



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

Mechanische Spektroskopie an dünnen Kupferschichten

Joachim von der Hagen

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 115
Dezember 2001

Mechanische Spektroskopie an dünnen Kupferschichten

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

vorgelegt von

Joachim von der Hagen

aus Weinheim

Hauptberichter: Prof. Dr. phil. E. Arzt

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. S. Schmauder

Tag der Einreichung: 15. November 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2001

Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart
und
Max-Planck-Institut für Metallforschung

Stuttgart 2001

für meine Eltern

Joachim von der Hagen

Mechanische Spektroskopie an dünnen Kupferschichten

Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart und MPI für Metallforschung 2001

254 Seiten, 141 Abbildungen (156 Bilder), 27 Tabellen.

KURZZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden erstmalig dünne Kupferschichten, die für die Mikroelektronik von zunehmendem technologischen Interesse sind, systematisch mit Hilfe der mechanischen Spektroskopie untersucht. Dabei handelt es sich um eine empfindliche und zerstörungsfreie Messmethode zur Untersuchung von Fehlstellen in Metallen und Keramiken, mit der man Informationen über Defektstrukturen in der Schicht und in der Grenzfläche Substrat / Schicht erhalten kann. Darüber hinaus wurden die spektroskopischen Ergebnisse ebenfalls erstmalig vor dem Hintergrund der thermo-mechanischen Eigenschaften dünner Schichten diskutiert. Die Voraussetzung hierfür wurde durch eine apparative Neuentwicklung geschaffen.

Bei den untersuchten Systemen handelte es sich um Kupferschichten auf den Trägermaterialien Silizium und Saphir. Die Messungen beruhen auf der Dämpfung resonanter Biegeschwingungen balkenförmiger Proben im kHz-Bereich, bei Temperaturen von 20 bis 530°C. Daneben wird die Eigenfrequenz f gemessen, aus der man prinzipiell Rückschlüsse auf den Elastizitätsmodul von Schicht und Substrat, bzw. auf die Haftung ziehen kann. Es wurden vor allem passivierte und unpassivierte Kupferschichten zwischen 1 und 4 μm auf Siliziumsubstraten untersucht. Die Abmessungen der Substrate betragen in der Regel $50 \cdot 5 \text{ mm}^2$, bei Dicken von 0.52 oder 0.28 mm.

Kupferschichten auf Silizium-Substraten zeigen ein breites, bei Temperaturzyklen stabiles, Dämpfungsmaximum zwischen 280 und 380°C. Mit zunehmender Schichtdicke wächst dessen Intensität, während sich seine Position zu höheren Temperaturen verschiebt. Auf Grund der Aktivierungsenthalpie H des zu Grunde liegenden, thermisch aktivierten Dämpfungsphänomens, ermittelt an Proben verschiedener Substrat-, bzw. Schichtdicken, kann dieses Maximum auf Versetzungsbewegungen zurückgeführt werden.

Man nimmt an, dass die Versetzungen thermisch aktivierte, lokale Bewegungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen, während sie an ihren Enden fest verankert sind. Als Verankerungspunkte sind vor allem die Grenz-, bzw. Oberfläche, sowie weitere Versetzungen anzusehen. Den Grenzflächeneinfluss erkennt man beispielsweise daran, dass eine zusätzliche Passivierungsschicht das Dämpfungsmaximum generell zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Ein Einfluss von Verunreinigungen auf die Haftung, bzw. auf den Elastizitätsmodul der Schichten, ist hingegen nicht nachweisbar. An Hand der Relaxationsparameter der Dämpfungsmaxima wird deutlich, dass Einengungseffekte die Mobilität der beweglichen Versetzungssegmente maßgeblich bestimmen, wie es im Zusammenhang mit den hohen inneren Spannungen in dünnen Schichten diskutiert wird.

Joachim Viktor von der Hagen, MPI Stuttgart 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

Mechanical Spectroscopy on thin copper films

ABSTRACT

In this work thin copper films, which are of increasing interest for microelectronic applications, were first investigated systematically by mechanical spectroscopy which is a sensitive and nondestructive method for studying stress-induced movements of defects in metals and ceramics. Also for the first time, the spectroscopic results were discussed with respect to the thermomechanical properties of thin films. The objective of this study was to achieve information about defect configurations in the films and in the substrate/film-interfaces and also for a better understanding of the deformation mechanisms in thin copper films. Furthermore, this required the development of a new experimental setup.

The measured systems were copper films, deposited on silicon and sapphire substrates. The measurements were performed by analysing the damping of eigenvibrations in the kHz-range between 20 and 530 °C. Additionally the eigenfrequencies were measured, which give information about the elastic modulus of film and substrate or the adhesion, respectively. Primarily, copper films with thickness ranging from 1 to 4 µm on silicon substrates were investigated. The dimensions of the substrates were 50 · 5 mm² with thickness of 0.52 or 0.28 mm.

The copper films indicate a broad and stable internal friction peak between 280 and 380°C. With increasing film thickness, the height of the peak raises and its position shifts to higher temperatures. Due to the activation enthalpy of the observed relaxation phenomenon, determined at samples of different substrate- and film thickness, the peak can be attributed to the movement of dislocations. Most probably, the dislocations are anchored between the film surface and the substrate/film-interface and are bowing out under stress during the flexural oscillations. The importance of the interface/surface is evident because an additional passivation layer lead generally to a peak shift to lower temperatures. But there is never an indication, that the adhesion and the elastic modulus of the films are affected.

The relaxation parameters of the internal friction peaks suggest that geometrical constraints control the mobility of the observed dislocation segments. This result is in agreement with dislocation models, which explain the different stresses in passivated and unpassivated films with constraints to the long-range dislocation motion: the shorter the dislocation segments, the more restricted is the long-range mobility during dislocation glide. Therefore, it can be concluded that both - the local dislocation mobility (measured by mechanical spectroscopy) and the long-range dislocation mobility (measured e.g. by wafer curvature) - are primarily controlled by geometrical constraints of the dislocations.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1997 bis November 2001 am Max-Planck-Institut für Metallforschung und am Institut für Metallkunde der Universität in Stuttgart angefertigt.

Zahlreiche Personen waren durch ihre Unterstützung am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt, denen ich an dieser Stelle danken möchte:

- ✦ insbesondere Herrn Dr. M. Weller für die intensive fachliche Betreuung, die vertrauensvolle Zusammenarbeit, sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft.
- ✦ Herrn Prof. Dr. E. Arzt für die Aufnahme in seine Abteilung und die Übernahme des Hauptberichtes.
- ✦ Herrn Prof. Dr. M. Rühle für die Möglichkeit zur Teilnahme am interdisziplinären *Graduiertenkolleg innere Grenzflächen mehrphasiger kristalliner Systeme* (GKIG), das von 1997 an von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert wurde (GRK 285).
- ✦ Herrn Prof. Dr. S. Schmauder für sein besonderes Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Mitberichtes.
- ✦ Herrn Prof. Dr. F. Aldinger für die freundliche Unterstützung und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.
- ✦ Herrn Prof. Dr. G. Haneczok für die Entwicklungsarbeit bei der Programmierung der Mess- und Auswertesoftware.
- ✦ Herrn R. Völker gebührt besonderer Dank für die Herstellung nahezu aller Proben auf Siliziumbasis, sowie für seine außerordentliche Hilfsbereitschaft.
- ✦ den Herren Dr. T. Wagner, M. Pudleiner, G. Adam, Dr. D. Müller und H. Knebel für ihre Unterstützung in jeglichen Fragen der Probenherstellung.
- ✦ den Herren B. Rahn, J. Grigoriadis, Dr. R. Herzog und Frau N. Woop für die messtechnische Unterstützung und die stets angenehme Arbeitsatmosphäre.
- ✦ den Frauen N. Tomic und B. Heiland für die Mikroskopieaufnahmen am FIB.
- ✦ Frau U. Schestag für ihre stete Hilfsbereitschaft rund um die EDV.
- ✦ Herrn C. Eberl für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, sowie die Erlaubnis zur Verwendung von Substratkrümmungsmessungen.
- ✦ Herrn Dr. G. Dehm für die fachlichen Diskussionen und die Überlassung wichtiger Mikroskopieaufnahmen.
- ✦ den Mitarbeitern der Werkstatt für die zuverlässige Ausführung mechanischer Arbeiten.
- ✦ Allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Max-Planck Institutes für die angenehme Zusammenarbeit während dieser Zeit.

INHALT

1.	EINFÜHRUNG	1
2.	LITERATURÜBERBLICK	
2.1.	DÜNNE SCHICHTEN	4
2.1.1.	Einführung	4
2.1.2.	Ursachen mechanischer Spannungen in dünnen Schichten	7
2.1.3.	Plastische Verformung dünner Schichten	12
2.2.	MECHANISCHE SPEKTROSKOPIE	20
2.2.1.	Elastische Nachwirkung - Anelastizität - Dämpfung	21
2.2.2.	Materialien unter quasistatischer mechanischer Belastung	22
2.2.3.	Materialien unter dynamischer mechanischer Belastung	25
2.2.4.	Modellbetrachtung zeitabhängigen Materialverhaltens und typische mechanische Spektren	28
2.3.	FEHLSTELLEN IN METALLEN UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE VERFORMUNG UND ANELASTISCHES MATERIALVERHALTEN	35
2.3.1.	Punktfehler	37
2.3.2.	Modellvorstellungen zur Versetzungsdämpfung in Metallen	41
2.3.3.	Korngrenzen	46
2.3.4.	Methoden zur Messung der inneren Reibung	49
2.4.	ANELASTIZITÄT EINES WERKSTOFFVERBUNDES	51
2.4.1.	Dämpfung eines Substrat / Schicht-Verbundes	52
2.4.2.	Dämpfung von Biegeschwingungen	54
2.4.3.	Intrinsische Dämpfung der Silizium - Substrate	55
2.4.4.	Extrinsische / parasitäre Dämpfung	60
2.4.5.	Einfluss der Grenzfläche / Haftung auf die Dämpfung	62
2.5.	ÜBERBLICK ZUR DÄMPFUNG VON DÜNNESCHICHTEN UND MASSIVKUPFER	65
2.5.1.	Dämpfungsmessungen an dünnen Schichten und Massivmaterialien auf Aluminiumbasis	65
2.5.2.	Dämpfungsmessungen an massivem Kupfer	71
3.	EXPERIMENTE	
3.1.	APPARATUR FÜR DÄMPFUNGSMESSUNGEN IM EIGENFREQUENZBEREICH	74
3.1.1.	Das Meßsystem	74
3.1.2.	Mechanischer Teil	76
3.1.3.	Das elektrostatische Anregungs- und Detektionssystem	79
3.1.4.	Das Messverfahren	84

3.1.5.	Die Wahl geeigneter Messparameter	88
3.2.	AUSWERTUNG DER MECHANISCHEN SPEKTREN	90
3.2.1.	Vorverarbeitung der Messdaten	90
3.2.2.	Anpassung der Dämpfungsspektren	95
3.3.	FEHLERBETRACHTUNG	97
3.4.	HERSTELLUNG UND BESCHREIBUNG DER PROBEN	98
3.4.1.	Das Substratmaterial Silizium	99
3.4.2.	Kupferschichten auf Siliziumsubstraten	103
3.4.3.	Kupferschichten auf Saphirsubstraten	107
4.	ERGEBNISSE	110
4.1.	MECHANISCHE SPEKTROSKOPIE AN SUBSTRATMATERIALIEN	111
4.1.1.	Dämpfungsmessungen an Siliziumsubstraten	111
4.1.2.	Dämpfungsmessungen an Saphirsubstraten	119
4.2.	MECHANISCHE SPEKTROSKOPIE AN KUPFERSCHICHTEN AUF SILIZIUM	120
4.2.1.	Typische Spektren	120
4.2.2.	Der Einfluss der Wärmebehandlung auf das Dämpfungsverhalten der Kupferschichten	122
4.2.3.	Haftung zwischen Substrat und Schicht	125
4.2.4.	Der Dämpfungsuntergrund der Kupferschichten	128
4.2.5.	Dämpfung unpassivierter Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke	132
4.2.6.	Dämpfung passivierter Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke	137
4.2.7.	Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Dämpfung dünner Kupferschichten	139
4.2.8.	Dämpfung von Kupferschichten in Abhängigkeit von der Messfrequenz	147
4.3.	MECHANISCHE SPEKTROSKOPIE AN MASSIVEM KUPFER	153
4.4.	MECHANISCHE SPEKTROSKOPIE AN KUPFERSCHICHTEN AUF SAPHIR	155
4.5.	CHARAKTERISIERUNG DER PROBEN	158
4.5.1.	Mikroskopie der Kornstruktur / Kontrolle der Schichtdicken	158
4.5.2.	Analyse der Korngröße	161
4.6.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	164
5.	DISKUSSION	
5.1.	KUPFERSCHICHTEN AUF SILIZIUM	166
5.1.1.	Vorbemerkungen	166
5.1.2.	Eigenschaften des Hauptmaximums	170

5.1.3.	Das Versetzungsmodell	173
5.1.4.	Die Auswertung und Interpretation der Dämpfungsspektren auf der Grundlage des Versetzungsmodells	175
5.1.5.	Korrelation der Ergebnisse der Dämpfungsmessungen mit dem thermomechanischen Verhalten und den Strukturen dünner Kupfer-Schichten	186
5.1.6.	Korrelation der vorliegenden Ergebnisse mit denjenigen anderer Untersuchungsmethoden	192
5.1.7.	Die Interpretation früherer Dämpfungsmessungen an dünnen Schichten	201
5.1.8.	Das Nebenmaximum	206
5.2.	DÄMPFUNGSMESSUNGEN AN MASSIVEM KUPFER	212
5.3.	MECHANISCHE SPEKTREN DER KUPFERSCHICHTEN AUF SAPHIR	214
5.4.	BEWERTUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK	216
6.	ZUSAMMENFASSUNG	218
7.	SUMMARY	221
	ANHANG A - METHODEN	232
1.	Liste der technischen Geräte	232
2.	Substratdicken aus der Dickenprotokollierung des Herstellers	233
3.	Bestimmung der Substratdicken aus Frequenzmessungen	234
4.	Ermittlung einer allgemeinen Anpassungsfunktion für die Substratfrequenzen	235
5.	Vergleich der Ergebnisse aus der Dickenprotokollierung mit denjenigen aus den Frequenzmessungen	236
6.	Ermittlung der Substratfrequenzen f_s aus den Verbundfrequenzen f_c	237
7.	Eingabe von Substratdaten zur Spektrenanpassung	239
8.	Torsionspendel (1 ... 20 Hz)	240
9.	Torsionspendel (10^{-4} ... 10 Hz)	241
10.	Software für die Dämpfungsmessungen	242
11.	Software für die Temperaturmessungen	243
	ANHANG B - DATEN	244
1.	Temperaturabhängige Elastizitätsmoduln von Kupfer	244
2.	Temperaturabhängige Elastizitätsmoduln von Silizium	245
8.	LITERATUR	246

ZEICHENERKLÄRUNG

Größe	Beschreibung	Dimension []	Daten
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}	
β	Geometriefaktor	—	
γ	Haftungskoeffizient	—	0 ... 1
δ	Abklingkonstante einer Schwingung	—	
Δ	Relaxationsstärke	—	
ε	Dehnung	—	0 ... 1
η	Viskositätskoeffizient	$N m^{-2} s$	
λ	Sprungweite eines Teilchens	m	
Λ	Logarithmisches Dekrement	—	
ν	Sprungfrequenz eines Teilchens	s^{-1}	
Ω	Atomvolumen	m^3	
Γ	Sprungwahrscheinlichkeit eines Teilchens	s^{-1}	
σ	mechanische Spannung	$N m^{-2}$	
ϕ	Phasenwinkel	—	
ω	Schwingungsfrequenz in Bogensekunden	s^{-1}	
ρ	Versetzungsdichte	m^{-2}	
τ	Relaxationszeit	s	
δ_B	Korngrenzenbreite	m	
ν_D	Debye-Frequenz	s^{-1}	
ν_S	Querkontraktionszahl eines Substrats	—	
ν_F	Querkontraktionszahl einer Schicht	—	
ρ_M	Massendichte	$kg m^{-3}$	
ε_{pl}	plastische Dehnung	—	
ε_{el}	elastische Dehnung	—	
ε_{th}	Dehnung auf Grund thermischer Fehlpassung	—	
σ_{th}	Spannung auf Grund thermischer Fehlpassung	$N m^{-2}$	
ΔW	dissipierte Energie pro Schwingungsperiode	J	
$2f_2^{-1}$	Verbreiterungsfaktor	—	(1) 3 ... 4
a	Gitterkonstante	m	
A	träge Masse einer Versetzung	kg	
a_c	Querschnittsfläche einer Versetzungspipe	m^2	
b	Burgersvektor	m	
B	Dämpfungskonstante eines Versetzungssegments	$N m^{-2} s$	
C	Linien-Spannung	$N m^{-2}$	
c_0	gesamte Leerstellenkonzentration	—	
c_d	Konzentration von Punktfehlern im Wechselwirkungsbereich einer Versetzung	—	
c_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	$J K^{-1} kg^{-1}$	
c_v	Leerstellenkonzentration im thermischen Gleichgewicht	—	
d	Korngröße (Durchmesser)	m	
D_C	Diffusionskonstante entlang einer Versetzung	$m^2 s^{-1}$	
D_{eff}	effektive Diffusionskonstante	$m^2 s^{-1}$	
D_{GB}	Diffusionskonstante entlang der Korngrenzen	$m^2 s^{-1}$	
D_{th}	thermische Diffusionskonstante	$m^2 s^{-1}$	
D_V	Diffusionskonstante im Gitter / Volumen	$m^2 s^{-1}$	
$E_{1-\nu}$	biaxialer Elastizitätsmodul	$N m^{-2}$	
E_{110}	Elastizitätsmodul in der betreffenden kristallografischen Richtung	$N m^{-2}$	131 · 10 ⁹ (Cu) 169 · 10 ⁹ (Si)

ZEICHENERKLÄRUNG

Größe	Beschreibung	Dimension []	Daten
E_S	Elastizitätsmodul eines Substrats	$N m^{-2}$	
E_F	Elastizitätsmodul einer Schicht	$N m^{-2}$	
E_R	relaxierter Elastizitätsmodul	$N m^{-2}$	
E_U	unrelaxierter Elastizitätsmodul	$N m^{-2}$	
f	Schwingungsfrequenz	s^{-1}	
f_0	Schwingungsfrequenz der Grundschiwingung	s^{-1}	
f_C	Schwingungsfrequenz eines Verbundes	s^{-1}	
f_S	Schwingungsfrequenz eines Substrats	s^{-1}	
G_U	unrelaxierter Schubmodul	$N m^{-2}$	
H	Aktivierungsenthalpie	eV	
H'	Aktivierungsenthalpie eines Dämpfungsmaximums	eV	
H_B	Aktivierungsenthalpie eines Dämpfungsuntergrunds	eV	
H^b	Wechselwirkungs-/Bindungsenthalpie	eV	
H^m	Wanderungsenthalpie	eV	
H^f	Bildungsenthalpie	eV	
h_F	Schichtdicke	m	$(1 \dots 4) \cdot 10^{-6}$
h_S	Substratdicke	m	$\approx (280 / 525) \cdot 10^{-6}$
H_{GB}	Aktivierungsenthalpie der Korngrenzdiffusion	eV	0.75 (Cu)
H_C	Aktivierungsenthalpie der Corediffusion	eV	1.21 (Cu)
H_{SD}	Aktivierungsenthalpie der Selbstdiffusion im Gitter	eV	2.04 (Cu)
Int	Höhe eines Dämpfungsmaximums	—	
k_B	Boltzmannkonstante	eV	$8.617 \cdot 10^{-5}$
k_B	Boltzmannkonstante	$J K^{-1}$	$1.3807 \cdot 10^{-23}$
K_{th}	Wärmeleitfähigkeit	$W m^{-1} K^{-1}$	
L	Länge eines Versetzungssegments	m	$L \leq h_F$
M	molare Masse	$kg mol^{-1}$	
n	Anzahl der Schichten eines Substrat / Schicht - Verbunds	—	
N	Anzahl der Schwingungsperioden	—	
n_K	Anzahl der Schwingungsknoten	—	
Q^{-1}	Innere Reibung / Dämpfung	—	
Q_F^{-1}	Dämpfung einer Schicht	—	
Q_S^{-1}	Dämpfung eines Substrats	—	
Q_C^{-1}	Dämpfung eines Substrat / Schicht – Verbunds	—	
R	Gaskonstante	$J mol^{-1} K^{-1}$	8.314
R_m	Zugfestigkeit	$N m^{-2}$	
s	Abstand von Elektrode zu Probe	m	$10^{-4} \dots 10^{-3}$
S^f	Bildungsentropie	$J K^{-1}$	
S^m	Wanderungsentropie	$J K^{-1}$	
T	Temperatur	K	
T_0	Substrattemperatur während einer Beschichtung	K	
T_m	Temperaturlage eines Dämpfungsmaximums	K	
U	elektrische Wechselspannung	V	
W	gespeicherte Energie einer Schwingungsperiode	J	
z	Anzahl nächster Gitternachbarn	—	

1. EINFÜHRUNG

Dünne Schichten sind weltweit, vor allem auf Grund ihrer technologischen Bedeutung, ein Gegenstand materialwissenschaftlicher Forschung. Dünne Schichten werden in zahlreichen Bereichen der modernen Technik eingesetzt, beispielsweise in der Optik, der Mikroelektronik und in der Mikrosystemtechnik. Anwendungsbeispiele sind integrierte Schaltkreise, optische und magnetische Systeme zur Datenspeicherung, sensorische Bauelemente und Schutzschichten gegenüber Verschleiß und Korrosion. Weit verbreitet, aber technologisch von geringerer Bedeutung, sind dünne Schichten für dekorative Zwecke oder zur Beschichtung von Folien¹. Die Mikroelektronik ist von den genannten Bereichen die mit Abstand wichtigste, weil sie eine enorme Breitenwirkung auf viele andere Bereiche moderner Technik ausübt. Diese Schlüsseltechnologie ist der Ausgangspunkt der Datenverarbeitung, der industriellen Automatisierung und der Kommunikationstechniken, weswegen zur Weiterentwicklung, sowohl der Anwendungs- und Fertigungstechnologien, als auch in der Grundlagenforschung erhebliche Ressourcen eingesetzt werden.

Ein besonders reges Forschungsinteresse besteht also in der Entwicklung und Untersuchung von Strukturen und Materialien, die in der Mikroelektronik eingesetzt werden. Sie sind dort sehr hohen elektrischen, thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt, die sich meistens wechselseitig beeinflussen oder bedingen. Diese Probleme verschärfen sich mit zunehmender Miniaturisierung drastisch, so dass man sich mehr und mehr physikalischen Limitierungen nähert. Technische Fortschritte hängen daher von einem grundlegenden Verständnis der Phänomene und einer davon ausgehenden Lösung neuer physikalischer Problemstellungen ab. Von technischer Seite aus haben die Erhöhung der Integrationsdichte, der Schnelligkeit der aktiven Schalt- und elektronischen Speicherelemente, sowie der Speicherdichte bei optischen und magnetischen Speichern Priorität. Eines der prominentesten Beispiele ist der seit Jahren anhaltende Wettbewerb um die leistungsfähigsten, bzw. schnellsten Mikroprozessoren auf dem aktuellen Entwicklungsstand der Halbleitertechnologie auf Siliziumbasis.

Bei der Herstellung der Leiterbahnen in integrierten Schaltungen wird zur Zeit noch

¹ Die Oberflächeneigenschaften von Werkstoffen gewinnen von herstellungs- und anwendungstechnischer Seite zunehmend an Bedeutung. Ein Beispiel hierfür aus dem Verpackungssektor ist die Beschichtung biologisch abbaubarer Folien (aus Cellulose oder Stärke) zur Müllvermeidung und Ressourcenschonung (Spektrum der Wissenschaft, Digest 1/2000, Moderne Chemie II, Spektrum Verlag, Heidelberg, S. 90). Ein weiterer neuer Aspekt, unter Gesichtspunkten von Antihafteigenschaften, besteht in der Nutzung des sogenannten Lotusblumeneffektes zur Beschichtung von Materialien aller Art, der auf der Mikrorauhigkeit der Oberfläche beruht. Ein Beispiel hierfür ist die Beschichtung von Flugzeugtragflächen, zum einen um der Vereisung entgegenzuwirken, zur Vermeidung der bislang üblichen Enteisungsprozeduren und zum anderen zur Einsparung von Treibstoff (Quelle: http://www.berlinonline.de/wissen/berliner_zeitung/archiv/1999/1103/wissenschaft/0006/index.html, 01.05.01) Neben den speziellen funktionalen Eigenschaften sind selbstverständlich auch deren mechanische und chemische Stabilität relevant.

überwiegend Aluminium (Al) verwendet, wobei sein Entwicklungspotential wohl weitgehend ausgeschöpft sein dürfte. Auf Grund seiner wesentlich besseren elektrischen Eigenschaften wird neuerdings auch Kupfer erfolgreich eingesetzt. Die Vor- und Nachteile, die dieses Material mit sich bringt, werden im folgenden kurz erläutert. Die höhere elektrische ($58.0 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$) und thermische Leitfähigkeit ($401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) des Kupfers gegenüber Aluminium ($37.7 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$, bzw. $230 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), die ansonsten nur von Silber geringfügig ($62.4 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$, bzw. $429 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) übertroffen wird, führt zu einer geringeren thermischen Belastung einer Leiterbahn. Diese positiven Eigenschaften führen einerseits zu einer Verringerung der Joule'schen Wärme, die durch den Impulsübertrag der Leitungselektronen auf die Atome einer Leiterbahn entsteht, und andererseits zu einer verbesserten Wärmeabfuhr. Auf Grund seiner geringeren Kapazität können kleinere Abstände zwischen den Leiterbahnen realisiert werden, ohne dass es zu dem Phänomen des Übersprechens kommt. Positiv ist auch der höhere Schmelzpunkt des Kupfers (1358 K) im Vergleich zum Al (933.5 K) zu bewerten, woraus abgeleitet werden kann, dass diffusionskontrollierte Prozesse, bei gleicher Betriebstemperatur, eine geringere Rolle spielen. Dies hat letztlich eine größere Beständigkeit gegenüber Elektromigration, verglichen mit Aluminium, zur Folge. Unter Elektromigration wird ein Materialabtrag in einer Leiterbahn verstanden, der durch den Stromtransport induziert wird und somit zu einer Unterbrechung derselben führen kann.

Die Nachteile von Kupfer bestehen in seiner geringeren Korrosionsbeständigkeit, da es im Gegensatz zu Aluminium keine passivierende Oxidschicht bildet, sowie in seiner Neigung, sich bei höheren Temperaturen in den Substratmaterialien Si und SiO_2 zu lösen. Dies erfordert den Einsatz zusätzlicher Passivierungsschichten zum Schutz vor Korrosion und als Diffusionsbarrieren, was zusätzliche Prozeßschritte bei der Herstellung erfordert. Ein weiterer Nachteil ist die wesentlich höhere Steifigkeit¹ des Kupfers ($188 \cdot 10^9 \text{ N m}^{-2}$) im Vergleich zu Aluminium ($105 \cdot 10^9 \text{ N m}^{-2}$), weswegen deutlich höhere mechanische Spannungen auftreten als Folge der sogenannten thermischen Fehlpassung zwischen der metallischen Schicht und dem keramischen Substrat. Dies kann zur Schädigung eines Bauteils durch Rissbildung in einer Schicht und zum Ablösen derselben vom Substrat führen. Diese Probleme können entweder zur Reduktion der Lebensdauer eines Bauteils im Betrieb führen oder aber die Herstellungskosten in die Höhe treiben, indem die Schädigungen der Bauteile schon im Produktionsprozess auftreten. Insgesamt werden künftige Entwicklungen in diesem Bereich wahrscheinlich auf der Materialbasis des Kupfers erfolgen. Nicht zuletzt deshalb steht die Untersuchung dünner Kupferschichten im Vordergrund dieser Arbeit.

Die gewählte Untersuchungsmethode der mechanischen Spektroskopie ist eine seit

¹ Für die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten ist in der Regel der biaxiale E-Modul ($E/(1-\nu)$) relevant.

langem erfolgreich eingesetzte Messmethode zur Untersuchung von Fehlstellen in Metallen und Keramiken. Sie basiert auf dynamischen Messungen der mechanischen Verluste, auch innere Reibung oder Dämpfung genannt, die mit der Bewegung von Fehlstellen einhergeht, in Abhängigkeit von der Temperatur. Die dabei gewonnenen Informationen werden, wie bei anderen mechanischen Prüfmethoden auch, an makroskopischen Proben gewonnen, so dass die Ergebnisse ohne weiteres auf ein Material als Ganzes übertragbar sind. Allerdings werden hinsichtlich der Probengeometrien keine anwendungsnahen Systeme, wie beispielsweise Leiterbahnen untersucht, sondern Modellsubstanzen. Dennoch sind die gewonnenen Erkenntnisse auf andere Systeme übertragbar, weil die Konfigurationen der identifizierbaren Defekte Größenverhältnisse aufweisen, die im Bereich der Schichtdicken liegen, was für Dünnschichtsysteme charakteristisch ist.

Die Untersuchungsmethode führt, abgesehen von der thermischen Belastung, nicht zu einer irreversiblen Veränderung der Proben (wie z.B. mechanische Verformungs-Experimente). Sie ist daher als zerstörungsfrei zu bezeichnen. Eine weitere Besonderheit dieser Methode ist ihre hohe Empfindlichkeit, die nicht nur die Bestimmung sehr geringer Konzentrationen von Fehlstellen erlaubt, sondern auch die Identifikation der Verformungsmechanismen auf atomarer Ebene. Somit verbindet die mechanische Spektroskopie eine prinzipielle methodische Einfachheit mit einer Präzision, die ansonsten mikroskopischen oder spektroskopischen Methoden vorbehalten ist. Von Nachteil ist, dass die Interpretation der Messergebnisse letztlich indirekt erfolgt. Deswegen sind entweder eine große Erfahrung auf einem Materialgebiet oder vergleichende Untersuchungen mit anderen Methoden erforderlich, um die Beobachtungsdaten interpretieren zu können.

In dieser Arbeit wurden dünne Kupferschichten erstmalig systematisch, d.h. unter Variation verschiedener Herstellungsparameter oder des Probenaufbaus, mit Hilfe der mechanischen Spektroskopie untersucht und zwar vor dem Hintergrund ihrer mechanischen Eigenschaften. Auf Grund der geringen Volumina dünner Schichten sind letztlich sehr kleine Messeffekte zu erfassen und zu reproduzieren. Dazu wurde auf ein apparatives Konzept zurückgegriffen, von dem auf Grund einiger, wohl einzigartiger, technischer Besonderheiten zu erwarten war, dass es diesen Anforderungen gerecht werden konnte. Dieses System ist mittlerweile so ausgereift, dass es Untersuchungen von Schichten mit einer Dicke im Sub-Mikrometerbereich auf verschiedenen Substratmaterialien erlaubt. Diese Methode gewährt nun einen experimentellen Zugang zur Rolle der hohen Defektdichten und der Grenzflächen in dünnen Schichten, unter Bedingungen plastischer Verformung.

2. LITERATURÜBERBLICK

2.1. Dünne Schichten

2.1.1. Einführung

Die Bezeichnung *dünne Schicht* ist ein etwas vager Begriff. Was darunter zu verstehen ist, hängt beispielsweise von Limitierungen ab, die während der Herstellung oder unter Einsatzbedingungen auftreten, also vom jeweiligen Blickwinkel und vom aktuellen technologischen Standard. Zu Beginn der neunziger Jahre hätte eine 10 µm dicke Schicht in einem mikroelektronischen Bauteil wohl als dünn gegolten, zehn Jahre später jedoch mit Sicherheit nicht mehr. Zur Zeit liegen die charakteristischen Schichtdicken in der Größenordnung von 0.1 und 1.0 Mikrometern (µm). In der Regel wird die Dicke einer Schicht in Relation zu einer anderen Abmessung gesetzt. Im Falle einer freistehenden Schicht liegt, nach der sogenannten Dünnschichtnäherung, dann eine dünne Schicht vor, wenn die Ausdehnung eines Materials in einer Dimension sehr viel kleiner ist als die lateralen Abmessungen. Im Falle einer Dünnschicht auf einem Trägermaterial, einem Substrat, wird davon ausgegangen, dass die Dicke h_F einer Schicht (engl. *Film*) mindestens um den Faktor 100 kleiner ist als diejenige h_S des Substrats ($h_F \ll h_S$) [1].

In den Materialwissenschaften ist von einer dünnen Schicht vor allem dann die Rede, wenn ihre strukturellen Gegebenheiten, bzw. ihre mechanischen oder elektrischen Eigenschaften sich gravierend von denjenigen der Massivwerkstoffe unterscheiden. Diese sogenannten Dünnschichteffekte werden auf Einengungen der Kristallgitterdefekte zurückgeführt, wobei die Schichtdicken mit charakteristischen Längen dieser Defekte korrelieren [2]. Dies dürfte die universellste Definition einer dünnen Schicht sein. Innerhalb der Materialforschung hat sich ein eigenständiger Wissenschaftszweig zur Untersuchung von dünnen Schichten, bzw. Mikromaterialien, auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften, etabliert. Auf Grund der Mikrodimensionalität werden bei der Herstellung und beim Einsatz dünner Schichten Größeneffekte wirksam, wie man sie bei Massivwerkstoffen so nicht kennt. Sie sind letztlich bedingt durch das Verhältnis von Oberflächen und Grenzflächen zum Volumen, das um so mehr zunimmt, je stärker die Miniaturisierung vorangetrieben wird. Dadurch treten innerhalb der Schichten dynamische Prozesse auf, die zu Material-Umlagerungen führen, welche die Morphologie, die Struktur [3] und die chemische Zusammensetzung beeinflussen können. Daraus ergeben sich zahlreiche Konsequenzen für die Herstellung, den Einsatz und die Lebensdauer dünner Schichten [4].

Das Interesse an den mechanischen Eigenschaften dünner Schichten speist sich im wesentlichen aus zwei Motivationen. Auf der einen Seite betreffen sie die schädigenden Effekte innerhalb von Mikromaterialien auf Grund hoher innerer Spannungen. Dies hat umfangreiche Forschungen ausgelöst im Hinblick auf die Art, die Höhe und die Ursache der Spannungen und die Methoden zu ihrer Kontrolle, bzw. ihrer Minimierung [5]. Andererseits geht es um die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften aller Arten von Beschichtungen im Hinblick auf deren Haltbarkeit.

Innere Spannungen sind eine inhärente Eigenschaft dünner Schichten, auch ohne äußere Belastung. Sie werden durch eine Vielzahl verschiedener Phänomene beeinflusst, wie beispielsweise die Adhäsion, Kristalldefekte, die Strukturen von Schicht / Substrat-Grenzflächen etc. Sie beeinflussen die Band-Lücken in Halbleitern, die Übergangstemperaturen in Supraleitern und die magnetische Anisotropie. Die Biegung und Verzerrung von Substraten stammt ebenso von den Spannungen in den darüber liegenden Dünnschichten. Bei den meisten Anwendungen ist dies relativ unproblematisch, weil die Substrate für gewöhnlich sehr massiv im Vergleich zu den Schichten sind. Aber in integrierten Schaltkreisen stellen auch nur leichte Verbiegungen der Silizium-Wafer ein ernst zu nehmendes Problem bezüglich der Abweichungen von der Spezifikation dar, weil dadurch die Leistungs- oder gar die Funktionsfähigkeit eingeschränkt werden können.

Auf Grund des Spannungsniveaus in dünnen Schichten treten auch plastische Verformungen auf, die zum Versagen einer Struktur, beispielsweise durch Kriechprozesse oder Rissbildung, führen können. Die theoretische Beschreibung dieser Vorgänge ist schwierig, weil plastisches Verhalten in der Regel ein nichtlinearer Prozess und sehr durch die thermomechanische Vorgeschichte eines Materials bedingt ist. Die Produktion und der Einsatz von Halbleiterchips, sowie deren Integration in Schaltkreise, bringt darüber hinaus verschiedenste Materialkombinationen (Halbleiter, Keramiken, Metalle, Polymere) auf sehr engem Raum mit sich, so dass die Komplikationen auf diesem Gebiet drastisch zunehmen.

Zur Messung der Spannungen in dünnen Schichten gibt es eine Reihe von Verfahren, die an freistehenden Schichten oder Substrat / Schicht-Verbunden anwendbar sind [5]. Die Spannungswerte, auf die in dieser Arbeit Bezug genommen wird, beziehen sich überwiegend auf Messungen der Substratkrümmung, die entweder laseroptisch [6, 7] oder kapazitiv [8] bestimmt wurden. Zu erwähnen sind außerdem Röntgenmethoden zur Messung der Änderungen der Gitterparameter [9].

Die inneren Spannungen in einer dünnen Schicht führen zu elastischer oder plastischer Dehnung¹. Unter der Voraussetzung entsprechender Haftung, behält eine Dünnschicht die lateralen Abmessungen des Substrates bei, so dass die auftretenden Dehnungen innerhalb der Schicht elastisch auf das Substrat übertragen werden. Die gemessene Substratkrümmung entspricht daher den inneren Spannungen der Schicht. Die Abbildung 2.1.1 zeigt als Beispiel die Spannungsverläufe² zweier 1 μm dicker Kupferschichten in Abhängigkeit von der Temperatur, die mit Hilfe der Substratkrümmungsmethode gemessen wurden [8]. Charakteristisch ist die Spannungshysterese beim Aufheizen und Abkühlen, deren Verlauf in Abschnitt 2.1.2.C. näher erläutert wird.

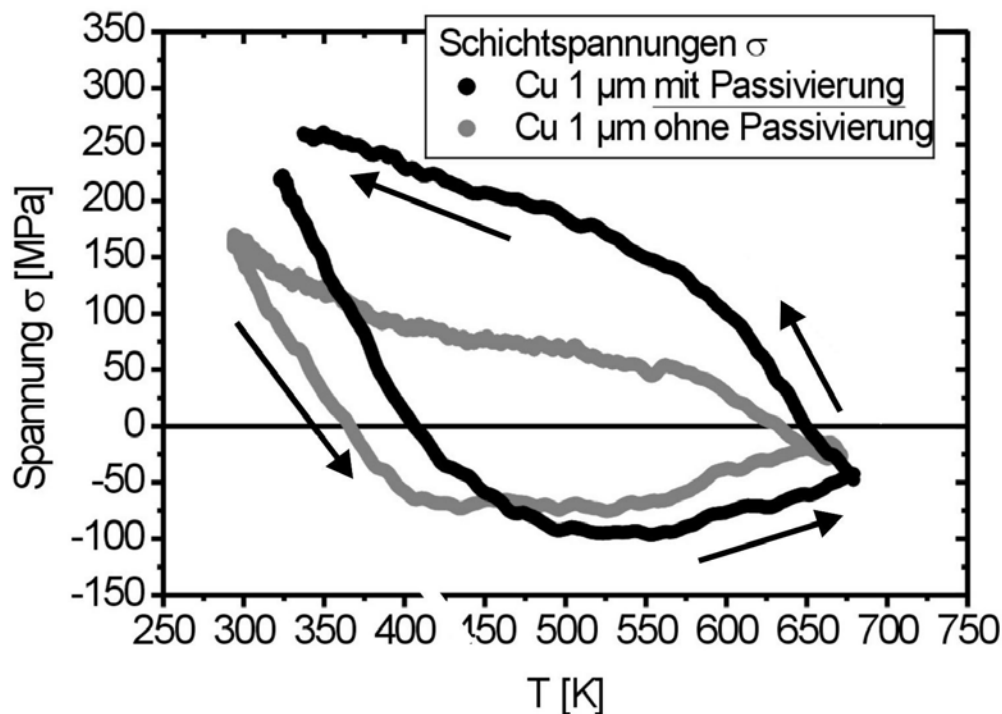


Abb. 2.1.1: Typische Spannungsverläufe zweier 1 μm dicker Kupferschichten als Funktion der Temperatur (nach [8]). Die Pfeile geben den Versuchsablauf an. Nach rechts gerichtete Pfeile bedeuten die Aufheizkurven, die nach links gerichteten die beiden Abkühlkurven. Die Passivierungsschichten bewirken erheblich größere Spannungen in den Schichten.

Der Spannungsverlauf als Funktion der Temperatur erlaubt Rückschlüsse auf die Verformungsmechanismen, die innerhalb einer Schicht in einem bestimmten Temperaturbereich wirksam sind. Dazu werden Verformungsmodelle erstellt, welche die Spannungs-

¹ In dünnen Schichten treten auf Grund des Herstellungsprozesses zunächst Dehnungen auf, die fast immer innere Spannungen zur Folge haben. Unter gegebenen Verhältnissen ist die Frage nach dem Primären, eher von akademischem Interesse.

² Zur Definition der Spannungen innerhalb eines Substrat / Schicht - Verbundes siehe auch die Erläuterungen zur Abbildung 2.4.1. (erster Absatz des Abschnitts 2.4.2.).

Hysteresis beschreiben und an Hand derer die möglichen Verformungsmechanismen analysiert werden. Unterschiede in den Spannungsniveaus wurden bislang meistens auf Härtungseffekte zurückgeführt, die im wesentlichen durch Wechselwirkungen der Passivierungsschichten mit Versetzungen interpretiert wurden [4, 10].

In den folgenden Abschnitten wird aufgezeigt, inwiefern die Struktur und die Eigenschaften von Dünnschichten wechselseitig bedingt sind. Wesentlich sind dabei die Ursachen der zumeist sehr hohen inneren Spannungen in dünnen Schichten (Abschnitt 2.1.2.) und die Mechanismen zu deren Abbau. In diesem Zusammenhang werden vor allem Versetzungsgleiten und Diffusionsmechanismen diskutiert (Abschnitt 2.1.3.).

Die Beschreibung des langreichweitigen Versetzungsgleitens basiert in der Regel auf einer kontinuumsmechanischen oder einer molekulardynamischen Betrachtungsweise, während die Diffusionsmechanismen eher einer atomistischen Herangehensweise zuzuordnen sind. Dabei sind einerseits die thermische Aktivierung dieser Mechanismen und die Einflüsse des für die jeweilige Dünnschicht charakteristischen Gefüges maßgebend. Die Diskrepanz zwischen den unterschiedlichen Betrachtungsweisen belegt, dass der Übergang von der Atomistik zum makroskopischen Werkstoff einem Paradigmenwechsel entspricht. Auf der Längenskala im Bereich typischer Schichtdicken (10^{-7} - 10^{-6} m), die zuweilen als mesoskopisch bezeichnet wird, sind die strukturellen und mechanistischen Gegebenheiten in der Regel bereits zu komplex, als dass sie sich auf erste Prinzipien zurückführen ließen. Eine umfassende Beschreibung der Versetzungsdynamik und der daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften dünner Schichten ist daher noch nicht möglich.

2.1.2. Ursachen mechanischer Spannungen in dünnen Schichten

Die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten unterscheiden sich von denjenigen der Massivwerkstoffe im wesentlichen durch deutlich höhere Fließspannungen, die mit abnehmender Schichtdicke zunehmen. Es ist bis dato nicht völlig geklärt, in welchem Umfang die auftretenden inneren Spannungen im Einzelfall durch intrinsische oder durch extrinsische Einflüsse bedingt sind. Intrinsische Effekte beziehen sich auf die Schicht selbst, also auf deren Mikrostruktur und deren Einfluss auf die Versetzungsbewegung. Unter extrinsischen Effekten versteht man die Wechselwirkungen mit einem Substrat. Oftmals beeinflussen sich beide gegenseitig, so dass sie meistens nicht getrennt voneinander zu betrachten sind. Wenn aber zwischen Schichten mit und ohne stabilisiertem Gefüge unterschieden wird, sind im wesentlichen drei Ursachen mechanischer Spannungen zu diskutieren, nämlich epitaktische, thermische und Wachstumsspannungen.

A. Wachstumsspannungen

Intrinsische Effekte, die als Begleiterscheinung oder als Folge der Abscheidung einer dünnen Schicht auftreten, führen zu sogenannten Wachstumsspannungen. Dazu tragen Kapillareffekte, die zu einer Minimierung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien führen, und Volumenänderungen in der Schicht bei. Durch die Kapillareffekte entstehen am Anfang der Schichtabscheidung zunächst Inseln, weswegen Druckspannungen auftreten auf Grund der Oberflächenspannung in den Wachstumsinseln. Besitzen die Inseln die gleiche kristallographische Orientierung, so entstehen epitaktische Schichten; beim Vorliegen einer Vielzahl kristallographischer Orientierungen bilden sich polykristalline Schichten, die, im Falle von Kupfer auf amorphen Passivierungsschichten, in der Regel aber eine starke Texturierung aufweisen. Darunter versteht man die Dominanz einer bestimmten kristallographischen Orientierung. Die Inseln vergrößern sich sukzessive und wachsen schließlich zusammen, was als Inselkoaleszenz bezeichnet wird. Durch das Zusammenwachsen der Inseln entstehen Zugspannungen, wobei Grenzflächenenergien und elastische Verzerrungsenergien beteiligt sind [11]. Kapillarkräfte treten nur bei sehr dünnen Schichten (10-20 nm) oder eben zu Beginn des Schichtwachstums in Erscheinung [5].

Die so gebildeten Schichten befinden sich, je nach Abscheidetemperatur, in der Regel nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Sie sind gekennzeichnet durch beträchtliche elastische Verzerrungsenergien an den Korngrenzen, bzw. an der Grenzfläche *Substrat / Schicht*. Dadurch werden sehr hohe Versetzungsdichten (10^{14} - 10^{15} m⁻²) induziert [11]. Wenn dünne Schichten bei Raumtemperatur hergestellt werden, sind sie zunächst sehr feinkörnig. Sie beinhalten deshalb einen hohen Anteil an freiem Volumen in Form von Korngrenzen und/oder Poren. Die Folge davon sind Zugspannungen. Diese Energien werden im wesentlichen durch Verdichtungsprozesse abgebaut. Dies erfolgt vor allem durch Kornwachstum. Gesputterte Schichten zeigen die Tendenz zu Druckspannungen auf Grund der Implantation von Gasatomen.

Oxidbildung, während der Schichtabscheidung, führt bei Kupferschichten zu einer verringerten Beweglichkeit der Korngrenzen und somit zu behindertem Kornwachstum, bzw. zu besonders feinkörnigen Gefügen und zu Stapelfehlern. In einer reduzierenden Atmosphäre, beispielsweise in Gegenwart von Wasserstoff (H₂), wird die Bildung von Oxiden, sowohl an den Korngrenzen, als auch an der Oberfläche der Schichten unterdrückt, so dass die Gefüge grobkörniger sind [12]. Durch die Wahl der Aufdampftrate und der Substrattemperatur kann man bei der Abscheidung von Schichten aus der Gasphase die Raten der Inselbildung und des Inselwachstums, bzw. der Nukleation und des Wachstums

der Körner, variieren. Damit ist die Korngröße zwar beeinflussbar aber, auf Grund der eingeschränkten Geometrie und der hohen Defektdichten, nur sehr eingeschränkt. Unter der Voraussetzung ausreichend beweglicher Korngrenzen, bzw. schneller Diffusionsvorgänge, wächst die Korngröße mit der Schichtdicke. Die mittlere Korngröße ist in dünnen Schichten, auch wenn die Mikrostruktur stabilisiert ist, generell niedrig und beträgt dann etwa das ein- bis dreifache der Schichtdicke. WEISS [7] fand, dass der Ordnungsgrad der Gefüge dünner Kupferschichten in hohem Maße vom Reinheitsgrad der Herstellungsbedingungen abhängt. Schichten, die unter UHV¹-Bedingungen präpariert wurden, wiesen eine schärfere Textur, eine höhere mittlere Korngröße und einen geringeren Zwillingsanteil auf, im Vergleich zu Schichten, die unter HV²-Bedingungen hergestellt wurden. Genauso wirkt sich offenbar die Reinheit der Substratoberflächen auf die Schichten aus.

B. Epitaktische Spannungen

Die Ursache der epitaktischen Spannungen besteht darin, dass der Gitterparameter einer epitaktischen Schicht a_F kein ganzzahliges Vielfaches des Gitterparameters a_S des einkristallinen Substrats ist. Diese Inkommensurabilität führt zu einer Fehlpassung der Gitter, die durch eine Anpassung kompensiert wird. Dabei werden drei Fälle, entsprechend der Ordnungsbeziehung zwischen den beiden Kristallgittern voneinander unterschieden, die als kohärent, semikohärent oder inkohärent bezeichnet werden. Im Falle einer kohärenten Grenzfläche geschieht die Anpassung durch eine Dehnung ε_{ep} der Schicht (Gl. 2.1.1) die, je nach dem, welche Kristallebenen miteinander in Kontakt sind, beträchtliche Ausmaße annehmen können (siehe Beispiel). Im Falle von Niob auf Saphir kann die Dehnung bis zu 13% betragen [13]. Die epitaktischen Spannungen kann man mit Hilfe der Gitterparameter einer Schicht a_F , bzw. eines Substrates a_S berechnen:

$$\varepsilon_{ep} = \frac{\Delta a}{a} \approx \frac{a_S - a_F}{a_F} \approx \frac{a_S - a_F}{a_S} \quad (2.1.1)$$

¹ Ultra-Hoch-Vakuum, hier 10^{-8} mbar.

² Hoch-Vakuum, hier 10^{-6} mbar.

Kohärente Grenzflächen weisen Periodizitäten parallel zur Grenzfläche auf; semikohärente sind durch kohärente Bereiche gekennzeichnet, die durch Fehlpassungsversetzungen voneinander getrennt sind. Diese Versetzungen können die Gitterfehlpassung ganz oder teilweise ausgleichen. Das Gitter im Inneren einer Schicht wird unter der Voraussetzung nicht gedehnt, dass die Fehlpassungsversetzungen zu einer vollständigen Anpassung führen. Eine inkohärente Grenzfläche

kann als eine zusätzliche Heterogrenzfläche aufgefasst werden, die zwei starre, unverzerrte Gitter miteinander verbindet. Die Heterogrenzfläche ist dabei nicht periodisch parallel zur Grenzfläche angeordnet. Im Zusammenhang mit epitaktischen Schichten ist hervorzuheben, dass epitaktische Spannungen, je nach Grenzflächenbeziehung, in erheblichem Ausmaß zur Versetzungserzeugung in dünnen Schichten beitragen können.

Beispiel:

epitaktische
Kupferschicht (Cu) auf
Saphir (α -Al₂O₃, 0001)

$$a_{\text{Cu}} = 3.61 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4.77 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\varepsilon_p = 0.0321 \approx 3\%$$

C. Thermische Spannungen

Thermische Spannungen entstehen, wenn sich die Ausdehnungskoeffizienten α von Substrat (α_S) und Schicht (α_F) unterscheiden. Bei der Herstellungstemperatur T_0 passen Schicht und Substrat dehnungsfrei aufeinander. Bei jeder anderen Temperatur T tendieren Substrat und Schicht dazu, unterschiedliche Abmessungen einzunehmen. Da sie allerdings mehr oder weniger fest miteinander verbunden sind, muss eine Komponente nachgeben. Die Steifigkeit der vergleichsweise dicken Substrate führt zur Dehnung ε_{th} der dünnen Schichten:

$$\varepsilon_{\text{th}} = (\alpha_S - \alpha_F)(T - T_0) = \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (2.1.2)$$

Anders ausgedrückt: Die Dehnungen im Substrat sind auf Grund der Dünnschichtnäherung $h_F \ll h_S$ vernachlässigbar. Die Dehnungen der Dünnschichten sind einerseits plastischer Natur, wobei in der Regel hohe Versetzungsdichten erzeugt werden und andererseits elastischer Natur, die erhebliche innere Spannungen nach sich ziehen.

Bei Raumtemperatur, bzw. zu Beginn eines Spannungs-Temperaturzyklus (Abb. 2.1.1.) unterliegen metallische Schichten auf keramischen Substraten in der Regel immer Zugspannungen auf Grund der stärkeren Schrumpfung der Schicht. Denn die Schichten werden meistens bei erhöhten Temperaturen präpariert, und der Ausdehnungskoeffizient von Metallen ist meistens größer als derjenige der Substrate. Zugspannungen werden definitionsgemäß mit positivem Vorzeichen versehen (vgl. Abb. 2.1.1). Mit zunehmender Temperatur werden die Zugspannungen abgebaut bis die Schichten bei der

Herstellungstemperatur T_0 spannungsfrei sind. Mit weiterer Temperaturerhöhung werden in den Schichten Druckspannungen aufgebaut (negatives Vorzeichen). Der lineare Verlauf der Spannungs-Temperaturkurve zu Beginn des Temperaturzyklus wird thermoelastische Gerade genannt. Dabei verformt sich eine Schicht elastisch. Sobald der Kurvenverlauf von der thermoelastischen Geraden abweicht, verformt sich eine dünne Schicht plastisch.

Die thermischen Spannungen σ_{th} können einige hundert MPa (10^6 Nm^{-2}) betragen und sind oftmals größer als die Zugfestigkeiten R_m von massivem Kupfer (siehe Beispiel¹). Wird eine kritische Spannung überschritten, so kann es zu Rissen, entweder in der Schicht oder in der Grenzfläche, kommen. Da eine dünne Schicht einem biaxialen Spannungszustand unterliegt, ist zur Umrechnung der Dehnung ε_{th} in thermische Spannungen σ_{th} (Gl. 2.1.3) der biaxiale Elastizitätsmodul ($E/(1-\nu)$) einzusetzen.

Beispiel:

Kupfer (Cu) auf Silizium (Si)

$$\alpha_{Cu} = 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{Si} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$E/(1-\nu) = 188 \text{ GPa}$$

$$T_0 = 120 \text{ °C} \quad T = 20 \text{ °C}$$

$$\varepsilon_{th} = 1.5 \cdot 10^{-3} / \sigma_{th} = 270 \text{ MPa}$$

$$R_{m \text{ gegossen}} = 147 \dots 196 \text{ MPa}$$

$$R_{m \text{ gewalzt}} = 196 \dots 235 \text{ MPa}$$

$$R_{m \text{ hartgezogen}} = 441 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1-\nu} \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (2.1.3)$$

Zusammenfassung

Eine Besonderheit dünner Schichten ist, dass sie im Vergleich zu Massivwerkstoffen meistens sehr hohe innere Spannungen, hohe Versetzungsdichten und niedrige Korngrößen aufweisen (2.1.2.A.). Die Ursachen der inneren Spannungen sind vielfältig und durch die Anwesenheit von Oberflächen- und Grenzflächen bedingt. Aus diesem Grund sind auch die Möglichkeiten zur Einstellung eines bestimmten Gefüges wesentlich stärker eingeschränkt, als es in Massivwerkstoffen der Fall ist.

¹ Die verwendeten Daten stammen von: M. Merkel, K.-H. Thomas; *Taschenbuch der Werkstoffe*; Fachbuchverlag Leipzig (1994)

2.1.3. Plastische Verformung dünner Schichten

A. Versetzungsgleiten

Der wesentliche experimentelle Befund, im Hinblick auf Einengungseffekte von Versetzungen in dünnen Schichten, besteht darin, dass die inneren Spannungen σ im allgemeinen umso größer sind, je niedriger die Schichtdicken h_F sind - $\sigma \propto 1 / h_F$. Außerdem können zusätzliche Schichten, die beispielsweise der Passivierung dienen, zu einer weiteren Erhöhung der Spannungen beitragen (siehe Abb. 2.1.1). Zur Deutung dieser Effekte bedient man sich Modellansätzen, um zu einem besseren Verständnis der Versetzungsdynamik in dünnen Schichten zu gelangen. Solche Modelle dienen unter anderem einer korrekten Gewichtung der verschiedenen Einflussfaktoren auf die Versetzungsdynamik, um damit die Spannungs-Temperaturkurven möglichst quantitativ beschreiben zu können.

Nach NIX [4], bzw. FREUND [14] muss die aufzuwendende Energie zum Durchtreiben einer Versetzung durch eine Schicht mindestens so groß sein wie die Energie, die zur Erzeugung einer neuen Versetzung an den Grenzflächen erforderlich ist. Danach basiert die Festigkeit dünner Schichten, bzw. die Spannungsrelaxation, vor allem auf den durchstoßenden Versetzungen (engl. *threading dislocations*), die in Kontakt mit den Grenzflächen stehen. Die Erweiterung des Nix-Modells durch THOMPSON [15] berücksichtigt zusätzlich die Versetzungserzeugung an den Korngrenzen. In diesem Zusammenhang werden also Härtungsmechanismen diskutiert – zum einen unter dünnschichtspezifischen Aspekten, zum anderen auch solche, die prinzipiell auch in Massivwerkstoffen auftreten können [2].

Die Hinderniswirkung einer Grenzfläche kann auch mit Bildkräften (engl. *image forces*) gedeutet werden, die entweder zu einer Anziehung oder zu einer Abstoßung der Versetzungen führen. Dies hängt mit dem Verhältnis der Steifigkeit von Substrat zur Schicht zusammen [19]. Allerdings scheinen Untersuchungen mittels in-situ-TEM [16] an polykristallinen Kupferschichten auf Silizium diesem Argument zu widersprechen, wonach die Grenzfläche, in den beobachteten Fällen, offenbar nicht als Hindernis, bzw. als Versetzungsquelle, sondern, im Gegenteil, als Versetzungssenke wirkt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass eine Versetzung, sobald sie auf die Grenzfläche trifft, plötzlich schneller gleitet und dort annihiliert. Dies kann als attraktive Wechselwirkung zwischen Versetzungen und der Grenzfläche aufgefasst werden, obwohl eine Abstoßung erwartet würde.

Im Gegensatz dazu unterstützen ebenfalls in-situ-TEM-Untersuchungen an Aluminium / Saphir-Grenzflächen, das Nix-Modell, zumindest in qualitativer Hinsicht. Dabei wird die Bewegung einer Versetzung in der Nähe der Grenzfläche zunächst verlangsamt und schreitet unter Zurücklassen eines Versetzungssegmentes an der Grenzfläche fort [17, Figure 5]. Daran wird die unterschiedliche Beschaffenheit der jeweiligen Grenzflächen deutlich. Nach einem Modell von RONAY [18] wirken die Versetzungen selbst, bzw. ihre Spannungsfelder, als Haupthindernisse für die Versetzungsbewegung, in Form eines Versetzungsaufstaus (engl. *pile-up*). Berechnungen ergaben Spannungs-, bzw. Dehnungsgradienten in einer Schicht (Al), wobei die Spannungen an der Grenzfläche erhöht waren [1, Fig. 19]. Solche Gradienten konnte auch experimentell nachgewiesen werden [19]. Dies befindet sich, in qualitativer Hinsicht, im Einklang mit den Beobachtungen von DEHM an Kupferschichten auf Silizium, auf die zuvor schon hingewiesen wurde. FLINN berücksichtigt die thermische Aktivierbarkeit des Versetzungsgleitens bei der Umgehung von auftretenden Hindernissen im Falle von Kupferschichten [20]. Allerdings beinhaltet sein Modell keine Schichtparameter.

Die Schwäche der meisten der kontinuumsmechanischen Verformungsmodelle dünner Schichten bestehen darin, dass sie einzelne Aspekte zwar qualitativ durchaus richtig, aber quantitativ inkorrekt wiedergeben [10, Fig. 5]. Oder es werden einzelne Parameter isoliert und somit einseitig betrachtet, was zu Widersprüchen mit experimentellen Beobachtungen führen kann. Alles in allem sind dünne Schichten zu komplex strukturiert, weswegen es, zumindest bislang, schwierig ist, ihr mechanisches Verhalten mit vergleichsweise einfachen Modellen umfassend zu beschreiben.

B. Diffusionsmechanismen in dünnen Schichten und in Massivwerkstoffen

Diffusionsvorgänge spielen in dünnen Schichten eine wichtige Rolle, denn, auf Grund der hohen Defektdichten (Korngrenzen und Versetzungen) und der Gegenwart der Grenz- und Oberfläche, stehen zahlreiche Diffusionspfade zur Verfügung, die zum Abbau mechanischer Spannungen beitragen können. Deshalb ist, neben dem Versetzungsgleiten, auch das Versetzungsklettern von großer Bedeutung. Als Faustregeln werden für einzelne Temperaturregime bestimmte Mechanismen angenommen. Bei Temperaturen unterhalb $0.3 T_M$, (Schmelztemperatur T_M in Kelvin) kann Versetzungsgleiten auftreten, wenn die Schichtspannung die Fließspannung einer Schicht überschreitet. Auftretende Hindernisse können oberhalb von $0.3 T_M$ durch Klettern umgangen werden. Oberhalb von $0.6 T_M$ wird die

Volumendiffusion relevant [21, S. 435].

