

4. Discussion

Microstructure

The two orientation relationships ORI and ORII of epitaxial Cu films are attributed to the different surface mobility of Cu adatoms during deposition at low (0.1-0.7 nm/s) and high (1.0-1.2 nm/s) deposition rates. The $\langle 111 \rangle_{\text{Cu}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ epitaxy are caused by the minimum surface energy of $\{111\}_{\text{Cu}}$ planes and by the three fold symmetry of the $\{111\}_{\text{Cu}}$ plane which leads to two twin-related growth variants in order to match the six fold symmetry [55] of $(0001)\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates. For each orientation relationship, the twin-related Cu variants are energetically equivalent and can therefore grow with the same probability. The observed disturbed epitaxy in most cases could be due to the low deposition temperature and/or high deposition rate of the sputtered films preventing a perfect alignment of $\{111\}_{\text{Cu}}$ oriented nuclei with $\langle 110 \rangle_{\text{Cu}}$ or $\langle 211 \rangle_{\text{Cu}}$ directions parallel to the $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ direction of the substrate. This causes the broadening of the $\{111\}_{\text{Cu}}$ reflections in the corresponding pole figures (see Fig.1a). The full width half maximum of the reflections in the pole figure amounted to $\pm 5^\circ$ for ORII and $\pm 1^\circ$ for ORI. These results are in agreement with Stein [8] who observed an improvement in quality of Cu films with ORI grown on $(0001)\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at temperatures above 600 °C. However, the films deposited at elevated temperature are not continuous.

Thermal flow stress in Cu films

Thermal stresses at the end of a cycle were found to be smaller for epitaxial films than for polycrystalline Cu films of the same film thickness. Before discussing the influence of film thickness on flow stress, we first discuss the influence of the microstructure on the shape of the stress-temperature curves.

All polycrystalline Cu films possess a stress drop during the first heating cycle at a temperature of 270 ± 10 °C in the compressive stress regime. This phenomenon is attributed to constrained diffusional creep in Cu films [26, 27]. Under a compressive stress copper atoms diffuse from the grain boundaries to the film surface thus relaxing the film stresses. In epitaxial Cu films this mechanism is not active since the domains are extremely large compared to the film thickness and twin boundaries are usually slow diffusion paths. The flow stresses of polycrystalline Cu films at 500 °C did not depend on the film thickness as the dislocation based thin film deformation model of Nix [1] assumed, where dislocations channeling through the film are expected to deposit an interfacial dislocation segment at the film/substrate interface. For all polycrystalline Cu films on (0001)- α -Al₂O₃ the 500 °C flow stress remained constant at ~60 MPa and ~30 MPa for a ratio of mean grain size to film thickness of 2 and 1, respectively.

Although epitaxial Cu films show lower flow stress at 40 °C than polycrystalline Cu films (Fig. 3-4), it was found that epitaxial Cu films also reveal an increase in flow stress with decreasing film thickness. However, the measured stress values are larger than those predicted by the Nix-model [1]. This behaviour is explained by in-situ TEM studies. Dislocations channelling along the film deposit interfacial dislocation segments at the film-substrate interface and also at twin boundaries which are oriented parallel to the film surface. This additional constraint was implemented in the Nix-model. Fig. 4 compares the model predictions with the experimental values.