Die Verformung von dünnen Schichten kann bei höheren Temperaturen prinzipiell durch Versetzungs- und Diffusionskriechen beschrieben werden [6, 7]. Auf Grund der dünnschichtspezifischen Gegebenheiten im Vergleich zu Massivmaterialien, ist aber mit Unterschieden hinsichtlich der auftretenden Diffusionsmechanismen zu rechnen. Dieser Tatsache wird beispielsweise durch Modifikationen der Kriechgleichungen (Coble, Nabarro-Herring) Rechnung getragen, indem, neben der Korngröße d , auch die Schichtdicke h_F berücksichtigt wird [21, S. 435]. In dünnen Schichten gilt deshalb für die Kriechgeschwindigkeit über die Selbstdiffusion im Volumen (Nabarro-Herring),

$$\dot{\varepsilon}_V = \sigma \cdot \frac{A_V \Omega}{d \cdot h_F} \cdot \frac{D_V}{k_B T}, \quad (2.1.4)$$

wobei D_V der Diffusionskoeffizient, Ω das Atomvolumen, und A_V eine für den jeweiligen Mechanismus spezifische Proportionalitätskonstante sind. Im Gegensatz zur Diffusion im Massivmaterial gehen hier die Korngröße d und die Schichtdicke h_F ein. Insofern werden die Grenzflächenanteile, bzw. die geometrischen Verhältnisse berücksichtigt [22].

Zur Erläuterung der verwendeten Daten werden die atomistischen Grundlagen der Volumen- oder Selbstdiffusion in dichtest gepackten Metallen behandelt (nach [23]), die auf der Leerstellendiffusion beruht. Zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Sprungwahrscheinlichkeit Γ pro Sekunde besteht allgemein folgender Zusammenhang:

$$D = \frac{\Gamma \lambda^2 \varphi}{6}, \quad (2.1.5)$$

wobei λ die Sprungweite eines Teilchens und φ der Korrelationsfaktor¹ ist. Die Sprungwahrscheinlichkeit Γ für die Selbstdiffusion ist das Produkt aus der Anzahl z der nächsten Nachbarplätze eines diffundierenden Teilchens, der Leerstellenkonzentration c_v und der Sprungfrequenz ν_v des Teilchens.

$$\Gamma = z \cdot c_v \cdot \nu_v \quad (2.1.6)$$

Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D von der Temperatur ist mit einer Arrheniusgleichung

¹ Die berechneten Korrelationsfaktoren für verschiedene Kristallgitter betragen 0.781 (kfz und hdp), bzw. 0.727 (krz) [35, S. 171].

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (2.1.7)$$

beschreibbar, wobei H die Aktivierungsenthalpie der Diffusion und k_B die Boltzmannkonstante sind, während D_0 als präexponentieller Faktor bezeichnet wird. Der Vorfaktor D_0 hängt im wesentlichen vom atomaren Frequenzfaktor¹ ν und von der Bildungs- S^f und der Wanderungsentropie S^m einer Leerstelle ab:

$$D_0 = \nu \lambda^2 \varphi \exp\left(-\frac{S^f + S^m}{k_B}\right) \quad (2.1.8)$$

Die Aktivierungsenthalpie H der Selbstdiffusion ist durch die Summe der Bildungsenthalpie H_V^f und der Wanderungsenthalpie H_V^m der Leerstellen gegeben.

$$H = H_V^f + H_V^m \quad (2.1.9)$$

Die Vorfaktoren D_0 von Metallen liegen zwischen 10^{-6} und $10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und die Aktivierungsenthalpien H zwischen ≈ 0.5 und 6 eV [nach 26, S. 25].

Die tatsächliche oder effektive Diffusionsgeschwindigkeit hängt nun von der Verteilung der vorhandenen, bzw. zugänglichen Diffusionspfade ab. Derjenige mit dem höchsten Durchsatz bestimmt somit die effektive Diffusion. Dies wird in der Regel als Kurzschlussdiffusion bezeichnet, die durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} repräsentiert wird, wobei unter Umständen mehrere Diffusionspfade anteilig zu berücksichtigen sind. Diffusive Kurzschlüsse im Kristallgitter sind häufig Bereiche, die von einer perfekt geordneten Struktur abweichen. Dazu gehören beispielsweise Grenzflächen aller Art, wie Korngrenzen, Oberflächen und Phasengrenzen, sowie Versetzungen, die sich durch charakteristische Diffusionskoeffizienten auszeichnen (siehe Tabelle 2.1.1). Ihnen sind, in Bezug auf die Diffusion, folgende Merkmale gemeinsam: Die Diffusion verläuft viel schneller als im Volumen, weswegen sie bereits bei viel niedrigeren Temperaturen einsetzt. Die ungeordneten Strukturen wechselwirken meist chemisch mit Punktdefekten, den diffundierenden Teilchen und Bestandteilen der Matrix. In Folge dessen weisen diese Bereiche in der Regel unterschiedliche Leerstellenkonzentrationen im Vergleich zum Volumen auf. Ihre Strukturen sind unter Umständen durch den eigentlichen Diffusionsprozess veränderlich. Beispielsweise können Korngrenzen diffusionsinduziert

¹ Je höher die Sprungfrequenz ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit zur Überwindung einer energetisch ungünstigen Zwischenstufe, die beim Transport zu überwinden ist. Die höchste Frequenz, mit der ein Atom im Gitter schwingen kann, wird Debye-Frequenz ν_D genannt und beträgt etwa 10^{13} s^{-1}

wandern. Oftmals sind ihre Strukturen im Detail unbekannt. Dasselbe gilt auch für die Eigenschaften von Punktdefekten an Grenzflächen [22, 23].

Als Diffusionspfade sind generell das Volumen (engl. *Volume*), Korngrenzen (engl. *Grain Boundary*), Versetzungskerne (engl. *Dislocation Core*) und Oberflächen (engl. *Surface*) zu betrachten. Innerhalb dünner Schichten mit kolumnaren Gefügen stehen Korngrenzen als schnelle Diffusionspfade kaum zur Verfügung, und über die Oberflächen- bzw. Grenzflächendiffusion, die von zahlreichen extrinsischen Faktoren abhängig ist, gibt es kaum verlässliche Daten. Bei der Diffusion in dünnen Schichten wird in Folge dessen nur die Diffusion im Volumen und in Versetzungskernen betrachtet. Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} ergibt sich daher nach Gleichung 2.1.10, wobei a_c die Querschnittsfläche des Versetzungskerns und ρ die Versetzungsdichte ist, die zur Diffusion beiträgt [24].

$$D_{\text{eff}} = D_V \left[1 + a_c \rho \frac{D_C}{D_V} \right] \quad (2.1.10)$$

Eine nennenswerte Erhöhung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} gegenüber demjenigen der Volumendiffusion D_V ist, je nach Temperatur, erst ab vergleichsweise hohen Versetzungsdichten ρ zu erwarten. Im Falle von Kupfer (Daten aus Tabelle 2.1.1) läge diese Grenze bei etwa $10^{11} - 10^{12} \text{ m}^{-2}$.

Betrachtungen zur Kurzschluss-Diffusion

Zur Analyse der Kurzschlussdiffusion dient das Modell einer Röhre (engl. *Diffusion Pipe*), die einen Versetzungskern beschreibt, entlang derer ein viel größerer Diffusionskoeffizient D_C vorliegt als im umgebenden defektfreien Volumen. Dabei kann es sich entweder um eine Kleinwinkelkorngrenze oder um eine Versetzung handeln. In der mathematischen Behandlung wird zwischen beiden Fällen lediglich in Form einer differierenden Querschnittsfläche unterschieden, so dass im folgenden nur von Versetzungskernen die Rede ist. Ein Versetzungskern verbindet eine Diffusionsquelle mit einer -senke. Die Quelle entspricht in der Regel einer Oberfläche $\pi \cdot a_c$, die senkrecht zu einer Versetzung angeordnet ist. Die Analyse solcher Modelle besteht im wesentlichen in der Lösung von Diffusionsgleichungen. Dazu werden unterschiedliche Diffusionsgleichungen für eine Versetzung oder eine bestimmte Versetzungsanordnung und das umgebende Medium aufgestellt und mit Gleichgewichtsbedingungen verknüpft, welche über die Grenzflächen vermittelt werden. Betrachtet werden dabei Konzentrationsprofile in der Umgebung der

Versetzung [25].

Insbesondere in dünnen Schichten liegen hohe Versetzungsdichten vor, so dass nicht mehr isolierte, sondern ganze Netzwerke miteinander verbundener Versetzungen zu berücksichtigen sind, innerhalb derer die Diffusion viel schneller abläuft als im homogenen Volumen. An Hand der Größe $(Dt)^{1/2}$, die als Eindringtiefe bezeichnet wird, können drei verschiedene Diffusionsregime voneinander unterschieden werden. So kann die Eindringtiefe entweder kleiner, gleich oder größer als eine charakteristische Länge l des Netzwerkes sein, wobei es sich beispielsweise um einen mittleren Korndurchmesser oder um den mittleren Abstand zweier Verankerungspunkte, im Falle eines Versetzungsnetzwerkes, handeln kann. Die Größe l bezeichnet daher die mittlere Diffusionslänge. Auf solchen Überlegungen beruht ein allgemeiner Ausdruck für den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} (Gl. 2.1.11), falls die Diffusionslänge l viel größer als der mittlere Abstand zwischen den Versetzungen ist [26], S. 626],

$$D_{\text{eff}} = D(1 - x) + D_C x, \quad (2.1.11)$$

wobei der Anteil x der Gitterpositionen berücksichtigt werden, die zum Netzwerk beitragen. Von daher wird Gleichung 2.1.10 verständlich. Daten zur Diffusion in Aluminium und Kupfer sind in Tabelle 2.1.1 zusammengestellt.

Daten zur Diffusion von Aluminium und Kupfer

	H_B	D_{0B}	δ_B	H_C	D_{0C}	a_C	H_V	D_{0V}
	[eV]	[$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	[10^{-10} m]	[eV]	[$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	[10^{-21} m^2]	[eV]	[$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
Al	0.61 [26] ^a	$1.9 \cdot 10^{-5}$	5	0.85 [26] ^b	$8.8 \cdot 10^{-5}$	2.5	1.28 [26] ^c	$1.4 \cdot 10^{-5}$
Cu	0.75 [27]	$1.0 \cdot 10^{-5}$	5	1.21 [28]	$4.0 \cdot 10^{-4}$	2.5	2.04 [29]	$1.0 \cdot 10^{-5}$

Tab. 2.1.1: Diffusionsdaten von Aluminium und Kupfer. D_0 ist der Vorfaktor in den Gleichungen 2.1.7. und 2.1.8. Die Indizes B, C und V beziehen sich die Korngrenzen (B), die Versetzungen (C) und das Volumen (V). Die hochgesetzten Buchstaben verweisen auf die jeweiligen Seitenzahlen der zitierten Quelle: S. 640^a, 628^b, 60^c. Zum Zwecke besserer Vergleichbarkeit sind die Diffusions-Koeffizienten auf gleiche Einheiten ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) normiert. Denn in Abhängigkeit vom Messprinzip und dem Untersuchungsgegenstand gehen u.U. strukturelle Parameter wie die Korngrenzbreite δ_B und die Querschnittsfläche $a_C = r_C^2 \cdot (\pi)$ eines Versetzungskerns in dieselben ein (r_C ist der Radius des Versetzungskerns). Für δ_B werden hier $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [27], entsprechend 1.5 (Al) bis 2 (Cu) Atomabständen, zu Grunde gelegt. Derselbe Wert wird auch für den Radius eines Versetzungskerns r_C angesetzt ([26], S. 626).

In der Literatur gibt es keine verlässlichen experimentellen Daten zur Selbstdiffusion in Versetzungskernen in reinem Kupfer (Cu). Die Daten, aus denen BALLUFFI [30, 31] die

entsprechenden Diffusionsraten im Tieftemperaturbereich ($\approx 480\text{-}620\text{ K}$) abschätzte, basieren auf der Heterodiffusion von Ge in Kupfer¹. Die in der Tabelle 2.1.1 aufgeführten Werte für die Diffusion in Versetzungskernen gehen auf Berechnungen zurück [28].

Deutliche Hinweise für zusätzlich herbeigeführte diffusive Kurzschlüsse in Aluminium finden sich bei BAKER et. al. [32]. Dort wurden Segmente von ein- und polykristallinen Leiterbahnen mittels Nanoindenter-Eindrücken lokal plastisch verformt. Die Erhöhung der Versetzungsdichte an diesen Stellen führte bei den einkristallinen Segmenten zu deutlich verändertem Elektromigrationsverhalten, was sich zum einen an der Porenbildung, und zum anderen an der Hügelbildung bemerkbar machte. Das besondere Schadensbild wurde auf die lokale Erhöhung der Versetzungsdichte ρ der deformierten Leiterbahnsegmente zurückgeführt, die damit Pfade erhöhter Diffusion darstellen, und auf die somit erzeugten Flussdivergenzen zwischen deformierten und undeformierten Bereichen. Ohne diese Verformungen wurde dieses Schädigungsverhalten nicht gefunden. Die sich daraus ergebenden Unterschiede in der Lebensdauer der Leiterbahnen wird ebendort mit 1 bis 2 Größenordnungen beziffert. Das Fehlen von nennenswerter Korngrenzendiffusion in den kolumnaren Kornstrukturen führt offensichtlich dazu, dass die Diffusion entlang der Versetzungen viel bedeutender wird. Allerdings hängt dies mit der absoluten Versetzungsdichte ρ , bzw. mit der Temperatur zusammen. Bei niedrigen Temperaturen (320-570 K) sind sehr hohe Versetzungsdichten (10^{16} m^{-2}) erforderlich (nach [32]). Dass diese Befunde bei polykristallinem Leiterbahnen nicht gefunden wurden, liegt wohl daran, dass die Diffusivität von vorneherein um etwa den Faktor 100 erhöht ist wegen der ursprünglich schon vorhandenen hohen Versetzungsdichte ρ (siehe Gl. 2.1.10).

¹ BOWDEN und BALLUFFI verglichen die Schrumpfrate von Poren in reinem Kupfer, die über eine Versetzung mit einer freien Oberfläche verbunden waren, mit derjenigen von Poren, die nicht auf diese Weise verbunden waren und fanden keinen versetzungsbedingten Effekt. BALLUFFI schätzte Werte der Selbstdiffusion in Bereichen schneller Diffusion ab, welche sich nahe bei Versetzungen in reinem Kupfer befanden (Ge in Cu). Seine Daten legten ebenfalls nahe, dass Cu ein langsamer „Diffundierer“ in Versetzungskernen ist. Er ermittelte hierzu eine Aktivierungsenthalpie H_C von 1.53 eV. (zitiert aus [31]).

Zusammenfassung

In Anbetracht der hohen Versetzungsdichten ρ , die maßgeblich für die charakteristischen mechanischen Eigenschaften dünner Schichten sind, wird die Ambivalenz zwischen intrinsischen- und extrinsischen, bzw. zwischen Volumen- und Grenzflächen-Einflüssen auf die Spannungen in dünnen Schichten besonders deutlich. Die Versetzungsbewegungen während der plastischen Verformung sind sowohl durch strukturelle Gegebenheiten, beispielsweise in Form von Hindernissen, als auch durch die Grenz- und Oberflächen bedingt.

Je dünner eine Schicht ist, desto größer ist im allgemeinen die Versetzungsdichte ρ (Cu, siehe [10]) und desto höher ist der Anteil der durchstoßenden Versetzungen, die entweder von einer Seite der Schicht bis zur anderen reichen [5] oder zumindest mit einer der Grenzflächen in Kontakt sind. Diese Versetzungen korrelieren jedenfalls mit charakteristischen Längen einer dünnen Schicht, wie beispielsweise mit der Schichtdicke h_F , bzw. der Korngröße d und beeinflussen die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten entscheidend.

Versetzungen tragen zwar stets zu einem Abbau mechanischer Spannungen bei, sie erzeugen aber gleichzeitig lokale Spannungsfelder. Infolgedessen können sich Versetzungen gegenseitig behindern, so dass ein weiterer Spannungsabbau durch Versetzungsgleiten unter Umständen erschwert wird. Hinsichtlich des Mikromechanismus einer Verformung sind solche Hinderniswirkungen zu berücksichtigen. Dies gilt prinzipiell auch für Grenz- und Oberflächen, die ebenfalls die Versetzungsbeweglichkeit einschränken können, was die Möglichkeiten zum Abbau der mechanischen Spannungen, unter Umständen, erheblich verringert. Andererseits können sie, bei erhöhten Temperaturen ($T \geq 0.3 T_M$), Pfade erhöhter Diffusion darstellen, wenn andere Diffusionspfade kaum zur Verfügung stehen, wobei die Verformung durch Kriech-, bzw. Kletterprozesse wiederum begünstigt sein kann. Eine thermische Aktivierung ist in jedem Fall zu berücksichtigen, wenn bestimmte Mechanismen zur Beschreibung der Schichtverformung diskutiert werden. Dies gilt sowohl für die Betrachtung des Versetzungsgleitens, als auch für bestimmte Diffusionsmechanismen.

2.2. Mechanische Spektroskopie

Die mechanische Spektroskopie ist eine dynamische Messmethode zur Untersuchung von Festkörpern. Eine Materialprobe wird dabei einer periodischen mechanischen Wechselbeanspruchung ausgesetzt, wobei sie in der Regel weder irreversibel verändert oder gar zerstört wird. Damit kann man zwei Informationen erhalten, die für die Eigenschaften eines Materials charakteristisch sind, nämlich den Elastizitätsmodul und die dabei auftretenden mechanischen Verluste. Letztere, die man auch innere Reibung oder Dämpfung nennt, stehen meistens im Vordergrund der Untersuchungen. In diesem Zusammenhang spricht man auch von anelastischem Materialverhalten (Abschnitt 2.2.1.).

Die innere Reibung beruht auf der Bewegung von Fehlstellen, die durch das äußere Spannungsfeld induziert wird. Dabei wird mechanische Energie in Wärme umgewandelt (innere Reibung). Als Fehlstellen kommen Punktfehler (Fremdatome), Versetzungen oder Korngrenzen in Betracht. Inwiefern spannungsinduzierte Defektbewegungen stattfinden können, hängt von zahlreichen Faktoren ab, von denen die Frequenz des mechanischen Wechselfeldes und die Temperatur, bei der eine Messung durchgeführt wird, entscheidend sind. Da unter Umständen mehrere Defekte zu verschiedenen Dämpfungserscheinungen führen können, kann eine eindeutige Interpretation der Befunde erschwert sein. Andererseits erlaubt diese Methode die Separation verschiedener Spezies von Defekten im Sinne einer spektroskopischen Methode.

Die mechanische Spektroskopie ist letztlich eine indirekte Methode zur Untersuchung von Diffusionsprozessen in Festkörpern – indirekt deshalb, weil nicht die diffundierenden Teilchen selbst, sondern das Verhalten des gesamten Festkörpers beobachtet wird. Hinsichtlich der Längenskalen kann man sagen, dass es mit Hilfe der mechanischen Spektroskopie prinzipiell möglich ist, aus einem makroskopischen Materialverhalten auf Mikromechanismen zu schließen, die sich im Einzelfall bis in den atomaren Bereich erstrecken können.

2.2.1. Elastische Nachwirkung – Anelastizität – Dämpfung

Die Dämpfung mechanischer Schwingungen in Festkörpern ist eine Auswirkung der inneren Reibung und ist mit einem zeitabhängigen Materialverhalten (Abschnitt 2.2.2.) verbunden. Die innere Reibung kommt durch die Umsetzung mechanischer Energie in Wärme zustande (Abschnitt 2.2.3.). Bei Metallen wird die innere Reibung meistens durch anelastische Effekte hervorgerufen, vor allem, wenn die Belastungsänderungen viel kleiner als die Fließgrenze sind. Anelastizität kann sowohl hinsichtlich eines Verformungszustands, als auch in Bezug auf die Reversibilität einer Verformung und die Belastungsdauer (Zeitintervall zwischen Be- und Entlastung) klassifiziert werden (Tab. 2.2.1). Sie steht gewissermaßen zwischen plastischem und ideal elastischem Verhalten.

	Ideale Elastizität	Anelastizität	Plastizität
Zeitintervall	klein	mittel	groß
Reversibilität	ja	ja	nein
Belastung (Dehnung)	klein	sehr klein	groß

Tab. 2.2.1: Die qualitative Einordnung der Anelastizität verdeutlicht deren Zwischenstellung.

Ideal linear-elastisches Verhalten setzt drei Kriterien voraus, nämlich die Existenz einer eindeutigen Gleichgewichtsbeziehung zwischen Spannung σ und Dehnung ε , die Gleichzeitigkeit ihrer Änderung, sowie eine Proportionalität zwischen beiden. Diese Kriterien sind idealisiert und streng genommen nie exakt gültig. Die Gleichzeitigkeit ist wegen der endlichen Schallgeschwindigkeit in einem Werkstoff keinesfalls gegeben, und auch die Proportionalität ist durch genügend genaue Messungen widerlegbar. Dennoch sind diese Abweichungen klein, so dass in der Regel das Hookesche Gesetz (Gl. 2.2.1) mit ausreichender Genauigkeit zur Bestimmung der Elastizitätsmoduln E anwendbar ist. Im Hookeschen Gesetz, welches für ein ideal elastisches Materialverhalten gilt, werden die Spannung σ und die Dehnung ε durch den Elastizitätsmodul E miteinander verknüpft, der unabhängig von der Zeit ist.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.2.1)$$

Auch die Höhe der Belastung ist in diesem Zusammenhang von Belang, denn mit zunehmender Spannungsamplitude kann ein zunächst elastisches Verhalten sukzessive in plastisches Verhalten übergehen. Insofern gilt das Hookesche Gesetz in guter Näherung nur für kleine Dehnungsamplituden. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 2.2.1 dargestellt.

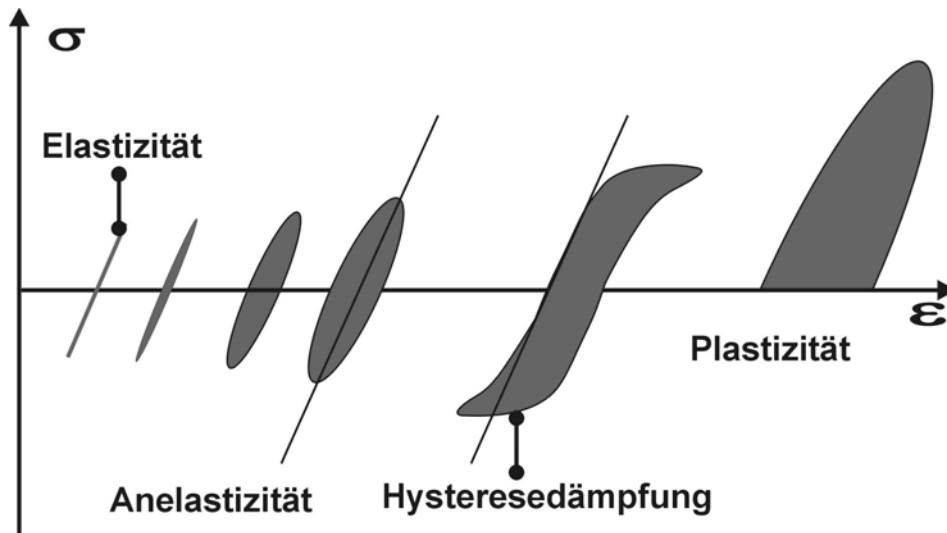


Abb. 2.2.1: Darstellung zeitabhängigen Materialverhaltens als Funktion der Spannungs-Amplitude. Mit zunehmender Spannung findet ein Übergang von elastischem (erste Kurve von links) zu anelastischem Materialverhalten (zweite bis vierte Kurve) statt. Wird die Spannung weiter erhöht, kommt es zur Hysteresedämpfung, die nach wie vor reversibel ist (fünfte Kurve). Schließlich tritt eine plastische Verformung (Kurve ganz rechts) im herkömmlichen Sinne auf, die prinzipiell irreversibel ist.

Gegenüber Polymeren, mit typischen Dämpfungskapazitäten zwischen 10^{-2} und 1, liegen diese Werte bei den Metallen im Bereich 10^{-4} bis 10^{-2} . Vielfach sind die durch die innere Reibung bedingten Eigenschaften metallischer Werkstoffe unbekannt und werden nicht ermittelt, weil die anelastischen Effekte sehr klein und deshalb für viele Anwendungsbereiche vernachlässigbar sind. Bei einigen technologisch bedeutsamen Anwendungen jedoch werden besonders hohe Dämpfungskapazitäten angestrebt (siehe [33]), beispielsweise zur Schwingungsdämpfung von Maschinen mit dem Ziel der Lärminderung, während sie bei anderen unerwünscht sind. Dies ist zum Beispiel bei Materialien für mechanische Messwandler der Fall, bei denen hohe Dämpfungskapazitäten eine Verfälschung der Messwerte mit sich brächten [33].

2.2.2. Materialien unter quasistatischer mechanischer Belastung

Die mechanische Spektroskopie kann formal, nach DE BATIST [34], wie andere spektroskopische Methoden auch, folgendermaßen eingeführt werden: Ein physikalisches System wird einem Störungsfeld ausgesetzt, auf das es mit der Reaktion ϑ antwortet. Das Störungsfeld der Dauer t induziert einen neuen Gleichgewichtszustand, den das System in einer endlichen Zeit erreichen kann, die als Relaxationszeit τ bezeichnet wird. Die Relaxationszeit τ kann gleich null, einer instantanen Reaktion entsprechend, oder endlich

groß sein, was im allgemeinen als anelastisches Verhalten bezeichnet wird. Im Prinzip kann mit Hilfe einer statischen Versuchsführung die Reaktionscharakteristik eines Materials ermittelt werden. Im Falle eines linearen Mechanismus hat die Reaktionsfunktion ϑ die Form einer Exponentialfunktion

$$\vartheta(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.2.2)$$

die im dynamischen Fall auf die Debye-Relaxation (Abschnitt 2.2.4.A.) führt.

In quasistatischen Experimenten wird entweder die einwirkende Spannung oder die Dehnung ε für einige Zeit konstant gehalten. Ein anelastisches Material kann darauf unterschiedlich reagieren, beispielsweise durch Kriechen, Spannungsrelaxation oder elastische Nachwirkung [35, S. 5]. Die Reaktionen eines Systems, die sowohl für den spannungs-, als auch den dehnungskontrollierten Fall in Abbildung 2.2.2 illustriert sind, werden am Beispiel eines spannungskontrollierten Vorgangs ($\sigma = \text{konst.}$), auch elastische Nachwirkung genannt, näher beschrieben.

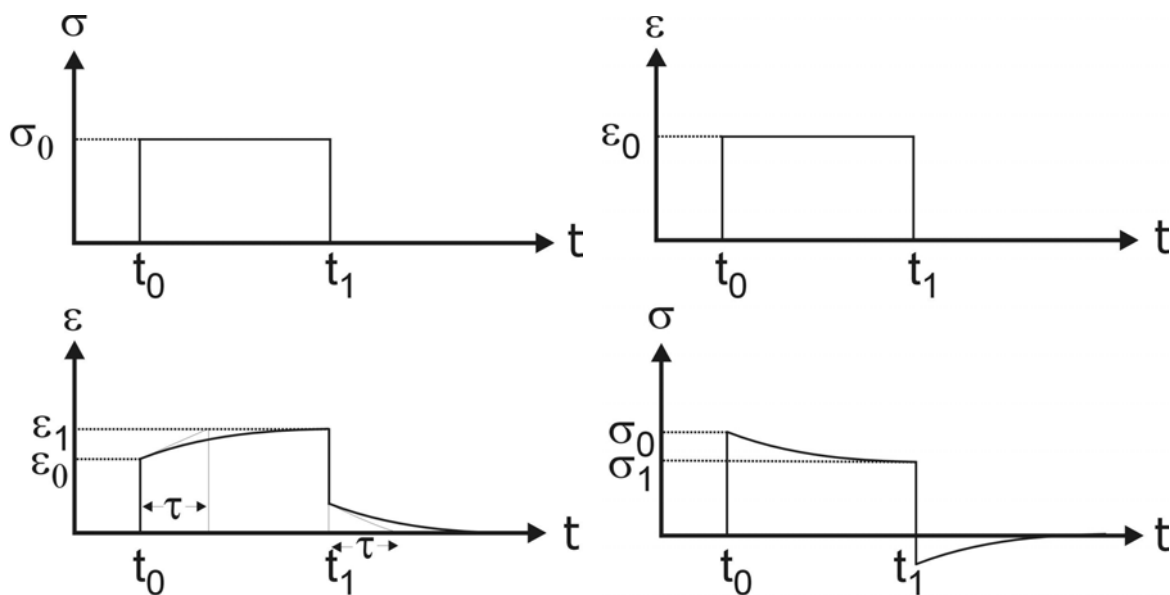


Abb. 2.2.2: Illustration quasistatischen Materialverhaltens. Dehnungsrelaxation (links unten) als Reaktion auf einen Spannungsimpuls (links oben) und Spannungsrelaxation (rechts unten) als Reaktion auf einen Dehnungsimpuls (rechts oben). Die anelastischen Dehnungs- $\delta\varepsilon$, bzw. Spannungsanteile $\delta\sigma$ sind die jeweiligen Differenzen $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$, bzw. $\sigma_0 - \sigma_1$.

Wird ein anelastischer Körper über eine längere Zeit mit einer Spannung σ_0 belastet, dann stellt sich zunächst spontan eine rein elastische Dehnung ε_0 ein, der eine zeitabhängige anelastische Dehnung folgt, die maximal ε_1 erreicht. Der anelastische Anteil $\delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ hängt exponentiell von der Zeit t ab.

Die Dehnung $\varepsilon(t)$ zum Zeitpunkt t wird durch Gleichung 2.2.3 beschrieben

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_\sigma}} \right), \quad (2.2.3)$$

wobei τ_σ die Relaxationszeit bei konstanter Spannung ist. Bei Entlastung verläuft die Dehnung in umgekehrter Richtung. Dem spontanen Abfall um die elastische Dehnung ε_0 folgt die zeitabhängige Dehnung $-\delta\varepsilon \exp(-t/\tau_\sigma)$.

Umlagerungsprozesse in einem Material reagieren spezifisch auf einen bestimmten Belastungszustand und führen so zu unterschiedlichen Relaxationszeiten. Deshalb sind die Relaxationszeiten τ_σ und τ_ε , die jeweils unter konstanter Spannung oder Dehnung ermittelt wurden, im allgemeinen nicht gleich. Bei der Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Spannungs- und der Dehnungsrelaxation, bzw. des zeitabhängigen Elastizitätsmoduls $E(t)$, gehen demzufolge verschiedene Relaxationszeiten, τ_σ ($\sigma = \text{konst.}$) und τ_ε ($\varepsilon = \text{konst.}$) ein (nach [36]). Für den dynamischen Fall (Abschnitt 2.2.3.) wird eine mittlere Relaxationszeit eingeführt (Gl. 2.2.4).

$$\tau = \sqrt{\tau_\sigma \cdot \tau_\varepsilon} \quad (2.2.4)$$

Der Zugang zu anelastischen Eigenschaften hängt nun von der Zeit t ab, innerhalb der sich ein Gleichgewichtszustand, bzw. eine anelastische Dehnung vollständig ausbilden kann (Gl. 2.2.5). Dieser Sachverhalt wird an Hand der beiden Elastizitätsmoduln E_R und E_U , bezüglich der Dehnungsrelaxation, erläutert (nach GOTTSTEIN [37], ab S. 277).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon(t)} \quad (2.2.5)$$

In großen Zeitintervallen (gegebenenfalls $t \rightarrow \infty$) erhält man den relaxierten E-Modul E_R , in kleinen ($t \rightarrow 0$) den unrelaxierten E_U . Es sind folglich die entsprechenden Dehnungen einzusetzen (Gl. 2.2.6), die man der Abbildung 2.2.2 entnehmen kann.

$$E_R = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 + \delta\varepsilon} \quad \text{und} \quad (2.2.6)$$

$$E_U = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_1}$$

Man erhält also, je nach Zeitintervall, verschiedene Spannungs-Dehnungs-Diagramme¹:

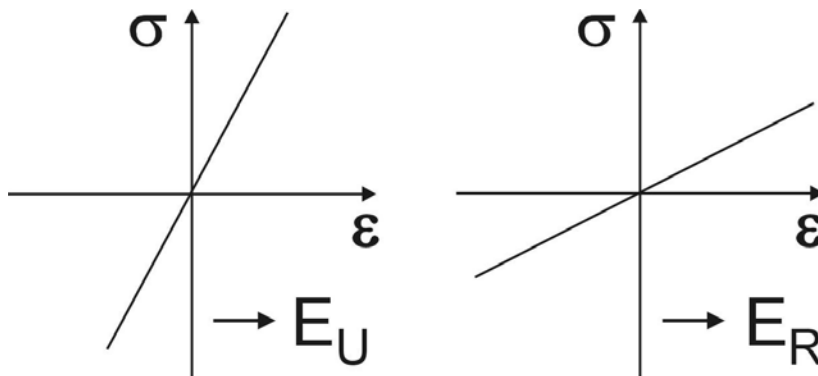


Abb. 2.2.3: Spannungs-Dehnungs-Diagramme im Falle anelastischen Verhaltens. In sehr kleinen Zeitintervallen kann sich eine anelastische Dehnung nicht ausbilden. Die steil verlaufende Hooksche Gerade (links) führt zum unrelaxierten E-Modul E_U , während die flach verlaufende Gerade (rechts), im Falle einer vollständigen Relaxation, mit dem relaxierten E-Modul E_R verknüpft ist.

Die zeitabhängige Verformung im elastischen Bereich, also bei Spannungen weit unterhalb der Streckgrenze, ist auch bei tiefen Temperaturen, also erheblich unterhalb der halben Schmelztemperatur T_M , beobachtbar. Die Bestimmung der inneren Reibung mit statischen Experimenten erfordert eine Absolutmessung der Dehnung bzw. Spannung für den Grenzfall $t = \infty$ (ϵ_∞ , bzw. σ_∞). Da dies, insbesondere bei niedriger innerer Reibung, unpraktikabel ist, werden dynamische Methoden dazu herangezogen.

2.2.3. Materialien unter dynamischer mechanischer Belastung

Die Bestimmung einer anelastischen Längenänderung durch eine genaue Dehnungsmessung ist schwierig, weil die auftretenden Dehnungen sehr klein sind, wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt wurde. Daher bedient man sich Methoden, die auf der Dämpfung elastischer Schwingungen beruhen. Anstatt einer konstanten Spannung setzt man ein Material einer elastischen Wechsellastung aus. Unter einer sinusförmigen Wechselbelastung der Amplitude A , im Frequenzbereich f , bzw. mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$, verlaufen Spannung σ und Dehnung ϵ um den Betrag Δt phasenverschoben (Abb. 2.2.4), was mit mechanischen Verlusten (innere Reibung) verbunden ist.

¹ Die in Abb. 2.2.3 gezeigten Spannungs-Dehnungsdiagramme gelten auch in Anbetracht einer periodischen Belastung. Sie stellen Grenzfälle hoher Frequenz (links), bzw. niedriger Frequenz (rechts) dar, zu dem in Abbildung 2.2.5 dargestellten Materialverhalten.

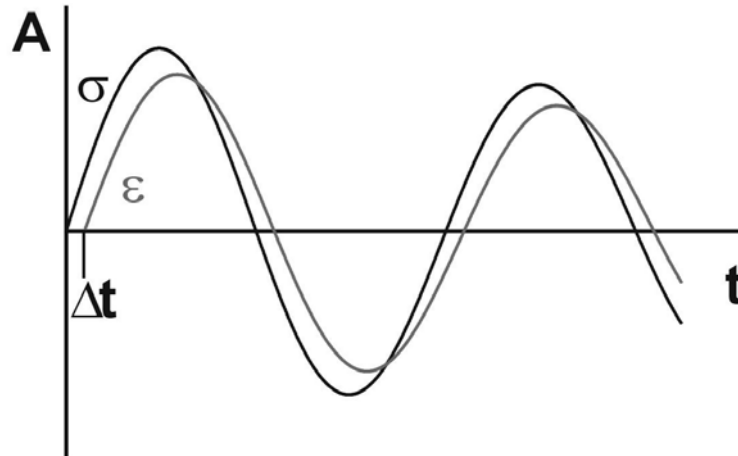


Abb. 2.2.4: Harmonische periodische mechanische Wechsellastung σ der Frequenz ω . Die Dehnung ε folgt der Spannung σ mit der Phasenverschiebung Δt .

Die Phasendifferenz Δt korrespondiert mit dem Verlustwinkel ϕ (Gl. 2.2.7).

$$\tan \phi = \tan(\omega \Delta t) \quad (2.2.7)$$

Bei einer mittleren Frequenz ergibt die Auftragung von Spannung und Dehnung keine Gerade, sondern den in Abbildung 2.2.5 gezeigten hystereseartigen Verlauf.

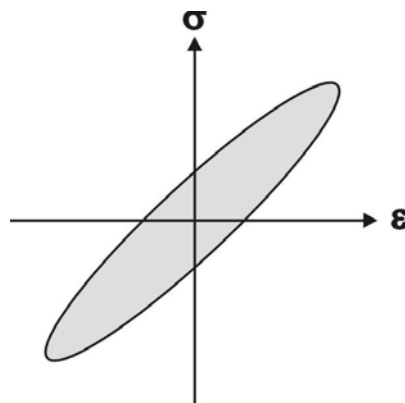


Abb. 2.2.5: Bei einem anelastischen Materialverhalten zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm einen elliptischen Verlauf. Der Flächeninhalt der Ellipse entspricht der pro Schwingungsperiode dissipierten Energie ΔW .

Mit einem hystereseartigen Verhalten ist stets eine Dissipation von Energie verbunden. Der Flächeninhalt der Ellipse repräsentiert die Energie ΔW , die pro Schwingungsperiode und Einheitsvolumen dissipiert wird.

$$\Delta W = \int \sigma d\varepsilon \quad (2.2.8)$$

Der zeitliche Verlauf von Spannung $\sigma(t)$ und Dehnung $\varepsilon(t)$ kann nun trigonometrisch

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \cdot \sin(\omega t) \\ \varepsilon(t) &= \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t - \phi)\end{aligned}\quad \text{und} \quad (2.2.9)$$

oder in komplexer Schreibweise formuliert werden:

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} = \sigma_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) \\ \varepsilon(t) &= \varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t - \phi)}\end{aligned}\quad \text{und} \quad (2.2.10)$$

Aus den zeitlichen Abhängigkeiten (Gl. 2.2.10) und dem Hookeschen Gesetz (Gl. 2.2.1) folgt ein komplexer Elastizitätsmodul E^* , mit dem sowohl das elastische, als auch das anelastische Verhalten eines Materials beschreibbar sind (Gl. 2.2.11).

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot e^{i\phi} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \phi + i \sin \phi) \quad (2.2.11)$$

Der komplexe Elastizitätsmodul E^* ist die Summe aus einer Erhaltungsgröße E_1 und einer Verlustgröße E_2 , die als Speichermodul, bzw. als Verlustmodul bezeichnet werden:

$$\begin{aligned}E^* &= E_1 + iE_2 \quad \text{mit} \\ E_1 &= |E| \cos \phi \\ E_2 &= |E| \sin \phi \quad \text{und}\end{aligned} \quad (2.2.12)$$

Der Tangens des Phasenwinkels ϕ ergibt sich somit aus dem Quotienten des Imaginärteils und des Realteils des komplexen Elastizitätsmoduls (Gl. 2.2.13).

$$\tan \phi = \frac{E_2}{E_1} \quad (2.2.13)$$

Bei harmonischer Anregung (Gl. 2.2.9 und 2.2.10) wird aus der Gleichung 2.2.8, unter Heranziehung des komplexen Elastizitätsmoduls, die dissipierte Energie ΔW pro Schwingungsperiode erhalten [37]:

$$\Delta W = \pi E_2 \varepsilon_0^2 \quad (2.2.14)$$

Die in einer Schwingungsperiode gespeicherte Gesamtenergie W entspricht dabei,

$$W = \frac{1}{2} E_1 \varepsilon_0^2, \quad (2.2.15)$$

so dass der Zusammenhang zwischen relativem Energieverlust $\Delta W/W$ und dem Tangens

des Phasenwinkels ϕ nach Gleichung 2.2.16 gegeben ist:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \tan \phi = 2\pi Q^{-1}, \text{ bzw.} \quad (2.2.16)$$

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{\Delta W}{2\pi W}$$

Dieser entspricht dem inversen Gütefaktor Q^{-1} eines Materials, weshalb man üblicherweise die innere Reibung eines Materials mit $\tan \phi = Q^{-1}$ kennzeichnet. Da die Messung der inneren Reibung in der Regel auf der Schwingungsdämpfung beruht, wird sie im folgenden auch als Dämpfung bezeichnet. Der Phasenwinkel wird beispielsweise zur Dämpfungsmessung erzwungener Torsionsschwingungen herangezogen. In Anhang A.9. ist eine dafür verwendete Messapparatur, mitsamt dem Messprinzip, abgebildet.

2.2.4. Modellbetrachtung zeitabhängigen Materialverhaltens und typische mechanische Spektren

Zeitabhängiges Materialverhalten, das in den vorangegangenen Abschnitten phänomenologisch beschrieben wurde, kann mit Hilfe idealisierter mechanischer Bauelemente modelliert werden. Dazu bedient man sich einfacher Kombinationen dieser Elemente durch Serien- und Reihenschaltungen. Die mathematische Beschreibung dieser Schaltungen ermöglicht quantitative Aussagen über die Abhängigkeiten der Dämpfungsgrößen von der Frequenz und stellt somit die Grundlage zur Auswertung der mechanischen Spektren dar.

Den beiden herangezogenen Bauelementen, einer Feder und einem Dämpferelement, werden idealisierte mechanische Verhaltensweisen zugeordnet. Dementsprechend zeigt das Federelement ideal elastisches Verhalten (linke Kurve in Abb. 2.2.1), während das Dämpferelement viskoses Verhalten zeigt. Auf sehr schnelle Belastungsimpulse spricht es nicht an, hingegen in großen Zeitintervallen relaxiert es vollständig (vgl. Abb. 2.2.3). Damit sind die beiden Elastizitätsmoduln E_U und E_R verknüpft (Gl. 2.2.6). Durch dieses Schaltelement werden in ein Dämpfungssystem mechanische Verluste in Form von Reibung eingebracht.

A. Rheologische¹ Modellschaltungen

Das sogenannte Maxwell-Modell (Abb. 2.2.6), bestehend aus einer Serienschaltung von Feder und Dämpferelement, beschreibt viskoelastisches Materialverhalten und steht im Zusammenhang mit der Frequenzabhängigkeit des Dämpfungsuntergrunds mechanischer Spektren. Die Relaxationszeit τ des Systems ergibt sich aus der Viskosität η des Dämpferelements.

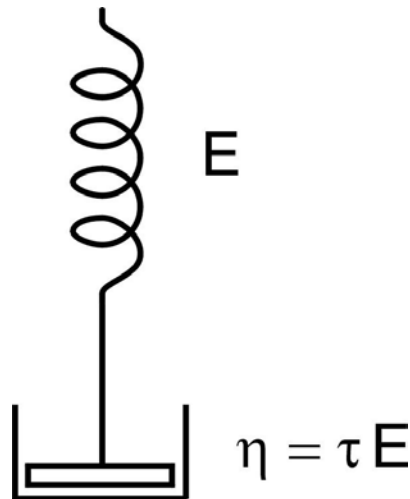


Abb. 2.2.6: Das Maxwell-Modell, bestehend aus einer Serienschaltung von Feder und Dämpferelement. Es dient in der Regel zur Beschreibung der Frequenz-Abhängigkeit des Dämpfungsuntergrunds mechanischer Spektren. Die Relaxationszeit τ steht im Zusammenhang mit der Viskosität η .

Viskoelastisches Materialverhalten ist mit einer Differentialgleichung beschreibbar (Gl. 2.2.17), deren Lösungen exponentiell vom Quotienten aus Belastungsdauer t und der Relaxationszeit τ abhängig sind (siehe bspw. Gl. 2.2.3).

$$\sigma + \tau_{\varepsilon} \dot{\sigma} = \tau_{\varepsilon} E \dot{\varepsilon} \quad (2.2.17)$$

In einem dynamischen Experiment unter einer periodischen Belastung der Frequenz ω , bzw. in mechanischen Spektren, äußert sich viskoelastisches Verhalten in einem monotonen Abfall der inneren Reibung Q^{-1} mit der Relaxationsfunktion $\omega\tau$ (Abb. 2.2.7), während der Elastizitätsmodul E ansteigt. Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die innere Reibung Q^{-1} mit der Kreisfrequenz ω , bzw. mit der Relaxationszeit τ abnimmt. Falls es sich um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, ist die Zunahme der Frequenz einer Abnahme der Temperatur äquivalent, weswegen mechanische Spektren in der Regel sowohl frequenz- als

¹ Rheologie: Fließkunde, Physik der verformbaren Körper.

auch temperaturdispersiv zugänglich sind (siehe Abschnitt 2.3.4).

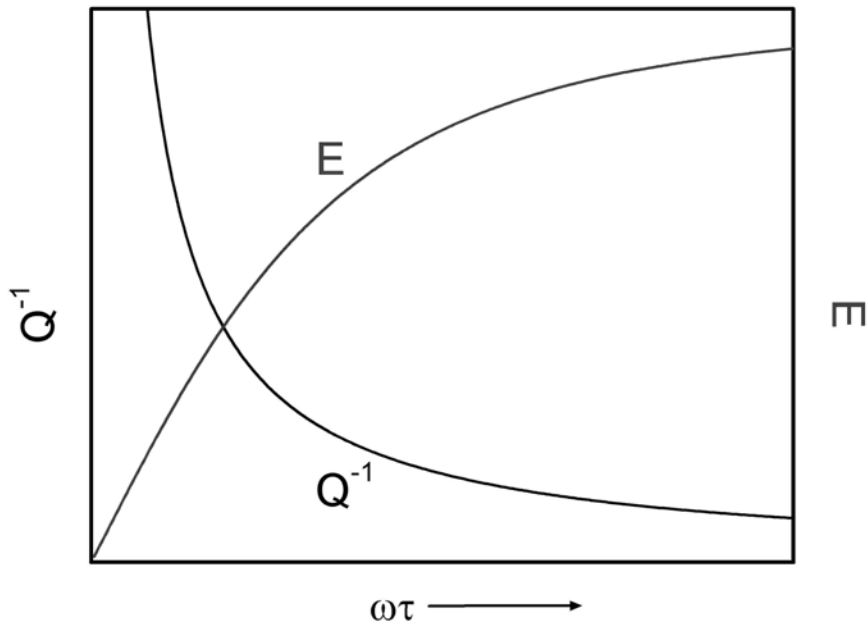


Abb. 2.2.7: Frequenz-, bzw. Temperaturabhängigkeit viskoelastischen Materialverhaltens. Mit ansteigender Frequenz ω nimmt die innere Reibung Q^{-1} ab, während der Elastizitätsmodul E zunimmt. In Bezug auf die Temperatur T verhält es sich umgekehrt.

Den quantitativen Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz ω und dem Phasenwinkel ϕ (vgl. Abb. 2.2.4), bzw. der inneren Reibung Q^{-1} eines idealen¹ viskoelastischen Materials, stellt Gleichung 2.2.18 her.

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{1}{\omega \tau} \quad (2.2.18)$$

Die innere Reibung eines viskoelastischen Körpers ist also umgekehrt proportional zur Messfrequenz, bzw. zur Relaxationszeit τ . Letzteres verdeutlicht den Zusammenhang der Einführung eines viskosen Elements zur Dissipation mechanischer Energie ($\eta \propto \tau$, vgl. Abb. 2.2.6).

Anelastisches Verhalten der meisten Festkörper ist durch die Parallelschaltung einer zusätzlichen Feder zum Maxwell-Körper modellierbar. Damit wird der Tatsache entsprochen, dass die meisten Materialien, in weiten Bereichen von Spannung und Dehnung, überwiegend elastische Reaktionen zeigen. Ein solche Modellschaltung wird als Voigt-Kelvin-Modell oder als **anelastischer Standardkörper** bezeichnet (Abb. 2.2.8).

¹ Auf Grund einer Verteilung von Relaxationszeiten τ und / oder der Aktivierungsenthalpien H (siehe unten) gilt in der Realität meistens: $Q^{-1} = 1 / (\omega \tau)^n$

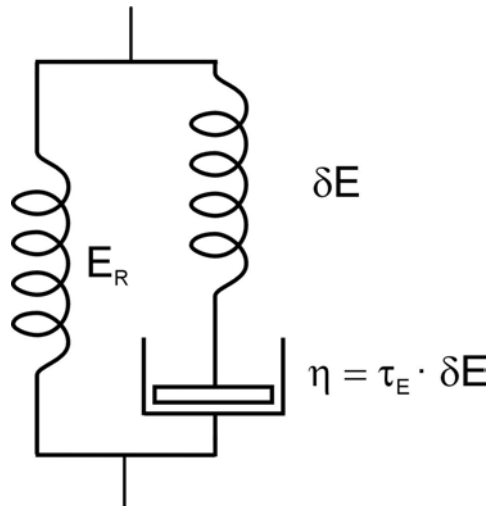


Abb. 2.2.8: Das Voigt-Kelvin-Modell besteht aus einem Maxwell-Modell (Abb. 2.2.6.) und einer dazu parallel geschalteten Feder. Das anelastische Verhalten der meisten Festkörper kann damit zufriedenstellend beschrieben werden.

Die Differentialgleichung der zeitabhängigen Materialeigenschaften ist durch die Gleichung 2.2.19a gegeben.

$$\sigma + \tau_\epsilon \dot{\sigma} = E_R \epsilon + \tau_\epsilon E_U \dot{\epsilon} \quad (\text{a}) \quad \text{mit}$$

$$\delta E = E_U - E_R \quad (\text{b}) \quad \text{und (2.2.19)}$$

$$\Delta = \frac{\delta E}{E_R} \quad (\text{c})$$

Die Größe Δ^1 (Gl. 2.2.19c) wird als Moduldefekt oder als Relaxationsstärke bezeichnet. Die Lösung der Gleichung 2.2.19a lautet im Falle der Spannungsrelaxation:

$$\frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} = E(t) = E_R + \delta E \exp\left(-\frac{t}{\tau_\epsilon}\right) \quad (2.2.20)$$

so dass daraus, eine harmonische Dehnungsanregung vorausgesetzt, die komplexen Elastizitätsmoduln als Funktion der Frequenz ω resultieren (siehe Gl. 2.2.21)².

¹ Andere Definition bei hoher Dämpfung: $\Delta = \delta E / (E_U \cdot E_R)^{1/2}$

² Für die Relaxationszeit gilt dann: $\tau = (\tau_\epsilon \tau_\sigma)^{1/2}$ (Gl. 2.2.4)

$$E_1(\omega) = E_R + \delta E \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{und} \quad (2.2.21)$$

$$E_2(\omega) = \delta E \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Damit ergibt sich nach Gleichung 2.2.13 für die innere Reibung $\tan \phi \equiv Q^{-1}$ eine Debye-Funktion:

$$\tan \phi(\omega\tau) = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = Q^{-1} \quad (2.2.22)$$

In der Regel sind die Moduldefekte klein ($\Delta \ll 1$), weswegen $\tan \phi$ gleich ϕ gesetzt werden kann. Zur Messung von Relaxationsspektren wird letztlich immer $(\omega\tau)$ variiert, entweder durch Variation der Temperatur T bei konstanter Frequenz f ($f = \omega/2\pi = \text{konst.}$) oder durch Variation der Frequenz f bei konstanter Temperatur (siehe auch Abschnitt 2.3.4.). Typische mechanische Spektren als Funktion von $\omega\tau$ weisen, im Falle anelastischen Materialverhaltens, ein Maximum auf, falls die Relaxationsbedingung $\omega\tau = 1$, bzw. $\log(\omega\tau) = 0$ erfüllt ist (Abb. 2.2.9). Der Elastizitätsmodul durchläuft gleichzeitig einen Wendepunkt¹.

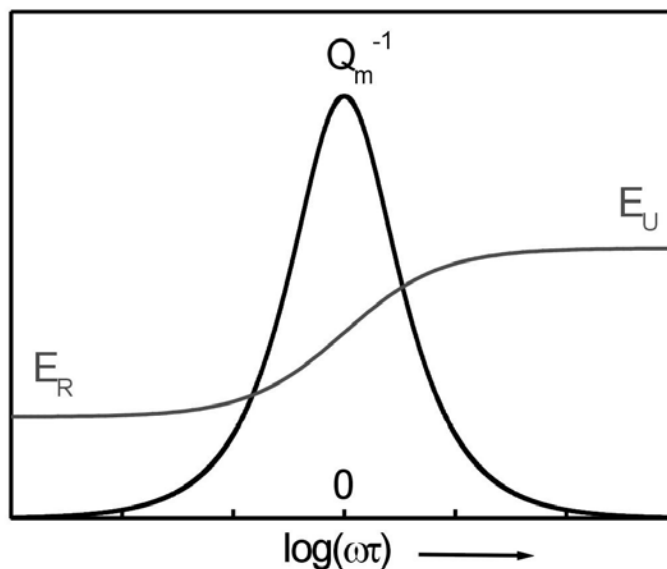


Abb. 2.2.9: Anelastischen Materialverhaltens (schematisch) in Abhängigkeit von der Relaxationsfunktion $\omega\tau$. Für $\omega\tau = 1$ durchläuft die innere Reibung Q^{-1} ein Maximum und der Elastizitätsmodul E einen Wendepunkt.

¹ $E_m = (E_U \cdot E_R)^{1/2}$

Aus der Stufenhöhe zwischen dem relaxierten Elastizitätsmodul E_R (ganz links) und dem unrelaxierten E_U (ganz rechts) ergibt sich mit Gleichung 2.2.19c die Relaxationsstärke Δ . Sie entspricht betragsmäßig der zweifachen Höhe des Debye-Maximums ($\Delta = 2 Q_m^{-1}$).

B. Typische Dämpfungsspektren

Mechanische Spektren weisen häufig sowohl einen anelastischen Anteil, in Form eines Debye-Maximums auf (gekennzeichnet durch den Index m), als auch einen viskoelastischen Anteil im Sinne eines Untergrundes, der monoton mit der Temperatur ansteigt (Abb. 2.2.10).

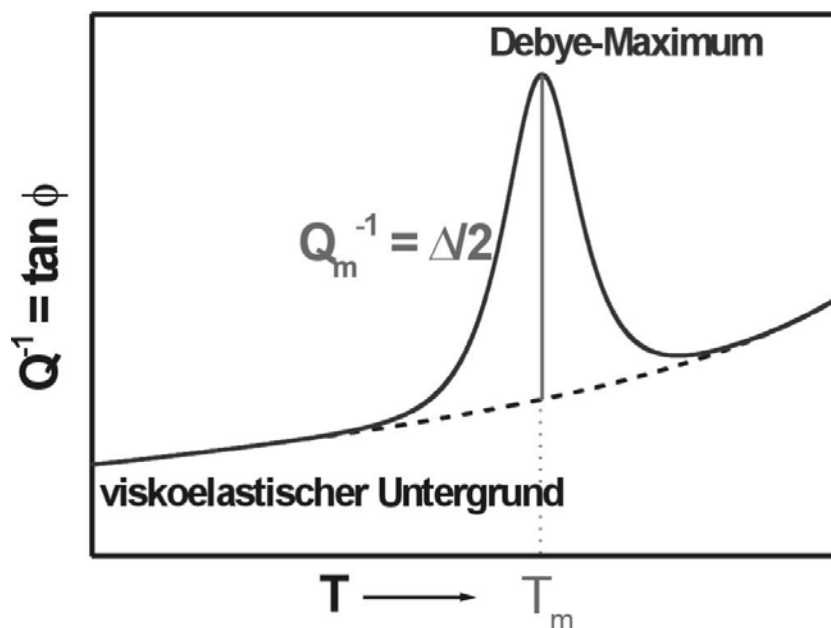


Abb. 2.2.10: Typische Spektren der inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur. Das Maximum ist gekennzeichnet durch die Maximumhöhe Q_m^{-1} und durch seine Temperaturlage T_m .

Die Höhe Q_m^{-1} des Maximums, bzw. die Relaxationsstärke Δ , ist durch die Konzentration der beteiligten Defekte bedingt. Voraussetzung für das Auftreten eines Maximums ist die thermisch aktivierte Bewegung von Fehlstellen auf atomarer Ebene (siehe Abschnitt 2.3.). Dementsprechend ist die Relaxationszeit τ dieser Vorgänge allgemein mit einer Arrheniusbeziehung beschreibbar ist (Gl. 2.2.23), unter Berücksichtigung einer charakteristischen Aktivierungsenthalpie H des beteiligten Prozesses.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{k_B T}\right) \quad (2.2.23)$$

Die Relaxationszeit τ gibt die Beweglichkeit der Defekte (siehe Abschnitt 2.3.) an und kann

deshalb mit einem lokalen Diffusionskoeffizienten identifiziert werden. An Hand der charakteristischen Größen der Spektrumparameter, wie der Relaxationszeit τ , der Temperaturlage T_m , der Höhe Q_m^{-1} des Maximums, und unter Umständen aus der Breite des Maximums, kann deshalb auf die Art und die Konzentration der Fehlstellen, gegebenenfalls auch auf deren Bewegungsmechanismen geschlossen werden.

Im Falle eines thermisch aktivierten Vorgangs, kommt es zu einer Verschiebung der Temperaturlage T_m des Debye-Maximums, wenn die innere Reibung bei verschiedenen Frequenzen f_1 , bzw. f_2 gemessen wird (Abb. 2.2.11).

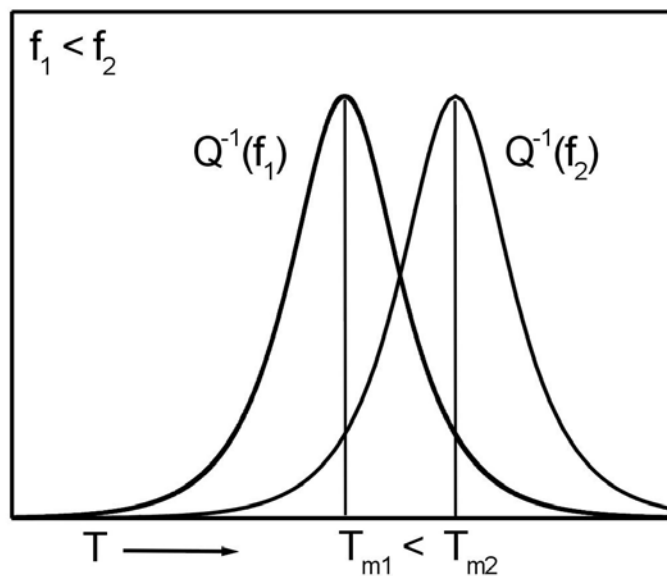


Abb. 2.2.11: Mit zunehmender Messfrequenz f verschiebt sich ein Relaxationsmaximum im Falle eines thermisch aktivierten Prozesses zu höheren Temperaturen T .

Der zu Grunde liegende Elementarprozess ist dann in der Regel aus der Aktivierungsenthalpie H ableitbar (k_B = Boltzmannkonstante):

$$H = k_B \frac{\ln(f_2/f_1)}{T_{m1}^{-1} - T_{m2}^{-1}} \quad (2.2.24)$$

Die Abhängigkeit der Temperaturlage eines Maximums von der Messfrequenz als solcher ist wichtig zur Unterscheidung thermisch aktivierter Vorgänge von nichtthermisch aktivierten, insbesondere, falls im gleichen Messintervall mehrere Maxima vorliegen oder wenn sie sich überlagern.

2.3. Fehlstellen in Metallen und ihre Bedeutung für die Verformung und anelastisches Materialverhalten

Die Beschreibung anelastischen Verhaltens durch ein rheologisches Modell, entsprechend der Abbildung 2.2.8, bzw. durch eine lineare Differentialgleichung (Gl. 2.2.19a), kann zunächst auf jedes sich anelastisch verhaltende System angewendet werden, auch ohne Kenntnis der physikalischen Ursachen. Die Anelastizität kommt dabei durch die Zeitabhängigkeit der Spannungen σ und Dehnungen ε ($\dot{\sigma}, \dot{\varepsilon}$) und in der Relaxationszeit τ zum Ausdruck. Die mechanische Spektroskopie beruht nun auf der spannungsinduzierten Bewegung von Gitterfehlern. Dazu gehören beispielsweise Punktfehler, Versetzungen und innere Grenzflächen, wie zum Beispiel Korngrenzen. Je nach Art der Defekte sind Modelle für den Zusammenhang zwischen der Defektbeweglichkeit und der Relaxationszeit τ aufzustellen. In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Beispiele hierfür vorgestellt.

Zur Klassifizierung einer Defektbewegung kann entweder zwischen der Art der beteiligten Gitterstörungen oder derjenigen ihrer Bewegung unterschieden werden. Bei einem kristallinen Material, stellt sich nun die Frage, auf welchen Defekten die Anelastizität beruht, oder über welche Distanzen, bzw. auf welchen Gitterpositionen diese Defektbewegungen stattfinden. Im Zusammenhang mit der Anelastizität wird eine lokale Defektbewegung, also eine Umordnung über eine kurze Distanz von atomarer Größenordnung, zuweilen *Orientierungsnachwirkung* genannt.

Das prominenteste Beispiel für eine Orientierungsnachwirkung ist die **SNOEK-Relaxation**. Dabei handelt es sich um Sprünge sehr kurzer Reichweite ($a\sqrt{2}/2$) von interstitiell gelösten Fremdatomen (C, N, O) in kubisch-raumzentrierten Metallgittern (α -Fe, Nb, Ta), in Folge eines periodischen mechanischen Spannungsfeldes [38, 39]. Die Fremdatome befinden sich auf Zwischengitterplätzen, und zwar auf den Flächenmitten, bzw. -kanten der kubischen Elementarzelle. Sie bilden elastische Dipole mit tetragonaler Symmetrie. Das Gitter wird dabei in Spannungsrichtung aufgeweitet, so dass die Positionen, auf denen sich die C-Atome befinden, nicht mehr energetisch gleichwertig sind. Die C-Atome springen daher bevorzugt in die aufgeweiteten Zwischengitterplätze und erhöhen dadurch die Verformung. Dies ist mit einer Umorientierung der Dipolachse verbunden. Die Reaktion elastischer Dipole auf ein elastisches Wechselfeld ist einer Umorientierung elektrischer Dipole in einem elektrischen Wechselfeld äquivalent. Nach dem Abklingen der Spannung relaxiert das System unter einer Arbeitsleistung, wobei es wieder zu einer Gleichverteilung der C-Atome kommt. Die Messung der Dämpfung, die auf den SNOEK-Effekt zurückzuführen ist, stellt eine sehr empfindliche Sonde zur Bestimmung der atomaren

Sprungfrequenzen ν , der Aktivierungsenthalpie H des Prozesses (vgl. Gl. 2.2.24), sowie des Gehaltes an Fremdatomen in einem Metall dar, wie kaum eine andere Methode. Allerdings handelt es sich um einen vergleichsweise einfachen Diffusionsvorgang, bzw. Relaxationsmechanismus.

Die Sprungfrequenz ν für die Reorientierung eines Teilchens hängt exponentiell von der Temperatur T ab:

$$\nu = \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta G^{m*}}{k_B T}\right). \quad (2.3.1)$$

Dabei sind ν_D die Debye-Frequenz und ΔG^{m*} die freie Wanderungsenthalpie. Die Sprungfrequenz ist mit einer Reorientierungsrate eines Punktfehlers zwischen zwei Orientierungen verknüpft. Die Relation zur Relaxationszeit τ ergibt sich aus der Analyse sogenannter Ratengleichungen [35, S. 206] mit Hilfe der Gruppentheorie. Für einen tetragonalen Defekt in einem kubischen Gitter, beispielsweise gültig für die SNOEK-Relaxation, gilt (unter der äußeren Spannung Null):

$$\tau^{-1} = 3\nu \quad (2.3.2)$$

Solch einfache Lösungen, die es für eine Vielzahl von Defekten und Kristallsymmetrien gibt, beruhen auf Symmetriebetrachtungen.

Die Relaxationszeiten τ von Punktfehlern liegen in der Regel im Bereich von 10^{-15} bis 10^{-13} s. Ihr Betrag hängt sowohl davon ab, ob es sich um einfache oder um komplexe Punktdefekte handelt und wie sie sich in einem Elementarschritt bewegen. Dabei spielen die thermodynamischen Eigenschaften der Punktdefekte, sowie der umgebenden Matrix eine entscheidende Rolle

Problematisch ist, dass es eine Vielzahl möglicher Wechselwirkungen zwischen den Kristallfehlern gibt (siehe Abschnitt 2.3.1.), wodurch eine detaillierte Aufklärung der atomaren Vorgänge oftmals erschwert ist. Deswegen sind nur wenige Effekte, die zur Anelastizität führen, umfassend verstanden. So ist in einigen Fällen nicht einmal geklärt, welche Defekte beteiligt sind (siehe Abschnitt 2.3.3.). Die Defekttypen *Punktfehler*, *Versetzungen* und *Korngrenzen* werden deshalb explizit erläutert, weil in dünnen Schichten einerseits hohe Defektdichten auftreten und andererseits ein hohes Maß gegenseitiger Wechselwirkungen der Defekte untereinander zu erwarten ist, was sowohl für die Verformung eines Materials, als auch für die Dämpfung bedeutsam sein kann.

2.3.1. Punktfehler

A. Typen von Punktfehlern

Die Bildung atomarer Fehlstellen (Punktfehler) ist ein endothermer Prozess. Die erforderliche Bildungsenthalpie ΔH kann entweder thermisch oder nichtthermisch aufgebracht werden [siehe 40, S. 3 f.]. Letzteres ist durch Bestrahlung oder durch plastische Verformung möglich. Oberhalb von 0 K ist stets eine bestimmte Anzahl von Gitterbaufehlern in Kristallen im thermischen Gleichgewicht vorhanden, weil der Entropieterm $T \cdot S$ größer wird als der Beitrag zur Erhöhung der Enthalpie H , so dass die freie Enthalpie G ein Minimum durchläuft.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.3.3)$$

Dies gilt für Leerstellen und, eingeschränkt, auch für gelöste Atome, aber nicht für Versetzungen und Korngrenzen, da ihre Bildungsenthalpien viel zu hoch sind, um im thermischen Gleichgewicht vorliegen zu können. Punktdefekte können eingeteilt werden in elementare Punktdefekte, falls sie isoliert auftreten, und in komplexe Punktdefekte, wenn es sich um Kombinationen einzelner Defekte handelt (Abb. 2.3.1). Einzeldefekte sind zum Beispiel isolierte Leerstellen, Zwischengitter- oder Fremdatome. Außerdem gibt es bei Halbleitern und Ionenkristallen, neben einer atomaren Fehlordnung, auch eine elektrische Fehlordnung. Zu den komplexen Punktdefekten, die auch Defektaggregate oder Cluster genannt werden, zählen Doppellerstellen (Schottky-Defekt), Kombinationen aus Leerstellen und Zwischengitteratomen (Frenkel-Defekt) und Paare von Fremdatomen.

Eine anelastische Relaxation, unter Beteiligung eines Punktfehlers, tritt unter der Voraussetzung auf, dass er sich elastisch anisotrop verhält, bzw. einen elastischen Dipol bildet. Dementsprechend weist er eine bevorzugte Dehnungsachse auf, die sich unter einer, von außen angelegten, mechanischen Spannung umorientiert. Es gibt eine ganze Reihe verschiedener Defektkonfigurationen mit einer mechanischen Vorzugsachse, in Bezug auf ihre unmittelbare Umgebung, von denen einige in Abbildung 2.3.1 aufgeführt sind.

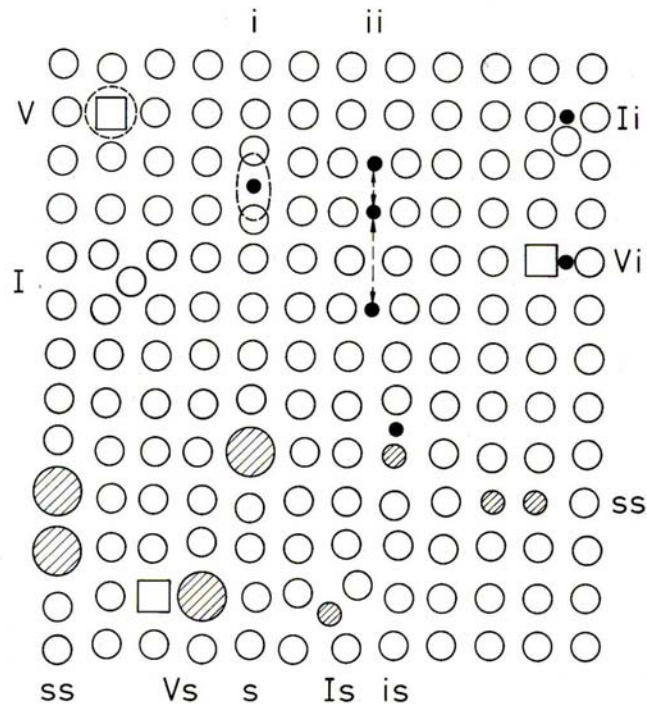


Abb. 2.3.1: Verschiedene Konfigurationen von Punktdefekten eines monoatomaren Kristalls (schematisch). V = Leerstelle, I = Atom auf Zwischengitterposition, i = Fremdatom auf Zwischengitterposition, s = Substitutionelles Fremdatom. Bei isolierten V and s Defekten kann Isotropie vorausgesetzt werden, wenn keine Asymmetrie vorliegt. Zwischengitteratome (I, i) können elastische Dipole bilden. Die isotrope Störung um eine Leerstelle herum und die anisotrope Störung um ein Zwischengitteratom i, unter Bildung eines elastischen Dipols, wird schematisch gezeigt. Auch kompliziertere anisotrope Defekte können gebildet werden, zum Beispiel ss-, ii-, or is-Agglomerate oder Cluster intrinsischer Defekte (V, I) mit Fremdatomen (i, s), beispielsweise Vi, Ii, Vs, Is. Die gestrichelten Linien zwischen interstitiellen Fremdatomen zeigen deren kurzreichweitige Wechselwirkungen an (nach [41]).

Im Falle dünner Schichten eines reinen Metalls kann man sich im Zusammenhang mit Punktfehlern auf Leerstellen und Zwischengitteratome beschränken, die thermisch oder durch plastische Verformung erzeugt wurden. Auf Grund ihrer sehr unterschiedlichen Bildungsenthalpien und dem zu betrachtenden Temperaturbereich kann man allerdings von Zwischengitteratomen absehen. Darüber hinaus bilden isolierte Leerstellen keine elastischen Dipole, sofern sie nicht in asymmetrischen Konfigurationen vorliegen und tragen somit nicht zur inneren Reibung bei. Aber durch die Wechselwirkung mit anderen Defekten, wie zum Beispiel Versetzungen und Korngrenzen (vgl. Abschnitt 2.5.1.), können auch Leerstellen signifikante Dämpfungbeiträge leisten.

B. Eigenschaften der Leerstellen

In reinen Metallen und auch in der Mehrzahl der Legierungen sind Leerstellen unmittelbar für den thermisch aktivierten atomaren Transport verantwortlich. Die Entropie eines defektbehafteten Kristalls ist größer als die eines perfekten Kristalls. Die Änderung der Gibbsschen freien Enthalpie δG

$$\delta G = (\Delta H^f - T \Delta S^f + k_B T \ln c) \delta c \quad (2.3.4)$$

resultiert aus einer Änderung δ der atomaren Defektkonzentration c . Dabei sind außerdem die Aktivierungsenthalpie ΔH^f der Bildung, die ideale Mischungsentropie $k_B \cdot \ln c$ und die Entropieänderung ΔS^f , die durch das Hinzufügen der Exzess-Entropie ($k_B \cdot \ln c$) bedingt ist, zu berücksichtigen (nach [42]). Die Größe k_B ist die Boltzmann-Konstante.

In dichtest gepackten Metallen erfordert die Leerstellenbildung die niedrigste Energie, verglichen mit anderen Gitterdefekten, so dass sie im thermischen Gleichgewicht dominierend sind. Die Entropieänderung ΔS^f ist vor allem durch die Änderung des Phononenspektrums eines Kristalls, bedingt durch den eingeführten Defekt, verursacht. Sie beruht auf der unterschiedlichen atomaren Kopplung der nächsten Nachbarn der Leerstelle und auf der Volumenänderung des Kristallgitters. In einem Kristall von N Atomen tritt ein Satz von $3N$ Frequenzen ν_i im Schwingungsgrundzustand auf ($i = 1, 2, \dots, 3N$). Nach der Bildung eines Defektes wird ν_i zu ν_i' , woraus sich $\Delta S/k_B$ ergibt. Für die harmonische Näherung bei hoher Temperatur gilt Gleichung 2.3.5.

$$\frac{\Delta S}{k_B} = \sum_{i=1}^{3N} \ln(\nu_i/\nu_i') \quad (2.3.5)$$

Die thermodynamischen Daten können analytisch¹ oder experimentell bestimmt werden. Letzteres setzt die Kenntnis der Konzentration c_V der Leerstellen voraus.

¹ Das einfachste Modell der Wechselwirkung nächster Nachbarn besteht in der Annahme einer Feder mit der Kraftkonstanten k . Damit wird die Änderung der Einstein-Frequenzen einer Leerstelle unter der Wegnahme einer der 12 angekoppelten Federn im kfz-Gitter berechnet. Auf Grund einer Leerstelle wechseln die Schwingungsfrequenzen von $\omega_0^2 = 4k/m_A$ zu $\omega_0'^2 = 3k_B/m_A$, wenn m_A die Atommasse ist. Die Schwingungen senkrecht zur Feder und für alle anderen Gitteratome bleiben unverändert. Die Bildungsentropie ΔS^f beträgt dementsprechend: $\Delta S^f = 0.5 (12k_B \ln 4/3) = 1.73 k_B$. Verbesserte Modelle berücksichtigen unterschiedliche Wechselwirkungspotentiale, ein größere Anzahl atomarer Schalen um die Leerstelle herum, sowie zusätzliche Elektronenschalen oder ein freies Elektronengas (Jellium) etc. Dies gilt ebenso für die Berechnung der Bildungsenthalpie ΔH^f und das Relaxationsvolumen ΔV_V^{rel} , das der Volumenänderung ΔV eines Kristalls, in Folge des Entfernens eines Atoms aus dem Innern eines Kristalls, im Verhältnis zum Gesamtvolumen V entspricht (nach [42], S. 1142).

Diese ist beispielsweise durch Messung der Leitfähigkeit (ρ_V , siehe Tab. 2.3.1), durch Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) oder Differentielle Dilatometrie (DD) ermittelbar [43]¹. PAS beruht auf der erhöhten Lebensdauer von Positronen in Gegenwart einer Leerstelle auf Grund einer verringerten Elektronendichte. Letztere Methode beruht darauf, dass bei der Einführung von Leerstellen die Dichte und damit die äußeren Abmessungen einer Probe verändert werden. Gemessen wird die relative Längenänderung $\Delta L/L$ einer Probe und die Änderung der Gitterkonstanten $\Delta a/a$ auf Grund der elastischen Relaxation der Atome in der Umgebung einer Leerstelle (Gl. 2.3.6, nach [43]).

$$c_V = 3 \left(\frac{\Delta L(T)}{L} - \frac{\Delta a(T)}{a} \right) \cdot \left(1 - \frac{\Delta L(T)}{L} - \frac{2 \Delta a(T)}{a} \right) \quad (2.3.6)$$

Nach Gleichung 2.3.7, die auf Gleichung 2.3.4 zurückgeht, sollte die Arrhenius-Auftragung von $\ln c_V$ gegenüber $1/T$ eine Gerade mit einer Steigung ergeben, die der Bildungsenthalpie ΔH^f entspricht.

$$c_V = \exp\left(\frac{\Delta S_V^f}{k_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_V^f}{k_B T}\right) \quad (2.3.7)$$

Allerdings tritt in der Regel eine Abweichung vom linearen Verlauf auf, weil Doppelleerstellen signifikant in Erscheinung treten wegen des vorliegenden Gleichgewichtes zwischen Einzel- und Doppelleerstellen: $2c_{1V} \Leftrightarrow c_{2V}$. Insofern resultiert aus der Steigung eine effektive Bildungsenthalpie H_V^{eff} . Die absolute Leerstellenkonzentration c_V^0 folgt somit der Gleichung 2.3.8 [42, S. 1144],

$$c_V^0 = c_{1V}^0 + 2c_{2V}^0 = c_{1V}^0 + 2g_{2V} \exp\left(\frac{2\Delta S_{1V}^f - \Delta S_{2V}^b}{k_B}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{2V}^b - 2\Delta H_{1V}^f}{k_B T}\right) \quad (2.3.8)$$

wobei für ein kfz-Gitter der Geometriefaktor $g_{2V} = 6$ ist. Darüber hinaus sind Bindungsenthalpien ΔH_V^b und Bindungsentropien ΔS_V^b als Folge einer attraktiven Wechselwirkung zweier Leerstellen zu berücksichtigen. In Metallen mit krz- und hdp-Gittern wird Gleichung 2.3.8 weitaus komplizierter wegen unterschiedlicher Konfigurationen von Doppelleerstellen. Die betreffenden thermodynamischen Daten der Doppelleerstellen:

¹ Zu möglichen Methoden siehe: [40], ab S. 102.

$$\begin{aligned}\Delta S_{2V} &= S_{2V} - 2S_{1V} \\ \Delta H_{2V} &= 2H_{1V} - H_{2V}\end{aligned}\quad (2.3.9)$$

liegen explizit für Aluminium vor, jedoch diejenigen der Edelmetalle Kupfer und Silber sind nach wie vor umstritten, aus Gründen, die an dieser Stelle nicht weiter von Belang sind. Nach einer neueren Arbeit [44] ergeben die oben angeführten Methoden (PAS und DD) übereinstimmende Werte für die Bildungsenthalpie ΔH_V^f . Die zur Zeit wohl zuverlässigsten thermodynamischen Daten sind in Tab. 2.3.1 zusammengefasst.

Thermodynamische Daten zur Bildung von Leerstellen in Kupfer

$c_V (T_M) [10^4]$	$\Delta S_V^f [k_B]$	$\Delta H_V^f [eV]$	$\Delta V_V^{rel} [\Omega]$	$\rho_V [10^{-4} \Omega cm]$
2 [40] ^a	3.0 [44]	1.19 [44]	-0.25 [40] ^b	0.62 [40] ^c

Tab. 2.3.1: Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt $c_V (T_M)$, Beitrag der Leerstellen zur elektrischen Leitfähigkeit pro Einheitskonzentration ρ_V , Bildungsentropie ΔS_V^f und – enthalpie ΔH_V^f und das Relaxationsvolumen ΔV_V^{rel} in Atomvolumina (S. 233^{ab}, 5^c).

Die nach Gl. 2.3.7¹ für Kupfer berechnete Leerstellenkonzentration, die empfindlich von ΔH_V^f abhängt, beträgt bei Raumtemperatur (300 K) demnach $2 \cdot 10^{-19}$.

2.3.2. Modellvorstellungen zur Versetzungsdämpfung in Metallen

Die plastische Verformung kristalliner Festkörper beruht auf der Bewegung von Versetzungen. Die damit verbundenen Dehnungen (10^{-3} - 10^{-2}) unterscheiden sich um Größenordnungen von den bei der mechanischen Spektroskopie verwendeten (reversiblen) Dehnungsamplituden (10^{-8} - 10^{-5}). Dabei werden Versetzungsbogen oder -segmente, die an ihrem Ende fest verankert sind, zu Auslenkungen (Schwingungen) um ihre Ruhelage angeregt (Abb. 2.3.2).

¹ Nach der Interpretation neuer Ergebnisse von HEHENKAMP [44, S. 912] wurde der Beitrag von Doppelleerstellen bis dahin meist überschätzt.

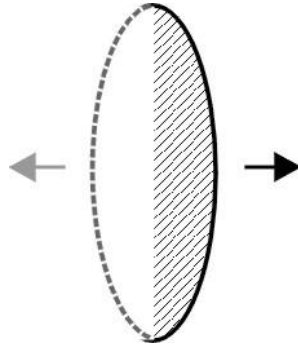


Abb. 2.3.2: Schwingung einer Versetzung um ihre Ruhelage, die durch eine periodische mechanische Schwingung, während einer Dämpfungsmessung, induziert wird.

In Abhängigkeit von ihrer unmittelbaren Umgebung können Versetzungen auf solche dynamischen Belastungen sehr unterschiedlich antworten. Sie zeigen dabei entweder ein resonantes oder ein Relaxationsverhalten, deren Unterschiede an Hand des folgenden Modells aufgezeigt werden, bei dem eine Versetzungslinie in einer Gleitebene liegt, die durch die X- und U-Achsen aufgespannt wird (Abb. 2.3.3).

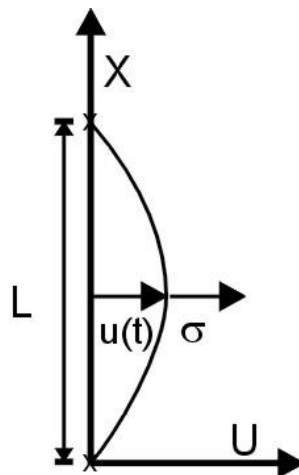


Abb. 2.3.3: Versetzungsmodell zur Erläuterung der Bewegungsgleichung 2.3.10, bzw. 2.3.11. Die Versetzung mit der Bogenlänge L befindet auf einem Gleitsystem, das durch die xu -Koordinaten aufgespannt wird. Sie ist an den Verankerungspunkten (x) fixiert und wird durch eine Scherspannung γ aus ihrer Ruhelage ausgelenkt.

Die Versetzung soll an ihren Endpunkten ($X = 0$ und $X = L$) fest eingespannt sein. Unter der Einwirkung einer Scherspannung γ wird die Versetzung um den Betrag u ausgelenkt. Die lokale Versetzungsdynamik wird durch die träge Masse A ($\approx b^3 \cdot \rho_M$, wobei ρ_M die Massendichte und b der Burgersvektor sind) einer Versetzung, durch eine Dämpfungskonstante B (Dimension: $[N \text{ m}^{-2} \text{ s}]$), die Linienspannung C (unter der Voraussetzung kleiner Auslenkung; $[N \text{ m}^{-2}]$) und einer von außen einwirkenden Spannung σ bestimmt. Die Bewegungsgleichung 2.3.10 beschreibt das Gleichgewicht dieser Kräfte:

$$A \cdot \ddot{u} + B \cdot \dot{u} - C \cdot u = \sigma \cdot b \quad (2.3.10)$$

Nach einem Modell von GRANATO und LÜCKE [45] verhält sich ein Versetzungssegment wie eine schwingende Saite. Trägheitsmomente von Versetzungen machen sich jedoch, je nach Temperatur, erst bei hohen Anregefrequenzen im MHz-, bzw. GHz-Bereich bemerkbar. Im kHz-Bereich ist das Trägheitsmoment A zu vernachlässigen, so dass sich die Bewegungsgleichung entsprechend zu Gleichung 2.3.11 vereinfacht.

$$B \cdot \dot{u} - C \cdot u = \sigma \cdot b \quad (2.3.11)$$

Die Korrelation der Versetzungsbeweglichkeit mit der Anelastizität setzt nun die Beschreibung der mechanischen Gegebenheiten voraus. Die auftretende Gesamtdehnung ε , in Folge der Auslenkung eines Versetzungssegmentes, setzt sich aus einem elastischen ε_{el} und einem anelastischen ε_{an} Anteil zusammen (Gl. 2.3.12, siehe z.B. [46]).

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{an} \quad (2.3.12)$$

Deren Berechnung führt, unter Berücksichtigung der (mobilen) Versetzungsdichte ρ und des unrelaxierten Schubmoduls G_U (Analogon zum unrelaxierten E-Modul E_U , vgl. Abschnitt 2.2.2.), zu folgendem Ausdruck:

$$\varepsilon = G_U \sigma + \rho b u \quad (2.3.13)$$

Die analytischen Lösungen für die Auslenkung u und deren Geschwindigkeit \dot{u}

$$u = \frac{1}{\rho b} (\varepsilon - G_U \sigma) \quad (2.3.14)$$

$$\dot{u} = \frac{1}{\rho b} (\dot{\varepsilon} - G_U \dot{\sigma})$$

werden in die Bewegungsgleichung 2.3.11 eingesetzt, so dass man eine vollständige Gleichung für das zeitabhängige mechanische Verhalten einer sich ausbauchenden Versetzung erhält:

$$\varepsilon + \frac{B}{C} \dot{\varepsilon} = \sigma \left(G_U + \frac{\rho b^2}{C} \right) + \frac{B}{C} G_U \dot{\sigma} \quad (2.3.15)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit der Differentialgleichung (Gl. 2.2.19a) des anelastischen Standardkörpers erhält man den gesuchten Bezug zur Relaxationszeit τ (Gl. 2.2.16).

$$\tau = \frac{B}{C} \quad (2.3.16)$$

Für die Relaxationsstärke Δ , die proportional zur überstrichenen Fläche A des ausgelenkten Versetzungssegmentes ist (vgl. schraffierte Fläche, Abb. 2.3.2), gibt es einen analytischen Ausdruck, der sich, unter Hinzunahme der Linienspannung $C = 0.5 Gb^2$, vereinfacht (Gl. 2.3.17, nach [35, S. 415] und [46]).

$$\Delta = \frac{\rho L^2 b^2 G}{12C} = \frac{\rho L^2}{6} \quad (2.3.17)$$

Die Zeitabhängigkeit und somit auch die Temperaturabhängigkeit der Versetzungsdämpfung rührt letztlich von der Dämpfungskonstanten B her, die durch eine Reihe von Wechselwirkungsmechanismen bedingt sein kann. Dazu gehören intrinsische (Versetzung mit Elektronen, Versetzung mit Kristallgitter) und extrinsische (Versetzung mit Punktdefekten) Wechselwirkungen. Die thermische Aktivierung kann somit gänzlich der Konstanten B zugeordnet werden, die die viskose Bewegung einer Versetzung beschreibt. Für die Dämpfungskonstante B , die umgekehrt proportional zur Beweglichkeit M der Versetzungen ist, gilt ein Arrhenius-Ansatz

$$B = \frac{1}{M} = B_0 \exp\left(\frac{H}{k_B T}\right), \quad (2.3.18)$$

der das thermisch aktivierte Gleiten der Versetzung beschreibt. Dieses erstreckt sich (bei gleicher Frequenz), je nach Aktivierungsenthalpie H , über einen weiten Temperaturbereich T . Prominente Beispiele im Tieftemperaturbereich sind die Bordoni- ($T = 50 \dots 100 \text{ K} / H \approx 0.1 \dots 0.15 \text{ eV}$, nach [35, S. 376-377]) und die Hasiguti-Maxima ($T = 200 \dots 300 \text{ K} / H = 0.3 \dots 1.0 \text{ eV}$, ebenfalls nach [35], S. 389-391). Im ersten Fall handelt es sich um Bewegungen von Versetzungen über Peierls-Potentiale [47], im zweiten um Wechselwirkungen von Versetzungen mit unbeweglichen Pinning-Punkten, in deren Verlauf es zu Losreißeffekten von denselben kommt (siehe Abb. 2.3.4, rechts). Als Energiebarrieren wirken bei einer über ein Peierlspotential bewegte Versetzung die Bildung von Kinkpaaren und die Bewegung der Kinken über Peierls-potentiale (Abb. 2.3.4, links).

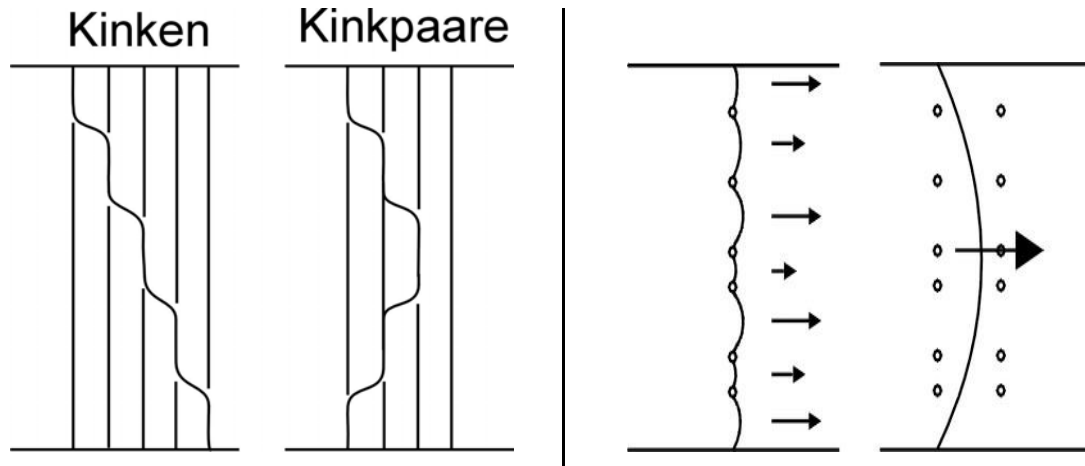


Abb. 2.3.4: Versetzungsprozesse für das Auftreten charakteristischer Dämpfungserscheinungen im Tieftemperaturbereich. Links die Bewegung von Kinken, bzw. von Kinkpaaren über Peierlspotentiale, rechts das Losreißen von Versetzungen von unbeweglichen Punktdefekten, als Folge einer äußeren Belastung.

Im Hochtemperaturbereich gibt es ebenfalls eine ganze Reihe von Dämpfungserscheinungen, die aber vielfach nicht in dem Maße verstanden sind, wie es im Tieftemperaturbereich der Fall ist. Meist dürfte es sich um Wechselwirkungen von Versetzungen mit Punktfehlern (Leerstellen, Fremdatome) handeln, die von Versetzungen mitgeführt werden (engl. *dragging*, Abb. 2.3.5).

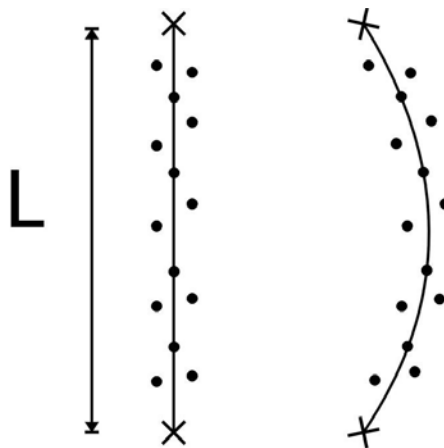


Abb. 2.3.5: Versetzungsprozesse für das Auftreten charakteristischer Dämpfungserscheinungen im Bereich mittlerer bis hoher Temperaturen.

Die mitgeführten Partikel oder Leerstellen werden bei der Beschreibung entweder als Wolken (COTTRELL-Wolken) oder diskret behandelt. Diese Hochtemperatureffekte werden in kubisch-raumzentrierten Metallen als SNOEK-KOESTER-Relaxation [48, 49] (SKR) bezeichnet. Dämpfungsmaxima, auf Grund von Versetzungsrelaxationen, sind häufig verbreitert. Dies kann verschiedene Ursachen haben. In der Regel kann nicht modellhaft von

einem spezifischen Satz von Versetzungen mit gleicher Bogenlänge L ausgegangen werden, die sich alle im gleichen Gleitsystem befinden. Stattdessen werden in einem realen Material verschiedene Gleitsysteme gleichzeitig aktiv sein, weswegen in der Regel Gewichtungsfaktoren diese Orientierungsabhängigkeit zu berücksichtigen haben. Zudem ist sowohl mit einer Verteilung der Versetzungsbogenlängen L , als auch mit einer Verteilung in der Höhe der Aktivierungsbarriere (Gl. 2.3.18) zu rechnen.

2.3.3. Korngrenzen

Von einer Analyse der Korngrenzen verspricht man sich Informationen über die Struktur der Korngrenzen selbst und insbesondere über die Kinetik von Prozessen an oder in der Nähe der Korngrenzen. Einige dieser Prozesse, auch wenn sie auf atomarer Skala ablaufen und innerhalb eines sehr kleinen Volumenanteils einer Probe stattfinden, haben zuweilen drastischen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften eines Materials. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn es zu Ausscheidungen oder zur reversiblen Bildung komplexer Fehlstellen an den Korngrenzen kommt.

Über Jahrzehnte wurde die Diskussion von Dämpfungserscheinungen feinkörniger Materialien im Hochtemperaturbereich (> 300 K), und somit auch diejenigen dünner Schichten [50], durch die Interpretation von Untersuchungsergebnissen an Aluminium dominiert, die von KE [51] aus dem Jahre 1947 stammen. In polykristallinem Aluminium fand er ein ausgeprägtes Maximum, in einkristallinem jedoch zunächst nicht. Der Fokus bei der Untersuchung der Hochtemperaturmaxima dünner Schichten richtete sich deswegen bislang fast ausschließlich auf die Korngrenzen. In einem Übersichtsartikel zum Thema der Korngrenzendämpfung in massiven Materialien von POVOLO und MOLINAS [52] werden Untersuchungsergebnisse und Theorien bis zu Beginn der siebziger Jahren zurückverfolgt. Dort sind auch Messungen von Kupfer aufgeführt (vgl. Abschnitt 2.5.2.).

Eine wesentliche Frage im Zusammenhang mit der Korngrenzenrelaxation betrifft die Natur der Korngrenzen, d.h. ob sie amorph oder kristallin sind. Daraus folgen grundlegende Überlegungen hinsichtlich der Mechanismen, die am Auftreten der beobachteten Dämpfungsmaxima maßgeblich beteiligt sind, wie beispielsweise das Abgleiten von Körnern, Migration auf atomarer Ebene, oder Versetzungsbewegung. Von KE stammt die Vorstellung, dass die Korngrenzen wie ein amorphes Material, bzw. wie eine viskose Flüssigkeit aufzufassen seien. Ihrem Widerstand gegenüber einer Verformung könne demnach ein

temperaturabhängiger Viskositätskoeffizient η^1 zugeordnet werden ($\tau \propto \eta$, vgl. Abb. 2.2.6). Dieses Modell wurde dadurch gestützt, dass der gefundene Viskositätskoeffizient η demjenigen flüssigen Aluminiums entsprach. Die ermittelte Aktivierungsenthalpie H deutete auf Selbstdiffusion im Volumen hin. Nach diesem Modell wäre die Korngrenzenrelaxation unabhängig von der Struktur einer Korngrenze. Die Problematik dieser These², lag darin, dass die Korngrenzendämpfung sehr wohl vom Reinheitsgrad, der Vorbehandlung, und dem Belastungszustand eines Materials etc. abhängig ist. Inzwischen weiß man (beispielsweise aus Untersuchungen mit Hilfe von HRTEM), dass das Modell der amorphen Korngrenzen nicht der Realität entspricht. Aber nach wie vor ist die Rolle der plastischen Verformung bei der Korngrenzenrelaxation nicht völlig klar, weil es schwierig ist, die innerhalb der Körner induzierte Deformation von derjenigen an den Korngrenzen zu separieren.

Da die *Korngrenzendämpfung* offensichtlich in hohem Maße von der mechanischen Vorbehandlung und thermischer Ausheilvorgänge abhängig ist, sind offenbar meistens Versetzungen beteiligt. Letztlich verbleibt die Beantwortung der Frage, ob die Dämpfungserscheinungen, bei denen strukturelle Parameter der Korngrenzen, bzw. die Korngröße, eine Rolle spielen, entweder an den Korngrenzen oder innerhalb der Körner wirksam werden. Insofern bezieht sich die Bezeichnung *Korngrenzendämpfung* wohl auf ein Phänomen der Versetzungsdämpfung, das im Einzelfall auf spezifische Art und Weise mit strukturellen Gegebenheiten der Körner korreliert. Zur Untersuchung der *Korngrenzendämpfung*, mit Hilfe der mechanischen Spektroskopie, ist deshalb eine sehr sorgfältige Wahl der geeigneten experimentellen Vorgehensweise angezeigt.

In diesem Zusammenhang erscheinen dünne Schichten als ganz besonders gut geeignet, auf Grund ihrer Struktur. Denn deren Gefüge sind zwar feinkörnig, zeigen aber in der Regel kolumnare Strukturen mit scharfer Textur und einem hohen Anteil zueinander parallel verlaufenden Korngrenzen, deren Länge durch die Schichtdicke festgelegt wird. Somit ist im übrigen auch der Belastungszustand der Körner, bzw. der Korngrenzen im jeweiligen Belastungszustand, bzw. Schwingungsmodus, wesentlich besser definiert als in massiven Materialien. Außerdem bleibt die Kornstruktur von ausgelagerten Schichten im Verlauf der Messungen im wesentlichen unverändert.

¹ $\eta = \delta_B \cdot G \cdot \tau \cdot d$, Korngrenzendicke δ_B , Schubmodul G , Relaxationszeit τ , Korngröße d . Entsprechend der Gleichung 2.3.1 ergibt sich τ im Falle der Korngrenzenrelaxation zu: $\tau = \tau_0 \cdot d^{-1} \cdot \delta_B^{-1} \cdot G^{-1} \cdot \exp(\dots)$.

² In der Modellvorstellung geht die „Korngrenzviskosität“ unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen in eine „Versetzungsviskosität“ über [M. F. Ashby; *Boundary Defects, and Atomistic Aspects of Boundary Sliding and Diffusional Creep*; Surf. Sci., 31, p. 499 (1972)].

In Experimenten an Aluminiumschichten, in denen versucht wurde, die Anisotropien der Kornstruktur auszunutzen, indem die Dämpfung entweder in Torsion oder in Biegung gemessen wurde, stellte man tatsächlich Unterschiede in den Dämpfungsniveaus fest [53]. Auf Grund der geringen Reproduzierbarkeit der Substratdämpfungen und einer zweifelhaften Behandlung des Dämpfungsuntergrundes, erscheinen die gefundenen Ergebnisse allerdings als wenig signifikant. Darüber hinaus erlauben sie auch eine andere Interpretation.

So fanden BERRISFORD et al. [54] an massivem Kupfer der Reinheit 5N, dass die Entwicklung der Dämpfungsspektren darauf ansprechen, ob sie zuvor, entweder unter Torsion oder unter Zug verformt wurden. Zugverformung verringerte die Dämpfung, während dies bei Verformung unter Torsion nicht der Fall war. Für Versetzungen spricht erstens, dass die Maxima, auf Grund der thermischen Behandlung während der Aufheizkurve, in der sich unmittelbar anschließenden Abkühlkurve, auf ihr Ausgangsniveau zurückkehrten. Dies deutet auf ein Ausheilen von Versetzungen hin. Zweitens wurde nach der größten Zugverformung (20 %) wiederum eine Dämpfungsabnahme festgestellt, was mit einer Immobilisierung von Versetzungen, verursacht durch eine drastische Zunahme der Versetzungsdichte ρ , erklärt werden kann.

Zusammenfassung

Bei der Untersuchung des anelastischen Verhaltens eines Materials ist letztlich der zu Grunde liegende Elementarprozess von Interesse, also der Mechanismus seiner Verformung. Insofern sind sowohl kinetische, als auch thermodynamische Aspekte zu berücksichtigen, die zum einen in der Relaxationszeit τ und zum anderen in der Relaxationsstärke Δ zum Ausdruck kommen. Ein Defekt ist somit Teil einer charakteristischen, sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen atomaren Konfiguration, bei der auch interatomare Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind. Eine Defektbewegung erfordert daher in der Regel eine zusätzliche thermische Aktivierung, so dass hinsichtlich eines Verformungsmechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt maßgebend ist. Dies setzt selbstverständlich auch Kenntnisse der Mikrostruktur voraus. Deshalb sind, je nach Dämpfungsphänomen, begleitende Untersuchungsmethoden erforderlich, jedoch nicht nur mikroskopische, sondern unter Umständen auch Messungen der elektrischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften eines Materials. Die Messung der inneren Reibung wird seit langem zur Untersuchung der Defektstrukturen von Festkörpern eingesetzt. Dabei wird versucht, die mechanischen Spektren, bzw. die auftretenden Dämpfungsmaxima bestimmten Bewegungen von Defekten zuzuordnen.

2.3.4. Methoden zur Messung der inneren Reibung

Die Wahl einer Methode zur Messung zeitabhängigen Materialverhaltens richtet sich vor allem nach dem Zeitintervall t , innerhalb dessen ein anelastischer Vorgang abläuft, bzw. nach dessen Relaxationszeit τ . Die Zeitskalen möglicher anelastischer Effekte in metallischen Werkstoffen erstrecken sich über zahlreiche Größenordnungen (Abb. 2.3.6, nach BERGMANN, SCHÄFER [55], S. 406). Entsprechende Angaben, aufgetragen als Funktion der Messfrequenz, gehen auf ZENER zurück (siehe [36], bzw. [56]).

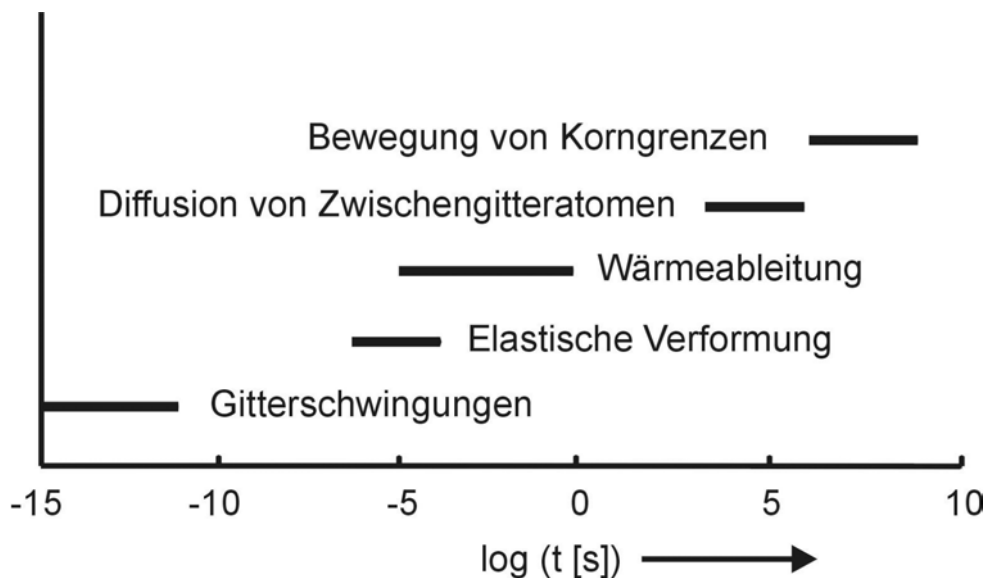


Abb. 2.3.6: Zeitskalen möglicher Relaxationsprozesse in Metallen bei Raumtemperatur.

Bei Zeitkonstanten oberhalb einer Sekunde werden bevorzugt quasistatische Relaxationsmethoden zur Messung der elastischen Nachwirkung eingesetzt, die z.B. in Nachwirkungsexperimenten [57] oder mit erzwungenen Schwingungen realisiert werden. Die Wahl der Methode ist deshalb in Abhängigkeit von dem zu untersuchenden Relaxationseffekt, von der thermischen Belastbarkeit eines Materials und dem zugänglichen Temperatur- und Frequenzbereich, von Fall zu Fall verschieden.

Die innere Reibung kann prinzipiell sowohl in Abhängigkeit von der Frequenz, als auch von der Temperatur T , bei konstanter Frequenz, gemessen werden. Aus der Kombination der Gleichungen 2.2.22 und 2.2.23 wird dies deutlich:

$$Q^{-1} = Q_{\max}^{-1} \left[\cosh^{-1} \left(\frac{H}{k_B T} + \ln \omega \tau_0 \right) \right] \quad (2.3.19)$$

Allerdings ist die Variation der Temperatur apparativ einfacher realisierbar und auch weitaus

effizienter¹. Die Wahl einer geeigneten Messfrequenz hängt nun im wesentlichen von der apparativen Vorgehensweise ab. Die Messung niedriger Dämpfungen, wie im Fall dünner Schichten, erfordert eine hohe Auflösung und die Vermeidung parasitärer mechanischer Verluste (siehe Abschnitt 2.4.4.). Insofern sind Messungen im kHz-Frequenzbereich am besten geeignet. Messtechnisch sind drei Frequenzbereiche voneinander zu unterscheiden, nämlich Experimente im Bereich der Subresonanz (Bereich mHz bis Hz), stehende Wellen (Bereich kHz) und sich fortpflanzende Wellen (Ultraschall, Bereich MHz bis GHz). Für diese Arbeit sind, hinsichtlich der Messfrequenz, das Torsionspendel (1 ... 20 Hz, siehe Anhang A.8.) und vor allem Messungen im kHz-Bereich (10^3 ... 10^4 Hz, siehe Abschnitt 3.1.) von Interesse. Dabei kommt vor allem die Messung des Amplitudenabfalls frei abklingender Schwingungen (Anhang A.8.), als Methode zur Ermittlung der inneren Reibung, in Frage².

Frei abklingende Schwingungen

Die innere Reibung äußert sich in der Dämpfung frei abklingender periodischer Schwingungen (siehe Abb. 2.3.7).

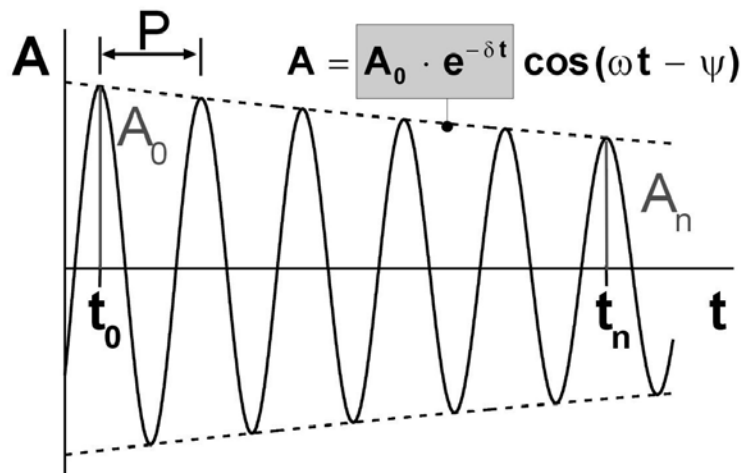


Abb. 2.3.7: Gedämpfte Schwingung, beschrieben durch die Schwingungsgleichung. Der grau unterlegte Teil beschreibt den Amplitudenabfall (Amplitude A , Periode P , Zeit t , Abklingkonstante δ^3 , Frequenz ω , Phasenverschiebung ψ).

¹ ω skaliert mit $\exp(T^{-1})$, bzw. $\ln \omega$ mit T^{-1} . Auf Grund dessen sind zwischen 0 K und der Schmelztemperatur T_M eines Materials nahezu alle thermisch aktivierten anelastischen Effekte auffindbar.

² Die direkte Messung des Verlustwinkels ϕ (vgl. Abb. 2.2.4, Gl. 2.2.7) von erzwungenen Schwingungen wird unter anderem bei Niederfrequenzapparaturen (10^{-4} ... 10 Hz, siehe Anhang A.9.) eingesetzt.

³ Die Abklingkonstante δ steht mit dem logarithmischen Dekrement Λ (siehe unten) in folgendem Zusammenhang: $\delta = \Lambda / P$

Die Lösung der Bewegungsgleichung $m \ddot{x} + b \dot{x} + k x = 0$ (nach BESHES [58, S. 546 f.]) einer gedämpften harmonischen Schwingung (Masse m , Auslenkung x , Reibungskonstante b und rücktreibender Kraft k) lautet:

$$x = A \cdot \exp(-\Lambda (t / P)) \cos(\omega t - \psi), \quad (2.3.20)$$

wobei P die Schwingungsperiode und Λ das logarithmische Dekrement ist. Letzteres steht in direktem Zusammenhang mit der inneren Reibung Q^{-1}

$$\Lambda = \pi \cdot Q^{-1}, \quad (2.3.21)$$

so dass diese mit Hilfe des logarithmischen Dekrements bestimmt wird. Dieses ergibt sich aus dem Amplitudenverhältnis aufeinander folgender Schwingungen der Anzahl N :

$$A_N = A_0 \cdot \exp(-N \cdot \Lambda),$$

$$\Lambda = \frac{1}{N} \cdot \ln \frac{A_0}{A_N} \quad \text{bzw.} \quad (2.3.22)$$

2.4. Anelastizität eines Substrat / Schicht - Verbundes

Dieses Kapitel dient der Darstellung der verschiedenen Beiträge auf die innere Reibung eines Schicht / Substrat-Verbunds. Zwei Themenkomplexe spielen dabei eine Rolle, nämlich

- äußere Einflüsse und die
- Probendämpfung,

die in diesem Abschnitt systematisch behandelt werden. Die Erörterung der *äußeren Einflüsse* dient der Feststellung, unter welchen Bedingungen die experimentelle Vorgehensweise die gewünschten Informationen liefern kann, während die Thematisierung der *Probendämpfung* die Voraussetzung für die Auswertung der Messdaten schafft.

Äußere Einflüsse können die Messergebnisse verfälschen und werden deshalb als parasitär bezeichnet. Dazu gehören die sogenannte *Gasdämpfung* (Abschnitt 2.4.4.), die vom umgebenden Medium ausgeht, in dem die Messungen durchgeführt werden und zum anderen *apparative Einflüsse*, die von der mechanischen Ankopplung einer Probe verursacht werden können.

Hinsichtlich der Probendämpfung sind, neben der Bewegung von Defekten, die *thermoelastische Dämpfung* (Abschnitt 2.4.3.) und die *Haftung* zwischen Substrat und Dünnschicht (Abschnitt 2.4.5.) zu berücksichtigen. In den folgenden Abschnitten wird

aufgezeigt, von welchen Faktoren im einzelnen die innere Reibung eines Schicht / Substrat-Verbunds bestimmt ist, bzw. aus welchen Einzelbeiträgen sie sich zusammensetzt (Abschnitte 2.4.1. und 2.4.2.). Auf dieser Grundlage können die gemessenen Dämpfungsspektren ausgewertet und schließlich hinsichtlich ihrer Aussagekraft beurteilt werden.

2.4.1. Dämpfung eines Substrat / Schicht-Verbundes

Die innere Reibung Q^{-1} eines aus mehreren Komponenten i ($i = 1 \dots n$) zusammengesetzten Systems lässt sich (nach der allgemeinen Definition der inneren Reibung, Gl. 2.2.16) folgendermaßen berechnen:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\sum \Delta W_i}{\sum W_i} \quad (2.4.1)$$

Dabei ist ΔW_i die pro Zyklus dissipierte und W_i die pro Zyklus gespeicherte Energie, jeweils für die Komponente i . Für einen Verbund (C) aus Substrat (S) und Schicht, bzw. Film (F) beträgt demnach die Gesamtdämpfung (nach [59])

$$Q_C^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W_S + \Delta W_F}{W_S + W_F}. \quad (2.4.2)$$

Dabei wird eine perfekte Haftung zwischen Substrat und Schicht angenommen (vgl. Abschnitt 2.4.5.). Führt man für die einzelnen Dämpfungsbeiträge

$$Q_S^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W_S}{W_S} \quad \text{und} \quad (2.4.3)$$

$$Q_F^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W_F}{W_F}$$

ein, so lässt sich die Gleichung 2.4.2 auch schreiben:

$$Q_C^{-1} = \frac{Q_S^{-1} W_S + Q_F^{-1} W_F}{W_S + W_F} \quad (2.4.4)$$

Gleichung 2.4.4 stellt eine Art **Mischungsregel** für die innere Reibung eines Zweikomponenten-Systems dar. Die Gewichtungsfaktoren

$$\frac{W_S}{W_S + W_F} \text{ und } \frac{W_F}{W_S + W_F} \quad (2.4.5)$$

entsprechen den jeweiligen Anteilen der elastischen Energie. Da eine Schicht sehr viel dünner als ein Substrat ist, kann die in der Schicht gespeicherte Energie W_F gegenüber derjenigen des Substrats W_S vernachlässigt werden, mit dem folgenden Ergebnis:

$$Q_C^{-1} = Q_S^{-1} + \frac{W_F}{W_S} Q_F^{-1} \quad (2.4.6)$$

Das Verhältnis zwischen der in einer Schicht W_F und einem Substrat W_S gespeicherten Energien stellt wiederum einen Gewichtungsfaktor dar, der aus dem Schwingungszustand resultiert, also je nach dem, ob es sich um eine Longitudinal-, Torsions- oder um eine Biegeschwingung handelt (nach [60]). Bei einer sinusförmigen Schwingung variiert die Dehnung zwischen null und ihrem Maximalwert ε_0 , durch welche die gespeicherte Schwingungsenergie gegeben ist (siehe Gl. 2.2.15). Da die Dehnung in der Regel inhomogen verteilt ist, sind die Energien über die Integration der Dehnungsverteilung über das Volumen zu ermitteln:

$$W = \frac{1}{2} E \iiint \varepsilon_0^2 \, dx \, dy \, dz \quad (2.4.7)$$

Die Dehnungsamplitude ε_0 als Funktion des Ortes kann auch unter Berücksichtigung der maximalen Dehnung ε_{\max} und einer räumlichen Verteilungsfunktion φ der Dehnung formuliert werden.

$$\varepsilon_0(x, y, z) = \varepsilon_{\max} \varphi(x, y, z) \quad (2.4.8)$$

Somit reduziert sich das Problem der Ermittlung einer Dehnungsverteilung innerhalb einer Probe auf eine geometrische Analyse.

2.4.2. Dämpfung von Biegeschwingungen

Die Abbildung 2.4.1 illustriert die geometrischen Verhältnisse und die Dehnungsverteilung im Falle einer Biegeschwingung eines einseitig beschichteten Substrates. Nach außen, ausgehend von der neutralen Faser im Zentrum, nimmt die Dehnung linear zu, während die Energieverteilung parabolisch verläuft (Gl. 2.2.15). Im vorliegenden Fall einer externen Belastung steht der obere Teil der Probe unter einer Zugspannung, der untere unter einer Druckspannung. Im Hinblick auf thermische Spannungen (Abb. 2.1.1, bzw. Abschnitt 2.1.2.C.) einer Schicht kehrt sich die Definition um. Die Verbiegung einer Probe, entsprechend der Abbildung 2.4.1, kommt nämlich durch Druckspannungen in der Dünnschicht zustande. Diese werden definitionsgemäß mit negativem Vorzeichen versehen.

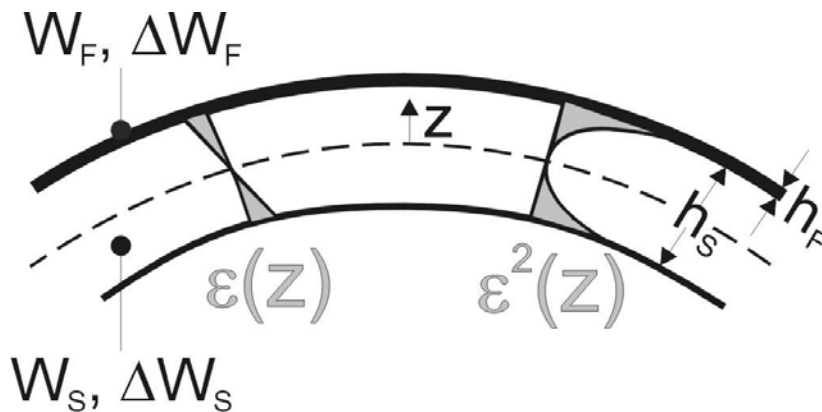


Abb. 2.4.1: Geometrische Verhältnisse eines unter Biegung belasteten Substrates (nach [61, S.93]), das einseitig (oben) beschichtet ist. Die gestrichelte Linie entspricht der neutralen Faser, bei der sich Zug- und Druckbelastung die Waage halten.

Da es bei einer Wechschwingbelastung in der Regel nur auf den Betrag, aber nicht auf das jeweilige Vorzeichen einer Belastung ankommt, beziehen sich Angaben des Belastungszustandes im folgenden stets auf innere Spannungszustände. Aus der Analyse des dynamischen Belastungszustands resultiert eine allgemeine Lösung für die Dämpfung Q_C^{-1} eines Substrat / Schicht-Verbundes [59]

$$Q_C^{-1} = Q_S^{-1} + 3n \cdot Q_F^{-1} \left(\frac{E_F h_F}{E_S h_S} \right), \quad (2.4.9)$$

wobei E_S und E_F , bzw. h_S und h_F jeweils die E-Moduln, bzw. die Dicken h (engl. *height*) der Komponenten sind. Der Faktor n gilt für die Anzahl der Schichten, unter der Voraussetzung nominell gleicher Dicke [61]. Für ein einseitig beschichtetes Substrat ist $n = 1$, für ein

beidseitig beschichtetes beträgt $n = 2$. Für die Frequenz eines Verbundes (engl. *Composite*) f_C) gilt eine analoge Gleichung

$$\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} = n \left(\frac{3E_F}{E_S} - \frac{\rho_F}{\rho_S} \right) \left(\frac{h_F}{h_S} \right), \quad (2.4.10)$$

bei der außerdem die Massendichten von Substrat ρ_S und Schicht ρ_F relevant sind. Ob die Frequenz f_C eines Substrat / Schicht-Verbundes größer oder kleiner als diejenige eines Substrates f_S ist, hängt von den Verhältnissen E_F/E_S und ρ_F/ρ_S der Materialgrößen ab. An dieser Stelle ist außerdem anzumerken, dass Gleichung 2.4.9 unabhängig von der Dehnungsverteilung in Richtung z ist (vgl. Abb. 2.4.1). Infolgedessen gilt sie sowohl für den Fall einer frei-freien Probenlagerung, als auch im Falle eines einseitig eingespannten Balkens. Ihre Gültigkeit ist auch für höhere Schwingungsmoden gegeben.

Mit diesen Gleichungen können die Messdaten im Prinzip ausgewertet werden. Handelte es sich beispielsweise um eine 1 μm dicke Kupferschicht auf einem 500 μm dicken Silizium-Substrat, dann beträgt der Gewichtungsfaktor etwa 0.005. Daraus wird deutlich, dass die Dämpfung des Substrats erheblich kleiner sein muss als diejenige der Schicht. Inwiefern dies im Einzelfall gegeben ist, wird in den folgenden Abschnitten aufgezeigt.

2.4.3. Intrinsische Dämpfung der Silizium-Substrate

Die intrinsische Dämpfung besteht aus den materialbedingten Beiträgen der Si-Einkristalle und der sogenannten *thermoelastischen Dämpfung*. Kein anderes Material als Silizium ist derzeit annähernd von so hoher Reinheit und Güte erhältlich, so dass nur minimale Dämpfungsbeiträge von Gitterfehlern (Punktfehler, Versetzungen) zu erwarten sind. Aufgrund dessen macht die thermoelastische Dämpfung den Hauptanteil der intrinsischen Dämpfung aus.

Die thermoelastische Dämpfung beruht auf der Wärmeleitung in einem inhomogenen Spannungsfeld und hängt somit von der Art der Schwingungsbelastung ab (vgl. Abschnitt 2.4.1.). Sie tritt bei Longitudinal- und Biegeschwingungen, aber nicht bei Torsionsschwingungen auf. Unter einer Biegebelastung kommt es zu einer Volumenänderung zwischen den komprimierten und dilatierten Teilen einer Probe (vgl. Abb. 2.4.1). Dies hat einen Wärmefluss von den wärmeren zu den kälteren Teilen einer Probe, also von den komprimierten zu den dilatierten, zur Folge. Unter Torsion tritt keine Volumenänderung und folglich auch keine thermoelastische Dämpfung auf. Da der Wärmefluss von den mechanisch-thermischen Konstanten eines Materials abhängt,

verändert sich auch die thermoelastische Dämpfung, wenn die Temperatur variiert. Außerdem spielt die Probengeometrie eine wichtige Rolle. Die thermoelastische Dämpfung Q_{th}^{-1} von Silizium wird für verschiedene Probengeometrien nach Gleichung 2.4.11 berechnet (nach NOWICK und BERRY [35], S. 501).

$$Q_{th}^{-1} = \left(\frac{E(T) \alpha^2(T) T}{c_p(T)} \right) \cdot \left(\frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (2.4.11)$$

Eine Rolle spielen dabei der E-Modul E , der thermische Ausdehnungskoeffizient α , die Wärmekapazität c_p , die Kreisfrequenz ω der Probenschwingung und die Relaxationszeit τ der Wärmebewegung. Die Tatsache, dass die thermodynamischen Größen mehr oder weniger stark von der Temperatur T abhängig sind, wird durch den Ausdruck (T) bezeichnet. Die Relaxationszeit τ ist über die Probendicke h_s und die thermische Diffusionskonstante D_{th} zugänglich:

$$\tau = \frac{h_s^2}{\pi^2 D_{th}} \quad (2.4.12)$$

Die thermische Diffusionskonstante D_{th} wiederum ergibt sich aus der Wärmeleitfähigkeit K_{th} und der Wärmekapazität c_p . Alle temperaturabhängigen Daten stammen aus LANDOLT-BÖRNSTEIN [62], ausgenommen $E(T)$ ¹ [63].

$$D_{th} = \frac{K_{th}(T)}{c_p(T)} \quad (2.4.13)$$

Eine Berechnung der thermoelastischen Dämpfung gemäß Gleichung 2.4.11 erfordert, dass alle Größen, auf Grund ihrer Temperaturabhängigkeit, jeweils einzeln berechnet werden, was zu einer vergleichsweise aufwendigen Berechnungsprozedur führt. Die Ergebnisse sind an Hand der Diagramme in Abbildung 2.4.2 nachzuvollziehen².