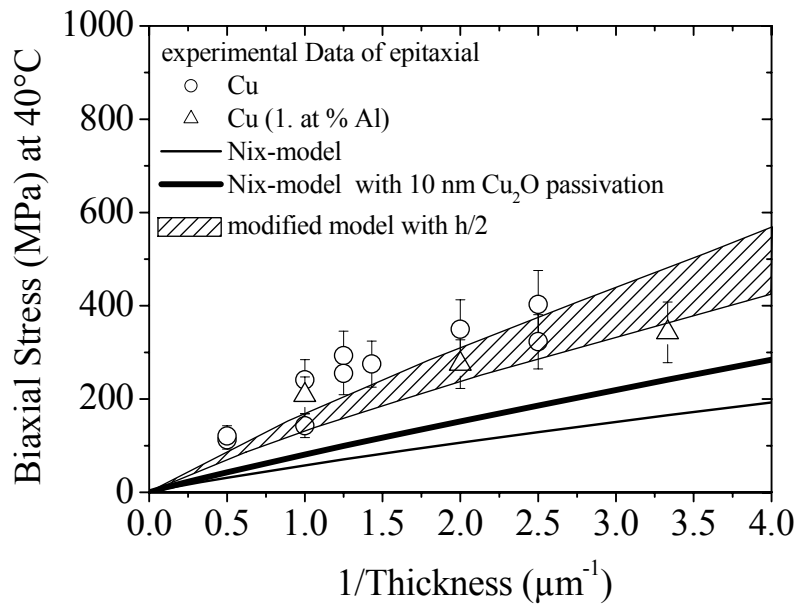


Fig. 4. Flow stress for polycrystalline and epitaxial Cu films compared with various models. For calculations of the Nix-model the following parameters were used: $\nu=0.33$, $\mu_{Cu} = 42.1$ GPa, $\mu_{Cu_2O} \approx 110$ GPa, $b=2.56 \cdot 10^{-10}$ m, $\beta_1=1.7$, $\beta_2=1$ [2], $\phi=70.5^\circ$, $\lambda=35.3^\circ$, $\alpha=60^\circ$.

5. Summary and conclusions

The microstructure and the stress evolution of thermal stresses in Cu films on single crystal substrate have been studied. Polycrystalline and epitaxial Cu films show qualitatively and quantitatively different stress temperature evolutions due to their different microstructure. For polycrystalline films, the stress at 500 °C remained constant because of a constant ratio of grain size to film thickness. This is explained by the model of constrained diffusional creep [26]. At the end of the thermal cycle at 40 °C, polycrystalline films increase in strength with decreasing film thickness. This trend was also found for epitaxial Cu films, however independently of the temperature. Because of their extremely large grain sizes compared to the film thickness, epitaxial Cu films reveal a smaller flow stress at RT compared to polycrystalline films. However, the flow stresses of epitaxial Cu films were higher than the values predicted by the Nix-model [1]. This discrepancy is due to constraints on dislocations by twin boundaries parallel to film/substrate interface reducing the effective film thickness. A modified model of dislocation motion in a thin film constrained by both film/substrate interface and by twin boundaries parallel to the film/substrate interface describes the experimental stress values. This work demonstrates that interfaces confine dislocation motion which in turn leads to high flow stresses.

Literaturverzeichnis

- [1] Nix, W. D., Met. Trans. A, Vol.20, 2865 (1989)
- [2] Venkratraman, R., Ph.D., „Plasticity and Flow Stresses in Aluminium Thin Films on Silicon“, Stanford report No.91-SP-101, June 1992
- [3] Flinn, P. A., Gardner, D. S., and Nix, W. D., Trans. on Electron Devices Vol.34, No.3, 689 (1987)
- [4] Keller, R. M., „Thermodynamisches Verhalten und Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten“, Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 23, Mai 1996
- [5] Weiss, D., „Deformation Mechanisms in Pure and Alloyed Copper Films“, Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 91, Juni 2000
- [6] Ohring, M., Material Science of Thin Films, Academic Press, p.79-191 (1992)
- [7] Arzt, E., Acta Mater., Vol.46, No.16, 5611 (1998)
- [8] Stein, W., „Herstellung, Charakterisierung und Eigenschaften dünner Cu-Schichten auf α -Al₂O₃ Substrat“, Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 99, Februar 2001.
- [9] Baglin J. E. E., Schrott, A., G., Thompson, R. D., Tu, K. N., Segmüller, A., Nucl. Instr. Meth., Vol.19/20, 782-786 (1987)
- [10] van der Merwe, J. H., Interf. Sci., Vol.1, 77 (1993)
- [11] Müller, K. H., J. Appl. Phys. Vol.76, 3709 (1985)
- [12] Richter, R., „Charakterisierung der Keimbildung und des Wachstums dünner Pb-Schichten auf der SrTiO₃-Oberfläche“, Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 95, November 2000
- [13] Wagner, T., Richter, G., Rühle, M., J. Appl. Phys., Vol.89, No.5, 2606 (2001)
- [14] Ohring, M., Material Science of Thin Films, Academic Press, p.315 (1992)
- [15] Kobrinsky, M., and Thompson, C. V., Am. Inst. of Phys., Vol.73, No.17 (1998)
- [16] Spolenak, R., Volkert, C. V., Takahashi, K., Fiorillo, S., Miner, J., Brown, W. L., Mater., Res., Soc., Vol.594, 63 (1999)

-
- [17] Okolo, B., „Stress and Microstructure of Sputter Deposited Thin Copper and Niobium Films“, Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 132, April 2003
- [18] Thompson, C. V., Carel, R., Mater. Sci. and Eng. B, Vol.32, 211 (1995)
- [19] Carel, R., Thompson, C. V., Acta Mater., Vol.44, 2479 (1996)
- [20] Thompson, C. V., Carel R., J. Mech. Phys., Vol.44, 657 (1996)
- [21] Dehm, G., „Struktur, Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften von Cu/Al₂O₃ und Cu/Ti/Al₂O₃ Grenzflächen“, Dissertation an der Universität Stuttgart, 1995.
- [22] Vinci, R. P., Zielinski, E. M., and Bravman, J. C., Thin Solid Films, Vol.262, 142 (1995)
- [23] Thouless M. D., Guptra, J., and Harper J. M. E., J. Mater Res., Vol.8, No.8, 1845 (1996)
- [24] Jawarani, D., Jawasaki, H., Yeo, I. S., Rabenbarg L., Stark, J. P., Ho, P. S., J. Appl. Phys., Vol.82 (1), 171 (1997)
- [25] Leung, O. S., Nix, W. D., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.594, 51 (2000)
- [26] Gao, H., Zhang, L., Nix, W. D., Thompson, C. V., and Arzt, E., Acta Mater., Vol.47, No.10, 2865 (1999)
- [27] Weiss, D., Gao, H., and Arzt, E., Acta Mater., Vol.49, No.13, 2395 (2001)
- [28] Kobrinsky, M., Thompson, C. V., Mat. Res. Symp. Proc., Vol.594, (2000)
- [29] Hull, D., und Bacon, D. J., „Introduction to Dislocations“ 3rd edition, Pergamon Press, p.212-213 (1984).
- [30] Kraft, O., Freund, L. B., Phillips, R., Arzt, E., „Dislocation Plasticity in Thin Metal Films“ MRS Bulletin, p30-37, January 2002
- [31] Shen, Y. L., Suresh, S., He, Y. L., Bagchi, A., Kienzel, O., Rühle, M., Evans A., G., Mater. Res. Soc., Vol.13, No.7, 1928 (1998)
- [32] Dehm, G., Balk, T. J., von Blanckenhagen, B., Gumbsch, P., Arzt, E., Z. Metallkunde., Vol.93, 383 (2002).
- [33] Freund, L. B., J. Appl. Mech., Vol.54, 553 (1987)
- [34] Venkatraman, R.; Bravman, J. C, J. Mater. Res., Vol.7, No.8, 2040 (1992)
- [35] Thompson, C. V., J. Mater. Res., Vol.8, 237 (1993)
- [36] Keller, R. M, Baker, S. P., Arzt, E., J Mater. Res. Vol. 13, No.5, 1307 (1998)
- [37] von Blanckenhagen, B., Gumbsch, P., Arzt, E., Phil. Mag. Lett., Vol.83, No.1, 1 (2003)