¹ Es wurde der E-Modul für Silizium in der kristallografischen Richtung $\langle 110 \rangle$ eingesetzt, entsprechend der (100)-Orientierung der Oberfläche (siehe Abschnitt 3.4.1.).

² Für die Berechnung wurde die Wärmekapazität c_p ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) mit den Faktoren ρ_s / M_s (Si) $\cdot 10^6$ in SI-Einheiten ($J \text{ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$) umgerechnet.

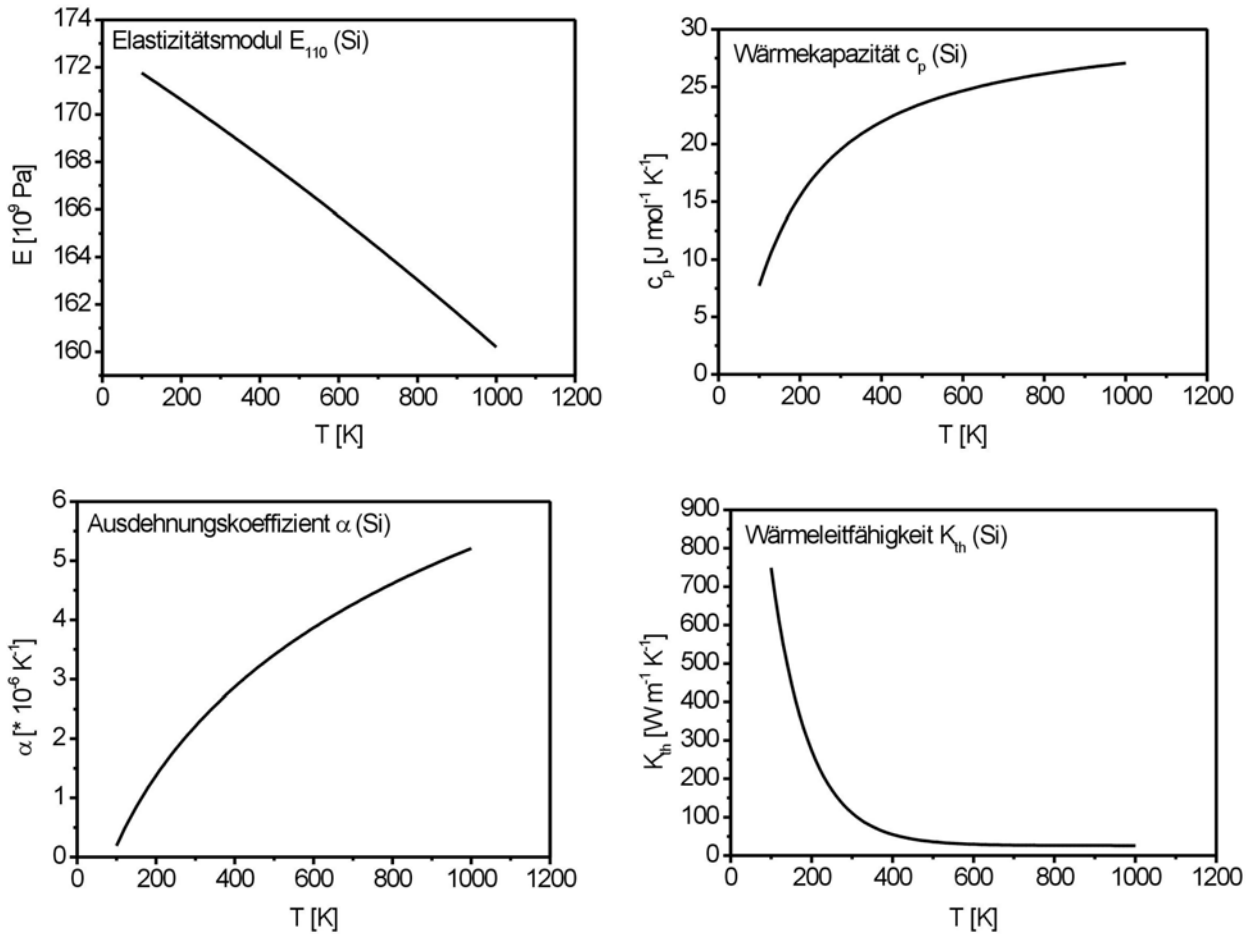


Abb. 2.4.2: Auftragung des Elastizitätsmoduls E , der Wärmekapazität c_p , der Wärmeleitfähigkeit K_{th} und des linearen Ausdehnungskoeffizienten α von Silizium, jeweils als Funktion der Temperatur T .

Somit kann die thermoelastische Dämpfung von Silizium mit Hilfe der Gleichung 2.4.11 ermittelt werden. Der erste Faktor ist für ein Material charakteristisch und kann daher als *intrinsische thermoelastische Dämpfung* bezeichnet werden, während der frequenzabhängige zweite Teil, der einer Debye-Funktion (siehe Gl. 2.2.22) entspricht, die jeweilige Probengeometrie berücksichtigt. Die Kreisfrequenzen ω , bzw. die zu Grunde liegenden Eigenfrequenzen f_0 der Grundschiwingung einer Probe, wurden generell über den E-Modul E bestimmt, denn bei frei-freier Probenlagerung ist die Frequenz proportional zur Quadratwurzel des E-Moduls

$$f_0 = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{h_s}{l_s^2} \sqrt{\frac{E}{k \rho_s}}, \quad (2.4.14)$$

wobei in die Berechnung außerdem die Probendicke h_s , die Probenlänge l_s (50 mm), die Massendichte ρ_s (2.329 g cm⁻³), sowie eine von der Probengeometrie abhängige numerische

Konstante k^1 (≈ 0.947) eingehen (siehe WELLER und TÖRÖK [64, S. 373]).

Für die E-Moduln wurden Werte, entsprechend der kristallografischen Orientierung (110) der untersuchten Substratproben, entlang der Probenlängsachse (siehe Anhang B.1.), eingesetzt. Die Ergebnisse beider Teile der Gleichung 2.4.11 werden in den Abbildungen 2.4.3 und 2.4.4 getrennt voneinander dargestellt und zwar für Substratproben mit verschiedener Dicke h_s , nämlich 527, bzw. 280 μm , die auch zur Messung der Schichteigenschaften herangezogen wurden (siehe Abschnitt 4.1.1.).

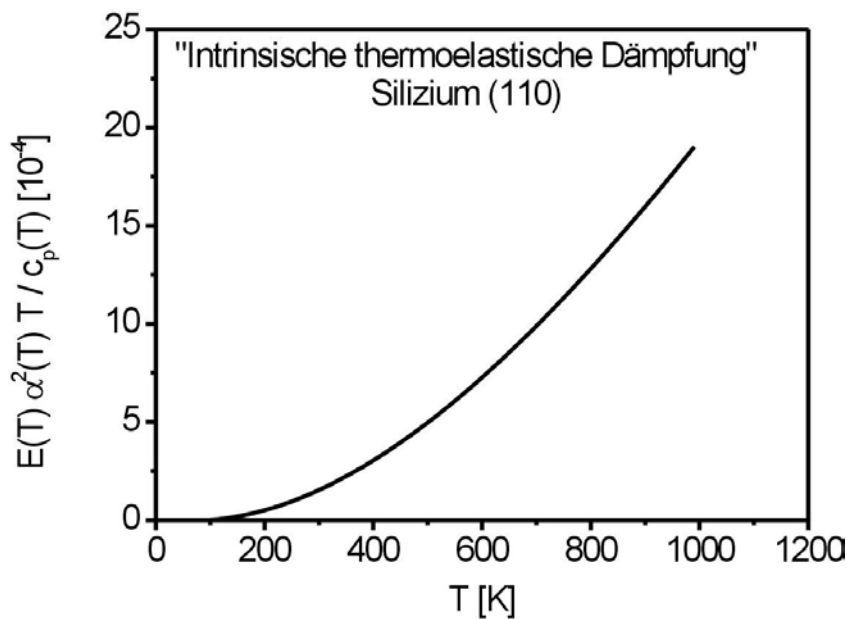


Abb. 2.4.3: Monoton ansteigender Dämpfungsbeitrag des als *intrinsische thermoelastische Dämpfung* bezeichneten ersten Faktors der Gleichung 2.4.9.

Die intrinsische thermoelastische Dämpfung (Abb. 2.4.3), die prinzipiell unabhängig von der Probengeometrie ist, steigt monoton an, während die frequenzabhängigen Anteile (Abb. 2.4.4) zweierlei verdeutlichen.

¹ $k = 0.94642 \cdot F$; $F = 1 + 6.596 (h / l)^2 + \dots$; Si: k (525 μm / 0.05 m) = 0.9471; k (280 μm / 0.05 m) = 0.9470; Al₂O₃: k (500 μm / 0.04 m) = 0.9466.

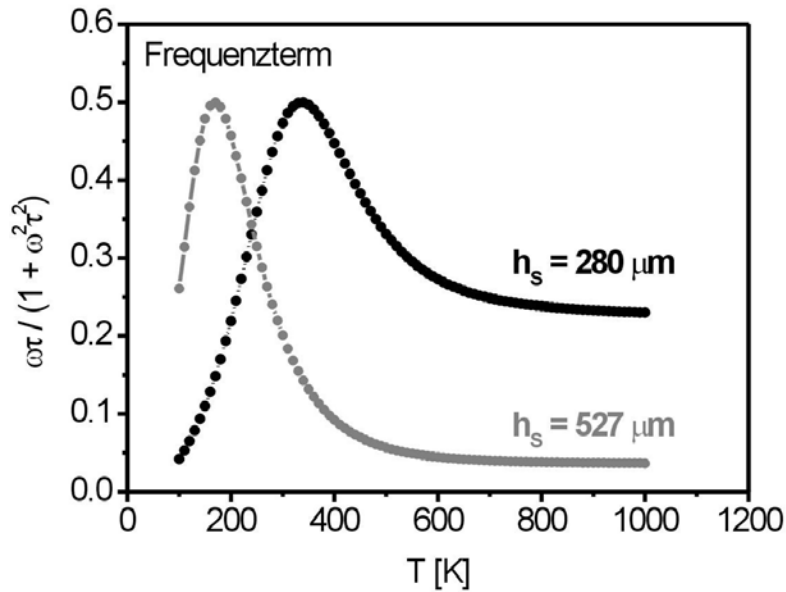


Abb. 2.4.4: Die Ergebnisse des zweiten Faktors (rechts), des sogenannten *Frequenzterms*.

Zum einen treten unsymmetrische Debye-Maxima auf, von denen dasjenige des dünneren Substrats bei deutlich höherer Temperatur liegt. Zum anderen liegt das Niveau der dünneren Probe meistens um ein mehrfaches höher, so dass letztlich eine insgesamt beträchtlich höhere thermoelastische Dämpfung der dünneren Substratproben die Folge ist (Abb. 2.4.5).

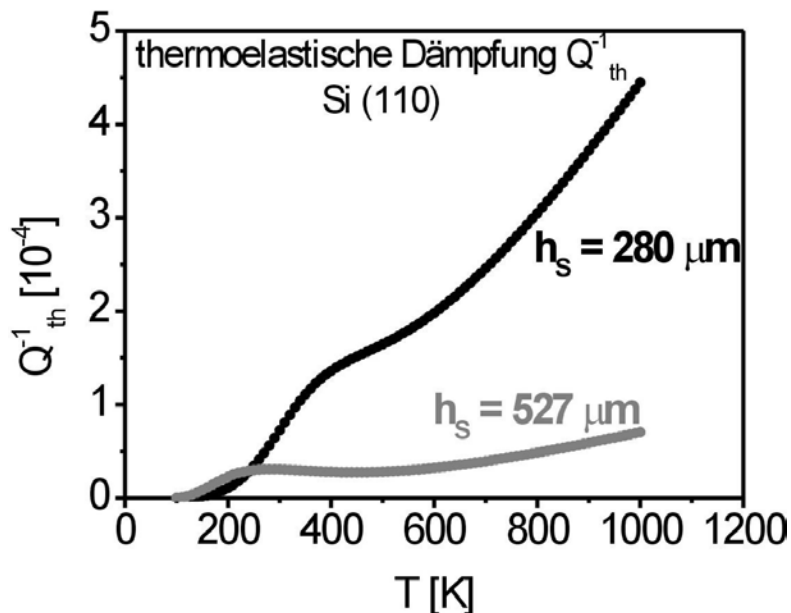


Abb. 2.4.5: Thermoelastische Gesamtdämpfung für zwei verschieden dicke Proben (nach Gleichung 2.4.11).

Dieses Ergebnis zeigt, dass die dickeren Substrate, auf Grund ihrer geringeren intrinsischen Dämpfung, besser zur Untersuchung dünner Schichten geeignet sind.

Substrat / Schicht-Verbunde mit dickeren Substraten haben zwar einen ungünstigeren Gewichtungsfaktor W_F/W_S (Gl. 2.4.6, voriger Abschnitt). Dieser ist, dem Dickenverhältnis entsprechend, um den konstanten Faktor 1.9 gegenüber dem dünneren kleiner. Aber die beträchtlich höhere thermoelastische Dämpfung des dünneren Substrats – insbesondere im avisierten Messbereich zwischen 300 und 800 K ist sie im Mittel um das 5.4-fache höher (Abb. 2.4.6) – gibt den Ausschlag zugunsten der dickeren Silizium-Substrate.

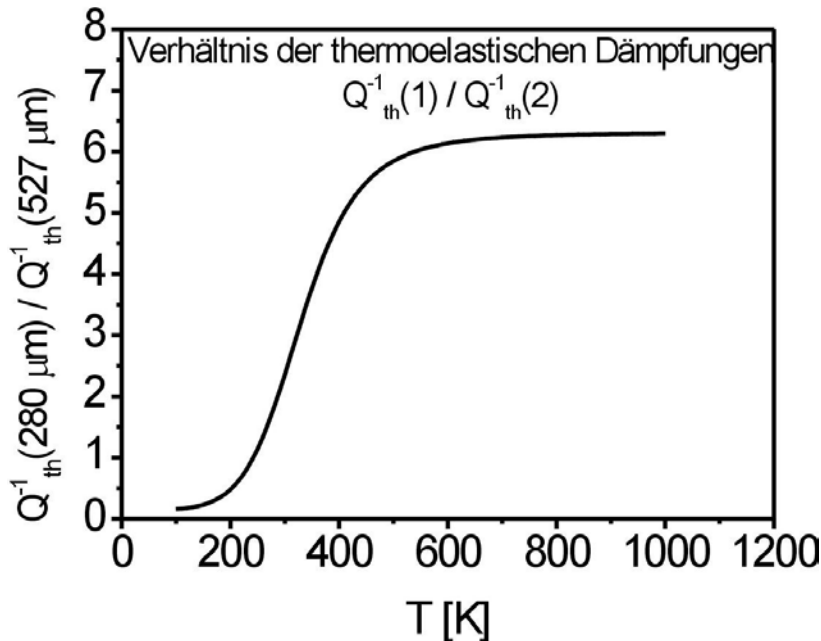


Abb. 2.4.6: Das Verhältnis der thermoelastischen Dämpfungen zweier verschieden dicker Proben (280 / 527 μm) als Funktion der Temperatur.

2.4.4. Extrinsische / Parasitäre Dämpfung

Zur extrinsischen, bzw. parasitären Dämpfung zählen Beiträge der Apparatur und die Gasdämpfung im Restvakuum. Da erstere schwierig zu beziffern sind, wird an dieser Stelle auf den entsprechenden Ergebnisteil (Abschnitt 4.1.1.) verwiesen, wo die berechneten Dämpfungen der Substrate und die gemessenen zusammengeführt werden. Im Gegensatz dazu kann die auf eine schwingende Probe einwirkende Gasdämpfung mittels Gleichung 2.4.15 berechnet werden (nach [65]), wobei erneut die Dicke h_S einer Substratprobe eine maßgebende Rolle spielt:

$$Q_{\text{Gas}}^{-1} = \frac{1}{\sqrt[3]{\pi/2}} \sqrt{\frac{M}{RT}} \frac{p}{\rho_m h_S} \frac{2\pi}{\omega} \quad (2.4.15)$$

Sie ist außerdem abhängig von der mittleren molaren Masse M (28.8 g mol^{-1}) der Luft, der Massendichte ρ_{Si} (2.329 g cm^{-3}) des Probenmaterials, sowie von der Temperatur T , der molaren Gaskonstanten R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), vom Gasdruck p und von der Kreisfrequenz ω . Die Gasdämpfung wurde jeweils für verschiedene Temperaturen T , im Messbereich von 300 bis 800 K in Schritten von 100 K, jeweils als Funktion des Druckes berechnet. Die Ergebnisse können den Diagrammen den Abbildungen 2.4.7 und 2.4.8 entnommen werden.

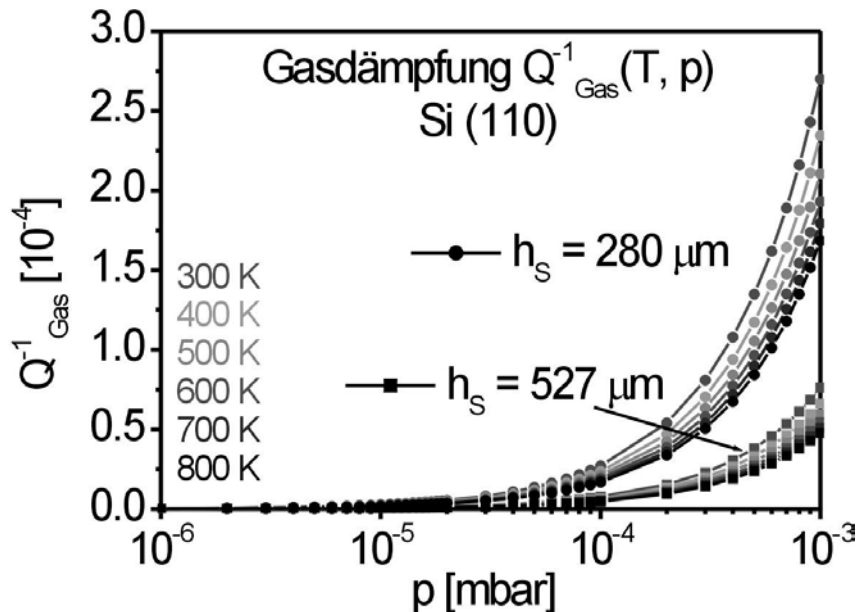


Abb. 2.4.7: Berechnete Gasdämpfung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für zwei verschieden dicke Proben - im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-3} mbar.

Den Auftragungen der Daten ist zu entnehmen, dass die Gasdämpfung der dünneren Proben höher ist als diejenige der dickeren Proben. Dies ist durch die niedrigeren Eigenfrequenzen bedingt¹. Bei den experimentell zum Einsatz kommenden dicken Substraten ist demnach ein Vakuum von unter 10^{-4} mbar völlig ausreichend, entsprechend einer Dämpfung Q^{-1} von unter 10^{-5} . Bei den dünneren Proben muss hierfür der Gasdruck etwa um eine Größenordnung kleiner sein. Beide Bedingungen werden durch die Messapparatur, mit einem Vakuum unter $3 \cdot 10^{-5}$ mbar, gewährleistet (siehe Abschnitt 3.1.2).

¹ $f_S \approx 1 \text{ kHz}$ für $h_S = 280 \text{ μm}$, bzw. $f_S \approx 1.8 \text{ kHz}$ für $h_S = 527 \text{ μm}$.

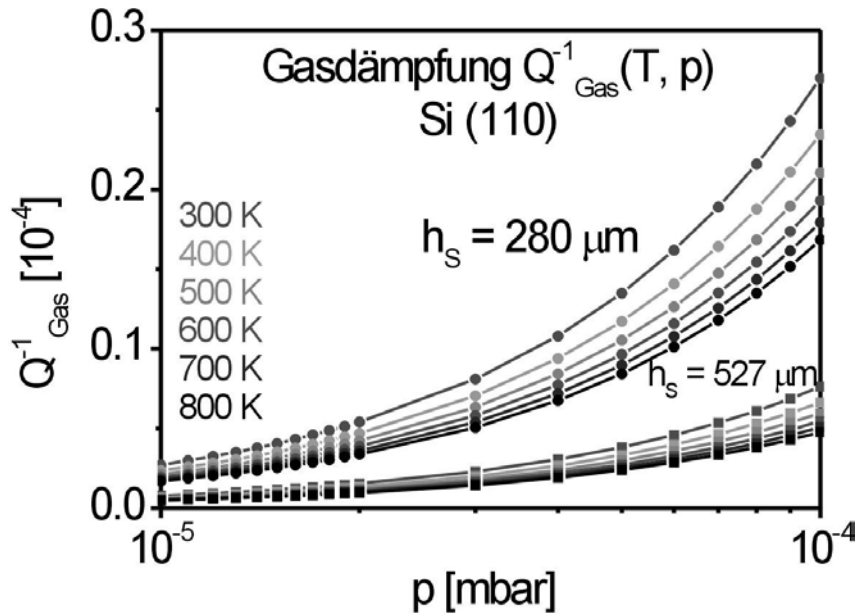


Abb. 2.4.8: Berechnete Gasdämpfung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für zwei verschieden dicke Proben - im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-4} mbar.

2.4.5. Einfluss der Grenzfläche / Haftung auf die Dämpfung

Eine gute Haftung einer dünnen Schicht auf einem Substrat ist, im Hinblick auf die Zuverlässigkeit einer Schicht im technischen Einsatz, von großer Bedeutung. Eine Beschreibung und Messung der Haftung ist auf zwei verschiedene Arten möglich.

Der erste Ansatz, der hier nicht untersucht wurde, beruht auf einem Versagenskriterium der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht, als Folge der Rissentstehung und der Rissausbreitung, wobei im allgemeinen atomare Bindungen versagen. In diesem Sinne wird die Haftung letztlich über die Kraft definiert, die zum Ablösen einer Schicht erforderlich ist, womit immer eine plastische Verformung einhergeht. In diesem Sinne kann die Ablösung als Endzustand einer Deformation der Grenzfläche aufgefasst werden. Bei Massivwerkstoffen können Informationen über eine nichtelastische Probenantwort aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm entnommen werden, lange bevor ein Material versagt. Dies ist bei dünnen Schichten nur bedingt möglich.

Nach dem zweiten Konzept ist die Haftung mit einem elastischen Energietransfer über die Grenzfläche hinweg verbunden, während eine Probe einer statischen oder dynamischen Biegebelastung (Eigenschwingungen) ausgesetzt ist. Eine nicht perfekte Haftung bedeutet dabei einen partiellen oder nicht elastischen Energietransfer, wobei dies nicht notwendigerweise zu einem bleibenden Schaden führen muss.

Partielle Haftung bedeutet auf mikroskopischer Skala ein diskontinuierliches Abgleiten der Schichten, das auch lokal stattfinden kann und so makroskopisch unsichtbar bleibt. Diese Vorstellungen werden modellhaft (vgl. Abb. 2.4.9), am Beispiel einer dynamischen Belastung eines einseitig beschichteten Substrats, erläutert.

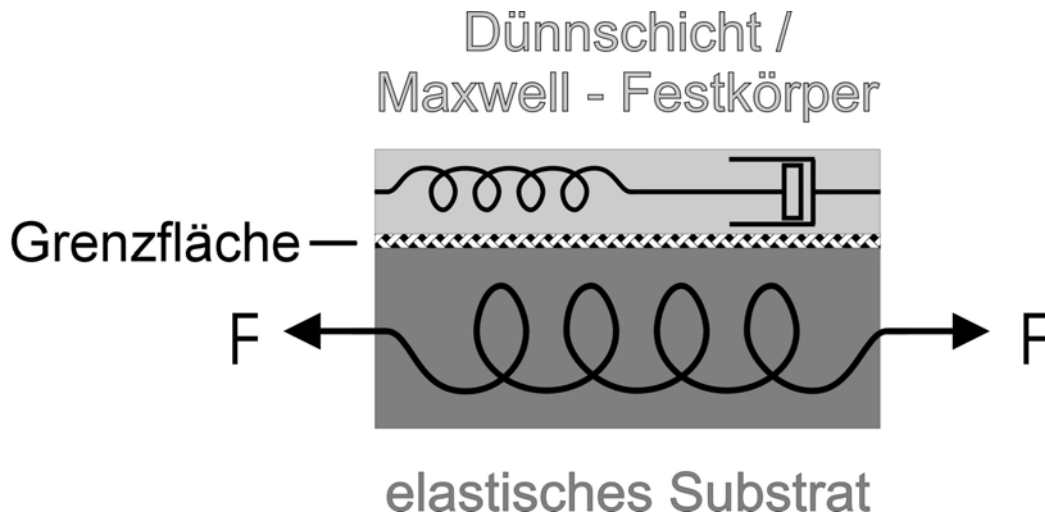


Abb. 2.4.9: Illustration eines Substrat / Schicht – Verbundes (nach BERRY [50, S. 35]) zur Erläuterung des Konzeptes der Haftung und seiner Bedeutung für die Ergebnisse der Frequenz- und Dämpfungsmessungen an solchen Systemen.

Eine dünne Schicht wird über das Substrat mittels der Kraft F , analog zu Abbildung 2.4.9, einer periodischen Biegebelastung ausgesetzt. Die über die Grenzfläche übertragene Kraft wirkt sich auf die Dünnschicht in zweierlei Hinsicht aus. Einerseits kommt es zu einer elastischen Dehnung und andererseits können, je nach Frequenz, Dämpfungsphänomene in der Schicht induziert werden, angedeutet durch das Dämpferelement (vgl. mit Abb. 2.2.6, bzw. 2.2.8). Eine verringerte Haftung führt zu einer reduzierten Spannung, entsprechend einer kleineren Auslenkung der Feder, innerhalb der Schicht, weswegen die Dämpfungsprozesse unter Umständen ausbleiben. Außerdem wird die gesamte Rückstellkraft, repräsentiert durch beide Federelemente, während der Biegeschwingung herabgesetzt, was mit einer niedrigeren Schwingungsfrequenz f verbunden ist. Die Eigenfrequenz f_c des Verbundes ist nach WUTTIG et al. [66, 67] somit eine Funktion des Haftungsgrads. Dies führt zu einer Modifikation der in Abschnitt 2.4.2. vorgestellten konstitutiven Gleichungen (2.4.9 und 2.4.10) durch einen phänomenologisch eingeführten Haftungskoeffizienten γ , der zwischen null und eins liegen kann:

$$Q_C^{-1} = Q_S^{-1} + 3\gamma^2 n \cdot Q_F^{-1} \begin{pmatrix} E_F h_F \\ E_S h_S \end{pmatrix} \quad (a)$$

(2.4.16)

$$\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} = n \left(\frac{3\gamma^2 E_F}{E_S} - \frac{\rho_F}{\rho_S} \right) \begin{pmatrix} h_F \\ h_S \end{pmatrix} \quad (b)$$

Auf die Dämpfung Q_C^{-1} eines Substrat / Schicht-Verbundes wirkt sich ein verringerter Haftungskoeffizient durch die Reduktion des Schichtbeitrags Q_F^{-1} aus (vgl. mit Gl. 2.4.6, bzw. 2.4.9). Ist er null, so trägt nur die intrinsische Dämpfung Q_S^{-1} des Substrates (siehe Abschnitt 2.4.3.) zur Gesamtdämpfung des Verbundes bei (Gl. 2.4.16a). Bezüglich der Frequenz (Gl. 2.4.16b) bedeutet $\gamma = 0$, dass die Größe $E_F h_F / E_S h_S$, die mit der Rückstellkraft einer Schicht korrespondiert, ebenfalls null ist, während der Quotient $\rho_F h_F / \rho_S h_S$ unbeeinflusst bleibt, so dass er mit der Trägheit der Schicht korreliert werden kann. Eine verringerte Haftung, bzw. eine teilweise ($\gamma < 1$) oder vollständig ($\gamma = 0$) abgelöste Schicht macht sich also, je nach dem Verhältnis von E_F zu E_S , durch eine höhere oder niedrigere Eigenfrequenz f_C bemerkbar, als es im Falle perfekter Haftung ($\gamma = 1$) zu erwarten wäre.

Zum Beleg dieses Konzeptes führt WUTTIG Frequenzmessungen von einseitig eingespannten Balken aus thermisch oxidiertem Silizium (100) mit Schichten einer Legierung aus Nickeltitan (Ni/Ti, 50/50) an [67]. Die Biegesteifigkeit von NiTi ist größer als diejenige von Silizium, so dass die Frequenz f_C des Verbundes höher ist als diejenige des Substrates f_S . Da die Rückstellkraft den Trägheitsbeitrag des NiTi überwiegt (siehe Gl. 2.4.16b), wäre mit zunehmender Schichtdicke ein entsprechender Frequenzanstieg zu erwarten. Das Gegenteil wurde jedoch beobachtet [67], was auf einen reduzierten Haftungskoeffizienten γ von etwa 0.7, bzw. 70% zurückgeführt wurde.

Auf letztlich dem gleichen Konzept beruhen Experimente von LIST und McKEE [68] zur Messung der Eigenfrequenzen von Substrat / Schicht-Verbunden bei *frei-freier Probenlagerung* (analog zu Abb. 3.1.6, Abschnitt 3.1.3.). Dabei wird allerdings der Begriff *Haftung* nicht quantitativ gefasst und im Einzelfall dementsprechend auch nicht explizit benannt. Ihre Messungen zeigen, dass Gold auf Saphir offensichtlich sehr schlecht haftet (*non-adherent*). Im Gegensatz dazu haftet Nickel auf Saphir sehr gut (*adherent*). Dies geht aus dem E-Modul hervor, der aus der Resonanzfrequenz der Saphir / Nickel - Verbundprobe ableitbar ist. Dieser stimmt weitgehend mit E-Modul-Werten [69] von vergleichbarem, massivem Nickel überein. Die Ergebnisse aus den Frequenzmessungen korrespondieren gut mit üblichen zerstörenden Haftungstests (*Peel- und Scratch-Tests*), unter Ablösung der Schichten.

2.5. Mechanische Spektroskopie an dünnen Schichten und Massivmaterialien auf Aluminiumbasis und an Massivkupfer

Ein wesentlicher Beweggrund zur Durchführung der vorliegenden Arbeit besteht darin, dass es bislang nur wenige Dämpfungsmessungen an dünnen Kupferschichten gibt. Die meisten Arbeiten zur Dämpfung in dünnen Schichten betreffen Schichten aus Aluminium, vereinzelt auch andere Dünnschichtmaterialien. Auf diese Arbeiten wird im folgenden Abschnitt (2.5.1.) eingegangen. Außerdem sind nur wenige Messungen an massivem Kupfer bei höheren Temperaturen ($0.4 - 0.7 T_M$) vorhanden, insbesondere an hochreinem Kupfer. Die meisten früheren Messungen stammen von Kupfer mit geringerer Reinheit. Einige dieser Arbeiten werden in Abschnitt 2.5.2. behandelt.

2.5.1. Dämpfungsmessungen an dünnen Schichten und Massivmaterialien auf Aluminiumbasis

Das Dämpfungsverhalten dünner Schichten kann zunächst unter den gleichen Prämissen betrachtet werden wie die mechanischen Eigenschaften (vgl. Abschnitt 2.1.). Die Dämpfung unterliegt somit zunächst den gleichen strukturellen Besonderheiten im Vergleich zu den jeweiligen Massivmaterialien. Die Defektbewegungen finden also tendenziell auf kleineren Längenskalen statt, und auf Grund der hohen Defektkonzentrationen ist mit zahlreichen gegenseitigen Wechselwirkungen zu rechnen. Nicht zuletzt deswegen sind die experimentellen Beobachtungen und ihre Interpretation, sowohl in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften, als auch auf die innere Reibung, in hohem Maße von der präparativen Vorgeschichte der untersuchten Proben abhängig. Erschwerend kommt hinzu, dass die experimentellen Schwierigkeiten bei der Messung der inneren Reibung mit abnehmender Schichtdicke h_F , auf Grund des geringeren Volumenanteils einer Schicht am Gesamtverbund, erheblich zunehmen (Abschnitt 2.4.2.).

Hinsichtlich der Dämpfungsmessungen von Substrat / Schicht-Verbunden besteht eine prinzipielle Besonderheit gegenüber Massivmaterialien, indem das Substrat als zusätzliche rücktreibende Kraft wirkt (siehe Abb. 2.4.9), ausreichende Haftung vorausgesetzt (Abschnitt 2.4.5.). Relaxationsprozesse, die im Massivmaterial lediglich einen Dämpfungsuntergrund erzeugen würden, einem viskoelastischen Verhalten entsprechend (Abschnitt 2.2.4.), können deswegen bei einem Substrat / Schicht-Verbund unter Umständen zu einem

Dämpfungsmaximum führen, im Sinne eines anelastischen Verhaltens¹. Untersuchungen der inneren Reibung im Zusammenhang mit der Haftung sind außerdem im Hinblick auf Wechselwirkungen zwischen Defekten der Dünnschicht und der Grenzfläche von außerordentlicher technologischer Bedeutung. Zudem gibt es deutliche Hinweise, dass die Entstehung oder die Beweglichkeit von Defekten erheblich von der Grenzfläche (Abschnitte 4.4., bzw. 5.3.) bestimmt werden können.

Aluminium stand bislang, wegen seiner hohen technologischen Relevanz als Leiterbahnmaterial in der Mikroelektronik, im Vordergrund bei der Untersuchung von Dämpfungseigenschaften dünner Schichten. Diese stehen im Zusammenhang mit der Elektromigration². Von besonderem Interesse sind dabei atomare Transportwege und auch Strukturveränderungen, die mit der Verlagerung von Korngrenzen einhergehen. Ein entscheidendes Kriterium ist hierbei immer die Frage nach den Aktivierungsenthalpien H , im Hinblick auf die Diffusionsmechanismen, die im Zusammenhang mit der Lebensdauer einer Leiterbahn stehen [70, 71]. Als Faustregel gilt, dass die Lebensdauer umso größer ist, je höher die Aktivierungsenthalpie H des beteiligten Verformungsmechanismus ist [71].

Auf Grund des Stellenwerts von Aluminium in der Mikroelektronik, sind Dämpfungsmessungen an dünnen Schichten auf Aluminiumbasis bei weitem in der Mehrzahl, während Untersuchungen an dünnen Kupferschichten nicht bekannt sind. Ähnliches gilt im übrigen auch für die Massivmaterialien (siehe Abschnitt 2.5.2.). An dieser Stelle werden daher ausschließlich Ergebnisse an Aluminium vorgestellt, sowohl von Dünnschicht-, als auch von Massivmaterialien, denn letztlich stehen die gleichen Relaxationsmechanismen zur Diskussion. Dieses Thema wird ausführlich behandelt, weil die Diskussion über die Existenz und die Entstehungsmechanismen der Dämpfungsmaxima gleichermaßen auch bei Kupfer (Abschnitt 2.5.2.) von Bedeutung sind (siehe dazu auch Abschnitt 2.3.3.).

Die Spektren dünner Aluminiumschichten zeigen im Temperaturbereich von 300-700 K zwei Dämpfungsmaxima, die man auch in massivem Aluminium beobachtet, von neueren Hinweisen auf ein drittes Dämpfungsmaximum im Massivmaterial [72] abgesehen. Die Abbildung 2.5.1 zeigt als Beispiel eine Messung von BERRY [61] an beidseitig mit Al ($h_F = 2 \times 0.1 \mu\text{m}$) beschichtetem Quarzglas ($h_S = 50 \mu\text{m}$) bei 1.25 kHz³.

¹ BERRY [61, S. 127] bezeichnet diesen Sachverhalt als pseudo-anelastische Antwort.

² Die Problematik der Elektromigration liegt einerseits in einem Materialabtrag, verursacht durch den Elektronenwind und andererseits in deren Ablagerung an kritischen Bereichen, was zu regelrechten Wucherungen, bzw. zur Hügelbildung (engl. *Hillocks*) führen kann. Die damit verbundenen Einschränkungen der Funktion ergeben sich entweder durch eine Unterbrechung der Leiterbahn oder durch einen Kurzschluss.

³ Es handelt sich um sehr reines, da zonengereinigtes Aluminium. Die Schichtabscheidung erfolgte durch Elektronenstrahlverdampfung. Die Schichtstruktur wies typische kolumnare Korngrenzen auf, mit Korngrößen d im Bereich der Schichtdicke h_F .

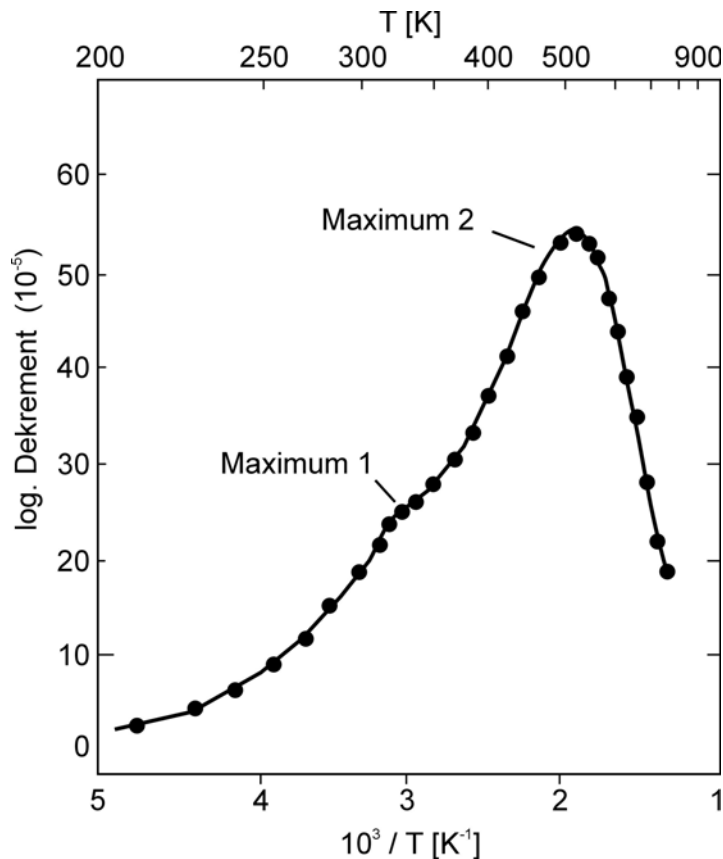


Abb. 2.5.1: Dämpfungsmessung bei 1.25 kHz an einem beidseitig mit Aluminium (jeweils 0.1 μm) beschichteten Substrat aus Quarz (50 μm) (nach [61]). Man erkennt 2 Maxima, von denen sich das erste in der Flanke des zweiten befindet.

Aus der Temperaturverschiebung der Maxima ergaben sich Aktivierungsenthalpien H^1 von 0.51, bzw. 0.56 eV. Diese Werte korrespondieren mit derjenigen der Korngrenzendiffusion (siehe Tab. 2.1.1). Bei einer nominell gleichen Probe, auch in Bezug auf die Kornstruktur, jedoch mit einem geringen Kupfergehalt von 0.17 %, waren beide Maxima zu höheren Temperaturen verschoben. Die Aktivierungsenthalpien betragen nun 0.97, bzw. 0.93 eV. In diesem Zusammenhang wies BERRY [61, S. 127] auf den Einfluss von Fremdatomen hin, die eine verringerte Beweglichkeit der Korngrenzen in massiven Materialien zur Folge hätten. Dadurch könnten die Aktivierungsenthalpien bis auf Werte der Volumendiffusion anwachsen. Da das Abgleiten der Körner und die Diffusion offensichtlich miteinander gekoppelte Prozesse seien, verwies der Autor auf die Rolle von Korngrenz-Versetzungen [61, S. 128] (siehe dazu auch Abschnitt 2.3.3.).

¹ Gemessen an Hand der Temperaturverschiebung der Maxima in Abhängigkeit von der Messfrequenz (vgl. Abb. 2.2.11)

Fremdatome bewirken in Aluminium generell eine Verschiebung der Temperaturlage der Maxima. Dies ist nicht notwendigerweise mit einer Änderung der Aktivierungsenthalpie H verbunden. BOHN und SU stellten hierzu Dämpfungsmessungen an dünnen Legierungsschichten auf Aluminiumbasis (mit 1 Vol% Si) von 1 μm Dicke an, welche auf Siliziumsubstrate aufgebracht waren [71]. Bei Messfrequenzen von 200 bis 600 Hz trat oberhalb der Raumtemperatur bei allen Proben jeweils nur ein Maximum auf. Allerdings waren, je nach Zusammensetzung der Schichten, insgesamt zwei Typen von Maxima unterscheidbar, die signifikant verschiedene Halbwertsbreiten und Temperaturlagen aufwiesen. Sämtliche Maxima unterhalb 100°C waren sehr breit und ergaben Aktivierungsenthalpien H von etwa 0.6 eV. Dieser Wert wurde sowohl für reine Aluminiumschichten als auch bei solchen Proben gefunden, die gezielt mit Silizium (Si) oder Gold (Au) legiert wurden, auch wenn die Temperaturlage der jeweiligen Maxima sich um bis zu etwa 20°C unterschied. Der andere Maximumstyp, der wesentlich schmaler war und zwischen 200 und 300°C lag, trat bei Legierungsschichten mit Vanadium (V), Kupfer (Cu), Platin (Pt) und Wolfram (W) auf. Die daraus ermittelbaren Aktivierungsenthalpien H waren signifikant höher und betragen 0.85 (Pt, V) bis 1.0 eV (Cu, W). Trotz dieser Unterschiede wurden sämtliche Dämpfungserscheinungen dieses Materialsystems mit einem Korngrenzenmechanismus (siehe Abschnitt 2.3.3.) erklärt. Auf diesen Fragenkomplex wird an anderen Stellen noch näher eingegangen (siehe die Abschnitte 2.5.2. und 5.1.7.).

NO et al. [73] untersuchten sehr systematisch die Bedeutung von Verunreinigungen und der Mikrostruktur für das Dämpfungsverhalten *massiver Aluminiumproben*. Der Vergleich ihrer Ergebnisse mit Resultaten früherer Arbeiten lieferte aufschlussreiche Erkenntnisse im Hinblick auf die Mechanismen am Zustandekommen der beiden Maxima [74]. Die hochreinen Proben (6N^1), die zuvor unterschiedlichen mechanischen Vorbehandlungen² bei verschiedenen Temperaturen ausgesetzt waren, wurden unter differierenden experimentellen Bedingungen³ untersucht. Die Strukturaufklärung erfolgte elektronenmikroskopisch (TEM). Die experimentellen Befunde zeigen im wesentlichen, dass die Charakteristika der Dämpfungsspektren an die Gegenwart typischer Versetzungsarrangements gebunden sind. Der Vergleich der Dämpfungsspektren von Aluminium unterschiedlicher Reinheit (5N / 6N), die der gleichen thermomechanischen Behandlung unterzogen wurden, ergab eine Parallelverschiebung der beiden Maxima (Einzelmaxima um 500 K herum) um 40 K.

¹ 6N (engl. *Nine*) \equiv 99.9999 %

² Walzen, Ausheilen, Kriechen.

³ Thermomechanische Behandlung, angelegte Spannung, oszillierende Spannung oder statische Vorspannung und Frequenz.

Nach dem ersten Mess-, bzw. Temperaturzyklus (bis 700 K) nahmen die Maxima jeweils um etwa die Hälfte ab, während der Unterschied in der Temperaturlage erhalten blieb. Zonengereinigtes Aluminium, dotiert mit 10 ppm¹ Kupfer oder Silber, ergab die gleiche Temperaturlage wie das 5N-Aluminium. Mit den ermittelten Aktivierungsenthalpien H von 0.8 eV, bzw. 1.2 eV wurde, nach eingehender Analyse, Versetzungsgleiten, das durch Klettern von Jogs und Diffusion von Leerstellen entlang des Versetzungskerns moderiert wird, als einzig plausibler Mechanismus für die beiden Dämpfungsmaxima bezeichnet.

KE und CHEN [75] dokumentieren ebenfalls zwei Maxima, von denen dasjenige bei niedrigerer Temperatur, wie bei NO et al. [73], auf eine charakteristische, zellartige Versetzungsstruktur zurückgeführt wird, während das *Hochtemperaturmaximum* mit einem Kletterprozess in einem Versetzungsnetzwerk gedeutet wird. Er reklamiert diese Interpretation ausschließlich unter der Voraussetzung einer kolumnaren Kornstruktur.

An dünnen Schichten zwischen 40 und 250 nm auf Silizium weisen HARMS et al. [76] ein Maximum mit einer Aktivierungsenthalpie von 0.6 eV und ein weiteres, angeblich neues, mit 1.0 eV nach. Letzteres wird einem diffusiven Vorgang zugerechnet.

PARRINI und SCHALLER [77] fanden bei Aluminium-Kupfer-Legierungen nur ein breites Maximum, das sich, durch das Einbringen von Fasern (Saffil) aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) zur Festigkeitserhöhung, zu einer niedrigeren Temperatur verschiebt, während dessen Intensität erheblich zunimmt. Die ermittelte Aktivierungsenthalpie H des Relaxationsprozesses betrug 0.94 eV. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) dieser Proben zeigten, dass die faserverstärkten Proben weitaus höhere Versetzungsdichten aufwiesen. Mit zunehmender Dauer der Auslagerung nahm die Maximumhöhe weiter zu, während die Temperaturlage des Maximums anstieg, im Gegensatz zu den Proben ohne Faserverstärkung. Die sich dabei ergebenden Versetzungsstrukturen deuteten darauf hin, dass thermische Spannungen zwischen den Al_2O_3 -Ausscheidungen und der umgebenden Al-Matrix offenbar maßgebend für Versetzungsentstehung waren. Dafür spricht auch, dass die Kaltverformung der faserverstärkten Proben zu einer weiteren Ausprägung des Dämpfungsmaximums führte, was die Bedeutung von Versetzungen für dieses Dämpfungsphänomen unterstreicht [77].

Vergleichbare Resultate von PICHLER et al. an 15% verformten Al / Si-Legierungen mit inkohärenten Si - Teilchen ließen sich zwanglos mit einem Versetzungsmodell deuten, wonach die Aktivierungsenthalpie H von 1.14 eV mit einer transversalen Diffusion (vgl. Abb. 2.3.5) gelöster Atome, in der Nähe des Versetzungskerns, beschrieben werden konnte.

¹ part per million (10^{-6})

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Dämpfung einer dünnen Schicht und ihren mechanischen Eigenschaften besteht im allgemeinen nicht. Allerdings konnten NISHINO und ASANO [78, 79] mit amplitudenabhängigen Dämpfungsmessungen an dünnen Aluminium-Schichten zwischen 0.2 und 2.0 μm auf plastische Dehnungsanteile ε_{pl} schließen. Sie fanden eine Abhängigkeit der Fließspannung, bzw. -dehnung von der Schichtdicke h_F , wie man sie von Messungen der Substratkrümmung her kennt (siehe Abb. 5.1.11). Falls die Dehnungsamplitude ε einer Probenschwingung ausreichend groß ist, tritt, zusätzlich zur elastischen Verformung, ein plastischer Dehnungsanteil ε_{pl} auf. Die Spannungs-Dehnungskurve nimmt dabei einen nichtlinearen, hystereseartigen Verlauf an (siehe Abb. 2.2.1, fünfte Kurve von links). In diesem Fall korreliert die amplitudenabhängige Dämpfung mit dem plastischen Dehnungsanteil [78]. Um diesen spezifischen Dämpfungsbeitrag zu erhalten, sind, mit abnehmender Schichtdicke, zunehmend höhere Dehnungsamplituden erforderlich, die im Bereich von 10^{-5} - 10^{-4} liegen (siehe Abb. 2.5.2).

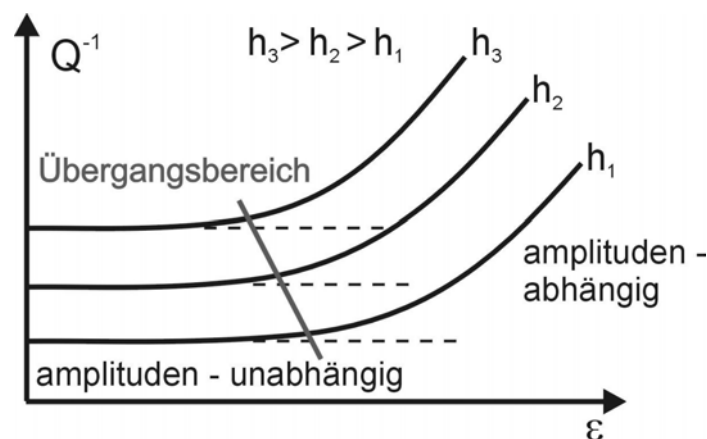


Abb. 2.5.2: Einfluss der Schichtdicke h , bzw. der Dehnungsamplitude ε für das Auftreten von Hysteresedämpfung, bzw. Mikroplastizität (vgl. Abb. 2.2.1). Der amplitudenabhängige Dämpfungsanteil, der mit plastischen Dehnungsanteilen ε_{pl} an der Gesamtverformung einhergeht, tritt bei Schichten mit größerer Dicke h_3 schon bei geringeren Dehnungsamplituden auf, als es bei dünneren Schichten (h_1 und h_2) der Fall ist (nach [78]). Der Übergangsbereich kennzeichnet etwa die Dehnungsamplitude, ab der sich plastisches Verhalten zeigt.

Dieser inverse Schichtdickeneffekt bezüglich der Fließspannung, wird auf das Ausbauchen von Versetzungssegmenten zurückgeführt, deren Enden jeweils an der Schichtoberfläche und an der Substrat / Schicht-Grenzfläche fixiert sind. Ein solches amplitudenabhängiges Materialverhalten, in Verbindung mit Versetzungsbewegungen, ist bei Massivmaterialien seit langem bekannt¹, allerdings bei wesentlich höheren Dehnungsamplituden ab 10^{-3} [80].

¹ Eine schnelle Änderung der Dehnrate $\dot{\varepsilon}$ führt zu einer Änderung der Fließspannung σ , wodurch das Aktivierungsvolumen v^* direkt zugänglich ist. Sind Versetzungsbewegungen geschwindigkeitsbestimmend, so liegt v^* in der Größenordnung von $10^3 b^3$.

2.5.2 Dämpfungsmessungen an massivem Kupfer

Über massives Kupfer liegen nur relativ wenige Dämpfungsmessungen vor, verglichen mit Aluminium. Generell gelten aber die gleichen Prämissen für die Dämpfungsspektren, bezüglich der Reinheit und der thermomechanischen Vorbehandlung der Probenmaterialien. Insofern ist die Anzahl von 3 bis 4 angeblich auftretender Dämpfungsmaxima in Kupfer, oberhalb Raumtemperatur, aller Wahrscheinlichkeit nach, etwas hoch gegriffen. WOIRGARD et al. [81] berichten von insgesamt 4 Maxima in Ein-, Bi- und Polykristallen (5N) mit schwankenden Temperaturlagen. Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit sind, dass die Intensitäten der Maxima in Polykristallen viel größer sind als in Einkristallen und dass die Maximumhöhe deutlich mit der Vorverformung der Ein- und Bikristalle ansteigt. Insbesondere deshalb wurden die Ergebnisse mit einem Versetzungsprozess interpretiert.

ASHMARIN und GOBULEV [82] finden 3 Maxima. Allerdings untersuchten sie Material von vergleichsweise geringer Reinheit (99,95 % \equiv 3N5). Deswegen sind die Aktivierungsenthalpien zweifelhaft, vor allem, weil der größte ermittelte Wert sogar deutlich höher ist als derjenige der Selbstdiffusion in Kupfer. Für beide Arbeiten, aber auch im allgemeinen, gilt, dass die Bestimmung von Aktivierungsenthalpien aus dem Dämpfungsuntergrund (siehe Abschnitt 4.2.4.) der Maxima generell ein sehr fragwürdiges Unterfangen darstellt. Dies gilt insbesondere für frühere Messergebnisse, denn die Auflösung, bzw. die Anzahl der Messpunkte pro Temperaturintervall, war in der Vergangenheit, auf Grund vergleichsweise geringer Kapazitäten der Computer, eher bescheiden (vgl. [83], 2 - 3 Messpunkte pro 100 K). Deswegen kann auch die Angabe genauer Positionen der Maxima zweifelhaft sein, insbesondere, wenn sich Maxima angeblich in der Flanke eines Hauptmaximums befinden oder wenn von Maxima niedriger Intensität berichtet wird (vgl. [81]).

Es kann als gesichert gelten, dass in ausgelagertem Reinstkupfer zumindest ein Relaxationsprozess (583 °C / 0.8 Hz) vorliegt, der mit einer Aktivierungsenthalpie verbunden ist, die der Selbstdiffusion im Volumen (\approx 2 eV) entspricht [84]. In dieser Hinsicht konnten Ergebnisse vorher genannter Arbeiten bestätigt werden [81, 82]. An Hand von Dämpfungsmessungen, unter Variation der Aufheizraten, konnte eine Aktivierungsenthalpie der Rekristallisation stark verformten, zonengereinigten Kupfers von 0.67 eV ermittelt werden [85]. Während der Rekristallisation trat dabei zuweilen ein vorübergehendes Maximum auf, das deshalb nicht als generelles Phänomen gelten kann. Der Rekristallisation, die sich in einem Abfall des E-Moduls zeigte, folgte anschließend wieder ein leichter Anstieg des E-

Moduls, allerdings ausschließlich beim zonengereinigten Material. Dies wurde auf das Verschwinden instabiler Versetzungen oder von Korngrenzen zurückgeführt. Ebenfalls nur bei zonengereinigtem Kupfer waren, im Gegensatz zu unreineren Chargen (4N und 7N), zyklisch stabile Bordoni-Maxima (siehe Abschnitt 2.3.2.) im Tieftemperaturbereich nachweisbar, auch nach einer Auslagerung bei 800 °C [86]. Als plausible Erklärung wurde angeführt, dass im zonengereinigten Material das Verankern von Versetzungen durch Fremdatome unterbleibt.

KOBELEV und SOIFER [87] argumentierten in gleicher Weise, in Bezug auf ein Maximum, das ebenfalls bei der Rekristallisation verschwand. Die nach dem *Granato-Lücke-Modell* (Gl. 2.3.17) ermittelten Versetzungsdichten ρ von etwa 10^{12} m^{-2} wurden für unrealistisch befunden, da die Verunreinigungen im Kupfer (3N) die Segmentlängen L der Versetzungen auf sehr niedrige Werte ($\approx 1 \text{ }\mu\text{m}$) absenken würden. Die Korngrößen ihrer Proben lagen zwischen 5 und 10 μm . Zur sorgfältigeren Untersuchung der Rolle der Korngrenzen, in diesem Zusammenhang, schlugen dieselben Autoren Messungen an wesentlich feinkristallinerem Material vor.

WELLER et al. [88] fanden bei nanokristallinem Kupfer (Reinheit 3N8, mittlere Korngröße 10 nm im Herstellungszustand) beim ersten Aufheizen ebenfalls ein, allerdings vorübergehendes, Bordoni-Maximum bei etwa 50 K (0.6 Hz) mit vergleichbarer Intensität. Neben dem Bordoni-Maximum trat während des ersten Aufheizens zwischen 400 und 500 K ein weiteres Maximum auf, dessen Intensität mit sukzessiver thermischer Behandlung zunahm, wobei sich dessen Position zu einer höheren Temperatur verschob (Abb. 2.5.3). Die elektronenmikroskopisch (TEM) bestimmten Versetzungsdichten beim thermisch behandelten *mikrokristallinen* Material ($d \approx 200 \text{ nm}$) lagen mit 10^{14} m^{-2} aber wesentlich höher. Diese Beobachtungen relativieren die Bedeutung der Korngrenzen und legen ebenfalls eine Interpretation mit einem Versetzungsmodell nahe. Verringerte Intensitäten sind, im Hinblick auf eine eingeschränkte Versetzungsbeweglichkeit, durchaus plausibel.

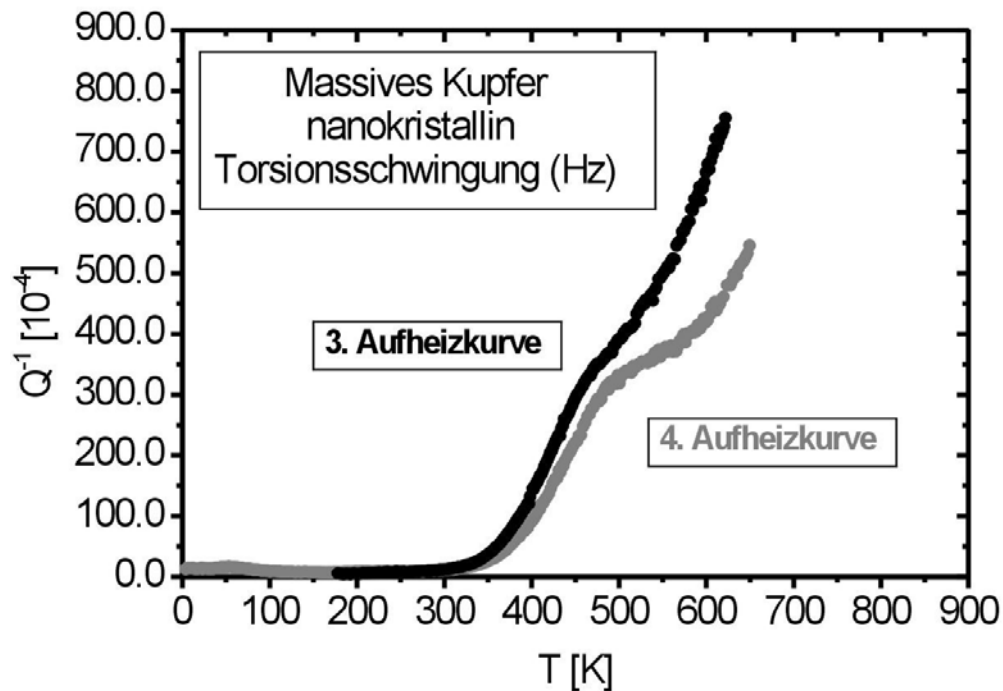


Abb. 2.5.3: Dämpfungsspektren von nanokristallinem Kupfer (nach [88]).

Auf ein thermisch nicht aktiviertes Phänomen stießen NGANTCHA und RIVIERE [89] bei einer vorverformten (18 %, kaltgewalzt) Legierung aus Cu / CuAlO. Dieses Material besaß eine Korngröße von 1 μm und enthielt regelmäßig verteilte CuAlO - Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 7 nm. Die Dämpfungsmessungen erfolgten frequenzdispersiv, d.h. die Messungen wurden bei verschiedenen, konstanten Temperaturen, unter Variation der Frequenz, durchgeführt. Zunächst trat ein Dämpfungsmaximum auf, dessen Position sich, unterhalb von 370 K, nicht mit der Frequenz verschob. Erst nach einer thermischen Behandlung oberhalb 570 K trat ein Relaxationsphänomen mit einer Aktivierungsenthalpie H von 0.9 eV auf.