-
- [38] Dehm, G., Inkson, B. J., Wagner, T., Balk, T. J., Arzt, E., Vol.673, J. Mater. Sci. Technol. Vol. 18, 113 (2001).
- [39] Nix, W. D., Scripta Mater., Vol.39, 545 (1998)
- [40] Dehm, G., Weiss, D., Arzt, E.; Mater. Sci. Eng. A, Vol.309-310, 468 (2001)
- [41] Balk, J. T., Dehm, G., Arzt, E., Acta Mater., Vol.51, 4471 (2003)
- [42] Kuan, T. S., Murakami, M., Metall. Trans. A, Vol.13, 383 (1982)
- [43] Dehm, G., Balk, J. T., Edongué, H., Arzt, E., Microelec. Eng., Vol.70, 412 (2003)
- [44] Müllner, P., Arzt, E., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.505, 149 (1998)
- [45] Marien, J., „Metallische Schichten auf (110) TiO₂“, Universität Stuttgart (1998)
- [46] Von Preissig, F. J., J Appl. Phys., Vol.66, No.9, 4262 (1989)
- [47] Stoney, G., Proc. R. Soc. London, A82, 172 (1909)
- [48] Schmid, T. K., Balk, T. J., Dehm, G., Arzt, E., Scripta Mater., Vol.50, 733 (2004)
- [49] Welzel, U., Leoni, M., J. Appl. Cryst., Vol.35, 196 (2002)
- [50] Adams, B. L., Wright S., I., Kunsze, K., Metall. Trans. A. Phys. Metall. & Mater. Sci. A, Vol.24, 819 (1993)
- [51] Adams, B. L., Mater. Sci. & Eng. A, Vol.166, No.1-2, 59 (1993)
- [52] Stecker, A., Salzberger, U., Mayer, J., Prakt. Metallogr., Vol.30, 483 (1993)
- [53] Chung, S. K., Hanwaoong Hong, Aburano R. D., Roesler J. M., Chang T. C., Chen, H., Mater. Res. Soc. Proc., Vol.437, 21 (1996)
- [54] Romanov, A. E., Wagner, T., and Rühle, M., Scripta Mater., Vol.38, No.6., 869 (1998)
- [55] Lee, W. E., and Lagerlof, K. P. D., J. Electron., Microsc. Techn., Vol.2, 247 (1984)
- [56] Restori, R. D., Schwarzenbach, D., Acta Cryst. B, Vol.42, 201 (1986)
- [57] JCPDS, 42-1468 (1997)
- [58] Tracy, D. P., Knorr, D. B., J. Electron. Mater., Vol.22, 611 (1993)
- [59] Bischoff, E., persönliche Mitteilung
- [60] Dehm, G., Rühle, M., Ding, D., Ray, R., Phil. Mag. B, Vol.71, No.6, 1111 (1995).
- [61] Bialas, H., and Heneka, K., Vacuum, Vol.45, No.1, 79 (1994)

- [62] Oh, S., persönliche Mitteilung
- [63] Kelber, J. A., Niu, C., Shepherd, K., Jennison, D. R., Bogicavic, A., Surface Science Vol. 446, 76 (2000)
- [64] Bialas, H., Knoll, E., Vacuum, Vol.45, 959 (1994)
- [65] Bauer, E., Z. Kristallographie, Vol.100, 372 (1958)
- [66] Klomp, J. T., „In Fundamental of Diffusion Bonding“, Y. Ishida, Elsevier Amsterdam, p.3 (1987)
- [67] Skriver, H. L., Rosengatd, N., M., Phys. Rev. B, Vol.46, 7157 (1992)
- [68] Manassidis. I., Glllan, M. J., J. Am. Ceram. Soc., Vol.77, 335 (1994)
- [69] Gupta, J., Harper, J. M., Mauer IV, J. L., Blauner, P. G., and Smith, D. A., Appl. Phys. Lett., Vol.61, 663 (1992)
- [70] Mullins, W., Acta Metall., Vol.6, 414 (1958)
- [71] Frost H. J., and Ashby, M. F., „Deformation Mechanism Maps- the Plasticity and Creep of Metals and Ceramics“, p.21 (1982)
- [72] von der Hagen, J., „Mechanische Spektroskopie an dünnen Kupferschichten“ Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 115, Dezember 2001
- [73] Gao. M., Scheu, C., Wagner, T., Kurtz, W., Rühle, M., Z. Metallkunde., Vol.438 (2002)
- [74] Nix, W. D., Mater. Sci. and Eng. A, Vol.234-236, 37 (1997)
- [75] Hull, D., und Bacon, D. J., Introduction to Dislocations 3rd edition, Pergamon Press, p.96 (1984)
- [76] Dehm, G., Inkson, B.J., Wagner , T., Acta Mater., Vol.50, 5021 (2002)
- [77] Adams, J. H., Metal Handbook Vol. 2, „Properties and Selection –non ferrous Alloys and Special-Purpose Material“, ASM International, Claveland, Ohio, p.1111 (1990)
- [78] Shackelford, J. F., & Alexander, W., „Handbook of Material Science“, 3nd Edition CRC Press, p.459 (2001)
- [79] von Blanckenhagen, B., „Versetzungsmechanismen in dünnen Metallschichten“, Dissertation an der Universität Stuttgart, Bericht Nr. 117, März 2002
- [80] Baker, S., P., Keller-Flaig, R-M., Shu, J., B., Acta Mater., Vol.51, 3019 (2003)
- [81] Dehm, G., Arzt, E., Appl. Phys. Lett., Vol.77, 1126 (2000)
- [82] Shu, J. B., und Clyburn, S. B., J. Mater. Res., Vol.18, No.9, 2122 (2003)