3.1. **Apparatur für Dämpfungsmessungen im Eigenfrequenzbereich**

Die Dämpfung, bzw. die innere Reibung eines Materials, wurde mit einem dynamischen Verfahren nach der freien Abklingmethode bestimmt (siehe Abschnitt 2.3.4.). Eine Probe wird dabei elektrostatisch zu Biegeschwingungen angeregt. Nach dem Abschalten der Anregung fällt die Schwingungsamplitude ab (siehe Abb. 3.1.10, bzw. 3.1.13). Je schneller dies geschieht, desto größer ist die innere Reibung eines Materials. Die Eigenfrequenz der Probe ist eine weitere Messgröße, die, zusammen mit der Dämpfung, als Funktion der Temperatur erfasst wird.

3.1.1. **Das Meßsystem**

Das Meßsystem kann in drei Untereinheiten zerlegt werden, auf die jeweils in nachfolgenden Abschnitten detaillierter eingegangen wird. Es besteht erstens aus einem *mechanischen Teil* (Abschnitt 3.1.2.), der im wesentlichen aus einer Vakuumkammer mit Probenhalter, Ofen und den elektrischen Zuleitungen besteht. Eine Probe wird also im Hochvakuum zu Biegeschwingungen angeregt, während sie einer definierten Temperaturbehandlung ausgesetzt ist. Zweitens erfolgt die mechanische Anregung und die Detektion der Probenschwingungen über einen elektronischen Regelkreis. Er wird als *elektrostatisches Anregungs- und Detektionssystem* (Abschnitt 3.1.3.) bezeichnet. Durch den dritten Teil, die Computer- und Messeinheit, werden zahlreiche Funktionen gewährleistet. Dazu gehören die Regelung der Heiz- und Kühlvorgänge, die Steuerung der Probenanregung, die Messdatenerfassung, sowie die Berechnung der inneren Reibung und die Darstellung und Speicherung der Messdaten. Wie dies geschieht, wird im Abschnitt *Messverfahren* (Abschnitt 3.1.4.) erläutert. Die Computereinheit basiert auf einem *Pentium® II*-Prozessor von Intel™ mit 400 MHz Taktrate, 128 MB RAM und dem Betriebssystem *Windows 95®* von Microsoft™.

Insgesamt handelt es sich um ein relativ komplexes System, dessen Funktionszusammenhänge in Form eines Blockdiagramms in Abbildung. 3.1.1 dargestellt sind. Die experimentelle Vorgehensweise ist nicht neu, sondern beruht auf einem Konzept von WELLER und TÖRÖK [64], mit dem seit etwa 10 Jahren zuverlässig an massiven Proben gearbeitet wird. Dennoch wird es ausführlich erläutert, weil mit diesem speziellen apparativen Aufbau erstmals dünne Schichten untersucht wurden. Die Untersuchung dünner Schichten mit Hilfe der mechanischen Spektroskopie ist generell relativ schwierig, weil sie

eine hohen Aufwand hinsichtlich der Messgenauigkeit erfordert, weswegen man leicht an die Grenzen der technischen Machbarkeit geraten kann. Aus diesem Grunde wurden zahlreiche apparative Verbesserungen vorgenommen, die einem Neuaufbau nahekommen. Insofern dient diese Darstellung der Nachvollziehbarkeit der gesamten experimentellen Vorgehensweise, betrifft also letztlich nicht nur die Messmethode, sondern auch die Probenauswahl, die Auswertung und Beurteilung der mechanischen Spektren.

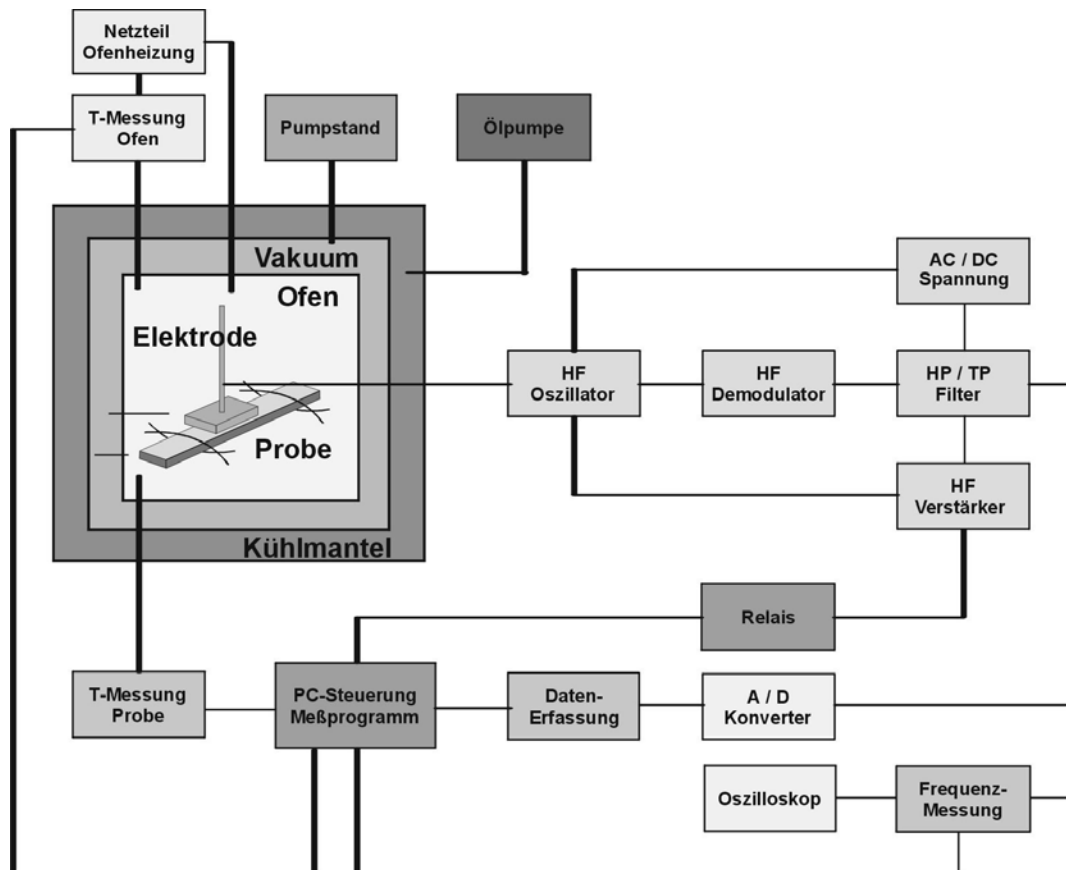


Abb. 3.1.1: Schematische Darstellung des Meßsystems, bestehend aus dem mechanischen Teil (oben links), dem elektrostatischen Anregungs- und Detektionssystem (mittig rechts) und der Computer- und Messeinheit (unten). Die Zuordnung der einzelnen Elemente zu den eigentlichen technischen Geräten findet sich im Anhang A.1.

3.1.2. Mechanischer Teil

Der mechanische Teil der Apparatur wird an Hand der Funktionsweisen seiner Komponenten beschrieben. Zur Reduzierung der Gasdämpfung (siehe Abschnitt 2.4.4) wird die Probenkammer (Abb. 3.1.2) im Hochvakuum, im Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, betrieben.

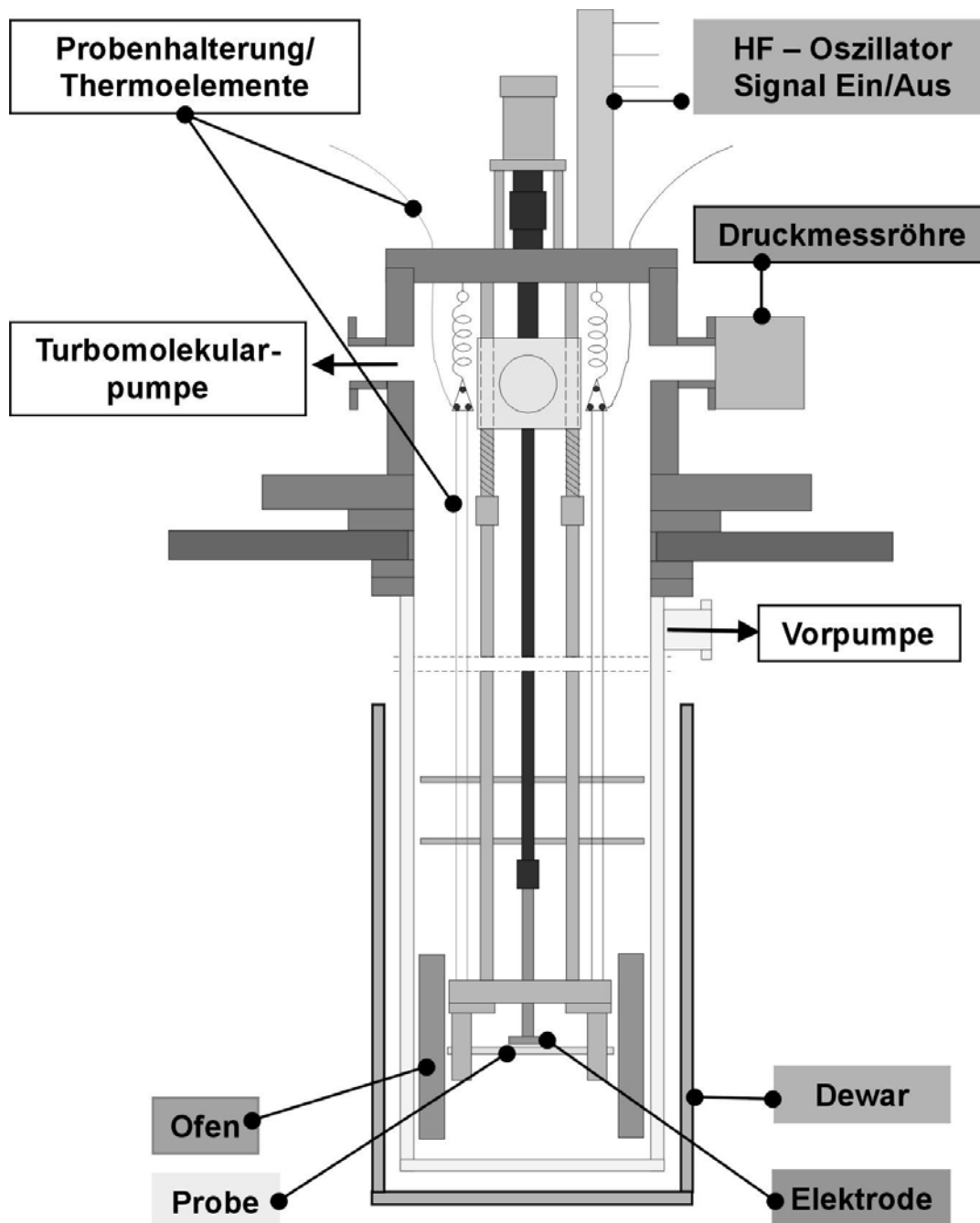


Abb. 3.1.2: Probenkammer. Im unteren Teil befindet sich die Probe, einschliesslich des Ofens und der Elektrode. Mit Hilfe des Dewar-Gefäßes für flüssigen Stickstoff kann die Temperatur über einen großen Temperaturbereich und flexibel variiert werden. Der evakuierbare Zwischenraum erlaubt die Regulierung der Wärmeleitung.

Dazu dient ein Pumpstand mit einer Turbomolekularpumpe (*Turbotronik*[®] NT 151 von Leybold[™]). Der Probenhalter, bzw. die Probe befinden sich am unteren Ende eines Gestänges, um die Elektronik und die Vakuumdurchführungen von der Heizung fernzuhalten (Abb. 3.1.3, linkes Bild). Der Ofen besteht aus einer zylindrischen Wicklung eines Heizleiters (*Thermocoax*[®] von Philips[™]), in der sich die Probe befindet (Abb. 3.1.3, rechtes Bild). Diese Anordnung ermöglicht eine homogene Wärmeverteilung und ein schnelles Ansprechen der Heizung.

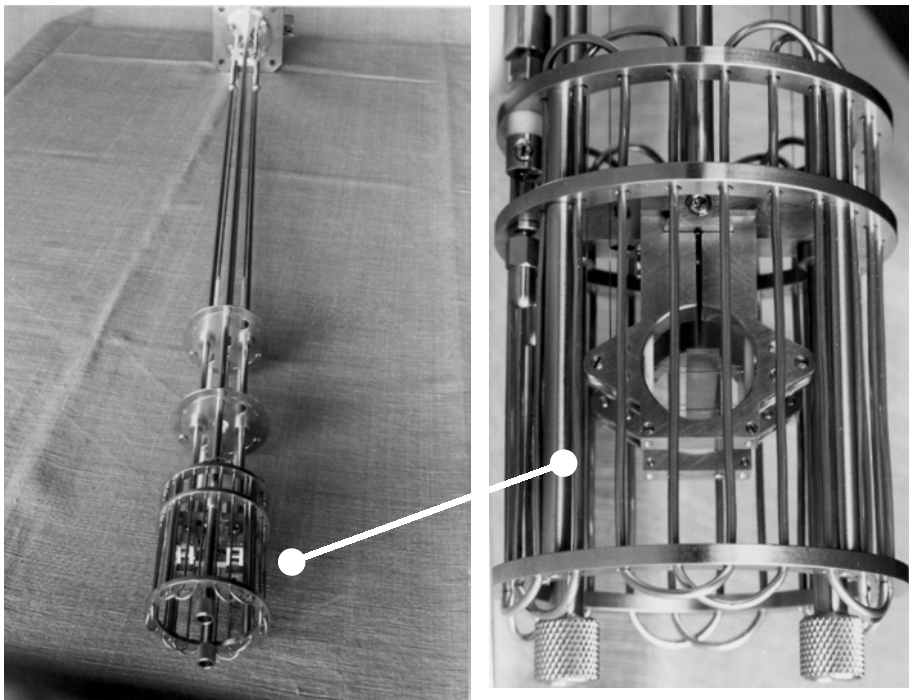


Abb. 3.1.3: Das Innere der Apparatur. Gesamtansicht (links) mit Heizkorb am unteren Ende, sowie Heizkorb und Probenaufhängung im Detail (rechts).

Die Eigenfrequenz und die Dämpfung werden als Funktion der Temperatur, also *temperaturdispersiv* gemessen. Die Probentemperatur kann zwischen -196 °C und etwa 530 °C variiert werden. Tiefere Temperaturen können durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff (N_2) erzielt werden. Dazu dient ein Dewar-Gefäß, das den zylindrischen Korpus der Probenkammer umgibt (siehe Abb. 3.1.2 und 3.1.4). Die Probentemperatur wird, wie im nächsten Abschnitt erläutert, über die Thermoelemente der Probenhalterungen (Abb. 3.1.2) gemessen. Die Temperaturmessung zur Regelung der Heizleistung des Ofens erfolgt separat, mittels eines Thermoelements vom Typ K (Ni, Cr/Ni), das sich direkt an der Probe befindet.

Ein Temperaturregler (*Typ 2404* von Eurotherm™), dessen Parameter während einer Messung über die PC-Steuerung manipuliert werden können, misst die Temperatur zur Steuerung der Heizleistung, unabhängig von der Messdatenerfassung und regelt die Leistungsabgabe des Netzteils (*Typ 6024 A* von Hewlett - Packard™) der Ofenheizung, je nach eingestellter Heiz- oder Kühlrate. Der Mantel der Probenkammer ist doppelwandig, so dass die Wärmeleitung durch Evakuieren oder Belüften (mit N₂) des Zwischenraums (vgl. Abb. 3.1.2) variiert werden kann. Man erhält somit einen variablen Temperaturgradienten zwischen dem Inneren der Probenkammer und der Umgebung. Durch die Regelung der Heizleistung gegen diesen Temperaturgradienten, kann man nahezu in jedem Temperaturbereich adäquate Heiz- und Kühlraten erzielen, die zwischen 1 und 10 Grad pro Minute liegen können. Auf Grund dessen kann man während einer Messung auch jederzeit zwischen Heizen und Kühlen umschalten. Die weitaus meisten Messungen wurden mit Raten zwischen 3 bis 4 Grad pro Minute durchgeführt.

Zur Minimierung äußerer Einflüsse durch Gebäudeschwingungen oder Trittschall wurde die Apparatur zusätzlich schwingungs isoliert aufgestellt. Dies erfolgte durch die Anbringung einer zusätzlichen trägen Masse, in Form einer schweren Betonplatte, im oberen Teil der Apparatur (Abb. 3.1.4). Der mechanische Teil der Apparatur wurde mit dieser Platte starr verbunden, aber mit Hilfe spezieller Dämpfungsplatten nach Möglichkeit von der dreischenkigen Halterung der Apparatur (Abb. 3.1.4) entkoppelt, die wiederum direkt auf steinernen Sockeln aufsitzt. Etwaige Störungen sollten hiermit im oberen Bereich des Gestells aufgefangen werden, was auf Grund des Abstands zur schwingenden Probe, von etwa einem Meter, gewährleistet sein dürfte.

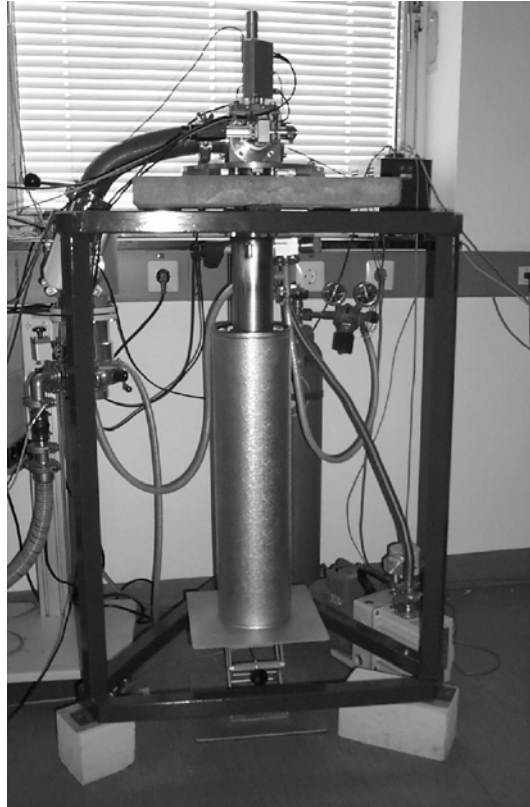


Abb. 3.1.4: Mechanischer Teil der Apparatur (vgl. mit Abb. 3.1.2.).

3.1.3. Das elektrostatische Anregungs- und Detektionssystem

Eine Probe bildet, zusammen mit einer Hochspannungselektrode, den Kondensator eines elektrischen Hochfrequenzoszillators (LC-Kreis, Abb. 3.1.5).

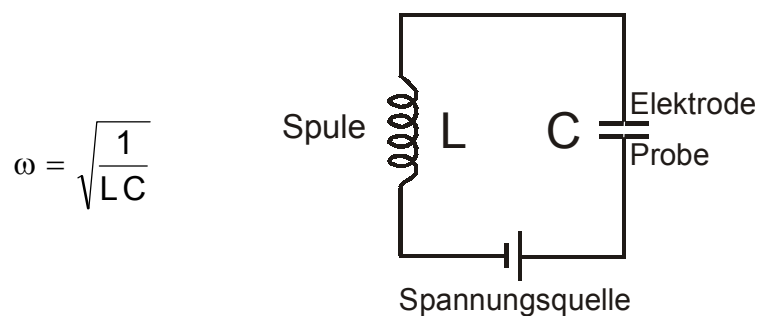


Abb. 3.1.5: Elektrischer Schwingkreis. Wenn der induktive X_L und der kapazitive Widerstand X_C gleich sind, also der Blindwiderstand null ist, gilt die Thomsonsche Gleichung (links), und der Schwingkreis schwingt mit der Resonanzfrequenz ω .

Die Spule des elektrischen Schwingkreises befindet sich, zusammen mit zusätzlicher Elektronik, außerhalb des evakuierbaren Probenraumes und ist Teil des HF-Oszillators

(Abb. 3.1.1 und 3.1.2, Typenbezeichnung siehe Anhang A.1.). Über ihn erfolgt die Gleichspannungs- (DC) und die Wechselspannungsversorgung (AC) des Schwingkreises, sowie die Signalabnahme. Die Gleichspannung dient zur Polarisierung der Probe, die Wechselspannung zur Schwingungsanregung. Der Oszillator stellt das Bindeglied zwischen dem mechanischen Teil der Apparatur, in der sich die Probe befindet, und der Mess- und Regelelektronik dar.

Eine periodische Probenschwingung führt zu einer Frequenzmodulation des HF-Signals bei gleicher Periode. Das frequenzmodulierte (Trägerfrequenz 60 MHz) Mess- und Anregungssignal wird über einen Demodulator (*Modulation Meter*[®] 8211 von Boonton[™]) abgenommen und in eine Wechselspannung U gewandelt. Dieses Signal wird mit den Frequenzfiltern (HP = Hochpassfilter und TP = Tiefpassfilter, Abb. 3.1.1), die als Bandpass geschaltet sind, gefiltert, um unerwünschte Schwingungsanteile oder Störsignale zu eliminieren (*Model 3362 Filter*[®] von Krohn-Hite[™]). Dieses Frequenzband sollte nicht zu schmal gewählt werden, da ansonsten die Eigenfrequenz beeinflusst werden kann. Durch die sinusförmige Wechselspannung U wird über die Elektrode eine elektrostatische Kraft F auf die Probe ausgeübt:

$$F = \frac{C |U|^2}{2s} \quad (3.1.1)$$

Der Abstand s zwischen Elektrode und Probe kann mit Hilfe einer Mikrometerschraube von außen verändert werden, denn, in Abhängigkeit von den mechanischen Eigenschaften und der Geometrie einer Probe, ist die zur Schwingungsanregung erforderliche Kraft von Probe zu Probe unterschiedlich und variiert mit der Temperatur.

Die Höhe der, zwischen 0 und 800 V stufenlos regelbaren, Wechselspannung U ist nach oben hin eingeschränkt, weil es ansonsten zu Kurzschlüssen kommen kann. Diese Tendenz nimmt mit ansteigender Temperatur zu. Typische Spannungswerte bei Messungen im Eigenfrequenzbereich liegen zwischen 200 und 300 V. Bei Oberschwingungen liegt die Wechselspannung tendenziell niedriger (100 - 200 V) als im Grundton, da die Kurzschlussneigung, wegen der dann prinzipiell kleineren Schwingungsamplituden und entsprechend niedrigeren Elektrodenabständen s , größer ist. In der Regel wird die Spannung während einer Messung konstant gehalten. Ein geregelter Verstärker (*Amplifier Filter*[®] T-4403 von Telbit[™]) hält automatisch die Amplitude und die Phase der Probenschwingung konstant.

Da es sich um einen Parallelschwingkreis handelt und die Probe in Resonanz schwingt, beträgt die Phasendifferenz zwischen der Anregung und der Probenschwingung $\pi/2 = 90^\circ$. Bei dieser Phasenlage ist das Verhältnis zwischen der Schwingungs- und

Anregungsamplitude am größten. Im Falle von Oberschwingungen ist dies auf Grund der Konstruktion des Verstärkers nicht immer so. Deshalb muss die Phasenlage unter Umständen manuell eingestellt werden.

Das demodulierte Meßsignal wird über einen schnellen A/D-Wandler einer Datenerfassungskarte (*Fast[®] 16-1-1* von Analogic[™]) zugeführt, die sich im PC befindet. Dieses Signal wird mit einem Oszilloskop wiedergegeben, so dass man jederzeit auf Veränderungen des Schwingungsverhaltens durch Eingriffe an den Einstellungen des Frequenzfilters, des Verstärkers oder des Probenabstandes, reagieren kann.

Die Probenlagerung erfolgt horizontal zwischen zwei Drahtschlaufen (Abb. 3.1.6) aus Nickel (Ni), bzw. Chromnickel (Cr/Ni) eines Thermoelementes (Typ K).

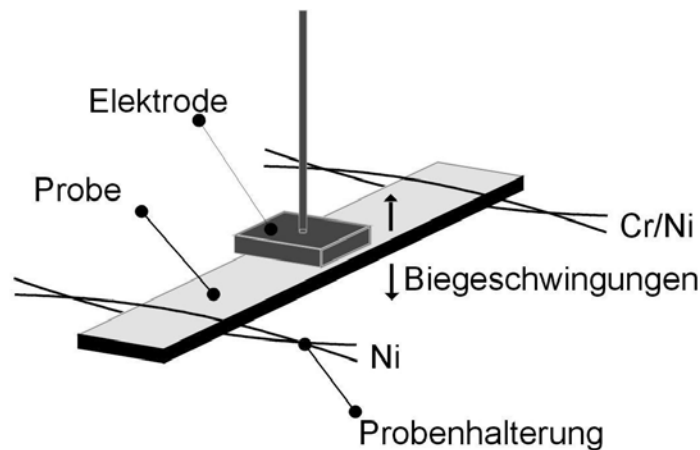


Abb. 3.1.6: Probenlagerung in den Drahtschlaufen eines Thermoelementes (Ni und Cr/Ni).

Ihre Positionen werden so gewählt, dass sie in den Schwingungsknoten einer Biegeschwingung im Eigenfrequenzbereich zu liegen kommen. Somit werden Einspannungseffekte, bzw. mechanische Verluste vermieden, welche die Dämpfungsmessungen verfälschen könnten. Man bezeichnet diese Art der Aufhängung auch als *frei-freie Probenlagerung*, im Unterschied zu Methoden, die mit einseitig eingespannten Balken arbeiten (siehe [61]).

Bei einer gegebenen Probenlänge l kann man durch die Wahl des Abstandes der beiden Drähte bestimmen, mit welcher Eigenfrequenz, bzw. in welchem Schwingungsmodus, eine Probe schwingen soll. Dies ist schematisch in Abbildung 3.1.7 dargestellt.

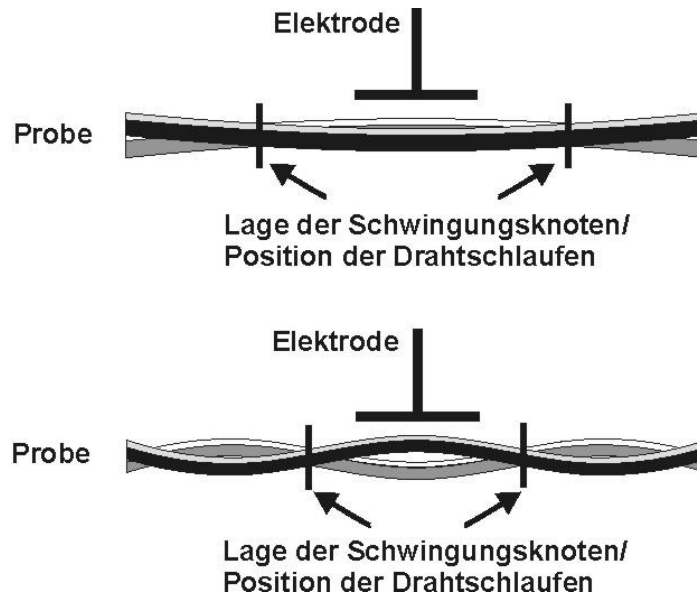


Abb. 3.1.7: Probenlagerung in den Drahtschlaufen eines Thermoelements während der Schwingungsanregung. Das obere Bild stellt eine Grundschwingung (Mode 1) mit 2 Schwingungsknoten, das untere eine Oberschwingung (Mode 3) dar, die 4 Schwingungsknoten aufweist (vgl. die Angaben mit Tab. 3.1).

Das obere Bild zeigt das Schwingungsverhalten bei einer Grundschwingung, das untere dasjenige einer zweiten Oberschwingung. Zur korrekten Positionierung der Drähte muss die Lage der Schwingungsknoten der gewünschten Eigenfrequenz berechnet werden. Die Knotenlagen für biegeschwingende Stäbe mit rechteckigem Querschnitt sind in der Tabelle 3.1 aufgeführt [90].

Mode n	Bezeichnung	n_K	x/l						f_n/f_0
1	Grundwelle	2	0.224	0.776					1
2	1. Oberwelle	3	0.132	0.500	0.868				2.76
3	2. Oberwelle	4	0.094	0.356	0.644	0.906			5.40
4	3. Oberwelle	5	0.073	0.277	0.500	0.723	0.927		8.93
5	4. Oberwelle	6	0.060	0.227	0.409	0.591	0.774	0.940	13.37

Tab. 3.1: Relative Position der Schwingungsknoten für die einzelnen Schwingungsmoden.

Angegeben sind die Schwingungsmoden n , die Positionierung der Drahtschlaufen in Bruchteilen x der Probenlänge l und die Anzahl n_K der Schwingungsknoten. Die zu erwartenden Eigenfrequenzen der Oberschwingungen ergeben sich aus dem Verhältnis der Frequenz f_n einer Oberschwingung zu der Eigenfrequenz f_0 der Grundschwingung. Diese Vorgehensweise soll am Beispiel einer typischen Probengeometrie an Hand der Abbildung 3.1.8 verdeutlicht werden, wobei die Daten der Tabelle 3.1 entnommen werden.

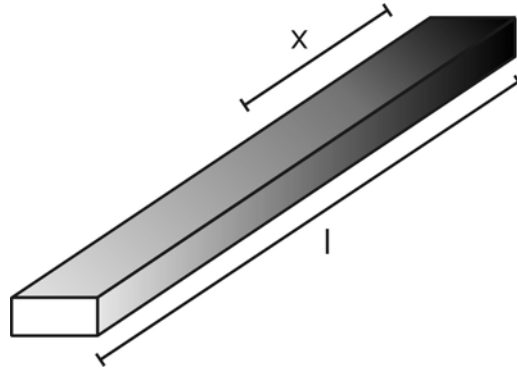


Abb. 3.1.8: Typische Probengeometrie.

Bei einer Probenlänge l von 50 mm liegen die beiden Schwingungsknoten der Grundschwingung (Mode 1) bei $x_1 = 0.224 \cdot 50 \text{ mm} = 11.2 \text{ mm}$, bzw. bei $x_2 = 0.776 \cdot 50 \text{ mm} = 38.8 \text{ mm}$. Die Differenz von 27.6 mm ($50 \cdot \{0.776 - 0.224\}$) entspricht dem Knotenabstand. Entspricht die Eigenfrequenz des Mode 1 genau 1 kHz, so beträgt sie im Falle der 1. Oberschwingung 2.76 kHz (f_n/f_0) usw. Es kommen allerdings nur Schwingungsmoden mit geradzahligem Anzahl von Schwingungsknoten in Frage, da sich die Elektrode immer in einem Schwingungsbauch befindet. Dementsprechend stünden, für dieses Beispiel, nur die 2. und die 4. Oberschwingungen mit 5.4, bzw. 13.37 kHz zur Verfügung.

Diese apparative Anordnung bietet wesentliche Vorteile. Zum einen besteht zwischen dem Messaufnehmer und der Probe kein direkter Kontakt. Somit ist weder eine negative Beeinflussung der Messergebnisse durch Einspannverluste, noch eine irreversible Veränderung der Proben zu erwarten. Zum anderen können einfache Proben verwendet werden. Die balkenförmigen Proben sind aus allen mechanisch bearbeitbaren Materialien herstellbar. Außerdem dienen die Auflagedrähte aus Nickel (Ni), bzw. aus Chromnickel (Cr/Ni) gleichzeitig auch als Thermoelemente. Die Temperaturmessung (mittels *Digitalmultimeter*[®], bzw. *-voltmeter*, *DMM*, bzw. *DVM 192* von Keithley[™]) erfolgt deshalb direkt an der Probe. Die Probe stellt gewissermaßen die Lötstelle eines Thermoelementes dar. Durch die freifreie Probenlagerung in den Schwingungsknoten kann man im Prinzip eine verlustfreie Probenlagerung erwarten, eine sorgfältige Probenmontage vorausgesetzt. Eine Diskussion von Messartefakten, die durch Einspanneffekte induziert sind, erübrigt sich daher (siehe dazu auch Abschnitt 4.1.1.).

3.1.4. Das Messverfahren

Das Messverfahren kann unterteilt werden in die Steuerung des Messablaufs und die eigentliche Messdatenerfassung, sowie in die Auswertung der gewonnenen Daten (Abschnitt 3.2.). Der zeitliche Verlauf der Messdatenerfassung erfolgt so, wie es in Abbildung 3.1.9 schematisch dargestellt ist.

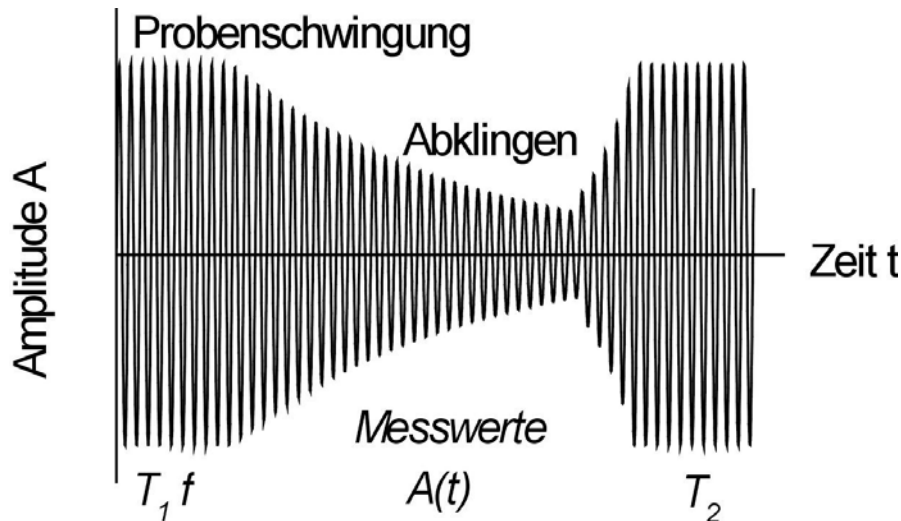


Abb. 3.1.9: Prinzipieller zeitlicher Verlauf einer Messung.

Dieser Messablauf wird folgendermaßen gesteuert: Zunächst wird eine Probe mit Hilfe der Regelelektronik und der Frequenzfilter zu einer stabilen Eigenschwingung angeregt. Der Elektrodenabstand darf einerseits nicht zu gering sein, um einen Kurzschluss (vgl. Abschnitt 3.1.3.) und eine mögliche Herabsetzung der Schwingungsfrequenz zu vermeiden. Während der Temperaturzyklen muss der Elektrodenabstand in unregelmäßigen Abständen nachgeregelt werden, einerseits wegen der Substratkrümmung, wenn es sich um einseitig beschichtete Proben handelt (siehe Abschnitt 5.1.1.A.), und andererseits auf Grund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Teilen der Apparatur.

Eine Messung beginnt mit der Ermittlung der Thermospannung, bzw. der Probentemperatur T_1 . Anschließend wird die Eigenfrequenz f der Probe gemessen (mit Frequenzzähler *HP 5316 B* von Hewlett-Packard™), die, im Falle niedriger Dämpfung, unabhängig davon ist, ob die Schwingungsanregung nun ein- oder ausgeschaltet ist. Daraufhin wird die Schwingungsanregung über eine Relaischaltung (Gerätetyp *UI 488* von Telbit™) kurzzeitig abgeschaltet und das freie Abklingen der Schwingungsamplitude $A(t)$ erfasst (vgl. Abb. 3.1.9). Aus der gemessenen Amplitude $A(t)$ werden das logarithmische Dekrement Λ (vgl. Gl. 2.3.22), bzw. die Dämpfung Q^{-1} (vgl. Gl. 2.3.21) bestimmt.

Pro Messpunkt wird jeweils über 5 einzelne Dämpfungsmessungen gemittelt. Nach der letzten Einzelmessung kommt es erneut zu einer Temperaturmessung T_2 . Der Mittelwert $(\{T_1 + T_2\}/2)$ der beiden Temperaturen T_1 und T_2 wird dem aktuellen Dämpfungs-, bzw. Frequenz-Messwert (f) zugeordnet und ergibt so die Proben temperatur T der einzelnen Messwerte $Q^{-1}(T)$, bzw. $f(T)$. Alle Zwischenwerte der einzelnen Dämpfungen, mitsamt den jeweiligen Standardabweichungen, können am Bildschirm eingesehen werden. Nach jedem vollständigen Messzyklus besteht die Möglichkeit, durch eine Änderung der Mess-, bzw. Geräteparameter oder des zeitlichen Programmablaufs, in den laufenden Messvorgang einzugreifen (siehe Anhang A.10.).

Bestimmung des logarithmischen Dekrements

Das logarithmische Dekrement Λ , bzw. die Dämpfung, wird nicht nur aus den Maxima, bzw. Minima, sondern durch Integration der Schwingungsamplituden ermittelt (Abb. 3.1.10, grau unterlegt). Durch die Nutzung der gesamten Signalinformation wird der Einfluss von Störungen verringert.

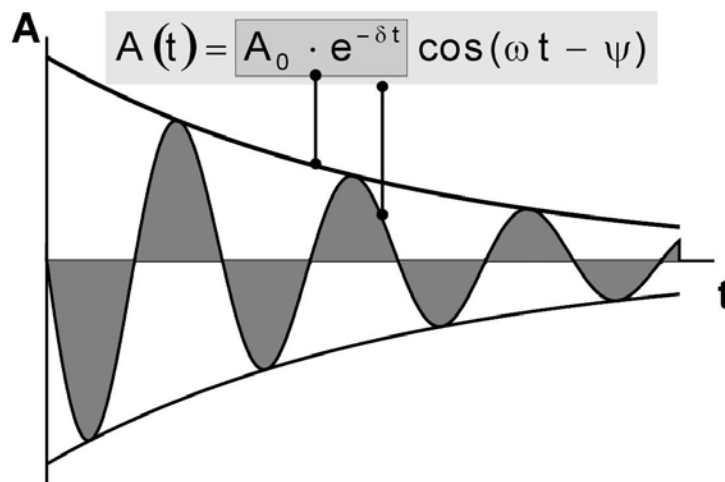


Abb. 3.1.10: Zur Erhöhung der Genauigkeit wird das logarithmische Dekrement aus den Integralen der Halbwellen (grau) berechnet, anstatt lediglich aus den Maximalwerten der Probenschwingung. Die Gleichung repräsentiert das Schwingungssignal, bzw. den Amplitudenabfall der Maximalwerte.

Die Integration erfolgt über die einzelnen Halbwellen. Zur Korrektur der einzelnen Integrale in den Randbereichen, also vor und hinter den Nulldurchgängen, wird eine Dreiecksberechnung zwischen den jeweiligen Punkten P1 und P2 durchgeführt (Abb. 3.1.11).

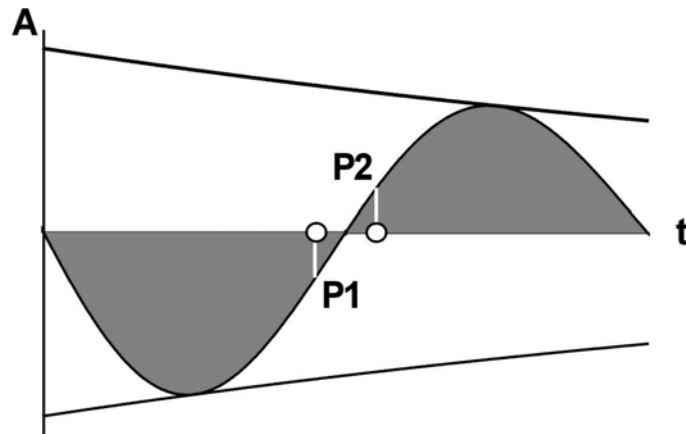


Abb. 3.1.11: Die Signalkorrektur im Bereich der Nulldurchgänge erfordert die Addition, bzw. die Subtraktion des Signals zwischen P1, bzw. P2 und der Null-Linie. Sie entspricht jeweils einer Dreiecksberechnung in diesem Bereich.

Diese Maßnahme dient zur Erhöhung der Messgenauigkeit, kostet allerdings erhebliche Rechenzeit. Für die insgesamt hohe Auflösung des Verfahrens, bzw. den geringen Fehler von unter 1 % (Abschnitt 3.3.), erscheint diese Maßnahme gerechtfertigt. Nach der logarithmischen Auftragung der paarweise summierten Integrale der Halbwellen gegen ihre Laufzahl (Gl. 2.3.22), erhält man das logarithmische Dekrement durch lineare Regression. Der Gesamtablauf des Messvorgangs, sowie die Struktur des Messprogramms werden in einem Flussdiagramm der Abbildung 3.1.12 illustriert.

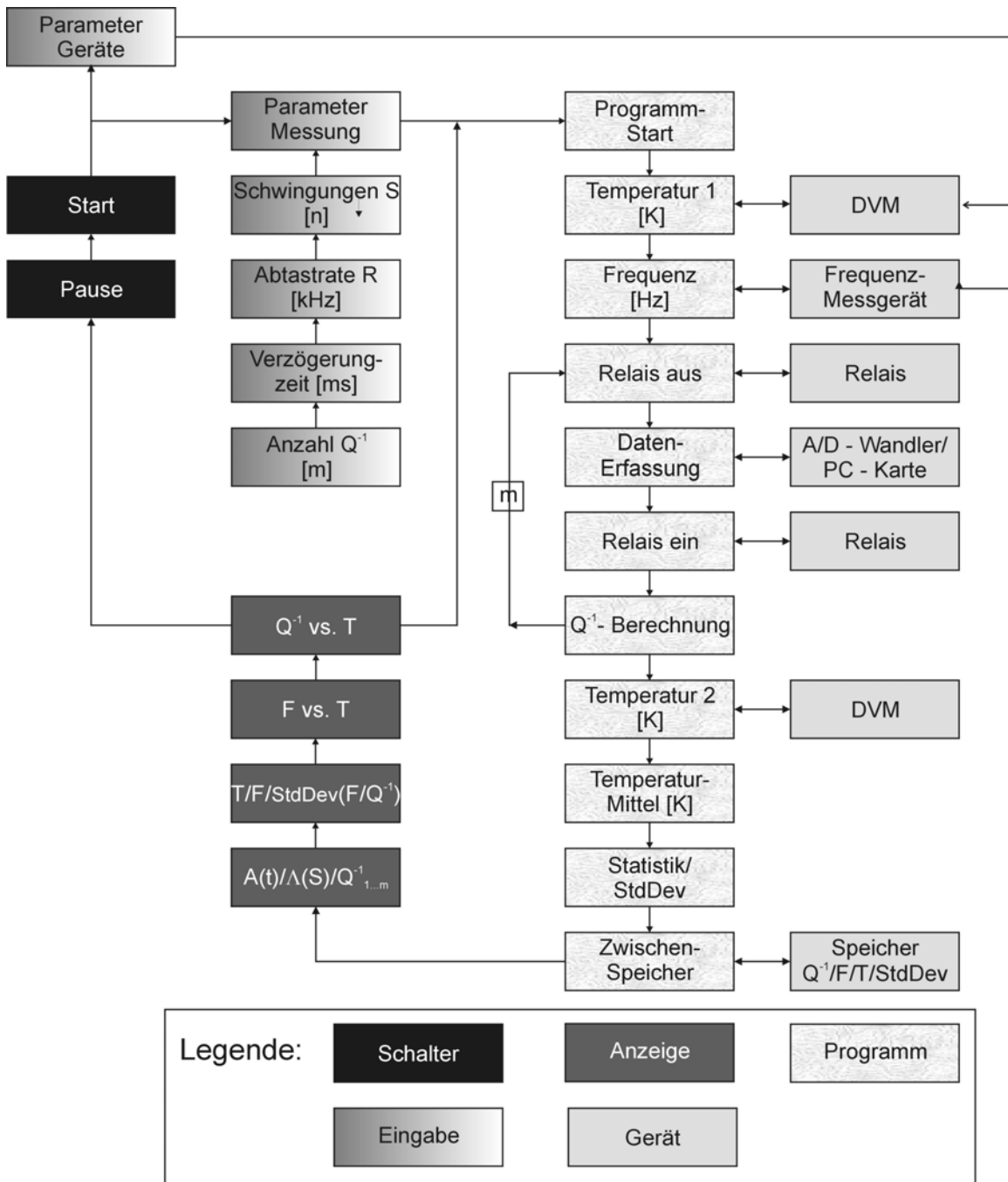


Abb. 3.1.12: Schematische Darstellung der Steuerung eines Messvorganges. Er beginnt oben links mit der Eingabe von Parametern, die entweder die Messdatenerfassung (A/D-Wandler) oder Geräte (DVM, Frequenzmessgerät) betreffen. Die Parameter können sich sowohl aus der Schwingungsfrequenz, als auch aus dem Dämpfungsverhalten einer Probe ergeben. Bei der *Verzögerungszeit* handelt es sich beispielsweise um das Intervall zwischen der Abschaltung der Anregung, mit Hilfe einer Relaischaltung (vgl. mit Abb. 3.1.9), und dem Einsetzen der Datenerfassung. Nach dem Betätigen der Taste *Start* beginnt die Programm-Routine mit der Messung von Temperatur 1. Diese erfolgt, entsprechend dem Schema, in vertikaler Richtung. Ganz rechts sind die Geräte aufgeführt, mit denen an betreffender Stelle kommuniziert wird, welche entweder Messdaten erfassen (z. B. Digitalvoltmeter DVM) oder die Probenanregung steuern (*Relais*). Nach dem Ermitteln, bzw. Berechnen der Messergebnisse, die im Zwischen-Speicher abgelegt werden, erfolgt deren Anzeige. Eine Messung kann nach einem vollständigen Umlauf unterbrochen werden (*Pause*), um beispielsweise Parameter an aktuelle Gegebenheiten anpassen zu können.

3.1.5. Die Wahl geeigneter Messparameter

Die möglichst genaue Bestimmung sehr niedriger Dämpfungen im Bereich von 10^{-5} - 10^{-4} erfordert die Erfassung einer angemessen hohen Anzahl abklingender Schwingungen, bei gleichzeitiger hoher Güte des Schwingungssignals. Diese Voraussetzung ist insbesondere durch eine leistungsfähige Datenerfassungskarte¹ zufriedenstellend gegeben. Derzeit können mehr Daten erfasst werden, als die vorhandene Rechenkapazität des Computers, unter Berücksichtigung einer sinnvollen zeitlichen Abfolge des Messprogramms, bewältigen kann.

Die Ursache liegt in dem relativ aufwendigen Verfahren zur Schwingungsanalyse. Konsequenzen für die Wahl geeigneter Messparameter ergeben sich aber, ungeachtet der aktuell verfügbaren Computersysteme, letztendlich aus dem Dämpfungsverhalten eines Materials (Abb. 3.1.13), wovon im folgenden die Rede sein wird.

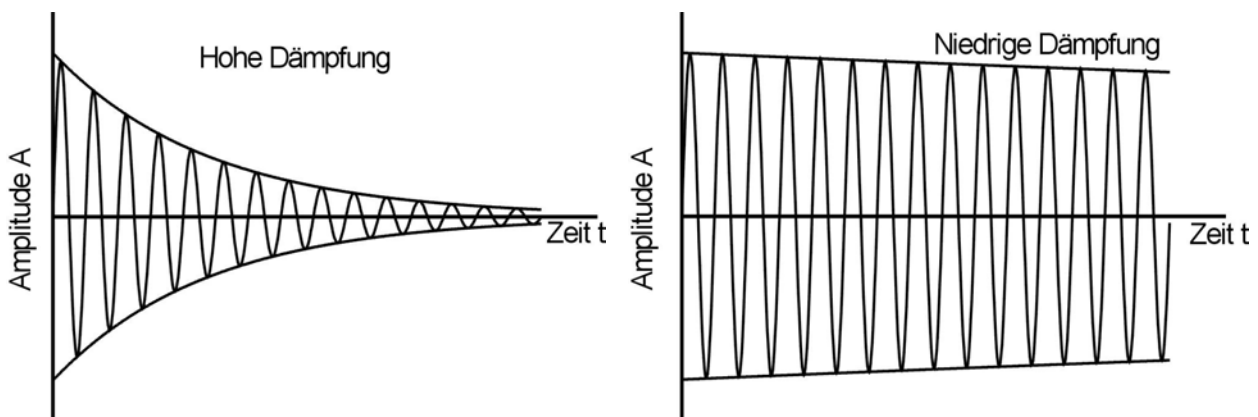


Abb. 3.1.13: Beispiele für das Abklingverhalten bei hoher Dämpfung (links) und bei niedriger Dämpfung (rechts).

Bei hoher Dämpfung (Abb. 3.1.13, linkes Bild) sollte die Schwingung zu Beginn des Abklingens, also möglichst ohne Zeitverzug zwischen der Abschaltung und der Datenerfassung, und mit einer hohen Auflösung, erfasst werden. Denn mit zunehmender Zeit wird, zumindest bei einer realen Messung, das Verhältnis von Schwingungsamplitude zum Rauschen immer kleiner. Darüber hinaus wird die Probenschwingung zunehmend instabiler, gegebenenfalls kann der Nulldurchgang sogar verschoben sein, so dass grobe Messfehler die Folge sein können.

Im Falle niedriger Dämpfung (Abb. 3.1.13, rechtes Bild), wie in unserem Fall, sind so viele Schwingungsamplituden wie möglich zu erfassen. Allerdings müssen die dabei

¹ Maximale Abtastrate = 1 MHz, bei einer Auflösung von 16 bit.

anfallenden Datenmengen innerhalb einer angemessenen Zeit¹ ausgewertet werden können. Zwischen der Anzahl S der zu erfassenden Schwingungen und der Rechengeschwindigkeit muss daher ein Kompromiss eingegangen werden. In diesem Zusammenhang sind auch die Eigenfrequenz f und die Abtastrate R , also die Schnelligkeit der Datenerfassung, wichtig. Die Anzahl P der Messpunkte beträgt:

$$P = \frac{S \cdot R}{f} \quad (3.1.2)$$

Die Anzahl P der Messpunkte, die pro Einzelmessung analysiert werden können, liegt derzeit bei etwa $P = 4 \cdot 10^4$. Eine optimale Auflösung (P/S) einer Schwingungsperiode wird mit etwa 100 beziffert, da mit höheren Werten erfahrungsgemäß keine wesentliche Verbesserung der Messgenauigkeit zu erreichen ist. Letztlich gibt die Schwingungsfrequenz f die Auswahl der Abtastrate R vor, weswegen sie für die Auswahl der Messparameter maßgebend ist. Die Konsequenzen dieser Vorgaben soll an Hand zweier Beispiele erläutert werden:

A. Wenn die Eigenfrequenz f einer gegebenen Probe 1 kHz beträgt, erhält man die gewünschte Auflösung (P/S) mit einer Abtastrate $R = 100$ kHz. In diesem Fall kann also das Abklingen von 400 Schwingungen S ($S = P/100 = 400$) erfasst und ausgewertet werden. Erhöht man nun die Anzahl an Schwingungsperioden S zur Verbesserung der Messgenauigkeit (niedrige Dämpfung, Abb. 3.1.13 rechts), geht dies zu Lasten der Auflösung (P/S). Ein Entgegenwirken durch Erhöhung der Abtastrate R treibt jedoch die Anzahl der Messpunkte P und somit die Rechenzeit in die Höhe.

B. Bei einer Messfrequenz von 13 kHz und einer maximalen Abtastrate $R = 1$ MHz ist eine Auflösung von höchstens 77 zu erreichen. Die maximale Anzahl erfassbarer Schwingungsperioden S beträgt dann sogar 520. Allerdings täuscht dieser Wert darüber hinweg, dass eine Frequenzerhöhung prinzipiell eine Verringerung des Dämpfungsniveaus mit sich bringt ($Q^{-1} \propto 1/f$, bzw. $Q^{-1} \propto 1/\omega$, siehe Gl. 2.2.18), so dass man ohnehin beträchtlich mehr Schwingungsperioden S erfassen müsste, um die gleiche Präzision wie im Grundton zu erreichen. Entsprechend unterschiedlicher Eigenfrequenzen, je nach Material, Probengeometrie oder Schwingungsmode, sind jeweils andere Parameter zu wählen.

¹ Angemessen bedeutet, dass zur Datenanalyse zwischen der ersten und der zweiten Temperaturmessung jedes einzelnen Messzyklus nicht zuviel Zeit verstreichen darf, weil sich ansonsten ein systematischer Fehler bei der Temperaturbestimmung ergibt. Dasselbe Argument gilt auch für die Bestimmung der Dämpfung, die in der Regel aus 5 Einzelmessungen ermittelt wird. Je mehr Zeit zwischen den Einzelmessungen verstreicht, desto größer wird die Streuung der Einzelwerte Q^{-1} . Die Mittelung der Daten zur Erhöhung der Präzision würde dabei ad absurdum geführt. Im Einzelfall wird man eine Kompromisslösung anstreben, die sich schließlich in der Wahl der Messparameter niederschlägt, wozu auch die Anzahl m der Einzelmessungen gehört (vgl. Abb. 3.1.12).

3.2. Auswertung der mechanischen Spektren

Die Auswertung der Dämpfungsspektren $Q^{-1}(T)$ besteht im wesentlichen aus zwei Teilen. Zunächst ist der Signalanteil einer dünnen Schicht vom Spektrum des gesamten Substrat / Schicht-Verbundes zu separieren (Abschnitt 3.2.1.). Die eigentliche Analyse der Schichtdämpfung Q_F^{-1} erfolgt anschließend über einen Anpassungsprozess (Abschnitt 3.2.2.). Die vorgestellte Art und Weise der Separation der Daten mag vergleichsweise aufwendig erscheinen, ist aber für die quantitative Bewertung der Messdaten von großer Bedeutung. Deshalb werden die Überlegungen, die der Methode zu Grunde liegen, im nächsten Abschnitt ausführlich erläutert.

3.2.1. Vorverarbeitung der Messdaten

Die Grundlage zur Spektrenauswertung bildet zunächst die Gleichung 2.4.9, welche die Dämpfung eines Substrat / Schicht-Verbundes beschreibt. Die Dämpfung einer dünnen Schicht ist somit gegeben:

$$Q_F^{-1} = \frac{Q_C^{-1} - Q_S^{-1}}{3n \left(\frac{E_F h_F}{E_S h_S} \right)} \quad (3.2.1)$$

Die Vorgehensweise bestünde nun darin, die Differenz aus Substrat- Q_S^{-1} und Verbund-Dämpfung Q_C^{-1} mit einer konstanten Größe, bestehend aus den E-Moduln von Substrat E_S und Schicht E_F und den jeweiligen Dicken h , zu skalieren. Davon ist aus zwei Gründen abzuraten. Erstens sind die E-Moduln in unterschiedlichen Ausmaße von der Temperatur abhängig, und zweitens könnte die Haftung eine Rolle spielen (vgl. Abschnitt 2.4.5). Außerdem bestehen die Siliziumsubstrate selbst aus mehreren Lagen unterschiedlicher Materialien (Si, SiO₂, Si₃N₄, bzw. SiN_x und Pt, siehe Abschnitt 3.4.1.). Mit anderen Worten: Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass der Ausdruck in der Klammer über den gesamten (gemessenen) Temperaturbereich konstant ist. Also wurde überprüft, inwiefern sich der Quotient der E-Moduln als Funktion der Temperatur auf die Spektren auswirkt. Den Rechnungen liegen Literaturdaten der E-Moduln von Cu [91] und Si [63] zu Grunde, entsprechend der kristallografischen Orientierungen der Probenlängsachse. Für Silizium in der Richtung <110> beträgt daher der Wert bei Raumtemperatur 169.5 GPa [63]. Da

Kupferschichten eine starke (111)-Texturierung aufweisen, kann in guter Näherung der E-Modul der $\langle 110 \rangle$ -Richtung angenommen werden, der bei Raumtemperatur etwa 131 GPa [91] beträgt. Diese Annahme wird in Abschnitt 4.2.3. näher begründet¹. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.2.1 dargestellt. Neben den temperaturabhängigen Quotienten E_F/E_S (exp) ist auch der konstante Wert E_F/E_S (konst.) bei Raumtemperatur (Gl. 3.2.1) eingezeichnet. Die Quotienten wurden auf den Wert 1 bei Raumtemperatur normiert. Die Skala der E-Moduln steht rechts, diejenige der Quotienten links. Der E-Modul des Kupfers fällt wesentlich stärker ab als derjenige des Siliziums.

Es stellte sich heraus, dass der Quotient der E-Moduln (E_F/E_S) aus experimentellen Literaturdaten² um bis zu 16% (bei der Maximaltemperatur) abnimmt. Diese Abweichung, die zudem mit dem Verhältnis der Schichtdicken (h_F/h_S) skaliert, führt zu einem systematischen Fehler, der sich mit zunehmender Temperatur in einer niedrigeren Maximumhöhe äußert. Für eine 2 μm dicke Kupferschicht auf einem 525 μm dicken Siliziumsubstrat beispielsweise (Abschnitt 4.2.5.) beträgt der Unterschied, auf Grund der Datenauswertung, immerhin 25%. Dabei ist auch eine systematische Temperaturverschiebung der Dämpfungsmaxima nicht auszuschließen³.

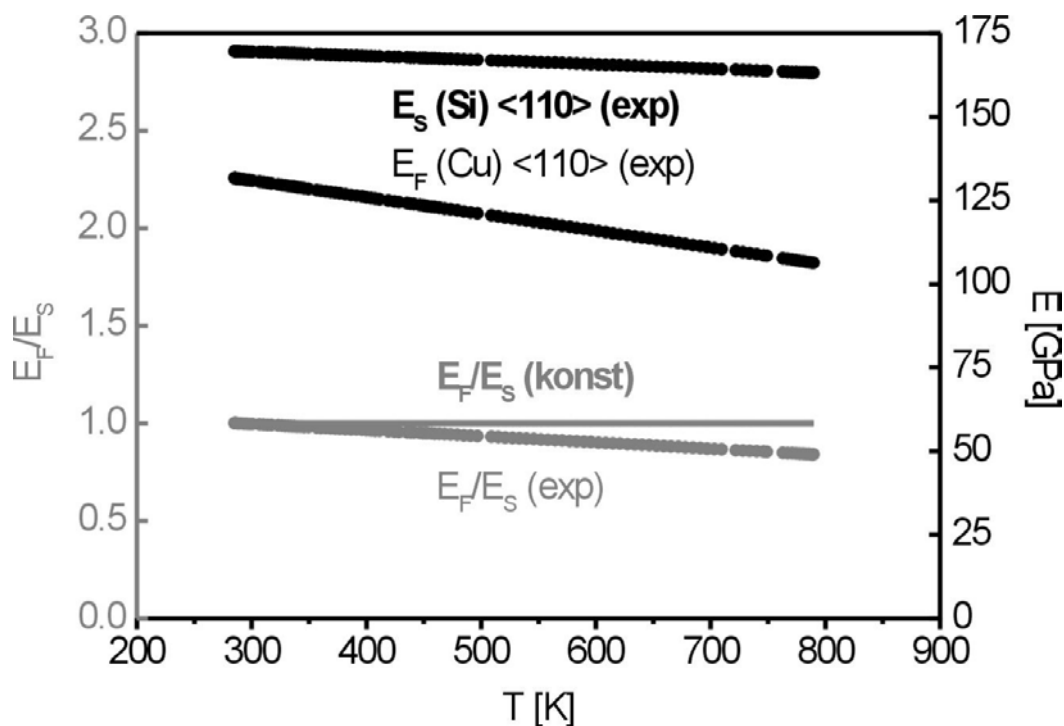


Abb. 3.2.1: Darstellung der experimentellen temperaturabhängigen E-Moduln von Silizium (Si) und Kupfer (Cu) in Richtung $\langle 110 \rangle$ (oben) und ihrer Quotienten (unten).

¹ Aus Abschnitt 4.2.3. geht außerdem hervor, dass die Annahme dieses Wertes tats. berechtigt ist.

² Die Daten sind in Anhang B.1. und B.2. aufgeführt.

³ Wegen der Asymmetrie der Dämpfungsmaxima (siehe unten).

Eine alternatives Auswerteverfahren besteht in der Einbeziehung der Frequenzen f , die in direktem Zusammenhang mit den E-Moduln, bzw. den Probengeometrien stehen (Gl. 2.4.14). Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die damit verbundene Elimination des Haftungskoeffizienten γ . Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.4.16 lautet die Schichtdämpfung Q_F^{-1} :

$$Q_F^{-1} = \left[\frac{Q_C^{-1} - Q_S^{-1}}{\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} + \frac{\rho_F h_F}{\rho_S h_S}} \right] \quad (3.2.2)$$

Für die Berechnung von Q_F^{-1} sind die temperaturabhängigen Dämpfungen ($Q_C^{-1}(T)$, $Q_S^{-1}(T)$) und der Frequenzen ($f_C^2(T)$, $f_S^2(T)$), sowohl der Substrat / Schicht-Verbunde (C), als auch der Substrate (S) erforderlich. Die Daten der Verbunde sind jeweils in Form von Messdaten vorhanden, diejenigen der Substrate aber nur zum Teil. Das liegt daran, dass es (aus praktischen Gründen) nicht möglich war, alle Substrate vor der Präparation der Schichten zu messen. Die bisherigen Messungen verschiedener Chargen von Siliziumsubstraten haben allerdings eine sehr gute Übereinstimmung der Dämpfungen gezeigt. Deshalb kann für jede Dicke der Substrate jeweils eine einzige mittlere Referenzkurve (vgl. Abschnitt 4.1.1.) für die Dämpfung verwendet werden.

Im Gegensatz zur Dämpfung, zeigten die Eigenfrequenzen der Substrate $f_S^2(T)$ allerdings beträchtliche Unterschiede (siehe Abb. 4.1.3). Dies liegt vor allem an den geringfügig unterschiedlichen Probenabmessungen. Die Frage lautet also, inwiefern eine allgemeine Anpassungsfunktion auch für die Frequenzen der Substrate gefunden werden kann. Dies ist prinzipiell an Hand der Gleichung 2.4.14, in Kenntnis der exakten Probengeometrie, möglich. Problematisch sind allerdings die Dickenunterschiede der Substrate untereinander, bzw. Inhomogenitäten der Waferdicken. Denn die Dickenprotokollierung¹ (siehe Anhang A.2.) hat gezeigt, dass die Angabe einer mittleren Scheibendicke, stellvertretend für die Dicke h_S einer Substratprobe, nur bedingt gültig ist.

¹ Unter Dickenprotokollierung werden, von der Herstellerfirma durchgeführte, Dickenmessungen an fünf Referenzpunkten der Siliziumscheiben verstanden. Das arithmetische Mittel aus diesen Dickenwerten wird den balkenförmigen Proben (siehe Abb. 3.4.1) zugeordnet, die anschließend aus dieser Scheibe geschnitten wurden (siehe dazu die Angaben in Tab. A.2.1 und A.2.2).

Bei Raumtemperatur betragen die Abweichungen zwar höchstens 1.2 % ($\approx \pm 5 \mu\text{m}$), aber die Ungenauigkeit wächst mit zunehmender Temperatur¹, entsprechend der oben ausgeführten Temperaturabhängigkeit der E-Moduln. Das untersuchte Wafermaterial ist offenbar wellig, so dass seine mittlere Dicke (vgl. Anhang A.5.) nicht ohne weiteres als Dicke eines einzelnen Probenstreifens verwendet werden kann. Insofern wurde von Dickenmessungen der Substrate generell abgesehen.

Eine exaktere Behandlung geschieht nun, indem die Substratfrequenzen aus den Frequenzmessungen f_C der Substrat / Schicht - Verbunde nach Gleichung 2.4.10 abgeleitet werden, die zur Verdeutlichung an dieser Stelle zum wiederholten Male dargestellt wird (Gl. 3.2.3 mit der Anzahl n der Schichten gleich 1).

$$\left(\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} \right) = \left(\frac{3 E_F}{E_S} - \frac{\rho_F}{\rho_S} \right) \left(\frac{h_F}{h_S} \right) \quad (3.2.3)$$

Unter der Annahme idealer Haftung² ($\gamma = 1$) kann im Prinzip, mit Hilfe der Massendichten (ρ_{Si} , ρ_{Cu}) und der E-Moduln E , aus der Frequenz f_C der Verbunde bei Raumtemperatur (300 K), auf diejenige der Substrate f_S geschlossen werden und somit auch auf die tatsächliche Substratdicke h_S (Gl. 2.4.14). Da jedoch damit zu rechnen ist, dass der effektive E-Modul E_F der Dünnschicht ein anderer ist, als derjenige von massivem Kupfer, wird diese Vorgehensweise an zwei Proben³ geeicht, von denen sowohl die Substratfrequenzen f_S , als auch die Frequenzen f_C der Verbunde bekannt sind. Die Gleichung 3.2.3 besitzt die allgemeine Form $x = y \cdot z$. Der Ausdruck für y , der als einzige Unbekannte den effektiven E-Modul E_F der Schicht beinhaltet, kann somit berechnet werden:

$$y = \left(\frac{3 E_F}{E_S} - \frac{\rho_F}{\rho_S} \right) = \left(\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} \right) / \left(\frac{h_F}{h_S} \right) \quad (3.2.4)$$

Aus dem Mittelwert der beiden Werte für y (-1.435/-1.455) ist es von nun an möglich, aus der Kenntnis der Schwingungsfrequenz f_C eines Verbundes, auf die zugehörige Substratfrequenz f_S zu schließen (Gl. 3.2.5).

¹ Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn Spektren zu untersuchen sind, die unsymmetrische Dämpfungsmaxima und unterschiedliche Dämpfungsuntergründe aufweisen, wie in unserem Falle, nämlich bei Kupfer auf Silizium (Abschnitt 4.2.).

² Zur Verifikation des Verfahrens (Abschnitt 4.2.3.) dienten Proben, die sowohl vor als auch nach der Beschichtung mit Kupfer gemessen wurden.

³ Es handelte sich um zwei $2 \mu\text{m}$ dicke Kupferschichten auf $525 \mu\text{m}$ dicken Substraten (Tab. A.6.1 / A.6.2, U110 / U115): $f_S = 1846.2 / 1844.3 \text{ Hz}$, bzw. $f_C = 1841.2 / 1839.2 \text{ Hz}$ und $h_S = 527.3 / 526.8 \mu\text{m}$.

$$f_s(300\text{K}) = \frac{f_c(300\text{K})}{\sqrt{\left(\left(\frac{3E_F}{E_s} - \frac{\rho_F}{\rho_s}\right)\left(\frac{h_F}{h_s}\right) + 1\right)}} = \frac{f_c(300\text{K})}{\sqrt{\left(-1.445 \frac{h_F}{h_s} + 1\right)}} \quad (3.2.5)$$

Anschließend wird die Substratfrequenz f_s als Funktion der Temperatur berechnet. Da der Frequenzgang der gemessenen Substrate, im übrigen auch diejenigen der Verbunde, über den gesamten erfassten Temperaturbereich parabolisch abfällt (vgl. Abb. 4.1.3), kann man auf die kompletten Messungen verzichten, wenn der Abfall der Frequenzgänge von Probe zu Probe im wesentlichen übereinstimmt.

Um dies herauszufinden, wurden die gemessenen Frequenzspektren von acht Substraten durch Polynome ($f_s = A - BT - CT^2$) als Funktion der Temperatur angepasst (siehe Anhang A.3.), wovon sechs davon in Abbildung 4.1.3 dargestellt sind.

Es hat sich gezeigt, dass die Durchschnittswerte der so ermittelten Anpassungsparameter, B und C (Anhang A.4.), die Frequenzverläufe $f_s^2(T)$ der 525 μm dicken Substrate¹ nahezu exakt beschreiben (siehe Abb. 4.1.4), so dass der Achsenabschnitt A ($T = 0$) ebenfalls berechnet werden kann:

$$A = f_s(300) + 5.093 \cdot 10^{-2} \cdot 300 + 1.272 \cdot 10^{-5} \cdot 300^2 \quad (3.2.6)$$

Unterschiede im Achsenabschnitt A ergeben sich durch die unterschiedliche Substratdicke, während die Parameter B und C, entsprechend der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls, materialspezifische Konstanten sind. Somit erhält man die gesuchte allgemeine Anpassungsfunktion für die Substratfrequenzen $f_s(T)$. Die maximalen Abweichungen zwischen den individuellen Anpassungskurven der gemessenen Frequenzspektren f_s und derjenigen aus den gemittelten Anpassungsparametern betragen lediglich ± 0.5 Hz (siehe Anhang A.4.), rechte Spalte *Kontrolle*), entsprechend einem relativen Fehler von $2 \cdot 10^{-4}$. Der Frequenzunterschied käme einer Abweichung in der Substratdicke von ± 0.1 μm gleich (Gl. 2.4.14 und Anhang A.3.). Die soeben vorgestellten Maßnahmen zur Ermittlung der Substratfrequenzen $f_s(T)$, welche die Gleichungen 3.2.5 und 3.2.6 umfassen, wurden für alle Proben auf 525 μm dicken Substraten, mit Hilfe einer Software zur Tabellenkalkulation, routinemäßig ausgeführt (siehe Anhang A.6.), bei denen die Frequenzen zuvor nicht bekannt waren. Der weitere Fortgang der Spektrenauswertung ist Teil einer speziellen Auswertesoftware, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

¹ Dies gilt offensichtlich nicht für die dünneren 280 μm dicken Substrate (siehe Abb. 4.1.6).

3.2.2. Anpassung der Dämpfungsspektren

Die Spektren wurden mit einer Software angepasst, die am MPI für Metallforschung, speziell für die Analyse der inneren Reibung, entwickelt wurde [92]. Diese Auswerterroutine wurde für die Auswertung von Substrat / Schicht-Verbunden modifiziert, so dass sowohl die Extraktion der Schichtdämpfung Q_F^{-1} (nach Gl. 3.2.2), als auch die Spektrenanpassung in einem einzigen Prozess erfolgen kann.

Der Anlass hierzu bestand ursprünglich in der Untersuchung der Haftung von dünnen Schichten, da mit dieser Herangehensweise der Haftungskoeffizient γ eliminiert (vgl. Gl. 2.4.16) wird. Die Anpassung und die Vorverarbeitung der Spektren erfolgen also mit einer einzigen Routine. Zunächst werden die Messdaten eines Substrat / Schicht-Verbundes, sowie die Anpassungsparameter der Dämpfung und der Frequenz des Substrats eingelesen, letztere in Form der Koeffizienten ihrer Polynome, die in einer eigenen Datei speziellen Formats abgelegt sind (siehe Anhang A.7.). Die Dicken des jeweiligen Substrates h_S (siehe vorherigen Abschnitt, bzw. Anhang A.6.) und der Schicht h_F sind manuell einzugeben.

Typische Spektren können in einen Untergrund verschiedenen Typs (linear, parabolisch, exponentiell) und einen oder mehrere Debye-Dämpfungsmaxima, falls vorhanden, zerlegt werden (vgl. Abb. 4.2.2). Die bei der Anpassungsroutine variierbaren Parameter eines Maximums sind die Temperaturlage, die Intensität (vgl. Abb. 2.2.10) und die Aktivierungsenthalpie H' . Letztere, bestimmend für die Breite eines Maximums, ist nicht mit der Aktivierungsenthalpie H aus der Frequenzverschiebung (vgl. Gl. 2.2.24) zu verwechseln. Beide sind gleich im Falle eines unverbreiterten Debyemaximums. Liegt eine Verbreiterung vor, so hat man es mit einem Spektrum von Relaxationszeiten (vgl. Gl. 2.2.23) zu tun, deren Schwerpunkt durch die Aktivierungsenthalpie H gekennzeichnet ist.

Eine lineare Anpassung des Untergrundes ergab keine adäquate Temperaturlage auf Grund der erheblichen Asymmetrie der Maxima und wurde auch dem Tieftemperaturanteil nicht gerecht. Eine generelle exponentielle Anpassung brachte oftmals große Unsicherheiten mit sich, sowohl bezüglich der Intensität, als auch hinsichtlich der Temperaturlage der Maxima. Infolgedessen wurde der Untergrund in der Regel parabolisch ansteigend angepasst (vgl. Abschnitt 4.2.4).

Zusammenfassung der Auswerteschritte

1. Einmalige Anpassung des typischen temperaturabhängigen Dämpfungsverlaufs eines Substrates $Q_s^{-1}(T)$ mit einem Polynom 6. Ordnung (siehe Abb. 4.1.2, bzw. 4.1.5).
2. Einmalige Anpassung der temperaturabhängigen Frequenzverläufe (Anhang A.3.) aller vorhandenen Substratmessungen mit einem Polynom 2. Ordnung (Parameter A, B und C, siehe Anhang A.4.).
3. Einmalige Bestimmung des arithmetischen Mittels der Anpassungsparameter B und C (Anhang A.4.).
4. Anpassung des individuellen, temperaturabhängigen Frequenzverlaufes $f_C(T)$ des Substrat / Schicht-Verbundes mit einem Polynom zweiter Ordnung zur Bestimmung der jeweiligen Substratdicke h_s (Anhang A.6.).
5. Berechnung der zu erwartenden Substratfrequenz f_s bei Raumtemperatur aus dem entsprechenden Wert $f_C(300\text{ K})$ des Verbundes (Gl. 3.2.5 und Anhang A.6.).
6. Berechnung der Substratfrequenz für $T = 0$ (Parameter A, Gl. 3.2.6 und Anhang A.6.) für den betreffenden Substrat / Schicht - Verbund.
7. Erstellung einer Substratdatei, in welche die Koeffizienten aus den Schritten 1., 3. und 6. eingetragen werden (Anhang A.7.).
8. Dateneingabe der Dämpfungs- und Frequenzspektren eines Substrat / Schicht-Verbundes, sowie der Substratdatei und Anpassung des jeweiligen Dämpfungsspektrums mit dem Programm *Debye-Film*. Ein **Auswertebeispiel** in Abschnitt 4.2.1 zeigt die Zwischenschritte dieses Verfahrens.

3.3. Fehlerbetrachtung

Als mögliche Fehlerquellen bei den Dämpfungsmessungen kommen verschiedene Ursachen in Frage:

- Signalrauschen
- mechanische Störungen
- Mess- und Auswertefehler

A. Messgrößen

Innere Reibung Q^{-1} : Zur Fehlerabschätzung wird die schon während der Messungen aufgezeichnete Standardabweichung der Streuung zwischen den einzelnen Dämpfungswerten herangezogen, aus deren Mittelwert dann der jeweilige Messpunkt resultierte. Der relative Gesamtfehler wird aus 10 Messungen von Proben mit unterschiedlichen Schicht- und Substratdicken ermittelt. Er ergibt sich jeweils aus den Quotienten der mittleren Standardabweichung und der mittleren Dämpfung aller Messpunkte. Insgesamt ergibt sich damit eine durchschnittliche Streuung der Dämpfungswerte von $\Delta Q^{-1} = 1 - 3 \cdot 10^{-8}$ ($\approx \pm 0.8 \%$).

Temperatur T: Fehler durch ungenaue Temperaturmessungen erscheinen im Vergleich zur Spektrenanpassung als vernachlässigbar. Denn auf Grund der direkten Ankopplung der Thermoelemente an die Proben ist lediglich der geringfügige Messfehler des Spannungsmessgerätes zu berücksichtigen. Demgegenüber ist die Temperaturlage und die Intensität der Maxima durch die große Breite der Dämpfungsmaxima und gewisse Unsicherheiten bezüglich des Dämpfungsuntergrundes eher in Frage gestellt. Dies wird im Ergebnisteil (Abschnitt 4.) in einem eigenen Abschnitt (4.2.4.) und an Hand einzelner Spektren ausführlich diskutiert.

Frequenz f: Das Auftreten von Messartefakten der Frequenz hängt von der Probengeometrie ab. Bei den 525 μm dicken Proben, auf denen die meisten Messungen beruhen, sind keine Messfehler feststellbar. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 4.1.1. erörtert.

B. Auswertefehler

Der relative Fehler, bezüglich der Aktivierungsenthalpien H , kann aus der anzunehmenden Schwankungsbreite der Temperaturlage T_m der Dämpfungsmaxima abgeleitet werden. Bei einer geschätzten Schwankung durch die Spektrenanpassung von ± 3 K für die jeweiligen Maxima im Grundton (Mode 1) und im Oberton (Mode 5), ergibt sich ein relativer Fehler für die Aktivierungsenthalpie von etwa ± 0.1 eV (vgl. Abschnitte 4.2.8. und 5.1.2.B.).

3.4. Herstellung und Beschreibung der Proben

In dieser Arbeit wurde untersucht, inwiefern das Gefüge einer Schicht und / oder die Grenzfläche zwischen Substrat und Dünnschicht, sich auf die innere Reibung auswirkt. Im Vordergrund stand das Materialsystem Silizium / Kupfer (Abschnitte 3.4.1. und 3.4.2.), daneben wurden auch Kupferschichten auf Saphirsubstraten (Abschnitt 3.4.3.) untersucht. Dabei wurden einzelne strukturelle Parameter, wie beispielsweise die Schichtdicke, gezielt verändert, um sie, nach Möglichkeit, an Hand der mechanischen Spektren zuordnen zu können. Um sowohl diesen, als auch gewissen messtechnischen Anforderungen nachzukommen, sind in Bezug auf die Materialwahl einige Voraussetzungen zu erfüllen:

1. Geringe Schwankungen der Substratgeometrien und der Fehlstellen - Konzentrationen (z.B. Versetzungen) des Substratmaterials innerhalb einer Versuchsreihe, damit eine möglichst gute Reproduzierbarkeit der Messdaten gegeben ist.
2. Voraussetzung für die Messung von Schichteigenschaften ist eine ausreichende Haftung zwischen Substrat und Schicht.
3. Zur elektrostatischen Schwingungsanregung sind Proben mit einer genügenden elektrischen Leitfähigkeit erforderlich. Ist dies durch den Probenaufbau nicht gegeben, beispielsweise durch das Aufbringen einer keramischen Passivierungs-, bzw. Deckschicht, so ist gegebenenfalls eine dünne metallische Hilfsschicht auf der Probenrückseite aufzutragen, die allerdings das eigentliche Messergebnis nicht wesentlich beeinflussen darf.
4. Stets gleiche Präparationsbedingungen innerhalb einer Versuchsreihe.

Wie diese Bedingungen im einzelnen erfüllt werden können und welche Konsequenzen sich daraus für den Probenaufbau ergeben, wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

3.4.1. Das Substratmaterial Silizium

Gegenstand der Untersuchungen sind dünne metallische Schichten aus Kupfer (Cu), auf dem keramischen Trägermaterial Silizium (Si). Die Substratproben wurden fertig präpariert von der Firma Crystec[®] [93] bezogen, so dass sie ohne weitere chemische oder mechanische Vorbehandlung weiter verarbeitet werden konnten. Sie waren geschnitten, beidseitig poliert und mit Passivierungsschichten aus Siliziumntrid (SiN_x) versehen. Alle weiteren Beschichtungen wurden MPI für Metallforschung ausgeführt.

Silizium ist auf Grund seiner leichten Verfügbarkeit und seiner großen technischen Bedeutung das Material der Wahl. Man kann es derzeit mit der höchsten Reinheit und der größten Kristallperfektion, in ausreichenden Mengen und verschiedenen geometrischen Abmessungen zu relativ niedrigem Preis herstellen. Die Kristallperfektion, bzw. eine sehr niedrige Defektdichte führt zu einer niedrigen intrinsischen Dämpfung. Dies ist besonders wichtig, weil auf Grund der sehr unterschiedlichen Materialdicken von Schicht und Substrat eine sehr niedrige Substratdämpfung erforderlich ist, um Schicht- und Grenzflächeneffekte nachweisen zu können, wie die Ausführungen in Abschnitt 2.4.3. verdeutlichen.

Zur systematischen Untersuchung der inneren Reibung und des Schwingungsverhaltens dieses Materials wurden Substrate mit unterschiedlicher Dicke untersucht, die entweder 150¹, 280 oder 525 μm betrug. Die rechteckigen Siliziumproben waren jeweils 50 mm lang und 5 mm breit (siehe Abb. 3.4.1).

¹ Das Schwingungsverhalten der 150er Substrate und die entsprechenden Dämpfungsspektren erwiesen sich als so instabil, dass von einer systematischen Untersuchung dieses Materials abgesehen wurde.

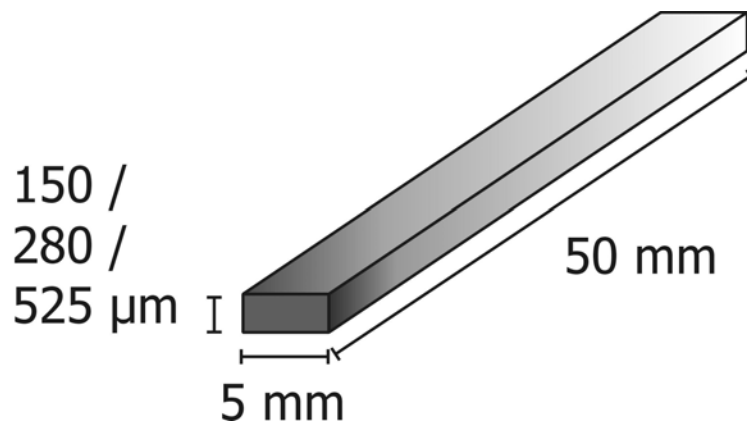


Abb. 3.4.1: Schematische Darstellung der Probengeometrie der Siliziumsubstrate.

Alle Siliziumproben wurden aus (100)-orientierten und beidseitig polierten Scheiben (engl. *Wafer*) von 76 mm Durchmesser gefertigt. Um Einflüsse gewisser Schwankungen der Probengeometrien, insbesondere bezüglich der Dicke h_s der Proben, so gering wie möglich zu halten, wurden die Dicken der Wafer von Seiten des Herstellers vor der Präparation überprüft (Anhang A.2.). Zur Probenpräparation wurden dann nur solche Scheiben verwendet, die eine Schwankungsbreite zwischen den Messstellen von maximal $\pm 3 \mu\text{m}$ aufwiesen (siehe Anhang A.5.). Die Schneidrichtung lag generell parallel zum Flat, so dass alle Proben gleich orientiert waren (Anhang A.2.).

Zum Erhalt einer möglichst guten Reproduzierbarkeit der Substratdämpfung, stammten alle Wafer von einem einzigen Kristall, so dass man bei allen Substratproben von der gleichen Materialzusammensetzung ausgehen konnte. Der vergleichsweise hohe Aufwand bei der Selektion und Präparation der Proben schlug sich tatsächlich in einer exzellenten Reproduzierbarkeit der Substratdämpfungen nieder (Abschnitt 4.1.1.). Es handelte sich ausschließlich um thermisch oxidiertes Material mit einer Oxiddicke (SiO_2) von etwa 50 nm.

Da Kupfer bei erhöhten Temperaturen in beträchtlichem Ausmaß in Silizium und Siliziumoxid hinein diffundiert, waren alle Wafer beidseitig mit einer etwa 50 nm dicken Diffusionsbarriere aus amorphem Siliziumnitrid (SiN_x) beschichtet. Mit dem Einsatz von Siliziumnitrid wird außerdem die Haftung zwischen Substrat und Kupferschicht entscheidend verbessert, denn Kupfer haftet erfahrungsgemäß schlecht auf Silizium oder Siliziumoxid. Zur Beschichtung wurden die Proben stets auf einen eigens dafür angefertigten Probenhalter montiert (Abb. 3.4.2).

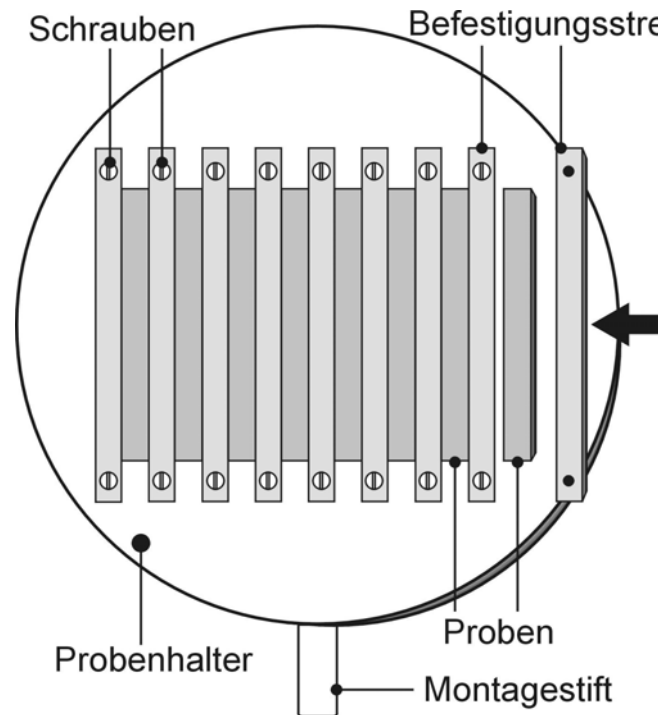


Abb. 3.4.2: Probenmontage zur Beschichtung der Siliziumsubstrate. Sie wurden (von rechts kommend, siehe Pfeil) nacheinander, jeweils zwischen 2 Befestigungsstreifen, eingespannt. Die Befestigungsstreifen wurden durch Schrauben fixiert.

Sie wurden mit Hilfe von Befestigungsstreifen fixiert, indem sie nacheinander, unter einem leichten Anpressdruck, seitlich eingespannt wurden (siehe Pfeil). Durch diese Art der Montage konnten einerseits die längsseitigen Kanten abgedeckt und andererseits Abschattungseffekte beim Beschichten vermieden werden.

Da reines Siliziumnitrid ein Nichtleiter ist (Leitfähigkeit 1.52 nS m^{-1}), wurden alle Siliziumsubstrate auf einer Seite mit einer elektrisch leitfähigen *Hilfsschicht* versehen, um sie elektrostatisch zu Schwingungen anregen zu können. Insofern konnten alle Siliziumproben untersucht werden, unabhängig davon, ob Eigenleitfähigkeit des Siliziumnitrids etwa durch Dotierung oder durch Defekte, auf Grund einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung (SiN_x), ausreichend erhöht war. Eine 50 nm dicke Schicht aus Platin (Pt) hat sich, im Gegensatz zu Silber und Gold, als vorteilhaft erwiesen, indem es die Messergebnisse nicht merklich beeinflusst¹ und innerhalb der Temperaturzyklen thermisch ausreichend stabil ist. Der schichtartige Aufbau der Siliziumsubstrate ist schematisch in Abb. 3.4.3 dargestellt.

¹ Die Messungen unpassivierter Kupferschichten auf Siliziumsubstraten lieferten mit und ohne Hilfsschicht aus Pt jeweils die gleichen Spektren. Die Schwingungsanregung erfolgte bei den Proben ohne Pt direkt über die Kupferschicht.

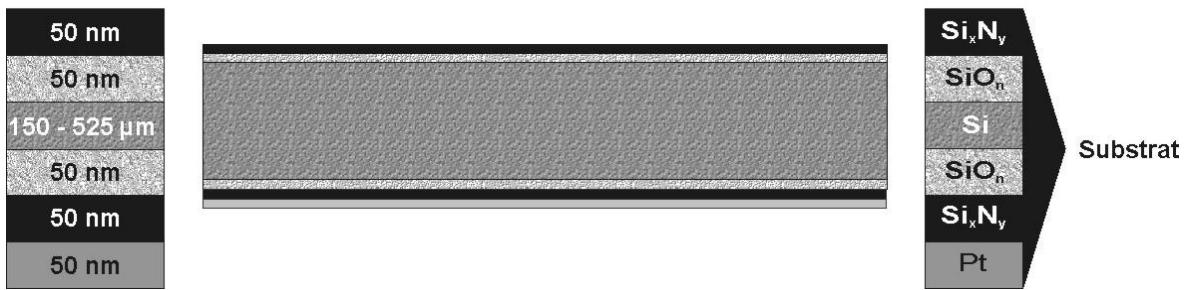


Abb. 3.4.3: Schematische Darstellung des Probenquerschnitts der Siliziumsubstrate

Die Platinschichten wurden durch Magnetronputtern (vgl. Abschnitt 3.4.2.) im Hochvakuum (HV; Apparatur *FMK*¹) hergestellt. Zur Gewährleistung einer möglichst hohen Reinheit der Schichten, wurden die Platinquelle (Target) und das Substrat, vor der eigentlichen Beschichtung, durch Sputtern mit Argonionen (Ar^+) gereinigt. Die angelegte Biasspannung U_{bias} (vgl. Abb. 3.4.5) bei der Substratreinigung lag jeweils zwischen -340 und -500 V. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug jeweils 11, bzw. 12 cm. Die Präparationsparameter der Platinbeschichtung werden an dieser Stelle, der Vollständigkeit wegen, vorgestellt (Tab. 3.4.1). Auf die eigentliche Beschichtungsmethode wird erst im nächsten Abschnitt näher eingegangen, und auch die angegebenen Größen werden dort erläutert.

Parameter	Targetreinigung	Substratreinigung	Beschichtung
Basisdruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$		
Ar-Fluß / Druck [% / mbar]	5 / $2.5 \cdot 10^{-3}$	50-70 / -	5 / $2.2 \cdot 10^{-3}$
Leistung [%]	100	100	100
Dauer [s]	60 / 120	30 / 60	100-110
Temperatur T_0 / T_{end} [°C]	20 / -	20 / -	20 / -

Tab. 3.4.1: Zusammenfassung der Präparationsparameter für die Beschichtung der Siliziumproben mit 50 nm Platin.

¹ Interne Bezeichnung.

3.4.2. Kupferschichten auf Siliziumsubstraten

Das Ziel war die Herstellung hochreiner Schichten auf möglichst perfekten Substraten, bezüglich der Beschaffenheit und Reinheit der Oberflächen. Das verwendete Targetmaterial, das von der Firma TMI® [94] stammte, entsprach dem Reinheitsgrad 4N7¹. Die Schichtdicken der Kupferschichten wurden zwischen 0.5 und 4.0 μm variiert. Die Abbildung 3.4.4 zeigt den Aufbau der Proben ohne Passivierungsschicht im Querschnitt.

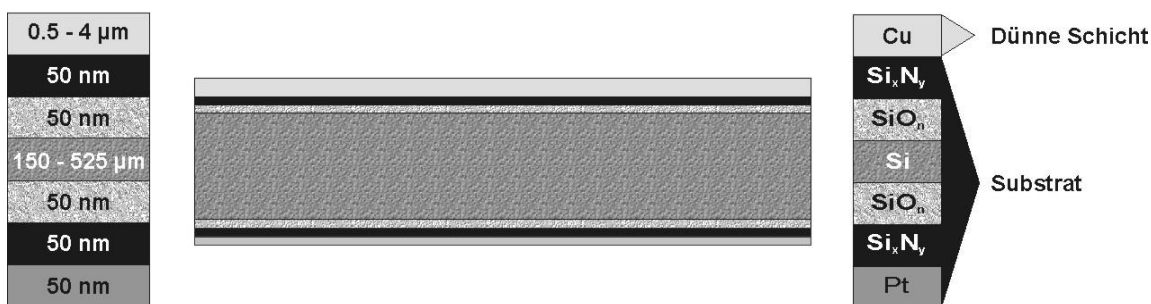


Abb. 3.4.4: Schematische Darstellung des Querschnitts der unpassivierten Proben.

Die Abscheidung der Kupferschichten auf Silizium erfolgte generell durch Magnetronspütern bei einem Basisdruck im Bereich des Ultrahochvakuums (UHV; Apparatur DAF²). Je geringer der Basisdruck ist, desto weniger Fremdatome gelangen in eine Schicht. Bei der Kathodenzerstäubung, (engl. *Sputtering*), handelt es sich um eine weitverbreitete physikalische Verfahrenstechnik zur Metallisierung. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber Aufdampftechniken (vgl. Abschnitt 3.4.3.) ist in der Regel, dass Sputterschichten dichter sind und eine bessere Kantenabdeckung aufweisen, auf Grund einer höheren Energie und einer homogenen Winkelverteilung der Sputterteilchen. Von Nachteil ist allerdings, dass dabei in der Regel bedeutend mehr Strahlenschäden durch schnelle Sekundärelektronen im Substrat erzeugt werden. Entsprechend einer bestimmten Anwendung oder eines Materialsystems, muss man sich für eine der beiden Techniken entscheiden.

Das Verfahrensprinzip des Magnetronspüterns wird an dieser Stelle kurz erläutert. Es beruht darauf, dass, nach dem Zünden eines Plasmas, beschleunigte Ionen, in der Regel Argonionen (Ar^+), durch einen Potentialgradienten auf das Target, bzw. die Kathode treffen. Durch Energieübertrag werden oberflächennahe Atome aus der Kathode herausgelöst, die sich auf den zu beschichtenden Substraten niederschlagen. Das Funktionsprinzip wird in Abbildung 3.4.5 gezeigt.

¹ 99.997 %

² Interne Bezeichnung.

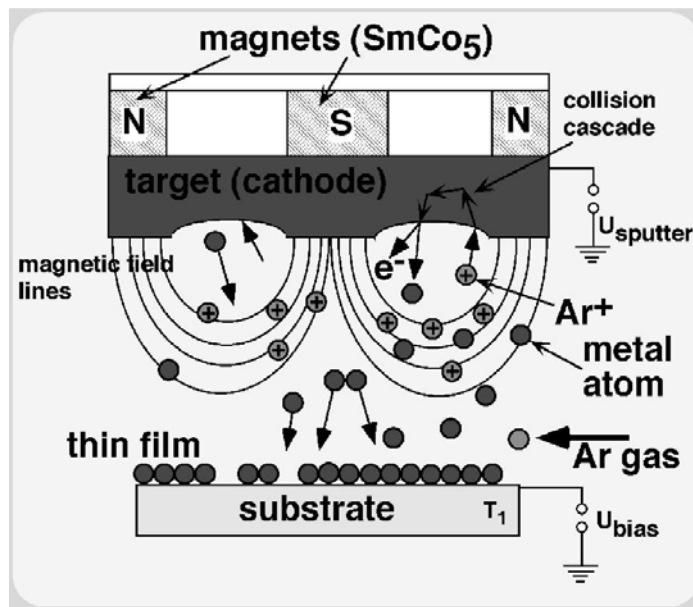


Abb. 3.4.5: Darstellung des Funktionsprinzips des Magnetronspüterns.

Beim Magnetronspütern erzeugen Permanentmagnete, die über der Kathode angebracht sind, ein Magnetfeld und konzentrieren so das Plasma in Kathodennähe. Außerdem werden die Elektronen auf Kreisbahnen gezwungen, wodurch sich ihre mittlere freie Weglänge vergrößert, was wiederum die Ionisationsrate des Argons steigert. Der große Vorteil gegenüber konventionellen Spütermethoden besteht in ihrer höheren Effizienz. Letztlich werden damit höhere Spüterraten erreicht, da die Belastung der Substrate durch Aufheizung oder Strahlenschäden weitaus geringer ist, wegen des verringerten Flusses an Sekundärelektronen, die entweder zu einer der in Kathodennähe angebrachten Hilfsanoden oder zur kathodennahen Rezipientenwand abfließen können. Während sich bei konventionellem Spütern Substrattemperaturen, je nach Spüterraten und Substratkühlung, von 300 bis 500 °C einstellen, liegen sie beim Magnetronspütern lediglich zwischen 100 und 300 °C [95, S. 124]. Die Temperatur wird umso höher, je länger ein Spütvorgang andauert, bzw. je höher die abgeschiedenen Schichtdicken sind. Die elektrische Spannungsbelastung ist beim Magnetronspütern ebenfalls deutlich verringert und zwar etwa um ein Zehntel.

Durch Hochfrequenzspütern (engl. *RF-sputtering*) können auch Isolatoren abgeschieden werden, weil sich dabei die Isolatortargets nicht elektrisch aufladen. Die Abbildung 3.4.6 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer solchen Anlage.

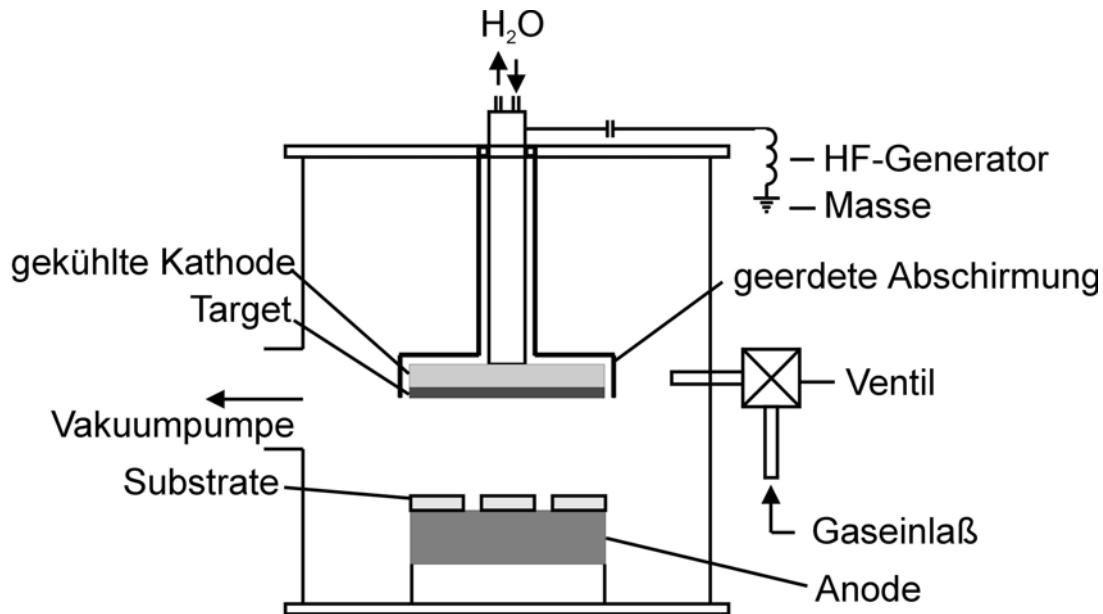


Abb. 3.4.6: Schematische Darstellung einer RF-Sputteranlage (nach [95]).

Jeder Beschichtung ging immer eine Reinigung der Substratoberfläche voraus, die mit Hilfe des RF-Sputterns mit Argonionen erfolgte. Mit dieser Methode wurden auch die Passivierungsschichten aus Siliziumnitrid (Dicke ≈ 80 nm) hergestellt. Dabei kam außerdem das sogenannte reaktive Sputtern zum Einsatz, wobei ein Reaktionsgas, in diesem Fall Stickstoff (N_2), im Reaktionsraum mit dem abgesputterten Material Silizium (Si) eine Verbindung eingeht, die sich auf dem Substrat abscheidet. Allerdings besteht die generelle Tendenz, dass man eine nichtstöchiometrische Verbindung (SiN_x) erhält, die weniger Stickstoff enthält, als es der Summenformel Si_3N_4 entspricht. Verschiedene Zusammensetzungen einer Schicht aus Siliziumnitrid erkennt man beispielsweise an einem unterschiedlichen Reflexionsverhalten und den sich daraus ergebenden Farbeindrücken, die zwischen graublau, violett und nahezu schwarz variieren können. Die Abb. 3.4.7 zeigt den Probenquerschnitt der Proben mit Passivierungsschicht.

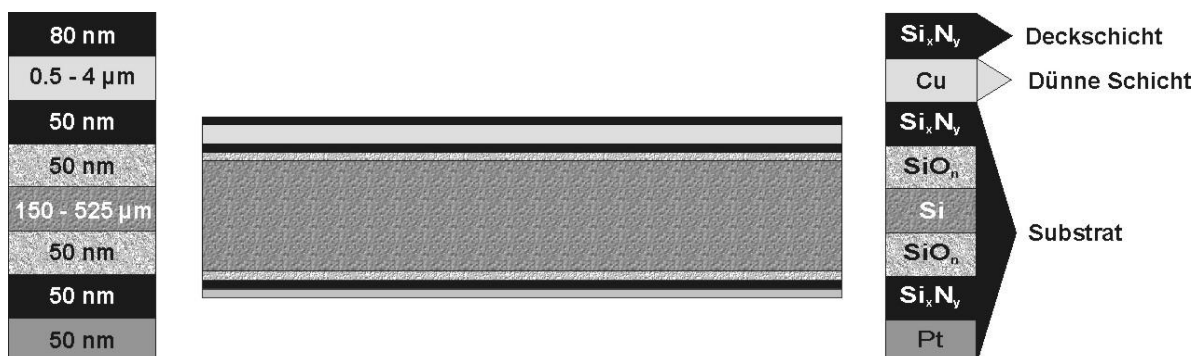


Abb. 3.4.7: Schematische Darstellung des Querschnitts der Proben mit Passivierung (Deckschicht).

Wenn bei der Untersuchung der inneren Reibung die Einflüsse der Struktur einer Schicht, wie beispielsweise die Schichtdicke, im Vordergrund standen, wurden alle dazu erforderlichen Beschichtungen möglichst unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Dies galt jeweils für alle Schichten, also sowohl für die Platin-, als auch für die Kupfer- und etwaige Passivierungsschichten. Realisiert wurde dies durch Herstellungskampagnen über einen Zeitraum von bis zu vier Wochen, wobei möglichst wenige Herstellungsparameter verändert wurden. Dies bedeutet, dass die Beschichtungen mit derselben Apparatur, also mit der derselben Sputtergeometrie, dem etwa gleichen Basisdruck, mit demselben Target und stets mit den gleichen Sputterparametern ausgeführt wurden. Durch die Konstanz der Sputterparameter wurden gleichbleibende Substratbehandlungen und Aufdampfzeiten gewährleistet, so dass vergleichbare Bedingungen für die Haftung und das Schichtwachstum gegeben waren. Die Abscheideraten betragen etwa 1 nm s^{-1} . Die verwendeten Sputterparameter für das Beschichten mit Kupfer und Siliziumnitrid sind in den Tabellen 3.4.2 und 3.4.3 zusammengefasst.

Parameter	Targetreinigung	Substratreinigung	Beschichtung
Basisdruck [mbar]	$1 \cdot 10^{-9} - 8 \cdot 10^{-9}$		
Ar-Fluß / Druck [% / mbar]	20 - 40 / -	100 / -	20 / $1 \cdot 10^{-3}$
Leistung [W / V·mA]	200 / -	100 / -	200 / -
Dauer [s]	120 - 600	120	840 - 6800
Temperatur T_0 / T_{end} [°C]	20 / -	20 / -	20 / 120

Tab. 3.4.2: Zusammenfassung der Präparationsparameter für die Beschichtung der Silizium-Proben mit Kupfer (Cu).

Parameter	Targetreinigung	Substratreinigung	Beschichtung
Basisdruck [mbar]	$4 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}$		
Ar-Fluß / Druck [% / mbar]	8 / $4 \cdot 10^{-5}$	60 / -	N ₂ : 100; Ar: 8 / $4 \cdot 10^{-3}$
Leistung [W / V·mA]	100 / -	100 / -	100 / -
Dauer [s]	600	60	375
Temperatur T_0 / T_{end} [°C]	20 / -	20 / -	20 / -

Tab. 3.4.3: Zusammenfassung der Präparationsparameter für die Beschichtung der Silizium-Proben mit Siliziumnitrid (SiN_x).

3.4.3. Kupferschichten auf Saphirsubstraten

Bei Kupferschichten auf Saphir¹ (α - Al_2O_3 , (0001)-Orientierung) handelt es sich in verschiedener Hinsicht um ein völlig anderes Materialsystem. Der Probenaufbau ist dem Anschein nach einfacher als bei Silizium, weil zumindest die Oxid- und die Passivierungsschichten des Substrates entfallen (Abb. 3.4.8). Das fertig konfektionierte Substratmaterial stammte von der Firma Crystal[®] [96].



Abb. 3.4.8: Schematische Darstellung des Materialsystems Saphir / Kupfer (α - Al_2O_3 / Cu).

Gravierende Unterschiede ergeben sich aus dem direktem Kontakt des Kupfers mit dem, üblicherweise polierten, kristallinen Substrat. (Zu strukturellen Gegebenheiten an der Grenzfläche, siehe DEHM et al. [97, 98]). Die Adhäsion des Kupfers ist auf Saphir gering. Unter normalen Bedingungen übt es keine reduzierende Wirkung auf Al_2O_3 aus, und seine Löslichkeit ist vernachlässigbar. Weiterhin wirken sich organische Verunreinigungen und Wasserdampf als Adhäsionsinhibitoren aus [99].

Da höchste Reinheit des Substrates in Folge dessen ein äußerst wichtiges Kriterium für das Wachstum und somit für die Kristallinität der Schichten darstellt, wurde zu dessen Reinigung ein entsprechend hoher Aufwand getrieben. Von größeren Verschmutzungen wurden die Substrate durch mechanische Reinigung mit Hilfe lösungsmittelgetränkter Tücher und zweier 15minütiger Ultraschallbäder befreit. Dazu wurde nacheinander Methanol und Azeton verwendet und zwar in ebendieser Reihenfolge. Die eigentliche Substratreinigung erfolgte in mehreren Schritten, bei denen die Substrate jeweils bis auf nahezu 1000°C getempert wurden. Die erste Temperung dauerte jeweils eine Stunde. Anschließend wurde die Oberfläche durch Sputtern mit Argonionen gereinigt. Dieser Maßnahme folgte eine weitere Temperung von zwei Stunden. Danach wurde die Reinheit an Hand einer chemischen Analyse mit Hilfe eines Augerspektrums (AES) überprüft. Falls Verunreinigungen nachweisbar waren, wurde nochmals gesputtert und der zweistündige Heizvorgang wiederholt. Mit der Beschichtung wurde erst unter der Voraussetzung einer spektroskopisch reinen Substratoberfläche begonnen.

¹ Die Abmessungen der Saphirproben betragen stets 40 x 5 x 0,5 mm³. Diese sind also um 10 mm kürzer als die Si - Substrate.

Zur Herstellung reproduzierbarer Proben, eine Bedingung, die vor allem durch die Verhältnisse an der Grenzfläche gegeben ist, wurden hochreine, epitaktische Schichten mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (engl. *Molecular Beam Epitaxy*, MBE) hergestellt. Dabei handelt es sich um eine Aufdampftechnik, die im Ultrahochvakuum durchgeführt wird, in der Regel bei Drücken, die mindestens um eine Größenordnung niedriger sind als beim Sputtern. Ihr Funktionsprinzip zeigt die Abbildung 3.4.9.

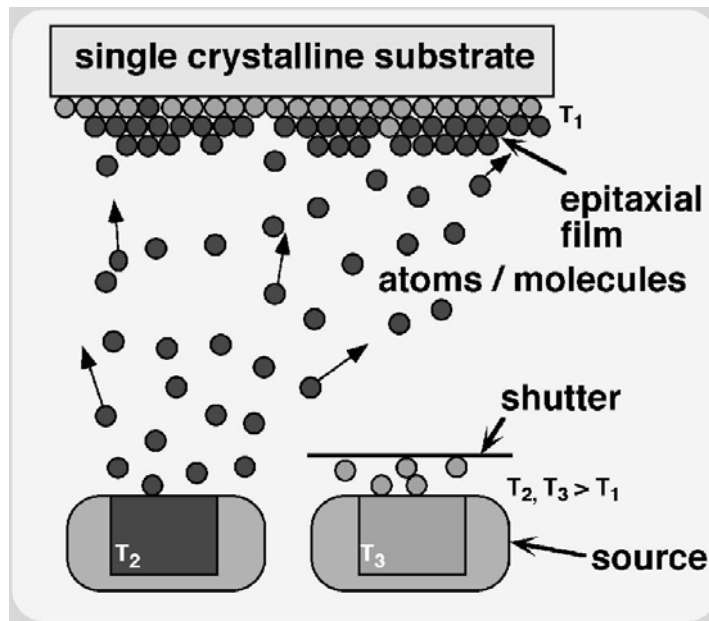


Abb. 3.4.9: Schematische Darstellung eines Aufdampfprozesses.

Durch einen Elektronenstrahl hoher Energie wird auf der Kupferquelle (engl. *source*) ein Brennfleck mit einer Temperatur von 1420 bis 1460°C (T_2) erzeugt. Das Material dampft infolgedessen von der Quelle ab und schlägt sich auf dem kälteren ($T_1 < T_2$) Substrat nieder. Die Aufdampftrate betrug zwischen 50 bis 80 pm pro Sekunde. Die Beschichtung einer 1 µm dicken Kupferschicht dauerte somit bis zu 5.5 Stunden. Alle wesentlichen Präparationsparameter sind der Tabelle 3.4.4 zu entnehmen.

Die Herstellung solcher Kupferschichten ist nicht nur technisch äußerst anspruchsvoll, sondern auch mit einem sehr hohen Zeitaufwand verbunden. Die Abscheidraten sind erheblich niedriger, als es beim Magnetron Sputtern der Fall ist. Deswegen werden für technische Anwendungen, bei denen die Grenzfläche, von der Haftung abgesehen, von untergeordneter Bedeutung ist und insbesondere zur Herstellung dickerer Schichten, andere Methoden eingesetzt, wie zum Beispiel das Diffusionsverschweißen [100] oder das Reibschweißen. Die Definition der Grenzfläche, beispielsweise im Hinblick auf die Orientierungsbeziehung zwischen Substrat und Schicht (vgl. Abschnitt 2.1.2.B.), ist mit beiden Methoden gering. Außerdem muss dort mit einem relativ hohen Porenanteil

gerechnet werden.

Parameter	Substratreinigung		Beschichtung
	Sputtern	Heizen 1 / 2	
Basisdruck [mbar]	$8 \cdot 10^{-11} - 5 \cdot 10^{-10}$		
Ar-/ H ₂ -Druck [mbar]	$4 \cdot 10^{-10} - 9 \cdot 10^{-10} / \text{---}$	$\text{---} / 4 \cdot 10^{-10} - 9 \cdot 10^{-10}$	---
Leistung / Rate [W / $10^{-11} \text{ m s}^{-1}$]	200 / ---	---	--- / 5 - 8
Temperatur [K]	300	1220 – 1260	300 / 870
Dauer [s]	900	3600 / 7200	6250 - 20000
Substrat-Temperatur [°C]	20 / ---	1220 - 1260	20 / 600

Tab. 3.4.4: Zusammenfassung der Präparationsparameter für die Beschichtung der Saphirproben mit Kupfer.

Etwaige elektrisch leitfähige *Hilfsschichten* aus Platin zur elektrostatischen Schwingungsanregung der reinen Substrate oder auch Passivierungsschichten aus Siliziumnitrid wurden auf der Probenrückseite, jeweils durch Sputtern, aufgebracht, wie es im vorigen Abschnitt beschrieben wurde.

4. Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde das Dämpfungsverhalten dünner Kupferschichten systematisch untersucht. Im Vordergrund standen dabei die Fragestellungen, ob sich Veränderungen in der Schichtgeometrie, der Mikrostruktur oder im Probenaufbau auf das Dämpfungsverhalten auswirken und inwiefern Grenzflächen dabei eine Rolle spielen. Dazu wurde zunächst die Eignung der Substrate geprüft (Abschnitt 4.1.).

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf dem System Silizium / Kupfer (Abschnitt 4.2.). Zunächst werden typische Spektren ausgelagerter Schichten vorgestellt, also Schichten mit stabiler Kornstruktur (Abschnitt 4.2.1.). Die Entwicklung der Dämpfungsspektren während der Auslagerung, ausgehend von Schichten im Herstellungszustand, ist Gegenstand des darauf folgenden Abschnittes (4.2.2.).

Auf Details zur Spektrenauswertung, im Zusammenhang mit dem Dämpfungsuntergrund der Schichten, wird in Abschnitt 4.2.4. eingegangen. Zur Untersuchung struktureller Gesichtspunkte wurden die Dicken unpassivierter (Abschnitt 4.2.5.) und passivierter Schichten (Abschnitt 4.2.6.) variiert. Einflüsse von Grenzflächen wurden an Silizium / Kupfer, entweder unter den Aspekten der Haftung (Abschnitt 4.2.3.) oder im Zusammenhang mit Verunreinigungen, bzw. mit der Gefügeentwicklung betrachtet (Abschnitt 4.2.7.). Dämpfungsmessungen bei unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen dienen der Bestimmung von Aktivierungsenthalpien H , um auf die zu Grunde liegenden Relaxations-, bzw. Verformungsmechanismen schließen zu können (Abschnitt 4.2.8.). Vor dem Hintergrund der bis dahin gewonnen Erkenntnisse können die Grenzflächeneffekte in Saphir / Kupfer - Verbunden (Abschnitt 4.4.) beurteilt werden. Zur Ergänzung der Ergebnisse an den Dünnschichten wurden auch Dämpfungsmessungen an massivem Kupfer durchgeführt (Abschnitt 4.3.). Außerdem wurden die Gefüge ausgewählter Schichten, in Bezug auf die Kornstruktur und die Korngröße, mit Hilfe eines Rasterionenstrahlmikroskops (FIB) untersucht (Abschnitt 4.5.).

4.1. Mechanische Spektroskopie an Substratmaterialien

Genauere und reproduzierbare Messungen an Substratmaterialien sind für die Untersuchung dünner Schichten entscheidend, da sich die Schichtdämpfung Q_F^{-1} aus der Differenz der Gesamtdämpfung eines Substrat / Schicht-Verbundes Q_C^{-1} und der Substratdämpfung Q_S^{-1} ergibt (Gl. 3.2.1, bzw. 3.2.2). Auf Grund der sehr unterschiedlichen Dickenverhältnisse von Schicht und Substrat ist der mit der mechanischen Spektroskopie erfassbare Schichtbeitrag entsprechend klein.

4.1.1. Dämpfungsmessungen an Siliziumsubstraten

Für die Beschichtung mit Cu wurden Si-Substrate mit zwei unterschiedlichen Dicken von etwa 525 μm und 280 μm verwendet. Ziel war es, herauszufinden, welche Substratdicke günstiger zum Studium der Schichteigenschaften ist. Es stellte sich heraus, dass die dickeren Substrate zwar ein ungünstigeres Verhältnis h_F zu h_S aufweisen (siehe Gl. 2.4.9) dafür aber ein wesentlich stabileres mechanisches Schwingungsverhalten und eine niedrigere thermoelastische Dämpfung (siehe Abschnitt 2.4.3.). Deshalb wurden die Hauptmess-Serien (siehe Abbildungen 4.2.11 und 4.2.15) an den dickeren Substraten durchgeführt. Die dünneren Substrate wurden primär zur Bestimmung von Aktivierungsenergien eingesetzt.

Die Abbildung 4.1.1 zeigt Messungen $Q_S^{-1}(T)$ beim ersten Aufheizen und Abkühlen. Diese ersten Temperaturzyklen zeigen ein etwas uneinheitliches Erscheinungsbild. Unter Umständen waren die Messwerte der Aufheizkurven bis etwa 230 $^{\circ}\text{C}$ ($\approx 500\text{ K}$) etwas höher (bis 12 %) als bei den Abkühlkurven, zuweilen traten beim Aufheizen auch kleine Pseudo-Maxima (vgl. Abb. 5.2.1) auf, deren Ursache in der thermo-mechanischen Relaxation¹ der Probenaufhängung zu sehen ist. Wenn dies plötzlich eintritt, erscheinen offensichtlich die erwähnten Maxima. Meistens unterscheiden sich die Aufheizkurven aber kaum von den Abkühlkurven, wie den Spektren (Abb. 4.1.1) einer 525 μm dicken Substratprobe zu entnehmen ist.

¹ Abbau mechanischer Spannungen, die über die Thermoelementdrähte der Probenaufhängung vermittelt werden: Beispielsweise an den Umlenkpunkten im Messkopf (siehe Abb. 3.1.3, rechtes Bild) und an den Kontaktstellen mit einer Probe (Abb. 3.1.6). Bei erhöhten Temperaturen wird das Material weicher und somit flexibler, so dass die Drähte über die Zugfedern (oberer Teil der Apparatur, siehe Abb. 3.1.2) nachgezogen werden können.

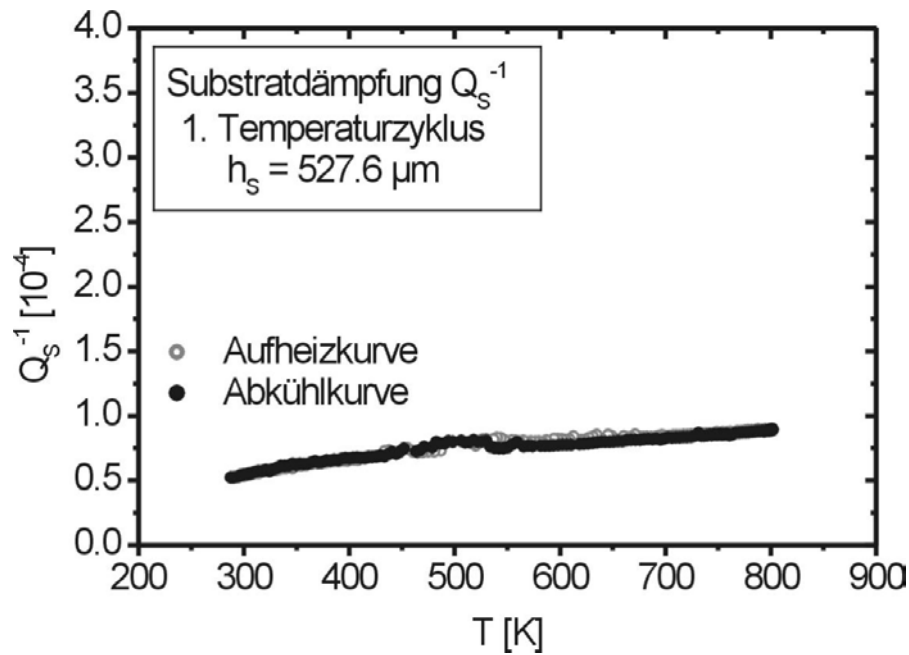


Abb. 4.1.1: Dämpfungsspektren $Q_s^{-1}(T)$ des ersten Temperaturzyklus, die sich nur unwesentlich unterscheiden. Die Dämpfung ist stets niedriger als $1 \cdot 10^{-4}$.

Die Spektren der Kühlschritte, sowie aller folgenden Temperaturzyklen, liefern im wesentlichen die gleichen Ergebnisse (Abb. 4.1.2).

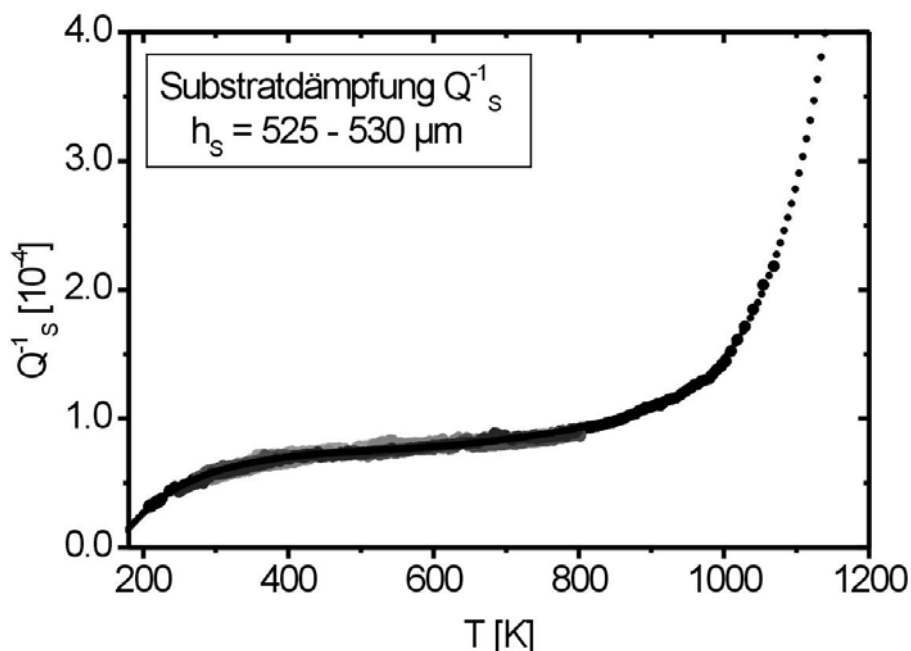


Abb. 4.1.2: Dämpfungsspektren $Q_s^{-1}(T)$ von 6 dicken Substraten und eine Anpassungskurve. Davon wurden 5 Substrate zwischen Raumtemperatur und 800 K gemessen und eine zwischen 210 und 1070 K. Die Spektren stimmen sehr gut überein. Die Dämpfung beträgt bei 300 K etwa $5.7 \cdot 10^{-5}$ und bei 800 K etwa $9.3 \cdot 10^{-5}$. Die Anpassungskurve ist über 1070 K hinaus eingezeichnet.

Die zweiten und weiteren Temperatur / Messzyklen zeigten weitgehende Übereinstimmung. Die in Abbildung 4.1.2. eingezeichneten 6 Substratspektren zeigt augenscheinlich eine exzellente Reproduzierbarkeit der Substratdämpfung. Die Kurvenanpassung des Spektrums, das über einen wesentlich größeren Temperaturbereich (210-1070 K) erstreckt, wurde dementsprechend als Referenzkurve $Q_S^{-1}(T)$ bei der Datenauswertung verwendet. Die Kurvenanpassung, deren Daten im Anhang A.7. aufgelistet sind, verläuft im Vordergrund und geht über 1100 K hinaus.