-
- [83] Gandette, F., Suresh, S., Evans, A. G., Dehm, G., Rühle, M., *Acta Mater.*, Vol.45, 3503 (1997)
- [84] Vermeersch, M., Malengreau, F., Sporken, R., Caudano, R., *Surface Science*, Vol.323, 175 (1995)
- [85] Davis, L. E. et al., „Handbook of Auger Electron Spectroscopy“, *Phys. Electron. Indust. Inc.*, p.33, p.45, p.65 and p.95 (1976)
- [86] Oliver, W.C., Pharr, G., M., *J. Mater. Res.*, Vol.7, No.6, 1564 (1992)
- [87] Pharr, G. M., Oliver, W. C., Brotzen, F., R., *J. Mater. Res.*, Vol.7, No.3, 613 (1992)
- [88] Pharr, G. M., *Mater. Sc. and Eng. A*, Vol.235, 151 (1998)
- [89] Doerner M. F., Nix, W. D., *J. Mater. Res.*, Vol.1, No.4, 601 (1986)
- [90] Fabes, B. D., Oliver, W.C., McKee, R. A., Walker, F. J., *J. Mater. Res.*, Vol.7, No.11, 3056 (1992)
- [91] Sanchez J. E., Arzt, E., *Scripta Metall. and Mater.*, Vol.27, 285 (1992)

Liste der verwendeten Abkürzungen

A, B	Domänen
A ₁	Subkorn der Domänen A
B ₁	Subkorn der Domänen B
AES	Auger Emissionsspektroskopie
CVD	Chemical Vapor Deposition
D	Domänengröße
DAF	Schichtherstellungsanlage der MPI-Metallforschung
DCA	Schichtherstellungsanlage aus Finnland
E	Elastizitätsmodul
FIB	Focused Ion Beam
K _s	Substratkrümmung
K _f	Film-Substratkrümmung
L	Länge der Linie (Versetzungsdichte)
LKSH	Linear Kinematic Strain Hardening
MBE	Molecular Beam Epitaxy
M _f	biaxialer E-Modul des Films
M _s	biaxialer E-Modul des Substrats
O	Oxidschicht
OIM	Orientation Imaging Microscopy
OR	Orientation Relationship
PVD	Physical Vapor Deposition
RT	Raumtemperatur

RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
S	Kornfläche
Sub	Substrat
SK	Stranski-Krastanov
TAVG	Thermisch Aktiviertes Versetzungsgleiten
TEM	Transmission Elektron Microscopy
ZK	Zwillingsgrenze
UHV	Ultrahochvakuum
VW	Volmar-Weber
XRD	X-Ray Diffraction
Z	Anzahl der Körnern mit Zwillingsgrenzen parallel zu Schicht-Substratgrenzfläche
at.%	Atomprozent
b	Burgersvektor
d	Korngröße oder Subkorngröße
d _{LIN}	Korngröße, die mit Hilfe von der Linienanalyse bestimmt wurde
d ₅₀	Korngröße, die mit Hilfe von der kumulativen Wahrscheinlichkeit bestimmt wurde
d _{Cu}	Netzebene von Cu
d _{α-Al₂O₃}	Netzebene von α-Al ₂ O ₃
f	Film (Schicht)
g	Gittervektor
h	Schichtdicke
h _O	Oxidschichtdicke
h _s	Substratdicke