Die zugehörigen, in Abbildung 4.1.3 dargestellten, Frequenzverläufe $f_S(T)$ der Substrate der Chargen S1 - S7, sowie deren Kurvenanpassungen als Funktion der Temperatur, zeigen, wie erwartet, den bereits erwähnten parabolischen Abfall ($f_S = A - BT - CT^2$, siehe Abschnitt 3.2.1.). Sie verlaufen offensichtlich parallel zueinander und zeigen somit die gleiche Temperaturabhängigkeit. Die Frequenzunterschiede zwischen den Chargen repräsentieren ihre Dickenunterschiede. Um zu verifizieren, ob etwa der Mehrfachlagenaufbau der Substrate (vgl. Abb. 3.4.3.) oder apparative Einflüsse die Frequenzen beeinflussen können, wurden die gemessenen Frequenzen mit den theoretisch berechneten (nach Gl 2.4.14) verglichen. Zur Berechnung wurden temperaturabhängige Literaturdaten der E-Moduln von Silizium (siehe Anhang B.2.) verwendet und stellvertretend die Abmessungen der Probencharge S7 ($l = 50$ mm, $h_S = 525.4$ μm) eingesetzt und mit den gemessenen Frequenzen von Charge S7 verglichen (Anhang A.3.).

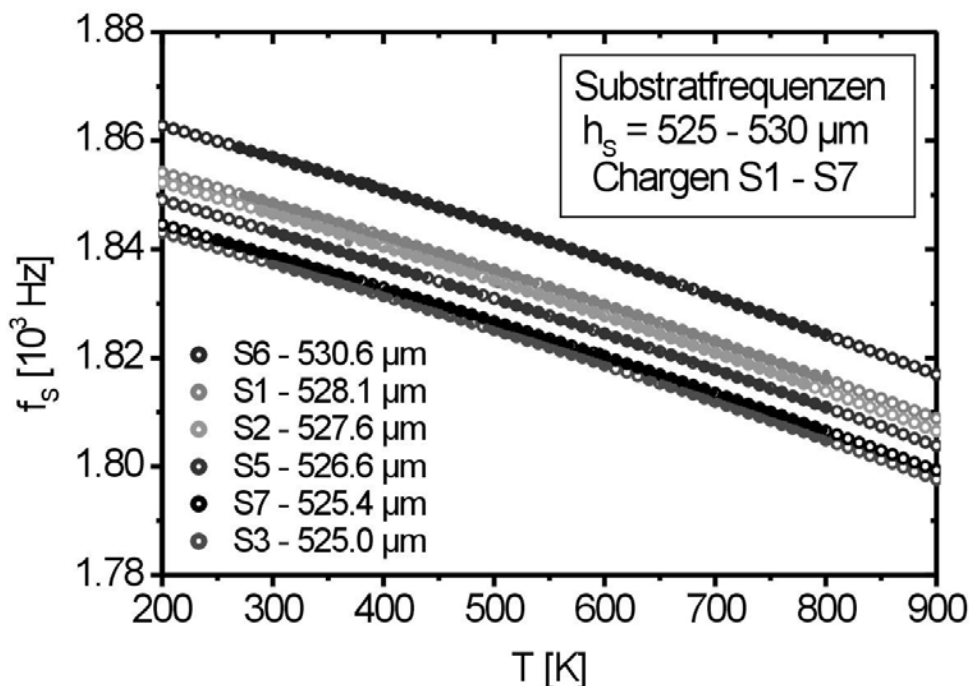


Abb. 4.1.3: Frequenzen f_S von 6 Substraten in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen zwischen etwa 300 und 800 K. Die offenen Kreise kennzeichnen die zugehörigen parabolischen Anpassungskurven (siehe Anhang A.3.).

Die Ergebnisse des etwa 525 μm dicken Substrates S7 zeigen (Abb. 4.1.4) eine exakte Übereinstimmung. Deshalb kann festgestellt werden, dass apparative Einflüsse auf die gemessenen Frequenzen auszuschließen sind und dass Silizium die mechanischen (elastischen) Eigenschaften der aus mehreren Lagen aufgebauten Substrate völlig dominiert.

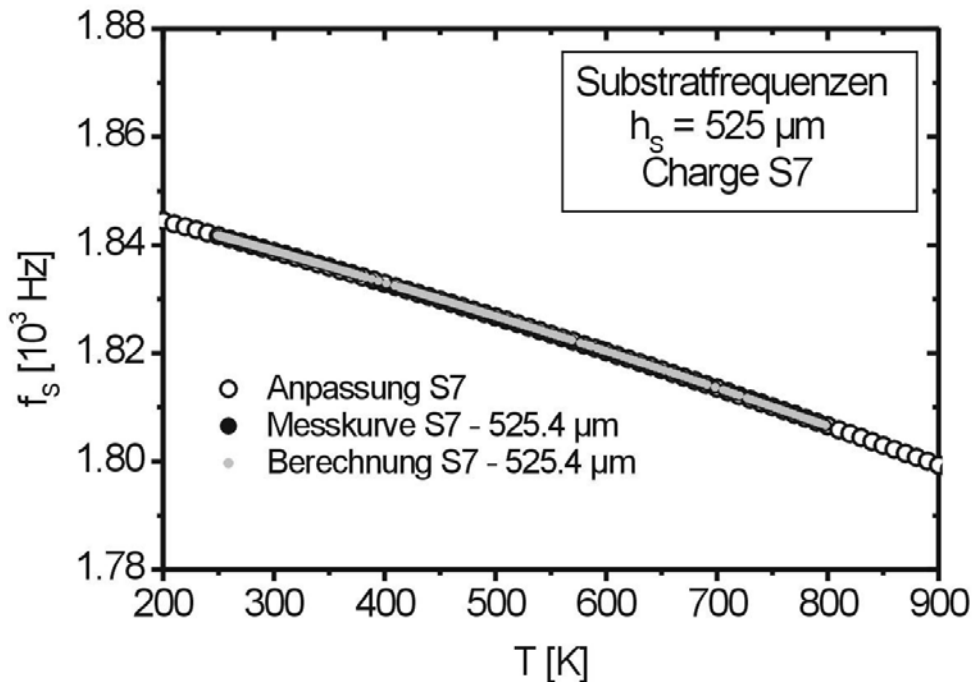


Abb. 4.1.4: Vergleich der Frequenzen der gemessenen Substratcharge S7, einschließlich ihrer Anpassungskurve mit der nach Gleichung 2.4.14 berechneten Frequenz, unter Heranziehung der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls aus der Literatur und der Probengeometrie von Charge 7 (siehe Anhang A.3.).

Die dünneren Substrate ($h_s \approx 280 \mu\text{m}$) zeigen in Bezug auf die Dämpfung (Abb. 4.1.5) ein ähnlich einheitliches Bild wie die dickeren Substrate (Abb. 4.1.2), obschon das Dämpfungsniveau um ein Mehrfaches höher liegt. Wiederum ist im Vordergrund eine allgemeine Anpassungsfunktion $Q_s^{-1}(T)$ eingezeichnet, auf deren Grundlage alle weiteren Spektren auf 280 μm dicken Substraten ausgewertet werden.

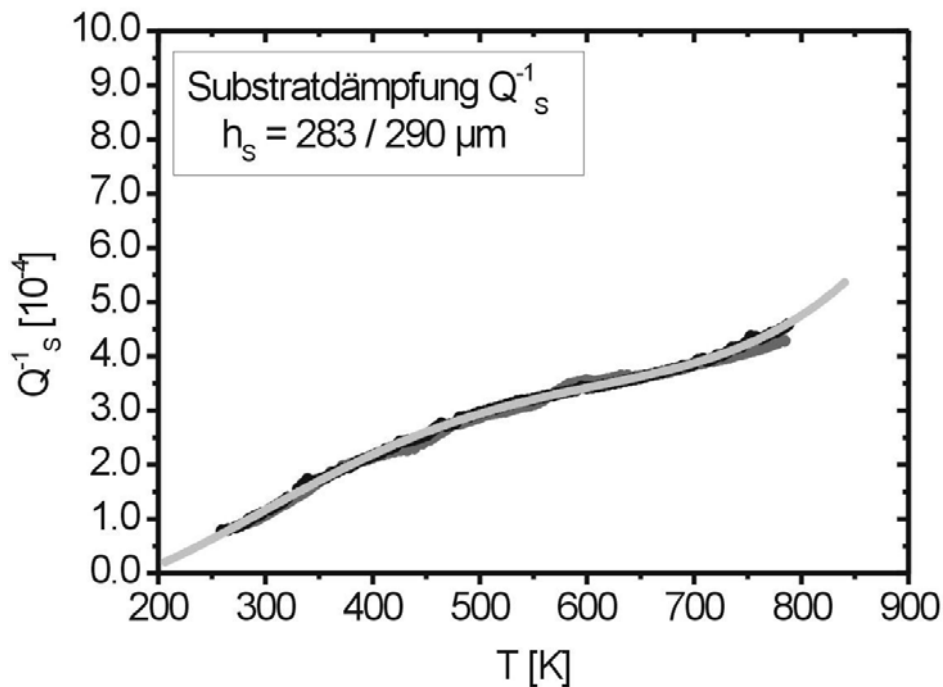


Abb. 4.1.5: Dämpfungsspektren von zwei dünnen Substraten und eine Anpassungskurve. Die Dämpfung $Q_s^{-1}(T)$ beträgt bei 300 K etwa $1.2 \cdot 10^{-4}$ und bei 800 K etwa $4.7 \cdot 10^{-4}$.

Wegen der wesentlich niedrigeren Dämpfung der dickeren Substrate ($h_s \approx 525 \mu\text{m}$), die auf Grund der berechneten thermoelastischen Dämpfungen zu erwarten war (siehe Abschnitt 2.4.3.), wurde das Gros der Dämpfungsmessungen an Substrat / Schicht-Verbunden mit $525 \mu\text{m}$ dicken Substraten durchgeführt. Aus diesem Grund gibt es auch von den $280 \mu\text{m}$ dicken Substraten wesentlich weniger Datenmaterial zur Erstellung einer allgemeinen Anpassungsfunktion für die temperaturabhängigen Frequenzverläufe $f_s(T)$. Außerdem gibt es in Bezug auf die Frequenzen f_s , im Vergleich zu den $525 \mu\text{m}$ dicken Substraten, einen signifikanten Unterschied. Die gemessenen Frequenzen als Funktion der Temperatur verlaufen deutlich flacher (siehe Abb. 4.1.6) als die mit dem temperaturabhängigen E-Modul berechneten. Der effektive E-Modul E_s dieser Substrate entspricht bei höheren Temperaturen, im Gegensatz zu den $525 \mu\text{m}$ dicken Substraten, nun nicht mehr demjenigen von reinem Silizium E_{Si} in Richtung $\langle 110 \rangle$ (nach [63], vgl. Abb. 3.2.1).

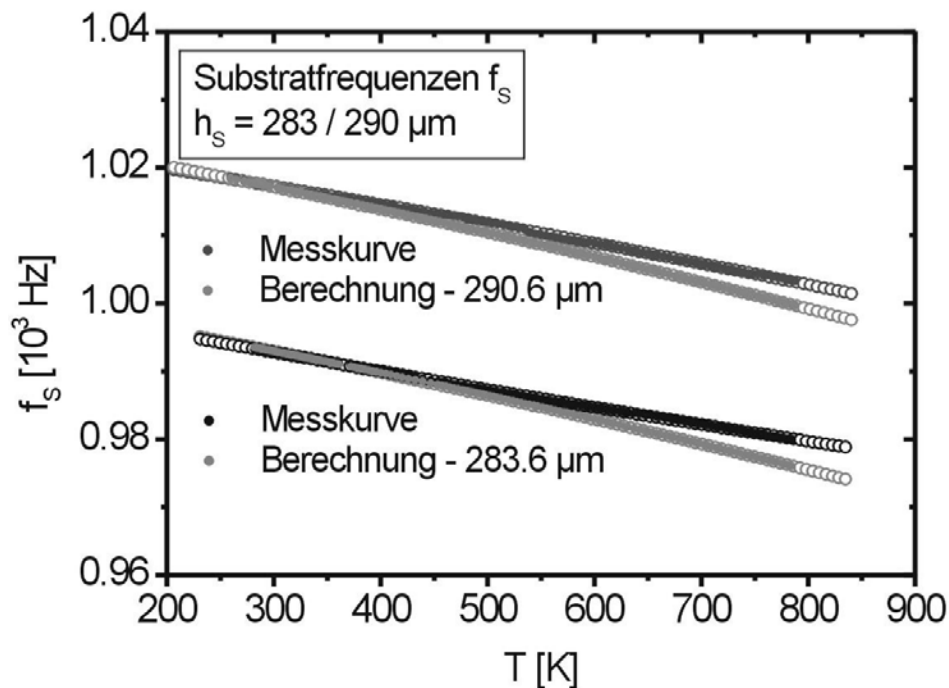


Abb. 4.1.6: Vergleich der gemessenen Frequenzen mit den berechneten Frequenzen zweier 280 μm dicker Substrate. Die Berechnung basiert auf Gleichung 2.4.14 unter Heranziehung der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls aus der Literatur und der vorliegenden Probengeometrie. Die Anpassungskurven aller 4 Kurven sind ebenfalls eingezeichnet (offene Kreise).

Bei den 280 μm dicken Substraten machen sich offenbar die beidseitigen Passivierungsschichten aus Siliziumnitrid (SiN_x) bemerkbar. Sie erhöhen die Steifigkeit der dünneren Substrate, gemäß ihres viel größeren E-Moduls von etwa 300 GPa¹ gegenüber 169.5 GPa (bei 300 K) des Siliziums. Außerdem zeigt nur die dickere Probe die erwartete parabolische Krümmung, während die untere nahezu linear verläuft. Dies stellt ein, wenn auch geringfügiges, Messartefakt² dar. Zur Auswertung der Messdaten von Substrat / Schicht-Verbunden, auf der Basis dünner Substrate, werden deshalb die Anpassungskoeffizienten B und C der Frequenzen der 290.6 μm dicken Probe herangezogen, wenn es um Vergleiche mit an 525 μm dicken Substraten gewonnenen Daten geht. Ansonsten wird auf etwaige Abweichungen von dieser Verfahrensweise hingewiesen.

Vergleicht man nun die zu erwartenden thermoelastischen Dämpfungen (vgl. Abb. 2.4.5.) der beiden Substrattypen mit den entsprechenden, die Messdaten repräsentierenden Referenzkurven, so ist festzustellen, dass die thermoelastische Dämpfung, je nach Temperaturbereich, zwischen 45 bis 65 % zur Substratdämpfung beiträgt (Abb. 4.1.7.).

¹ Dabei wird vom Literaturwert für kristallines Siliziumnitrid (Si_3N_4) ausgegangen.

² Wahrscheinlich auf Grund der Probenlagerung.

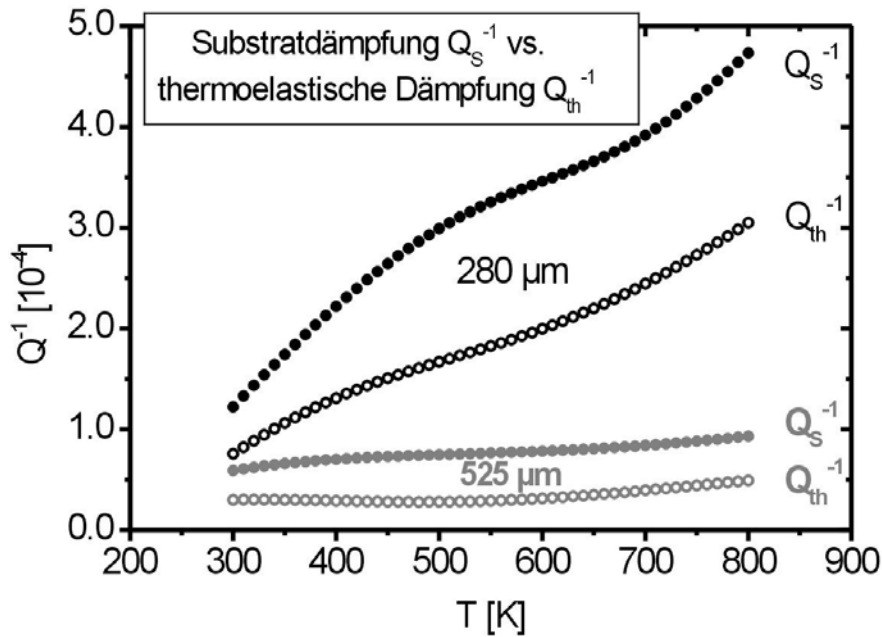


Abb. 4.1.7: Vergleich der thermoelastischen Dämpfungen $Q_{th}^{-1}(T)$ für Substrate (vgl. Abb. 2.4.5, Abschnitt 2.4.3.) unterschiedlicher Dicke mit den gemessenen Substratdämpfungen $Q_s^{-1}(T)$.

Die jeweilige Differenz zwischen den thermoelastischen Dämpfungen und den Substratdämpfungen (Abb. 4.1.8) stellt den Dämpfungsbeitrag dar, der durch Fehlstellen in den jeweiligen Substratmaterialien verursacht wird.

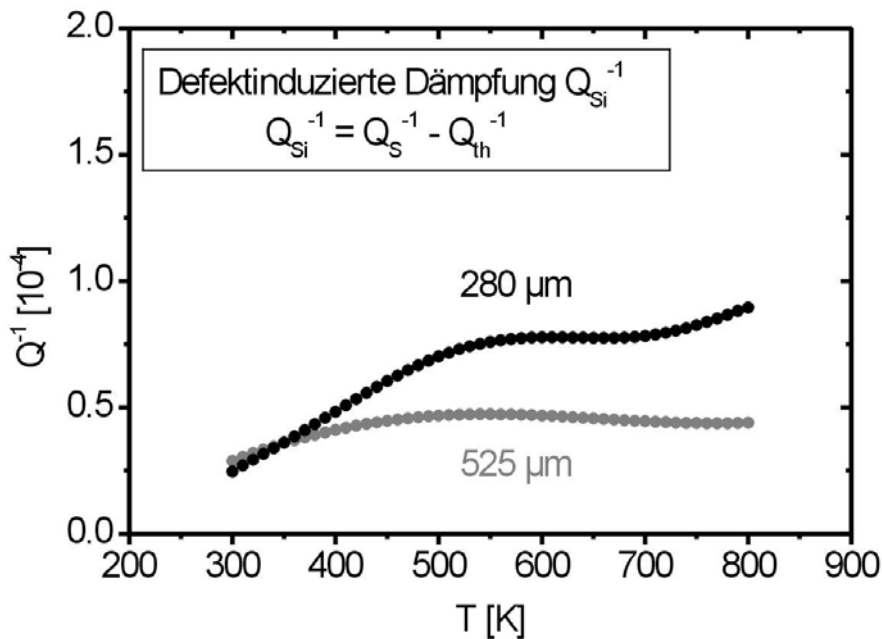


Abb. 4.1.8: Die Differenz aus der thermoelastischen und der gemessenen Substratdämpfung ist als Beitrag der Fehlstellen der Substratmaterialien zur Substratdämpfung aufzufassen. Die Dämpfung des 280 μm ($f \approx 0.9$ kHz) dicken Substrates wurde auf die Werte der 525 μm ($f \approx 1.8$ kHz) dicken Probe normiert.

Als Ursachen kommen, neben den Zwischen-, Passivierungs- und Platinschichten, hauptsächlich Versetzungen im Silizium in Betracht. Für die Tatsache, dass beide Kurven nicht zusammenfallen, wie es, in Anbetracht der identischen Materialbasis, zu erwarten wäre, gibt es mehrere Gründe. Erstens ist der relative Beitrag der oben genannten Schichten zur Substratdämpfung bei den dünneren Substraten größer. Diese Schichten sind allesamt amorph. Dementsprechend werden sie eine weitaus höhere Fehlstellenkonzentration aufweisen als das einkristalline Silizium. Hierfür spricht auch das Auftreten eines Maximums beim dünneren Substrat (Abb. 4.1.8). Zweitens kommt die Frequenzabhängigkeit des Untergrundes hinzu¹, denn dieser ist proportional zur reziproken Frequenz (siehe Gl. 2.2.18). Alles in allem kann man feststellen, dass die Substratdämpfung Q_s^{-1} beider Substrattypen sehr niedrig ist, weswegen sie bei den beschichteten Proben nur einen Bruchteil der Dämpfung der Substrat / Schicht-Verbunde Q_c^{-1} ausmachen wird.

Zusammenfassung

Die innere Reibung der Siliziumsubstrate ist insgesamt sehr gering und in hohem Maße reproduzierbar (Abb. 4.1.2 und 4.1.5). Schließlich kann jeweils die gleiche intrinsische Dämpfung des Siliziums vorausgesetzt werden, da die Proben vom gleichen Kristall stammen. Dieses Material erfüllt somit die entscheidenden Kriterien zur Bestimmung der inneren Reibung dünner Schichten aus einer Differenzmessung. Schwankungen der Substratdicken wirken sich nicht auf die Dämpfung, sondern nur in den Eigenfrequenzen aus, die letztlich „nur“ für die Spektrenauswertung von Bedeutung sind. Die 525 μm dicken Substrate zeigen eine, im Vergleich zu den 280 μm dicken Substraten, wesentlich niedrigere Dämpfung. Korrespondierend mit den berechneten thermoelastischen Dämpfungen (Abschnitt 2.4.3.) war dies auch zu erwarten. Die untersuchten Frequenzspektren reagieren sehr empfindlich auf Änderungen der Probengeometrie und der Substratbeschaffenheit. Insofern sind apparative Einflüsse, nach den Vergleichen der gemessenen Probenfrequenzen mit den berechneten (siehe Abb. 4.1.4) zu urteilen, offensichtlich von untergeordneter Bedeutung, was die Eignung des Messkonzeptes zur Untersuchung dünner Schichten unterstreicht.

¹ Die Kurven wurden bei unterschiedlichen Frequenzen gemessen, entsprechend des Dickenunterschieds (Gl. 2.4.14) der beiden Substrate.

4.1.2. Dämpfungsmessungen an Saphirsubstraten

Zur Untersuchung der Kupferschichten auf Saphir wurde ursprünglich die gleiche Strategie verfolgt wie beim System Si / Cu, nämlich mit reproduzierbaren Substratmessungen zunächst eine fundierte Basis zu schaffen. Dazu wurde ein, ebenfalls mit Platin beschichtetes, Substrat über mehrere Temperaturzyklen gemessen. Allerdings kann von Reproduzierbarkeit keine Rede sein, denn alle 4 Messungen unterscheiden sich deutlich voneinander (Abb. 4.1.9).

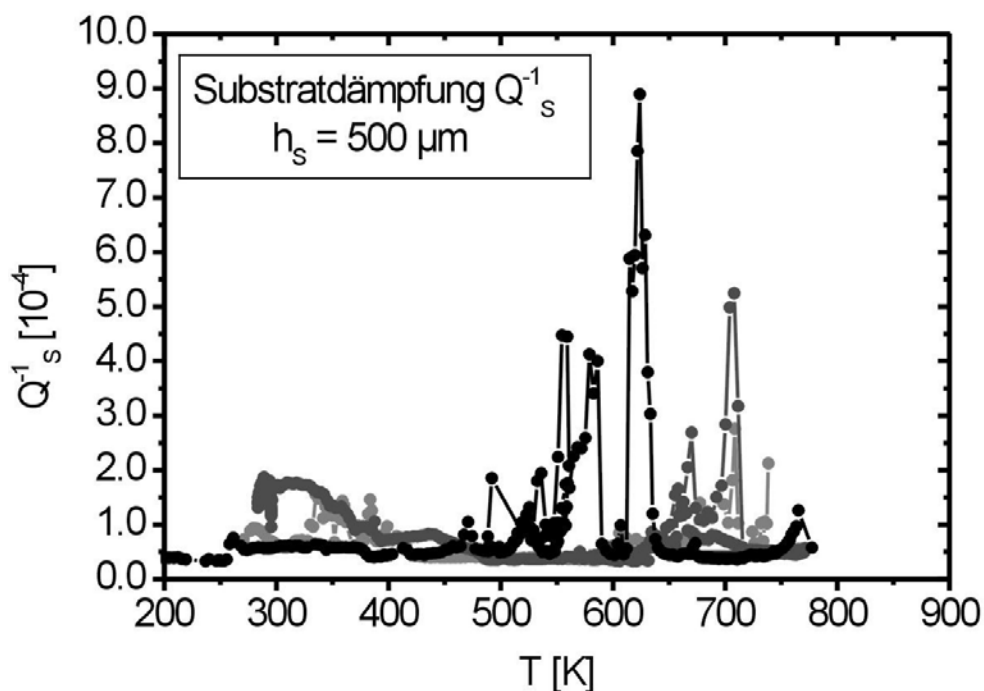


Abb. 4.1.9: Vier Substratmessungen an einer mit Platin beschichteten Saphirprobe.

Eine thermische Stabilisierung unterbleibt also. Bemerkenswert sind die extremen Dämpfungsspitzen, die in der Regel bevorzugt auf der Hochtemperaturseite abfallen. Insgesamt dürften sie ein Charakteristikum für metallische Schichten auf Saphir darstellen. Auf Grund dessen ist es nicht ohne weiteres möglich, die Dämpfungsspektren von Saphirproben systematisch auszuwerten, wie es bei Silizium / Kupfer der Fall ist. Deshalb werden später lediglich Spektren der Verbunde vorgestellt und qualitativ beurteilt, nachdem eine eingehende Analyse des Dämpfungsverhaltens von Kupferschichten auf Silizium erfolgt ist.

4.2. Mechanische Spektroskopie an Kupferschichten auf Silizium

4.2.1. Typische Spektren

Die Abbildung 4.2.1 zeigt typische Dämpfungs- Q^{-1} (T) und Frequenzspektren f (T) eines Substrat / Schichtverbundes (C) und des zugehörigen 525 μm dicken Substrates (S).

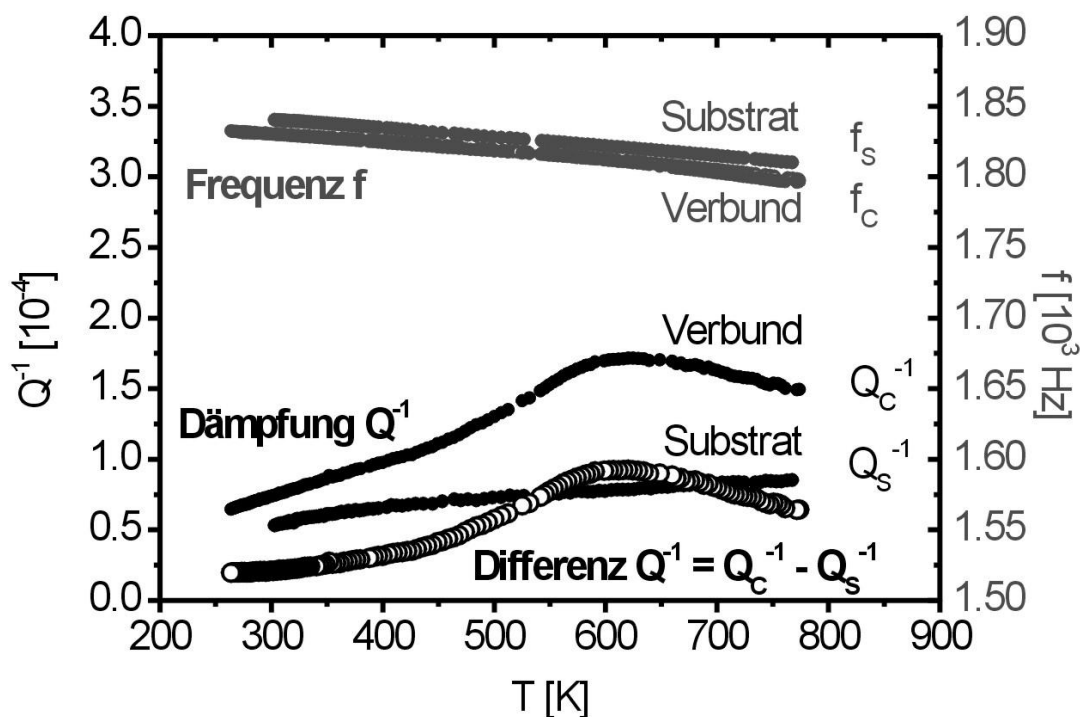


Abb. 4.2.1: Dämpfungs- Q^{-1} (T) und Frequenzspektren f (T) einer 2 μm dicken Kupferschicht auf einem 525 μm dicken Substrat ($h_s = 524.8 \mu\text{m}$) und die entsprechenden Spektren des zugehörigen Substrats (linke Skala für die Dämpfung, rechte für die Frequenz). Die untere Kurve zeigt die Differenz zwischen Verbund- Q_c^{-1} (T) und Substratdämpfung Q_s^{-1} (T).

Die Frequenz f_c des Verbundes ist niedriger als diejenige des Substrates auf Grund der höheren Dichte ρ_F der Kupferschicht gegenüber derjenigen des Siliziums (vgl. Gl. 2.4.10). Die Verbunddämpfung Q_c^{-1} ist größer als diejenige des Substrats, was auf einen beträchtlichen Beitrag der Schicht Q_F^{-1} zur Gesamtdämpfung Q_c^{-1} hinweist (Gl. 2.4.9). Der Verbund, bzw. das Differenzspektrum (untere Kurve in Abb. 4.2.1), zeigen ein breites Dämpfungsmaximum oberhalb 600 K, das für alle untersuchten Kupferschichten charakteristisch ist.

Die Messdaten (Q_s^{-1} , Q_c^{-1} , f_s , f_c) werden, mitsamt den jeweiligen Massendichten (ρ_{Si} ,

ρ_{Cu}) und Schichtdicken (h_S , h_F), bei der Datenauswertung, gemäß Gleichung 3.2.2, berücksichtigt, deren einzelne Schritte an dieser Stelle näher erläutert werden. Zunächst wird das Differenzspektrum ($Q_C^{-1} - Q_S^{-1}$, Abb. 4.2.1) gebildet, das einen Zwischenschritt bei der Separation der Schichtdämpfung Q_F^{-1} (Zähler der Gl. 3.2.2) darstellt. Das Differenzspektrum wird anschließend (entsprechend des Nenners der Gleichung 3.2.2) auf die Schichtdämpfung Q_F^{-1} umgerechnet (obere Kurve in Abb. 4.2.2). Damit ist die Separation der Schichtdämpfung Q_F^{-1} , bzw. die Vorverarbeitung der Messdaten (Abschnitt 3.2.1.) abgeschlossen. Die weitere Analyse des Dämpfungsspektrums erfolgt durch eine Spektrenanpassung (Abschnitt 3.2.2.), die zu den in Abbildung 4.2.2 dargestellten Ergebnissen führt.

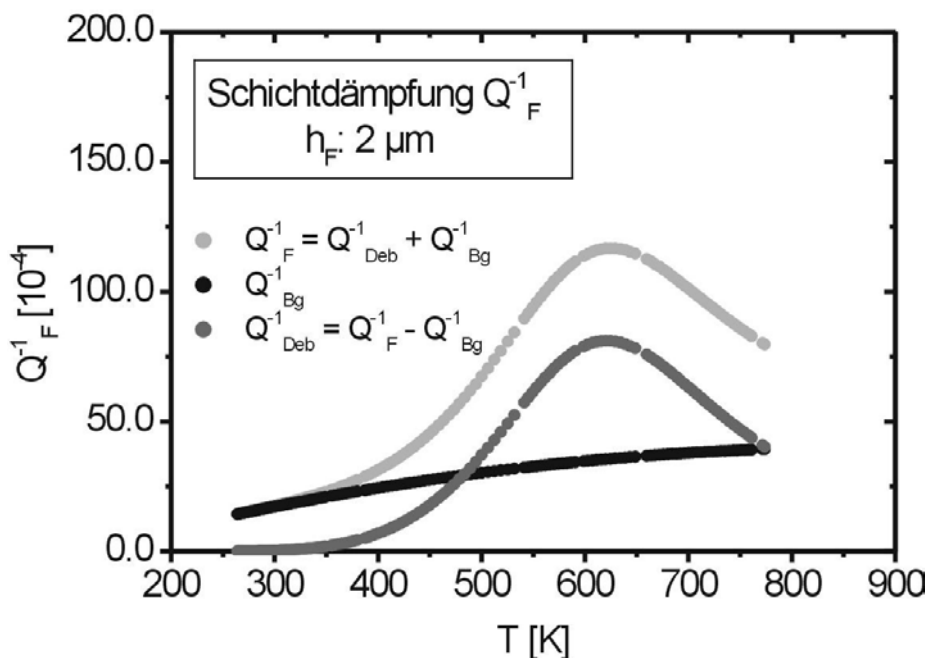


Abb. 4.2.2: Ausgewertetes Dämpfungsspektrum auf der Basis der in Abb. 4.2.1 vorgestellten Messdaten einer 2 μm dicken Kupferschicht auf einem 525 μm dicken Substrat.

Die Dämpfung Q_F^{-1} der Schicht wird bei der Spektrenanpassung in ein Debye-Maximum Q_{Deb}^{-1} (vgl. Abschnitt 4.2.5.A.) und in einem Dämpfungsuntergrund Q_{Bg}^{-1} zerlegt (vgl. Abb. 2.2.10). Letzterer wirft einige Probleme auf (siehe dazu Abschnitt 4.2.4.). Die geringe Untergrundinformation auf der Hochtemperaturseite¹ führt zu Unsicherheiten bei der

¹ Der erfassbare Temperaturbereich ist begrenzt, weil zum einen das Meßsystem wesentlich höhere Temperaturen als etwa 820 K nicht erlaubt und zum anderen die Schichten bei zu hohen Temperaturen irreversibel verändert werden können.

Anpassung des Untergrundes. Außerdem hat sich gezeigt, dass der Dämpfungsuntergrund der Kupferschichten sowohl über den gesamten erfassbaren Temperaturbereich, als auch zwischen verschiedenen dicken Schichten, nicht einheitlich beschreibbar ist (vgl. Abschnitt 4.2.4.). Infolgedessen ist es angebracht, die Dämpfungsspektren sowohl an Hand der Verbunddämpfung Q_C^{-1} , als auch an Hand der Schichtdämpfung Q_F^{-1} zunächst qualitativ zu beurteilen, so dass Unterschiede in den Intensitäten Δ und den Temperaturlagen T_m gut ablesbar sind. Quantitative Auswertungen der Spektren erfordern daher bei der Spektrenanpassung ein besonders Augenmerk hinsichtlich des Untergrundes.

Bei dem in Abbildung 4.2.1 dargestellten Dämpfungsspektrum handelt es sich um die erste Abkühlkurve einer Mess-Serie. Generell kann in diesem Stadium noch nicht von einer gänzlichen Stabilisierung des Gefüges der Schicht und seines Dämpfungsverhalten ausgegangen werden. Wie sich die Dämpfung einer zunächst unausgelagerten Schicht von Zyklus zu Zyklus ändert, wird im nächsten Abschnitt aufgezeigt.

4.2.2. Einfluss der Wärmebehandlung auf das Dämpfungsverhalten der Kupferschichten

Dämpfungsmessungen an zahlreichen Substrat / Schicht-Verbunden über mehrere aufeinander folgende Messzyklen hinweg haben ergeben, dass sich die Spektren dabei mehr oder weniger stark verändern können, da die Messzyklen (Aufheizen / Abkühlen) jeweils mit einer Wärmebehandlung verbunden sind. Messungen an einer Vielzahl von beschichteten Proben zeigen, dass sich jeweils die ersten Aufheizkurven merklich von den folgenden unterscheiden. Dies ist offensichtlich auf Gefügeänderungen zurückzuführen, die überwiegend während der ersten Wärmebehandlung (Aufheizen) stattfinden.

Die folgende Abbildung zeigt als Beispiel die Messergebnisse eines ersten Temperaturzyklus einer 2 μm dicken Kupferschicht. Die Aufheizkurve ist in qualitativer Hinsicht typisch für alle ersten Aufheizkurven:

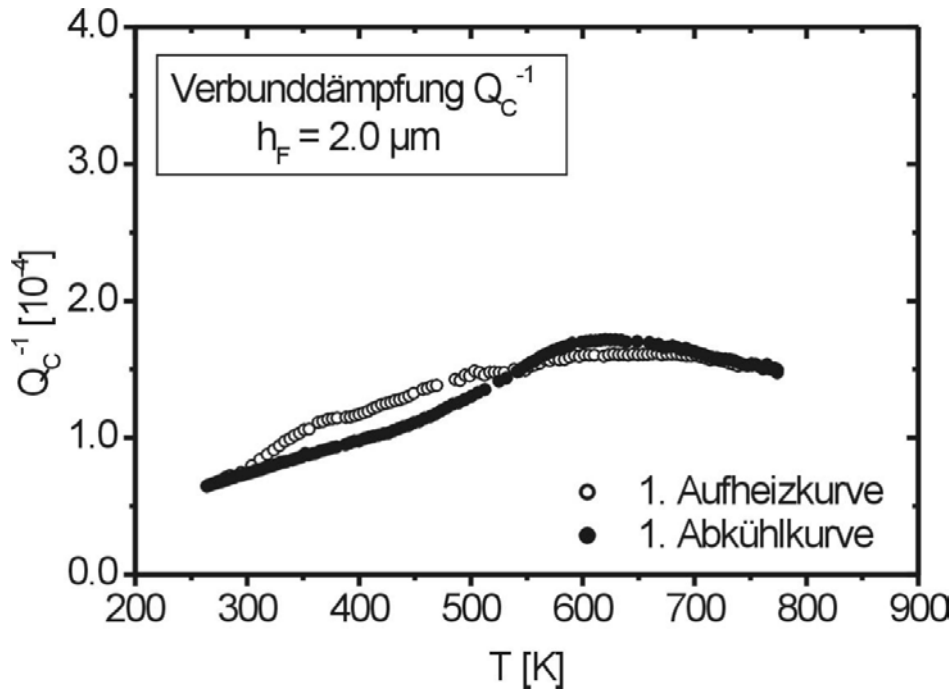


Abb. 4.2.3: Die Dämpfung $Q_C^{-1}(T)$ einer $2.0 \mu\text{m}$ dicken Kupferschicht auf einem $525 \mu\text{m}$ dicken Substrat des ersten Temperaturzyklus.

Diese Spektren sind weitgehend unstrukturiert und zeigen kein ausgeprägtes Maximum. Beim Abkühlen hingegen tritt ein Maximum auf, das auch bei den nachfolgenden Messzyklen beobachtet wird. Abbildung 4.2.4 zeigt die Abkühlkurve und die nachfolgenden 2., 3. und 4. Messzyklen.

Das Maximum der ersten Abkühlkurve weist die größte Intensität auf. Diese nimmt bis zum 4. Zyklus sukzessive um etwa 13% ab. Die Temperaturlage verschiebt sich zwischen der ersten Abkühlkurve und der zweiten Aufheizkurve zunächst zu einer höheren Temperatur und zwar von etwa 620 auf 637 K und nimmt dann schrittweise wieder ab. Die 3. Abkühlkurve und diejenigen des 4. Zyklus liegen aufeinander. Folglich ist die Defektstruktur nach dem 3. Aufheizen stabilisiert, so dass nachfolgend immer die gleichen Spektren erhalten werden. Die Temperaturlage der Maxima ist von da an stabil und beträgt nun einheitlich 613 K.

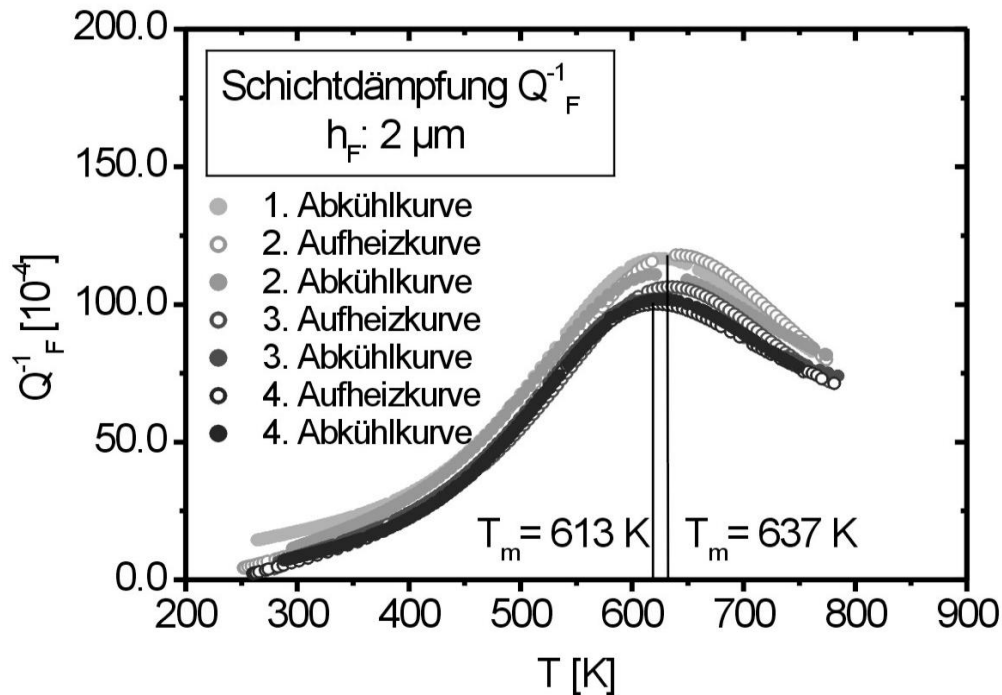


Abb. 4.2.4: Entwicklung der Schichtdämpfung $Q_F^{-1}(T)$ einer 2.0 μm dicken Kupferschicht auf einem 525 μm dicken Substrat über mehrere Temperaturzyklen hinweg.

Alle Proben wurden generell so oft thermischen Zyklen ausgesetzt, bis die Dämpfungsmaxima sowohl in der Intensität, als auch in der Temperaturlage keine Veränderungen mehr zeigten. Häufig ist die Stabilisierung sogar schon einen Zyklus früher eingetreten, also nach dem 2. Abkühlen, im Vergleich zu dem vorigen Beispiel. Im weiteren Verlauf werden ausschließlich Spektren ausgelagerter Schichten miteinander verglichen, also Spektren solcher Proben, die unter den gleichen Bedingungen stabile Spektren zeigen.

4.2.3. Haftung zwischen Substrat und Schicht

Die Dämpfung in einer Schicht wird durch ihre Haftung auf dem Substrat bestimmt. Eine verminderte Haftung würde die Nachweisbarkeit der Dämpfung einer Schicht einschränken. Die Haftung zwischen den Substraten und den Kupferschichten wurde, dem Konzept von WUTTIG entsprechend (vgl. Abschnitt 2.4.5.), bestimmt, wonach ein Haftungskoeffizient γ eingeführt wird. Entsprechend der Gleichung 4.2.1 kann die Größe γ aus den Frequenzen eines Verbundes f_C und des zugehörigen Substrates f_S berechnet werden:

$$\gamma = \sqrt{\left[\left(\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} \right) + \left(\frac{\rho_F h_F}{\rho_S h_S} \right) \right] \cdot \left(\frac{E_S h_S}{3E_F h_F} \right)} \quad (4.2.1)$$

Hierbei sind die entsprechenden Dicken (h_S , h_F), die Massendichten ($\rho_S = 2329 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho_F = 8934 \text{ kg m}^{-3}$) und die E-Moduln E von Substrat S und Schicht F einzusetzen.

Der effektive E-Modul E_F der Schicht ist mit Unsicherheiten behaftet. Dazu werden nun einige Überlegungen angestellt: Der E-Modul der Siliziumsubstrate, der sich aus den Frequenzmessungen berechnen lässt (Gl. 2.4.14), entspricht dem uniaxialen E-Modul in der kristallografischen Richtung $\langle 110 \rangle$. In erster Näherung wird von den Kupferschichten angenommen, dass ihr Schwingungsverhalten ebenfalls mit dem uniaxialen E-Modul beschreibbar ist. Bekanntlich zeigen Kupferschichten eine starke Texturierung mit einem hohen (111)-Anteil [101], der umso größer ist, je reiner eine Schicht ist [7]. Dementsprechend ist es naheliegend, in Probenlängsrichtung $\langle 110 \rangle$ den uniaxialen E-Modul des Kupfers [91] einzusetzen (Anhang B.1.).

Der Haftungskoeffizient γ wurde nun an Hand zweier unterschiedlich präparierter Proben untersucht. Es handelte sich dabei um jeweils $2 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Kupferschichten auf $525 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Substraten. Zur Variation der Haftung wurde eine davon, vor der Beschichtung¹, durch Ionenbeschuss gereinigt (Messung U115), die andere nicht (Messung U110, Anhang A.6.). Es wurde erwartet, dass die Verunreinigung der Oberfläche die Haftung beeinflussen könnte. Für beide Substrate wurden vor der Beschichtung die Substratfrequenzen f_S gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der E-Moduln stammt aus Literaturangaben [63, 91] (vgl. Anhang B.1. und B.2.). Die Ergebnisse sind den Abbildungen 4.2.5 und 4.2.6 zu entnehmen.

¹ Die Probenpräparation erfolgte in einem Schritt. Während der Substratreinigung blieb eine Probe durch eine Metallfolie abgedeckt. Nach deren Entfernung wurden beide Proben gleichzeitig beschichtet.

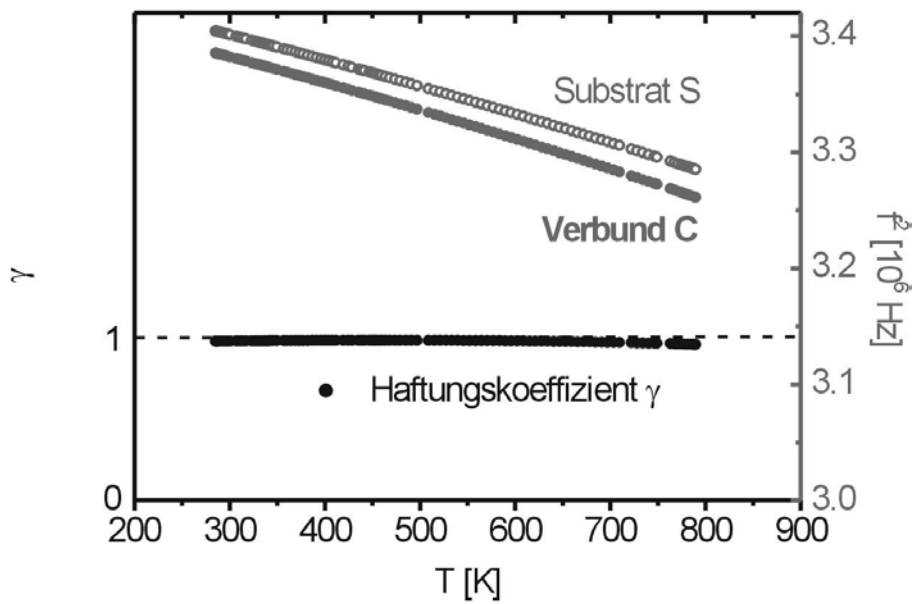


Abb. 4.2.5: Gereinigte Probe. Haftungskoeffizient γ (T) aus den Frequenzen des Verbundes und des zugehörigen Substrats.

Der Haftungskoeffizient der Kupferschicht auf dem gereinigten Substrat beträgt stets über 98%; bei hohen Temperaturen fällt er geringfügig auf 96% ab. Derjenige des ungereinigten Substrats liegt stets bei etwa 100%.

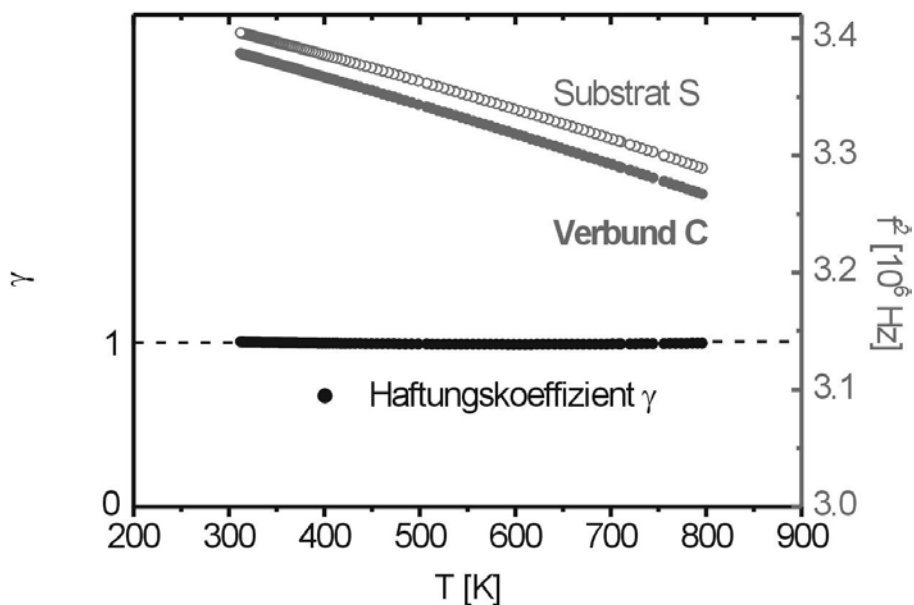


Abb. 4.2.6: Nicht gereinigte Probe. Haftungskoeffizient γ (T) aus den Frequenzen des Verbundes und des zugehörigen Substrats.

Innerhalb der Messgenauigkeit unterscheiden sich die Haftungskoeffizienten γ also nicht voneinander. Verunreinigungen haben demnach keinen wesentlichen Einfluss auf die

Haftung von Kupfer auf Siliziumnitrid (SiN_x). Ein weiteres, sehr wesentliches Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass der elastische Energietransfer zwischen Substrat und Schicht über den gesamten Temperaturverlauf stets konstant ist. Bei gleicher Substratdicke unterliegen die Schichten also der gleichen dynamischen (Wechsel-) Belastung.

In dieser Arbeit sind bei Kupferschichten auf Silizium auch sonst keine weiteren Hinweise auf Einflüsse der Haftung aufgetreten, etwa in Form plötzlicher Frequenz-Änderungen oder durch entsprechende Auffälligkeiten in den Dämpfungsspektren, die auf Ablöseprozesse hindeuten. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen aus Mikrozugversuchen von KRETSCHMANN [9, S. 143] an Kupferschichten auf Siliziumnitrid, die auf Nickelsubstrate aufgebracht wurden (dort fungierte SiN_x ebenfalls als Diffusionsbarriere). Die Kupferschichten wurden dort um den gleichen Betrag gedehnt wie die Substrate, über die die Dehnung aufgebracht wurde. Der Haftungskoeffizient lag, bis zu einer maximal zugänglichen Gesamtdehnung von $0.4\%^1$, stets bei 100%. Im Umkehrschluss kann, unter der Annahme einer 100%igen Haftung ($\gamma = 1$), der effektive E-Modul E_F der Kupferschichten nach Gleichung 4.2.2 berechnet werden:

$$E_F = \left[\left(\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} \right) + \left(\frac{\rho_F h_F}{\rho_S h_S} \right) \right] \cdot \left(\frac{E_S h_S}{3 h_F} \right) \quad (4.2.2)$$

In diesem Fall wurden die Werte für die Temperatur 300 K eingesetzt (Anhang A.3., bzw. A.6., B1. und B.2.). Für die Schicht auf dem *sputtergereinigten Substrat* wurden 134.6 GPa und im Falle des ungereinigten 135.1 GPa erhalten. Nach BERRY und PRITCHET [59] muss der E-Modul einer Schicht, die gezwungen ist, sich mit einem schwingenden Substrat zu verformen, modifiziert werden, nämlich mit der Poissonzahl² ν_S des Substrates anstatt mit derjenigen der Schicht ν_F (Herleitung siehe [102, S. 17]):

$$E'_F = E_F \cdot \frac{1 - \nu_S \nu_F}{1 - \nu_F^2} \quad (4.2.3)$$

Der modifizierte E-Modul E'_F einer Kupferschicht auf einem Siliziumsubstrat ergibt sich damit zu 131.1, bzw. 131.6 GPa. Diese Werte entsprechen nahezu exakt dem uniaxialen E-Modul in der kristallografischen Richtung $\langle 110 \rangle$ (Anhang B.1.), womit die zu Beginn des Abschnitts gemachte Annahme bestätigt wird. Die so bestimmten E-Modul-Werte geben keinen Hinweis für einen dünnschichtspezifischen Aspekt, im Vergleich zum einkristallinen Massivwerkstoff.

¹ Die Verbunde konnten bis zu einer Gesamtdehnung von maximal 0.5% elastisch verformt werden. Oberhalb dieses Wertes setzte Rissbildung der keramischen Zwischenschichten ein.

² $\nu_S = 0.27$, $\nu_F = 0.34$

4.2.4. Der Dämpfungsuntergrund der Kupferschichten

In Abschnitt 4.2.1. wurde schon auf Probleme hinsichtlich des Dämpfungsuntergrundes der Kupferschichten hingewiesen, die sowohl die Datenauswertung, als auch seine Interpretation betreffen. Da es auf der Hochtemperaturseite der Dämpfungsspektren meistens an Untergrundinformation mangelt, wurde eine Probe (Cu, 2 μm auf Si, 525 μm) in einer anderen Apparatur (siehe [64]) bis zu einer erheblich höheren Temperatur gemessen (Abb. 4.2.7), um daraus Informationen über eine *Untergrundkonstante* C^1 als Fitparameter nach für eine exponentielle Untergrundanpassung² zu gewinnen. Das Substratspektrum entspricht der in Abbildung 4.1.2 präsentierten Referenzkurve. Bei der Verbundprobe handelt es sich um dieselbe, deren Spektren in den Abbildungen 4.2.1 bis 4.2.4 zu sehen sind.

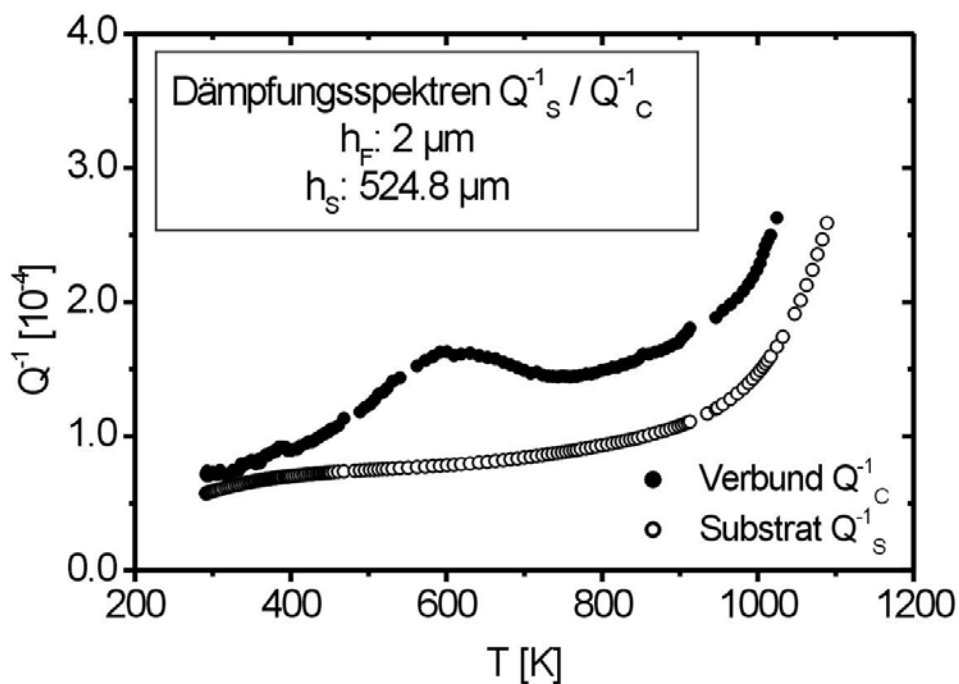


Abb. 4.2.7: Dämpfungsspektren $Q^{-1}(T)$ eines insgesamt 6 mal gemessenen Verbundes aus einer 2 μm dicken Kupferschicht und einem 525 μm dicken Substrat. Die Referenzkurve des Substratspektrums befindet sich darunter.

Die Dämpfung der Schicht $Q_F^{-1}(T)$ zeigt das bekannte Maximum bei etwa 610 K. Der Hochtemperatur-Untergrund oberhalb des Maximums weist 2 Bereiche mit deutlich unterschiedlichen Steigungen auf (Abb. 4.2.8), deren Parameter C grafisch bestimmt werden können. Dazu wird der natürliche Logarithmus der Dämpfung ($\ln Q^{-1}$) gegen die inverse

¹ Bei der Größe C handelt es sich um eine *scheinbare Aktivierungsenthalpie* des Untergrundes ($C = n \cdot H_B$, siehe Fußnote zu Gl. 2.2.18), die durch eine Verteilung von Relaxationszeiten τ^* (vgl. Abschnitt 4.2.5.A.) bedingt sein kann (bzgl. viskoelastischen Materialverhaltens, vgl. mit Abschnitt 2.2.4.A.).

² $Q_{Bg}^{-1} = \tan\phi_{Bg} = A \cdot \exp(-C/k_B T)$, nach [35, S. 455].

Temperaturachse ($1000/T$) aufgetragen, entsprechend dem unteren Teil der Abbildung 4.2.8.

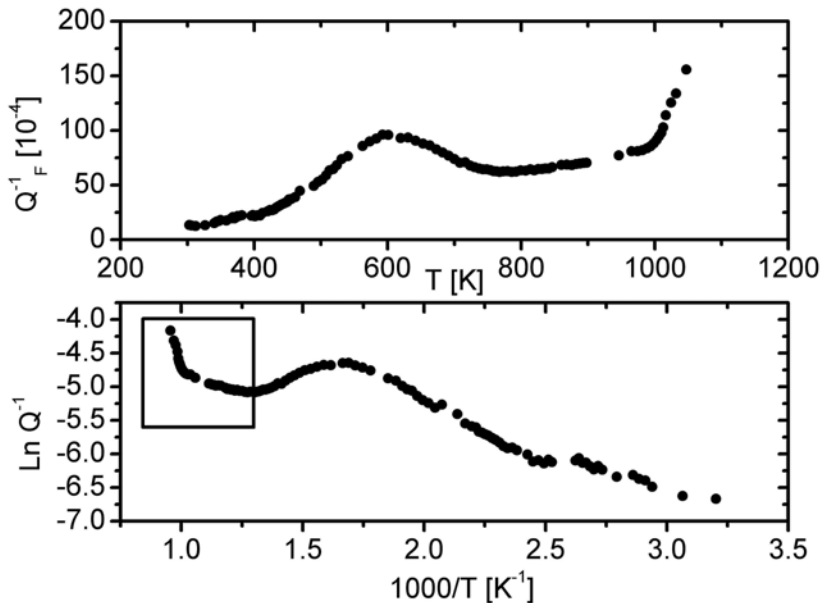


Abb. 4.2.8: Schichtdämpfung $Q_F^{-1}(T)$ der 2 μm dicken Kupferschicht, lineare Auftragung oben. Auftragung des Logarithmus der Schichtdämpfung gegen die reziproke Temperatur, unten. Der Ausschnitt im Spektrum unten links ist der Hoch-Temperaturbereich, in dem die Untergrundkonstanten C bestimmt werden.

Aus den Steigungen der linearen Anpassungsgeraden des interessierenden Hoch-Temperaturbereichs ergeben sich die gesuchten Werte C (Abb. 4.2.9). Man beachte, dass die Temperaturachse nun von rechts nach links verläuft.