k	Fittparameter, der sich auf die Anzahl der Domänen mit Zwillingsgrenzen parallel zu Schicht-Substratgrenzfläche bezieht.
k_B	Boltzmannkonstante
l	Versetzungshalbring
s	Schmidfaktor
v^*	Aktivierungsvolumen
α	thermische Ausdehnung
β	numerische Konstante
χ	radialer Winkel (Polfigur)
ε_{th}	thermische Dehnung
ε_{epi}	epitaktische Dehnung
ε_{el}	elastische Dehnung
ε_{pl}	plastische Dehnung
$\dot{\varepsilon}_{el}$	elastische Dehnrate
$\dot{\varepsilon}_{pl}$	plastische Dehnrate
ε^*	Versfestigungskoeffizient
δ	Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat
$\Delta\alpha$	Differenz der thermischen Ausdehnungen (vom Film und Substrat)
Δd	Differenz der Netzebenenabstände d
ΔF	Aktivierungsenergie
ΔT	Temperaturdifferenz
ϕ	axialer Winkel (Polfigur)
λ	Aktivierungsabstand

ν	Poissonzahl
ρ	Versetzungsdichte
σ	biaxiale Spannung
σ_{th}	thermische Spannung
τ	kritische Schubspannung
τ_b	Rückspannung
μ	Schubmodul

Danksagung

Diese Doktorarbeit wurde vom 16.10.2000 bis zum 23.03.2004 am Max-Planck-Institut für Metallforschung durchgeführt. Für den täglichen Schutz, Segen und Erfolg danke ich dem HERRN JESUS CHRISTUS.

Bei Herrn Prof. Dr. E. Arzt bedanke ich mich sehr für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung, das Anvertrauen des Themas sowie die Übernahme des Hauptberichtes. Für die Übernahme des Mitberichts und das Interesse an dieser Arbeit sowie die Betreuung im Graduiertenkolleg für Innere Grenzflächen (GKIG) danke ich Herrn Prof. Dr. M. Rühle. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Gerhard Dehm für die Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie und die zahlreichen und bereichernden Diskussionen und Kritiken sowie das mehrfache Durchlesen des Manuskripts.

Folgenden Wissenschaftlern und Technikern möchte ich für die vielfältigen Diskussionen und für die Unterstützung bei der experimentellen Arbeit danken: Prof. Dr. O. Kraft, Dr. D. Brunner, Dr. J. Balk, Dr. T. Wagner, Dr. D. Weiss, Dr. E. Bischoff, Dr. J. Nucci, Dr. C. Volkert, Dr. H. Lamparter, Dr. G.P. Zhang, Dr. R. Spolenak, Dr. B. Okolo, Dr. F. Kauffmann, Dr. P. Wellner, C. Eberl, G. Adam (mein Freund), M. Pudleiner, G. Maier, B. Heiland, D. Cantarutti, N. Tomic, F. Thiele, B. Siegle, P. Kopold, U. Salzberger und J. Hess.

Allen Mitarbeitern des Instituts sowie allen Mitgliedern des GKIG möchte ich für die dreijährige gute Arbeitsatmosphäre, ohne die diese Arbeit an menschlicher Wärme mangelhaft wäre, von ganzem Herzen danken. Ein entsprechender Dank geht an alle Glaubensgeschwister in Stuttgart und in Kamerun, die stets für mich gebetet haben.

Anschließend danke ich meiner Frau Josiane und meinem Sohn Dan für ihre Geduld und ihr Verständnis, die sie mir vor allem während des Zusammenschreibens erwiesen haben, sowie für die Ermunterung zur Beendigung dieser Arbeit.

Zum Schluss möchte ich mich bei der DFG für die finanzielle Unterstützung und die Ermöglichung einer Konferenzteilnahme in Ithaca, NY, USA im Jahr 2001 bedanken.