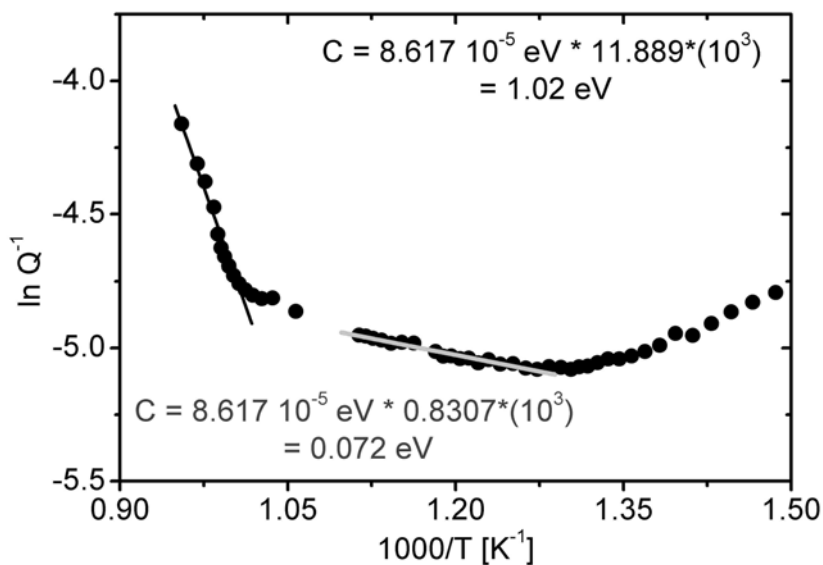


Abb. 4.2.9: Bestimmung der Untergrundkonstanten aus den Steigungen im Hoch-Temperaturbereich. Die ermittelten Werte betragen 1 eV für hohe Temperaturen und 0.07 eV für niedrige Temperaturen.

Die ermittelten Untergrundkonstanten C der 2 μm dicken Kupferschicht betragen 1 eV im *oberen Hochtemperaturbereich* und 0.07 eV im *unteren Hochtemperaturbereich*. Mit diesen Werten wird nun ein weiteres Spektrum einer 2 μm dicken Kupferschicht ausgewertet, wobei der Untergrund exponentiell angepasst wird, einmal mit der hohen und ein weiteres Mal mit der niedrigen Konstanten C , gerundet auf 0.1 eV (Abb. 4.2.10).

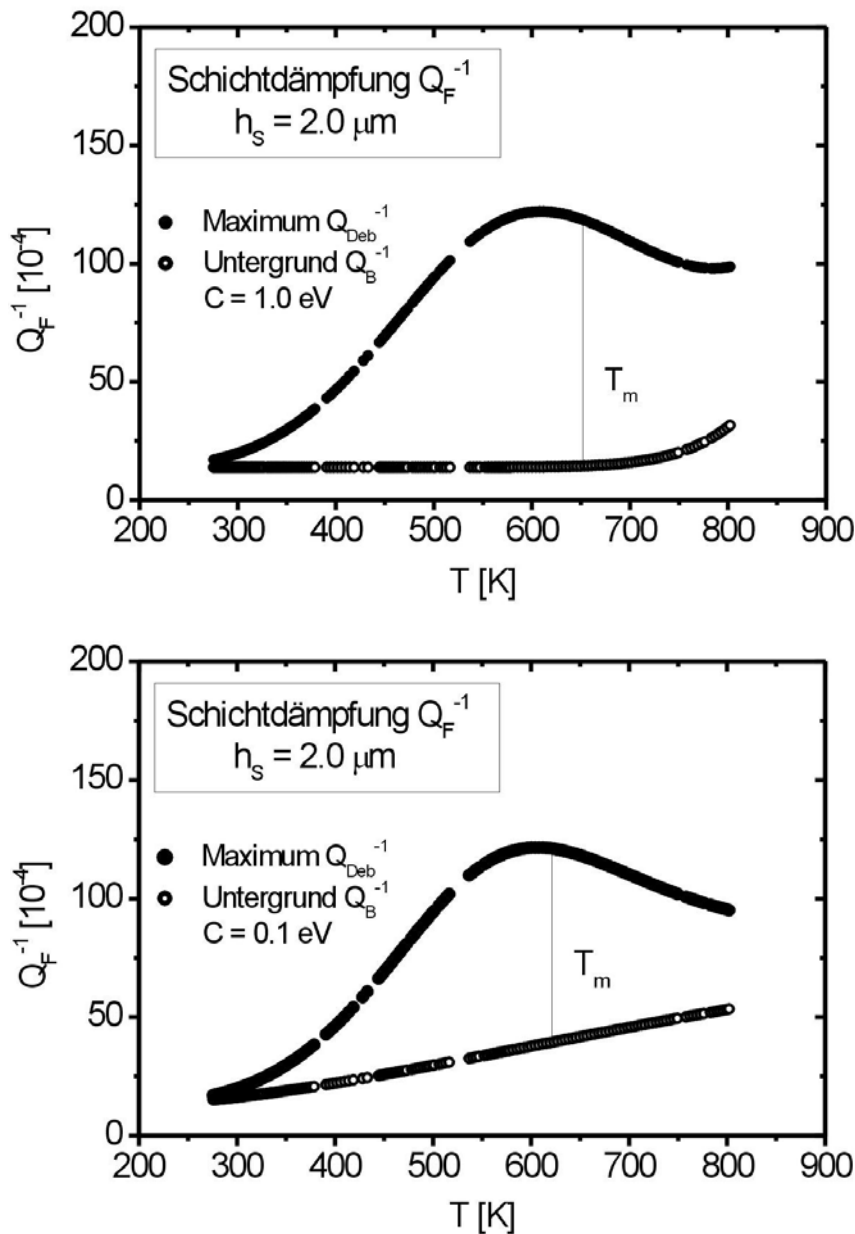


Abb. 4.2.10: Auswertung eines Dämpfungsspektrums $Q_F^{-1}(T)$ einer 2 μm dicken Kupferschicht. Dabei wurde der Untergrund exponentiell angepasst, einmal mit einer Aktivierungsenthalpie H_B von 1.0 eV (oben) und einmal mit 0.1 eV (unten).

Kupferschichten weisen einen kontinuierlich ansteigenden Untergrund auf. Wenn ein konsistentes Verfahren zur Spektrenanpassung mit Hilfe eines einheitlichen exponentiellen Untergrundes angestrebt wird, muss die Untergrundkonstante C entsprechend klein sein.

Ansonsten können fehlerhafte Intensitäten und Temperaturlagen (vgl. oberes Bild der Abb. 4.2.10) der Dämpfungsmaxima auftreten. Auch mit dem niedrigen Wert besteht noch eine beträchtliche Unsicherheit im Hinblick auf die Temperaturlage T_m (vgl. unteres Bild der Abb. 4.2.10). In Folge dessen kann ein allgemeingültiger Anpassungsparameter für den Dämpfungsuntergrund nicht vorgegeben werden, zumal die Spektren, beispielsweise in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F , unterschiedliche Untergründe zeigen (siehe unten). Deshalb ist die Annahme eines einheitlichen Spektrenparameters für den Untergrund unangemessen.

An Hand der aus dem Dämpfungsuntergrund abgeleiteten Untergrundkonstanten C treten in der Literatur immer wieder Fehlinterpretationen auf bezüglich der physikalischen Ursache dieses Dämpfungsphänomens. Dies beruht darauf, dass die Größe C mit einer Aktivierungsenthalpie H_B verwechselt wird, wobei es dann naheliegend erscheint, daraus auf einen Mechanismus einer Defektbewegung zu schließen. Beispielsweise wurden auf der Grundlage des Dämpfungsuntergrunds von Aluminiumschichten auf Silizium Aktivierungsenthalpien von 0.1 bis 0.15 eV abgeleitet [53, S. 29]. Obwohl auch dort der Anstieg des Dämpfungsuntergrunds erheblich mit der Schichtdicke variierte, wurde auf der Grundlage des Untergrunds ein Relaxationsmechanismus unter Beteiligung von Versetzungen (vgl. Abschnitt 2.3.2.) behauptet. Tatsächlich entbehrt die Konstante C in der Regel einer unmittelbaren physikalischen Bedeutung (siehe dazu [35, S. 454 f.]).

Als Ausweg bietet sich daher eine parabolische Untergrundanpassung an, da sie sich weniger limitierend auf die Temperatur T_m und die Höhe eines Maximums auswirkt als eine exponentielle. In jedem Fall sind die Charakteristika in den Dämpfungsspektren, beispielsweise in Abhängigkeit von der Schichtdicke, bereits ohne weiteres an Hand der Spektren der Substrat / Schicht - Verbunde unterscheidbar. Deshalb werden im folgenden stets, sowohl die Spektren der Substrat / Schicht-Verbunde Q_C^{-1} , als auch die Dämpfungen Q_F^{-1} der Schichten gezeigt, damit die maßgeblichen Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren in jedem Fall nachvollziehbar sind.

4.2.5. Dämpfung unpassivierter Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Die Abbildung 4.2.11 zeigt die Messergebnisse einer Serie unpassivierter Kupferschichten auf 525 μm dicken Siliziumsubstraten, sowie das Referenzspektrum $Q_S^{-1}(T)$ eines Substrates. Die Schichtdicken h_S variieren zwischen 1 und 4 μm und die Substratdicken h_F zwischen 527 und 529 μm . Es handelt sich dabei um die Spektren der Substrat / Schicht-Verbunde $Q_C^{-1}(T)$. Es wird deutlich, dass die Höhe der Maxima mit der Schichtdicke ansteigt. Außerdem verschieben sich die Temperaturlagen T_m der Maxima zu höheren Temperaturen.

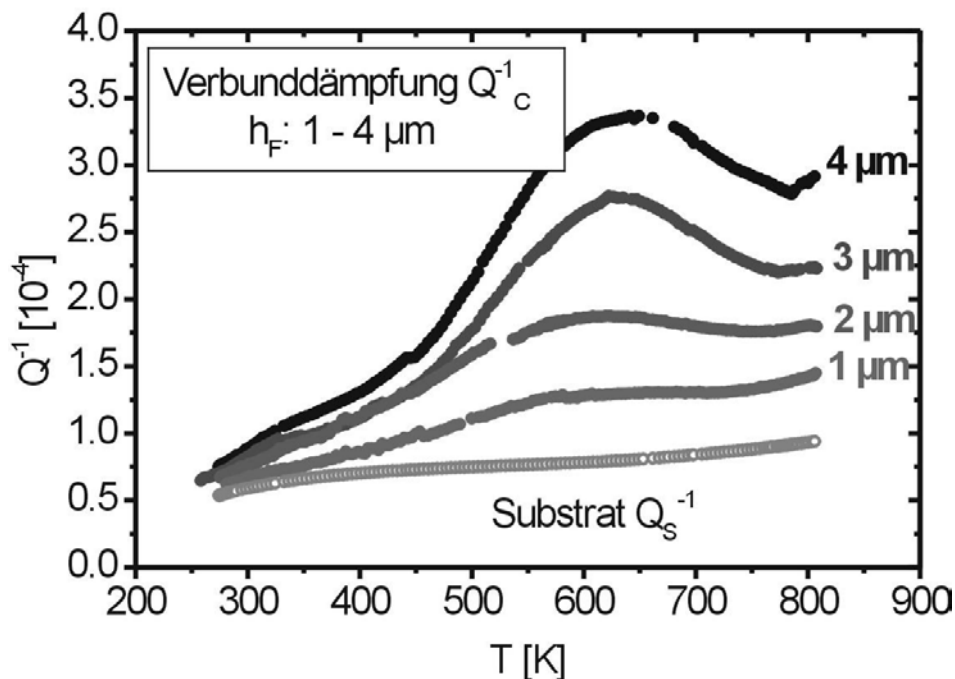


Abb. 4.2.11: Verbunddämpfung $Q_C^{-1}(T)$ unpassivierter Kupferschichten unterschiedlicher Schichtdicke h_F . Die Schichtdicken variieren zwischen 1.0 und 4.0 μm und die Substratdicken zwischen 527 und 529 μm . Es handelt sich ausschließlich um ausgelagerte Proben.

Mit der in Abschnitt 4.2.1. beschriebenen Prozedur wurde aus der Dämpfung der Substrat / Schicht-Verbunde Q_C^{-1} die Dämpfung Q_F^{-1} in den Schichten unterschiedlicher Dicke bestimmt. Auf Grund der starken Verbreiterung der Dämpfungsmaxima der Kupferschichten gegenüber einem Debye-Maximum ergeben sich einige Konsequenzen für die Auswertung der Spektren, die im nächsten Kapitel erläutert werden.

A. Bemerkungen zur Spektrenauswertung

Materialien sind häufig nicht exakt mit einem idealen anelastischen Standardkörper beschreibbar. Dies äußert sich beispielsweise darin, dass die Halbwertsbreiten der Dämpfungsmaxima deutlich größer sind als diejenige eines Debye-Maximums (Halbwertsbreite = 1.144, [35, S. 98]). Die Ursache hierfür besteht darin, dass die Dämpfung ($\tan \phi(\omega\tau)$, Gl. 2.2.22) eines Materials, in Abhängigkeit von der Temperatur (Gl. 2.2.23), nicht durch eine einzige Relaxationszeit τ beschreibbar ist. Stattdessen liegt ein Spektrum, bzw. eine Verteilung von Relaxationszeiten τ^* vor. Eine solche Verteilung kann, entsprechend einer Arrhenius-Gleichung¹ entweder durch eine Verteilung in τ_0 , in H oder in beiden zustande kommen [35, S. 105]. Je breiter die Verteilung ist, desto größer werden die Halbwertsbreiten und desto kleiner sind die Maximumshöhen, im Vergleich zu einem idealen Debye-Maximum. Nach NOWICK und BERRY [35, S. 94 f. und S. 105 f.] wird das Ausmaß der Verbreiterung durch einen Verteilungsparameter β gekennzeichnet, der für die **wahren Spektrums-Parameter**, die den vorliegenden Relaxationsprozess kennzeichnen, bestimmend ist. Die Spektrenanpassung der vorliegenden Dämpfungsmaxima läuft daher in zwei Schritten ab:

1. Aus einer **Debye-Anpassung**, die auf einer *Fuoss-Kirkwood-Verteilung* von Relaxationszeiten beruht, ergeben sich die folgenden Spektrenparameter:

- T_m (Temperatur des Maximums)
- Int (scheinbare Intensität, bzw. Höhe des Maximums)
- H' (scheinbare Aktivierungsenthalpie; je kleiner H' ist, desto breiter ist ein Maximum).

2. Die physikalisch aussagekräftigen Spektrumsparameter, wie zum Beispiel die Relaxationsstärke Δ (tatsächliche Intensität eines Maximums), erhält man in Kenntnis der **wahren Aktivierungsenthalpie**² H , die für vorliegenden Relaxationsmechanismus charakteristisch ist. Dazu bedient man sich eines Korrekturfaktors, der von NOWICK und BERRY berechnet wurde³ und als relative Maximumshöhe $2f_2(0, \beta)$ bezeichnet wird. Diese wird an Hand der Auftragung von Verteilungsfunktionen (siehe NOWICK und BERRY [35], Diagramm S. 98) folgendermaßen ermittelt: Aus dem Verhältnis der wahren Aktivierungsenthalpie H (hier 1.4 eV, siehe Abschnitt 5.1.2.B.) zur scheinbaren

¹ $\tau = \tau_0 \cdot \exp(-H/k_B T)$ (Gl. 2.2.23)

² Die wahre Aktivierungsenthalpie H erhält man (nach Gl. 2.2.24) aus den Temperaturlagen T_m eines Dämpfungsmaximums, die sich in Abhängigkeit von der Messfrequenz f verschieben (siehe Abb. 2.2.11). Im Falle einer Verteilung von Relaxationszeiten gibt die Temperatur T_m eines Maximums (Abb. 2.2.9) den Schwerpunkt der Verteilung an.

³ Auf der Grundlage einer Gauss-Verteilung von Relaxationszeiten.

Aktivierungsenthalpie H' (H/H') erhält man die relative Breite eines Maximums r_2 (β). Von diesem Wert ausgehend kann man auf die relative Maximumshöhe $2f_2$ ($0, \beta$) und auf den Verteilungsparameter β extrapolieren [35, S. 98]. Bei der Spektrenanpassung ergeben sich daher zusätzliche Spektrums-, bzw. Verteilungsparameter, von denen hier aber nur die reziproke relative Maximumsbreite $2f_2^{-1}$ ($0, \beta$) zur Ermittlung der Relaxationsstärke Δ von Interesse ist.

Die Spektrenauswertung (nach Gl. 3.2.2) der in Abbildung 4.2.11 dargestellten Spektren Q_F^{-1} ergibt die in Abbildung 4.2.12 dargestellten Dämpfungen Q_F^{-1} (T) der Schichten.

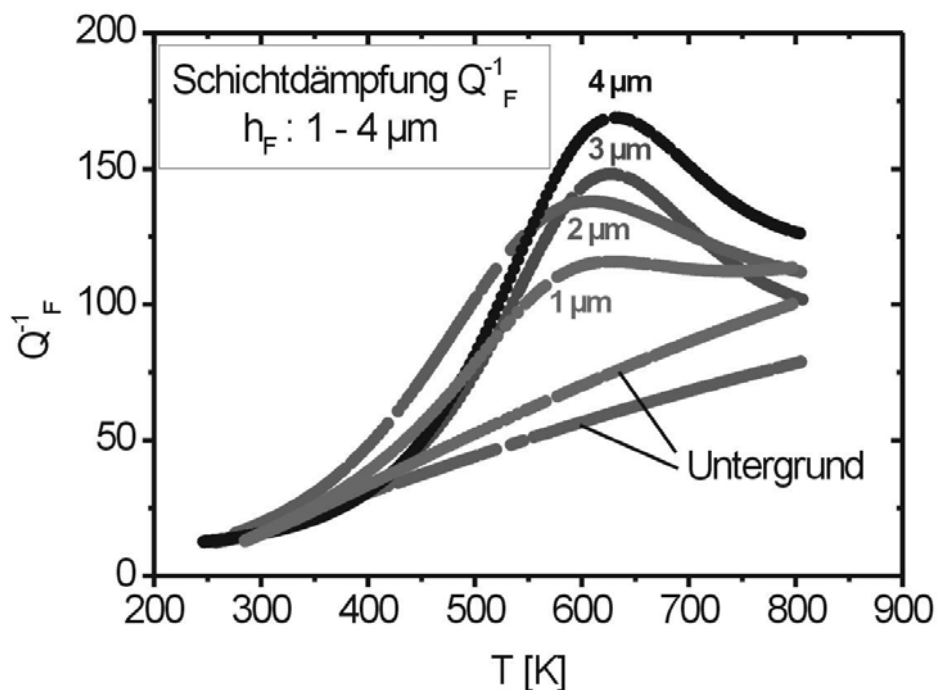


Abb. 4.2.12: Dämpfungsspektren Q_F^{-1} (T) unpassivierter Kupferschichten unterschiedlicher Schichtdicke h_F . Die Schichtdicken variieren zwischen 1.0 und 4.0 μm . Es sind 2 Dämpfungsuntergründe eingezeichnet, und zwar derjenigen der 1 und der 2 μm dicken Schichten. Diejenigen der dickeren Schichten unterscheiden sich nur wenig von demjenigen der 2 μm dicken Schicht.

In Tabelle 4.2.1 sind die Auswertedaten zusammengefasst¹.

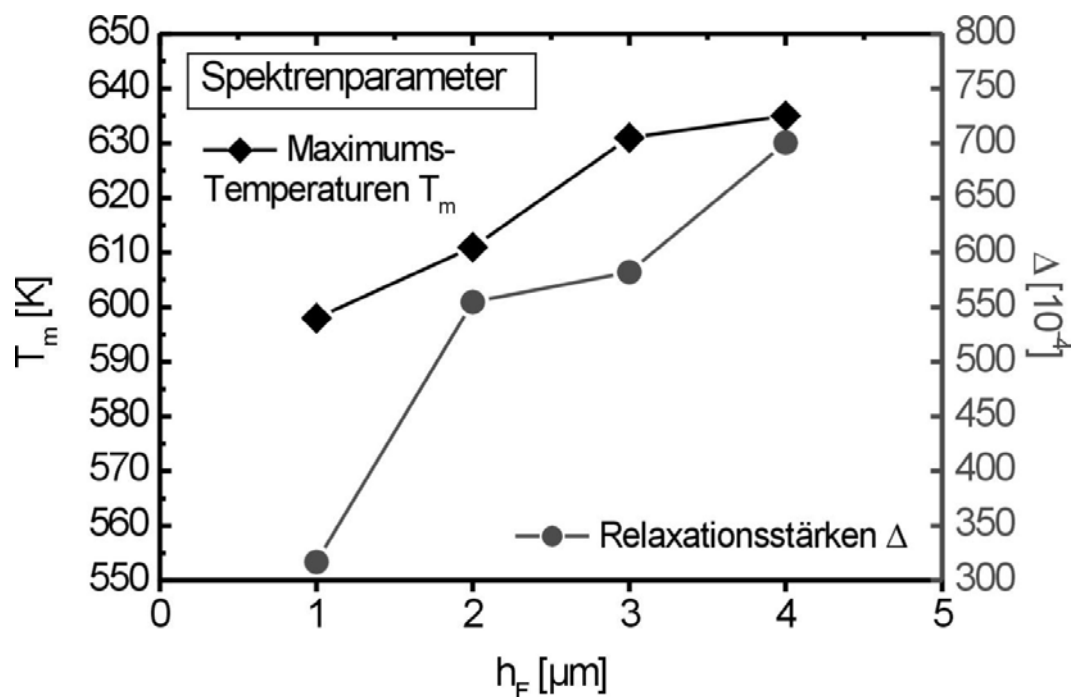
¹ Bei besonders großen Verbreiterungen wurden die Faktoren $2f_2^{-1}$ durch Extrapolation der Verteilungsfunktionen (siehe oben) abgeschätzt.

Daten unpassivierter Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F

h_F [μm]	h_S [μm]	f [kHz]	T_m [K]	Int [10^{-4}]	H' [eV]	$2f_2^{-1}$	Δ [10^{-4}]
1.0	526.8	1.820	598	48	0.34	3.5	317
2.0	528.7	1.820	611	73	0.28	3.8	555
3.0	527.0	1.810	631	97	0.38	3.0	582
4.0	528.1	1.810	635	113	0.37	3.1	701

Tab. 4.2.1: Spektrendaten der unpassivierten Kupferschichten. Angegeben sind die Dicken der Schichten h_F und der Substrate h_S .

Die tatsächliche Intensität der Maxima entspricht der Relaxationsstärke Δ . Sie ist das Produkt aus der 2fachen Maximumhöhe Int (vgl. Abb. 2.2.10) und dem Verbreiterungsfaktor $2f_2^{-1}$ ($\Delta = 2 \cdot \text{Int} \cdot 2f_2^{-1}$), der bei den Dämpfungmaxima der Kupferschichten in der Regel zwischen 3 und 4 liegt. Die resultierenden Relaxationstärken Δ , sowie die Temperaturlagen T_m der Maxima der unpassivierten Schichten sind in Abb. 4.2.13 als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Daraus wird ersichtlich, dass beide Größen mit der Schichtdicke h_F skalieren.


Abb. 4.2.13: Relaxationstärken Δ und Temperaturlagen T_m der Maxima der unpassivierten Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F .

B. Schichten auf Substraten unterschiedlicher Dicke

Theoretisch müsste man erwarten, dass die Dämpfungsspektren $Q_F^{-1}(T)$ von gleich dicken Schichten unabhängig von der Dicke des Substrates sind, auf dem sie aufgebracht sind. Dies wurde für den Fall von 2 μm dicken Cu-Schichten auf 283.6 und 528.7 μm dicken Substraten nachgeprüft. Die Abbildung 4.2.14 zeigt die mit Gleichung 3.2.2 ermittelte Dämpfung $Q_F^{-1}(T)$ in den beiden Schichten.

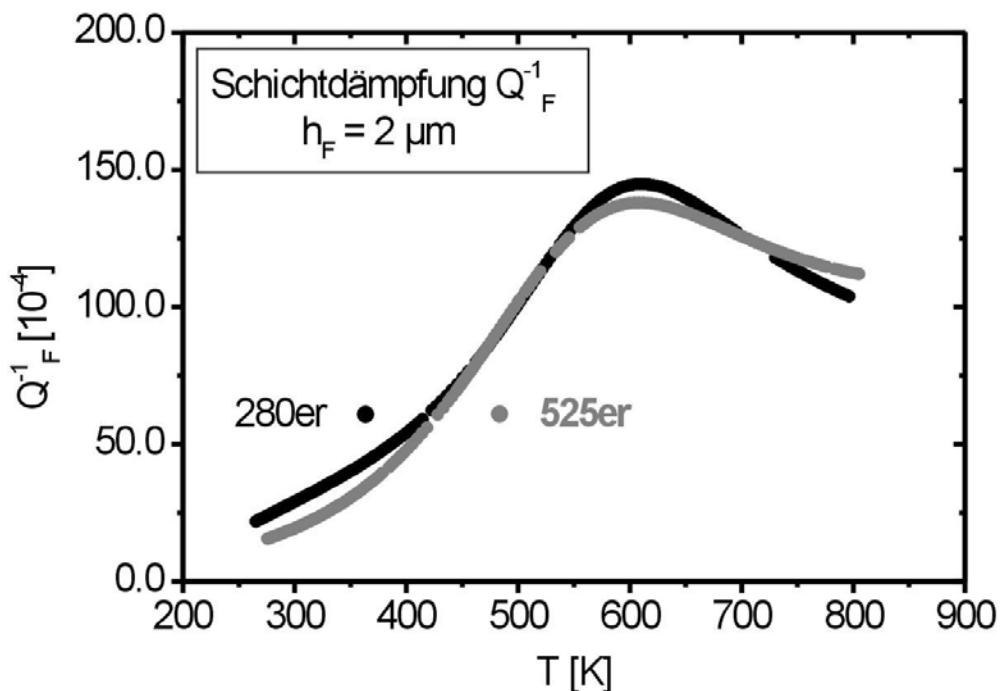


Abb. 4.2.14: Dämpfungsspektren $Q_F^{-1}(T)$ zweier Kupferschichten gleicher Dicke auf 283.6 und 528.7 μm dicken Substraten. Die Unterschiede der Spektren sind marginal.

Die Dämpfungsspektren zeigen eine weitgehende Übereinstimmung, sowohl in der Temperaturlage, als auch in der Intensität der Maxima. Die dazugehörigen Auswerteparameter wurden in Tabelle 4.2.2 aufgelistet.

Daten unpassivierter Kupferschichten auf Substraten unterschiedlicher Dicke

h_F [μm]	h_S [μm]	f [kHz]	T_m [K]	Int [10^{-4}]	H' [eV]	$2f_2^{-1}$	Δ [10^{-4}]
2/280	283.6	0.983	615	75	0.32	3.6	540
2/525	528.7	1.820	611	73	0.28	3.8	555

Tab. 4.2.2: Spektrendaten 2 μm dicker Kupferschichten auf Substraten von etwa 280 μm , bzw. 525 μm Dicke.

Auch die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter, T_m und Δ , stimmen für die beiden 2 μm dicken Schichten gut überein. Die Dämpfungsspektren der Schichten gleicher Dicken sind demnach unabhängig von der Dicke der Substrate, auf die sie aufgebracht sind. **Somit sind die Spektren ein alleiniges Charakteristikum der Schichten selbst.**

4.2.6. Dämpfung passivierter Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Bei den passivierten Kupferschichten ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die unpassivierten Schichten (Abb. 4.2.15).

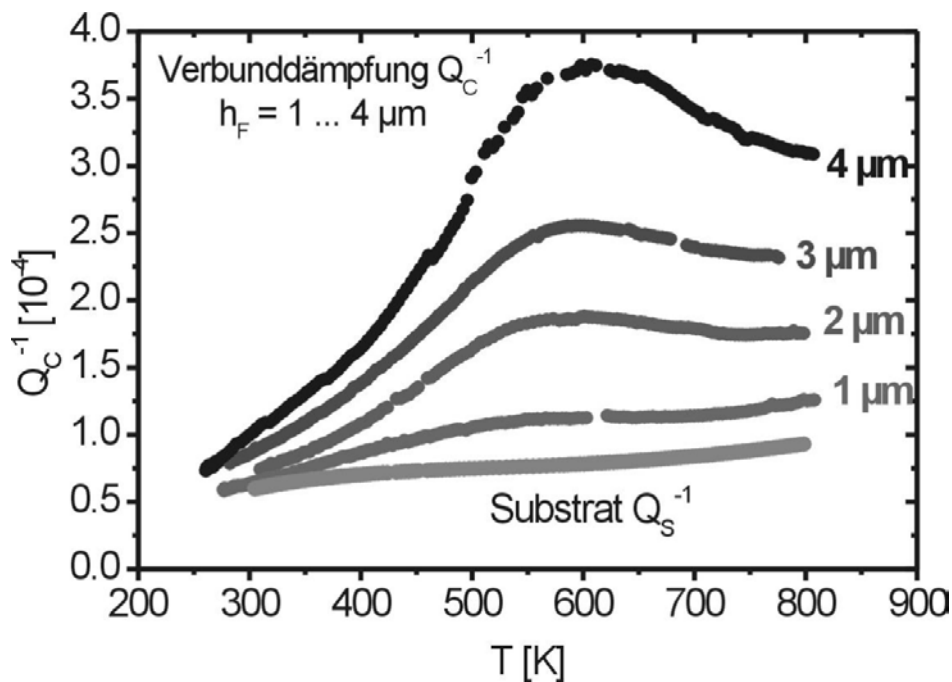


Abb. 4.2.15: Verbundspektren $Q_C^{-1}(T)$ der passivierten Kupferschichten und ein Substrat-Spektrum $Q_S^{-1}(T)$. Die Schichtdicken variieren zwischen 1.0 und 4.0 μm . Die Substratdicken liegen zwischen 527 und 531 μm .

Aus der Spektrenauswertung ergibt sich abermals die Dämpfung Q_F^{-1} der Schichten allein (Abb. 4.2.16). Die Temperaturen T_m der Maxima verschieben sich, wiederum mit zunehmender Schichtdicke, zu höheren Temperaturen, und die Relaxationsstärken Δ nehmen mit wachsender Schichtdicke h_F zu, wie bei den unpassivierten Schichten (vgl. Abb. 4.2.11).

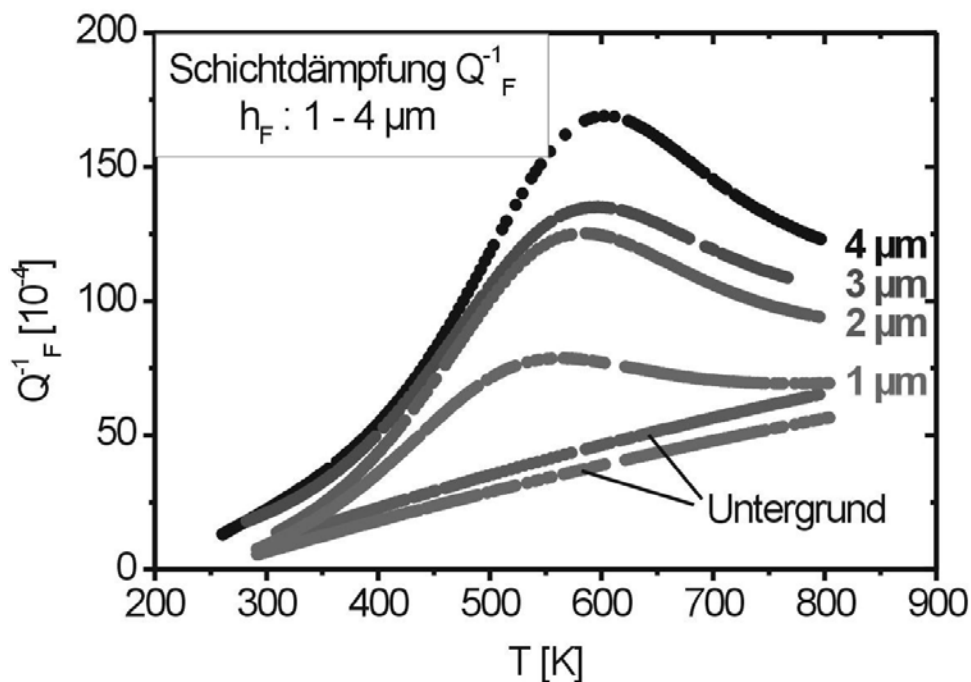


Abb. 4.2.16: Dämpfungsspektren $Q_F^{-1}(T)$ der passivierten Kupferschichten unterschiedlicher Schichtdicke h_F . Die Schichtdicken variieren zwischen 1.0 und 4.0 μm . Es sind 2 Dämpfungsuntergründe eingezeichnet, und zwar derjenigen 1.0 und 2.0 μm dicken Schichten. Die Untergründe der dickeren Schichten liegen höher, wurden aber zwecks besserer Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Die Ergebnisse der Spektrenauswertung sind wiederum tabellarisch aufgeführt (Tab. 4.2.3).

Daten der passivierten Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F

h_F [μm]	h_S [μm]	f [kHz]	T_m [K]	Int [10^{-4}]	H' [eV]	$2f_2^{-1}$	Δ [10^{-4}]
1.0	530.5	1.830	557	44	0.23	4.0	290
2.0	526.7	1.810	582	66	0.32	3.6	475
3.0	530.6	1.820	595	90	0.27	3.8	684
4.0	527.7	1.810	606	111	0.32	3.6	799

Tab. 4.2.3: Spektrendaten der passivierten Kupferschichten.

Die grafische Darstellung der Relaxationsstärken Δ und der Temperaturlagen T_m der Maxima (Abb. 4.2.17) in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F , entspricht qualitativ derjenigen der unpassivierten Schichten (Abb. 4.2.13).

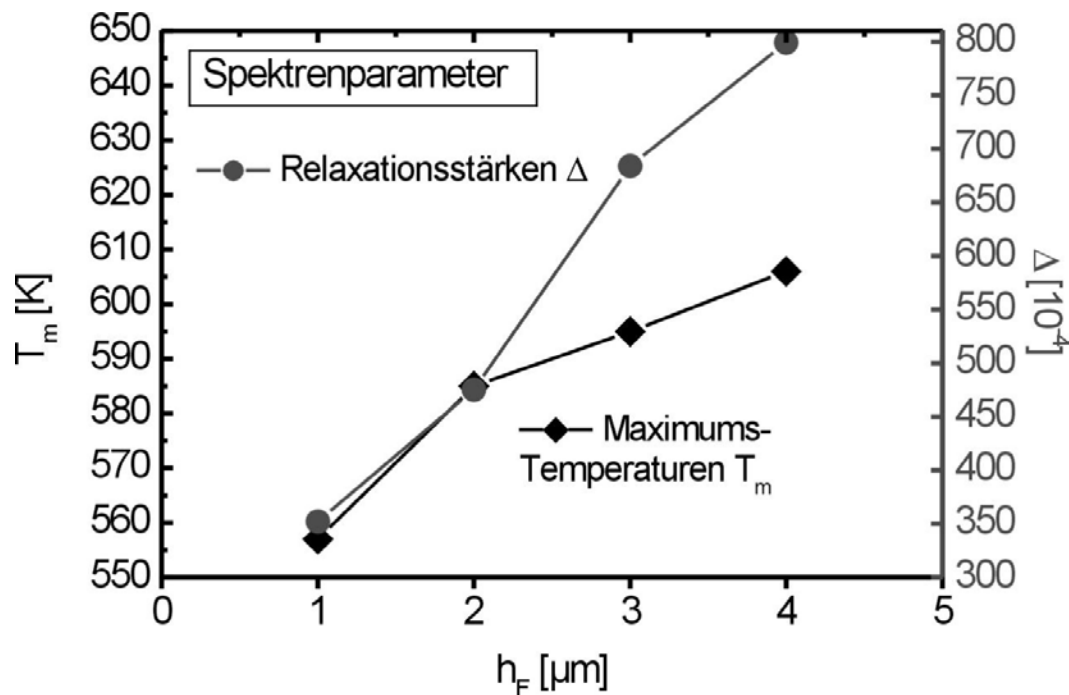


Abb. 4.2.17: Relaxationsstärken Δ und Temperaturlagen T_m der Maxima der passivierten Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F .

Ein wesentlicher Unterschied zu den Spektren der unpassivierten Schichten besteht darin, dass die Maxima generell bei niedrigeren Temperaturen liegen. Darüber hinaus sind die Maxima breiter. Bei gleicher Schichtdicke ergeben sich vergleichbare Relaxationsstärken Δ .

4.2.7. Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Dämpfung dünner Kupferschichten

Einige Proben wurden unter speziellen Präparationsbedingungen hergestellt, um zu untersuchen, inwiefern Grenzflächen, bzw. äußere Einflüsse, beispielsweise durch das Einbringen von Verunreinigungen, das Dämpfungsverhalten der Schichten beeinflussen können. Alle Untersuchungen wurden an 2 μm dicken Kupferschichten auf Substraten von etwa 525 μm Dicke durchgeführt.

Verunreinigungen wurden während bestimmter Stadien der Probenpräparation (vgl. Abb. 5.1.9), bzw. an unterschiedlichen Stellen in die Proben eingebracht (vgl. Abb. 5.1.10). Verunreinigungen der Schichten selbst wurden mittels eines relativ hohen **Basisdrucks**, bzw. eines erhöhten Restgasanteils während des Sputterns eingebracht. Der

Fremdatomgehalt zwischen dem Substrat und der Kupferschicht wurde durch die Variation der **Substratreinigung** beeinflusst. Verunreinigungen zwischen Kupfer und der Passivierungsschicht hingegen wurden durch kurzzeitiges Belüften der Sputterapparatur zugelassen, bevor die Passivierung erfolgte, was als **Vakuumbrechung** bezeichnet wird,.

A. Verunreinigung der Grenzfläche Substrat / Schicht

Zuerst werden die Ergebnisse des Einflusses der Substratreinigung¹ vorgestellt (Abb. 4.2.18). Es handelt sich um die Dämpfungsspektren der Proben, deren Frequenzspektren zur Bestimmung des Haftungskoeffizienten γ in Abschnitt 4.2.3. herangezogen wurden.

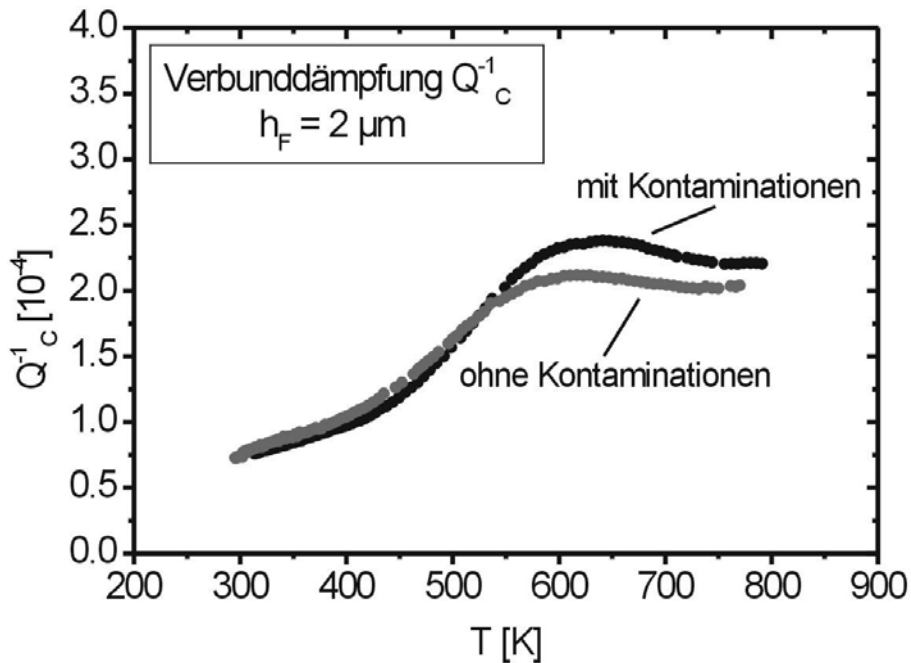


Abb. 4.2.18: Dämpfung Q_c^{-1} (T) unpassivierter Substrat / Schicht-Verbunde, die sich in der Substratreinigung unterscheiden. Es handelt sich um die Spektren ausgelagerter Proben von Kupferschichten mit 2 μm Dicke auf 525 μm dicken Substraten.

¹ Es ist darauf hinzuweisen, dass die Substratreinigung der einzige geänderte Parameter darstellt. Während das eine Substrat durch Ionenbeschuss gereinigt wurde, blieb das andere abgedeckt. Nach dem Entfernen der Abdeckung wurden beide Substrate gleichzeitig beschichtet.

An Hand der ausgewerteten Spektren $Q_F^{-1}(T)$ wird deutlich (Abb. 4.2.19), dass beim ungereinigten Substrat einerseits die Maximumhöhe (mit Verunreinigungen) um etwa 25% größer ist und dass andererseits die Temperaturlage T_m des Maximums um 15 K nach oben verschoben ist.

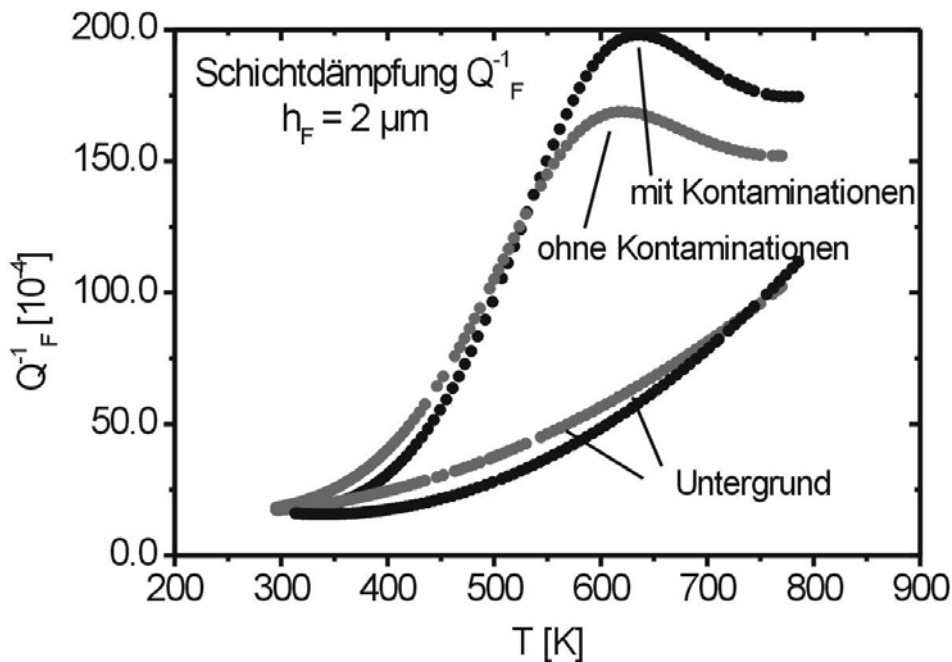


Abb. 4.2.19: Dämpfung $Q_F^{-1}(T)$ der 2 μm dicken Kupferschichten und die Untergründe der Spektrenanpassung.

Die Spektrenanpassung über den gesamten Temperaturbereich führt auf Grund der flachen Verläufe auf der Tieftemperaturseite zu einem artifiziiellen Untergrund (Abb. 4.2.19), insbesondere bei der oberen Kurve (mit Verunreinigungen). Dieser betrifft die Höhe des Maximums und seine Temperaturlage und zwar ungeachtet der Ausführung der Spektrenanpassung. Es ist nicht einzusehen, weshalb ein generell steiler ansteigendes Spektrum einen flacheren Untergrund nach sich ziehen sollte. Die Anpassung über einen reduzierten Temperaturbereich trägt diesem Argument Rechnung und ergibt somit angemessenere Absolutwerte (Abb. 4.2.20).

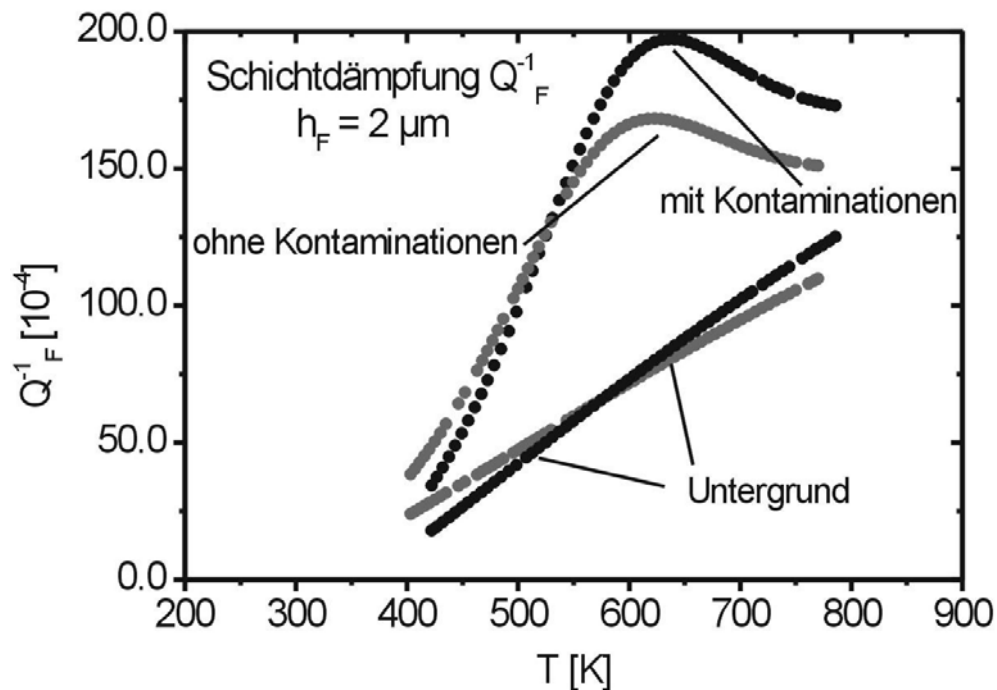


Abb. 4.2.20: Über einen kleineren Temperaturbereich angepasste Dämpfungsspektren der Kupferschichten $Q_F^{-1}(T)$ – mit und ohne Substratreinigung.

Die durch diese Maßnahme bedingte Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen ist zum einen mit 3.5 K geringfügig und zum anderen bei beiden Spektren gleichsinnig und vom gleichen Betrag. Die sich ergebenden Anpassungsparameter sind in Tabelle 4.2.4 zusammengefasst.

Daten der unpassivierten 2 μm dicken Kupferschichten ohne / mit Verunreinigungen (durch Substratreinigung)

	h_s [μm]	T_m [K]	Int [10^{-4}]	H' [eV]	$2f_2^{-1}$	Δ [10^{-4}]
ohne V.	526.9	611	93	0.30	3.7	688
mit V.	527.5	626	116	0.34	3.5	812

Tab. 4.2.4 Spektrendaten der unpassivierten Kupferschichten, deren Substrate vor der Beschichtung unterschiedlich behandelt wurden. In der ersten Spalte sind die Parameter der Schicht ohne Verunreinigungen aufgeführt, in der zweiten diejenigen mit Verunreinigungen.

B. Verunreinigung der Kupferschicht

Die Spektren der Probe, deren Beschichtung zwar nach der Substratreinigung, aber bei relativ hohem Basisdruck erfolgte, ergibt qualitativ ähnliche Resultate (Abb. 4.2.21) wie soeben. Im Vergleich zu früheren Spektren, bei denen es sich um das schon in Abbildung 4.2.11 gezeigte Spektrum einer hochreinen Schicht mit Substratreinigung, sowie ein entsprechendes aus der Abbildung 4.2.20 handelt, ist folgendes festzustellen: Das Maximum ist deutlich höher, und dessen Position liegt bei einer wesentlich höheren Temperatur. Es ist allerdings wesentlich schmaler (Verbreiterungsfaktor $2f_2^{-1} = 2.5$), so dass sich insgesamt, wie aus der Tabelle 4.2.5 hervorgeht, keine höhere Relaxationsstärke Δ ergibt, verglichen mit der unkontaminierten Schicht zuvor (Tab. 4.2.4, erste Zeile).

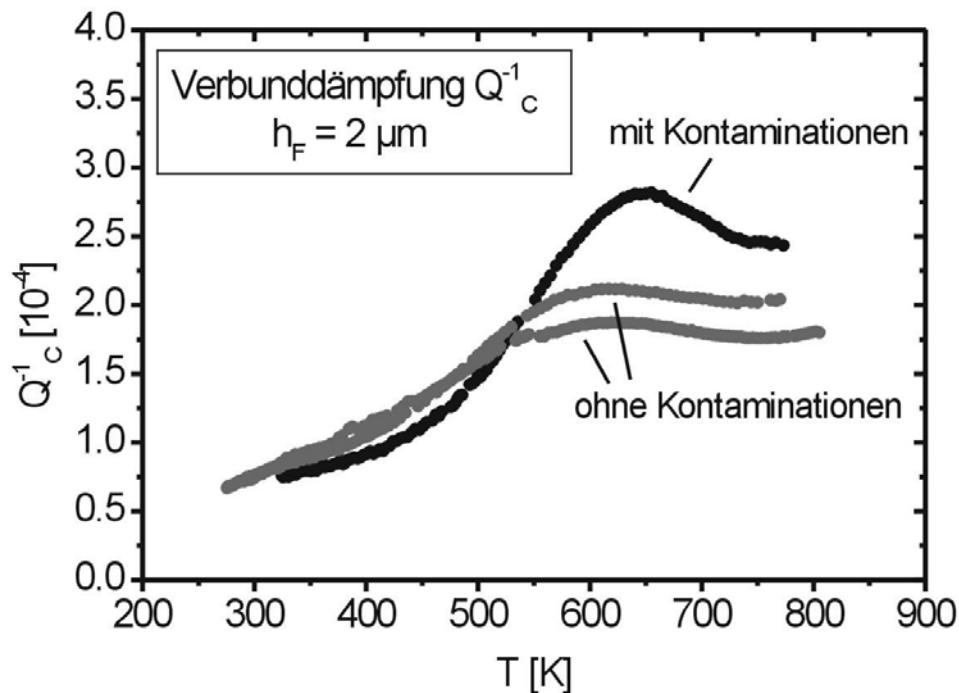


Abb. 4.2.21: Dämpfungsspektren $Q_c^{-1}(T)$ dreier Substrat / Schicht-Verbunde. Die Dicken h_F der Schichten betragen einheitlich $2 \mu\text{m}$. Bei den Proben, die den beiden unteren Spektren zu Grunde liegen, wurde auf möglichst hohe Reinheit, sowohl in Bezug auf die Schichten, als auch auf die Substrat / Schicht-Grenzfläche geachtet. In die Schicht, die das obere Spektrum lieferte, wurden Verunreinigungen durch einen vergleichsweise hohen Restgasanteil eingebracht.

Daten der unpassivierten, 2 μm dicken Kupferschicht mit Verunreinigungen (durch erhöhten Basisdruck)

h_F [μm]	h_S [μm]	T_m [K]	Int [10^{-4}]	H' [eV]	$2f_2^{-1}$	Δ [10^{-4}]
2.0	526.1	643	130	0.46	2.5	650

Tab. 4.2.5: Spektrendaten einer unpassivierten Kupferschicht, die unter einem relativ hohen Basisdruck hergestellt wurde.

Zur Angabe der Absolutwerte ist wiederum auf die Behandlung des Untergrundes hinzuweisen. Die Spektren wurden, wegen der Schwierigkeiten der Untergrundanpassung, aus denselben Gründen wie zuvor (vgl. Abb. 4.2.19 und 4.2.20), sowohl über den gesamten, als auch über einen reduzierten Messbereich angepasst (Abb. 4.2.22), mit den gleichen Konsequenzen, die schon 2 Seiten zuvor erläutert wurden.

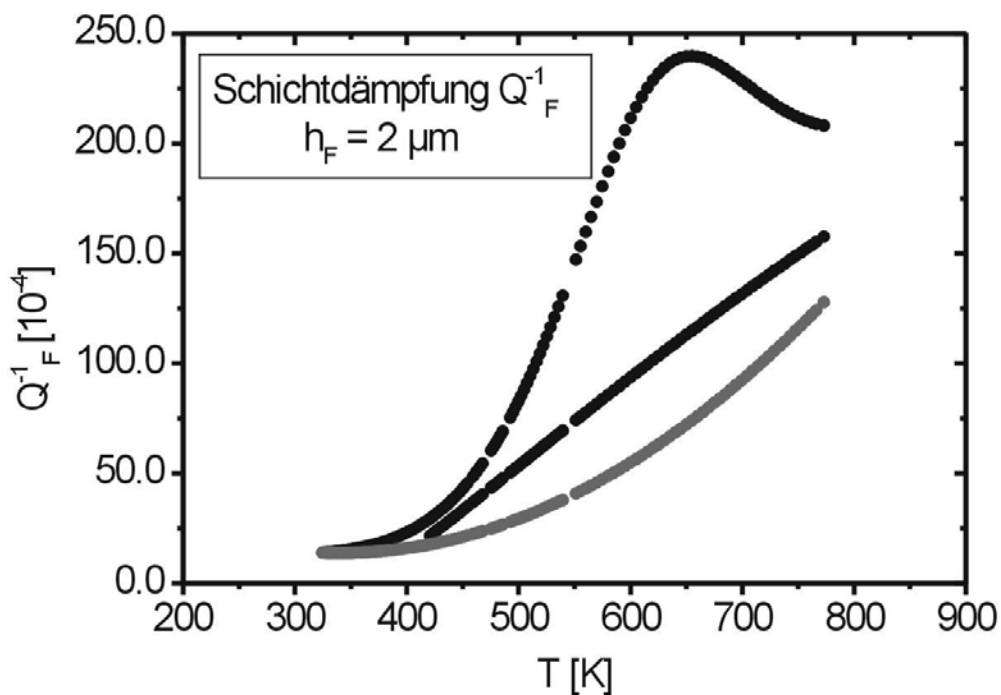


Abb. 4.2.22: Dämpfungsspektrum $Q_F^{-1}(T)$ einer kontaminierten Kupferschicht von 2 μm Dicke. Die Anpassung des Spektrenuntergrundes wurde über 2 verschiedene Temperaturbereiche ausgeführt, um Artefakte auf Grund des sehr flach verlaufenden Bereichs zwischen 325 und 420 K zu vermeiden.

Das wesentliche Ergebnis dieses Vergleiches ist, dass direkt in die Schicht eingebrachte Verunreinigungen eine beträchtliche Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen T_m von etwa 30 K bewirken (vgl. mit Tab. 4.2.1, zweite Zeile), wohingegen kein wesentlicher Einfluss auf dessen Relaxationsstärke Δ festzustellen ist.

C. Verunreinigung der Grenzfläche Schicht / Passivierung

Ein weiterer Vergleich wurde an passivierten Kupferschichten angestellt, bei denen Verunreinigungen zwischen der Kupferschicht und der Passivierung eingebracht wurden. Dazu wurde eine Probe nach der Beschichtung mit Kupfer und vor dem Aufbringen der Passivierungsschicht der Umgebungsluft ausgesetzt. Diese Maßnahme, zuweilen auch als **Vakuumbrechung** bezeichnet, ergibt einen völlig anderen Befund als zuvor (Abb. 4.2.23).

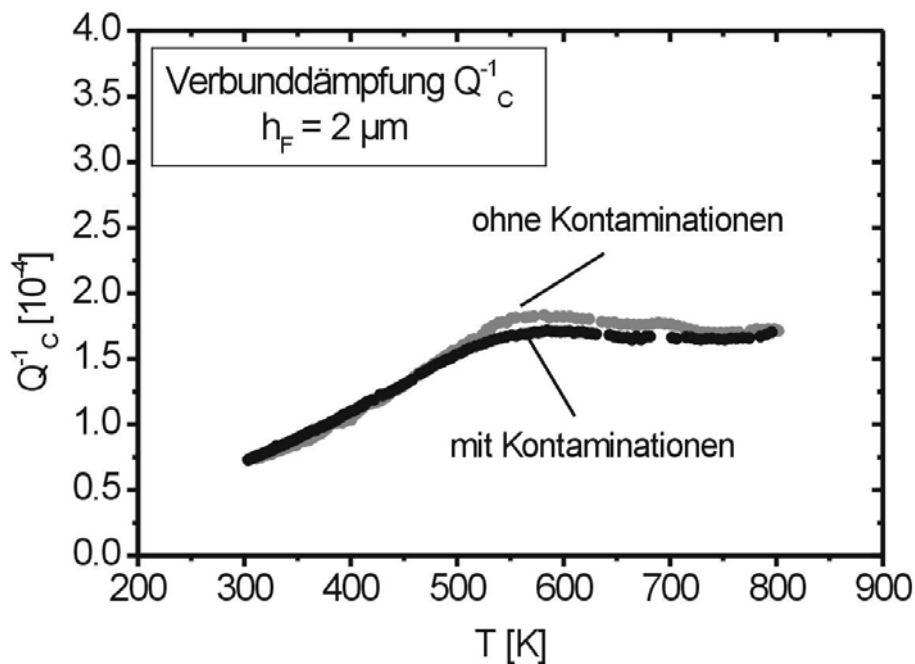


Abb. 4.2.23: Vergleich der Dämpfungsspektren $Q_c^{-1}(T)$ zweier passivierter Kupferschichten von $2 \mu\text{m}$ Dicke, von denen eine (unteres Spektrum) vor der Passivierung einer Vakuumbrechung ausgesetzt wurde.

Zum Vergleich dient das Dämpfungsspektrum einer entsprechenden passivierten Probe (ohne Verunreinigungen), die bereits in Abschnitt 4.2.6. gezeigt wurde. Die beiden Spektren unterscheiden sich offenbar weder in der Höhe noch in der Temperaturlage T_m des Maximums, was durch die Spektrenauswertung betätigt wird (Abb. 4.2.24).

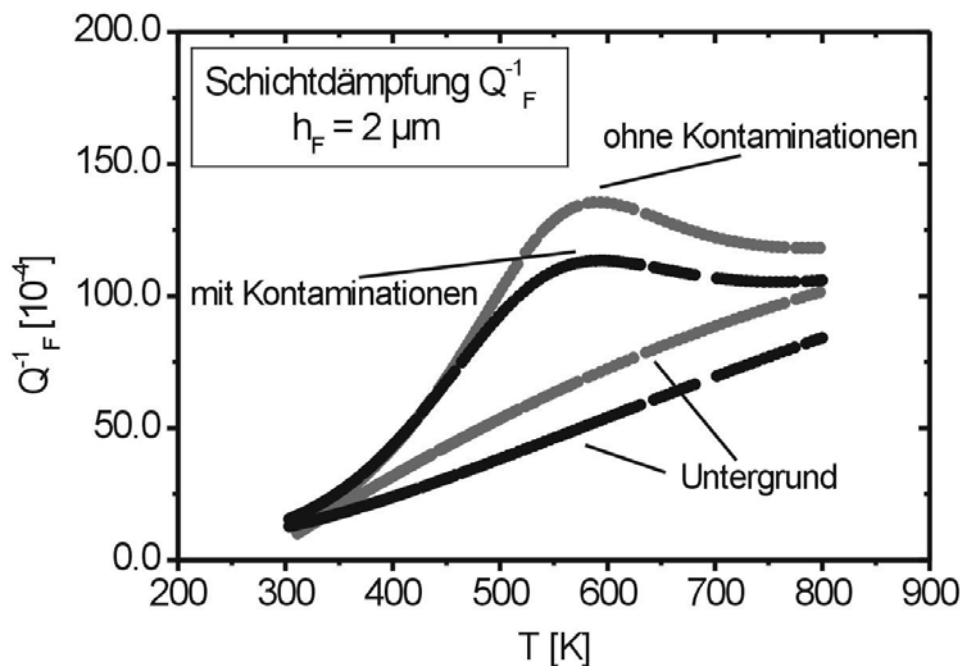


Abb. 4.2.24: Dämpfungsspektren $Q_F^{-1}(T)$ zweier passivierter Kupferschichten von $2\ \mu\text{m}$ Dicke mit und ohne Vakuumbrechung..

Die Spektren liegen nach der Vorverarbeitung der Messdaten nicht mehr aufeinander, wie es bei den Verbundspektren der Fall war. Aber die Daten der Spektrenanpassung (T_m , Δ) sind, nach Abzug des Untergrunds, annähernd gleich und offenbar charakteristisch für eine $2\ \mu\text{m}$ dicke Kupferschicht mit Passivierung (Tab. 4.2.6).

Daten der passivierten, $2\ \mu\text{m}$ dicken Kupferschichten ohne und mit Verunreinigungen (durch Vakuumbrechung)

	h_s [μm]	T_m [K]	Int [10^{-4}]	H' [eV]	$2f_2^{-1}$	Δ [10^{-4}]
ohne V.	526.7	582	66	0.32	3.6	475
mit V.	525.9	580	62	0.24	3.9	484

Tab. 4.2.6: Spektrendaten passivierter Kupferschichten, einmal mit (untere Zeile) und einmal ohne Vakuumbrechung (obere Zeile).

Die Spektren zeigen sich folglich durch Verunreinigungen, die durch eine Vakuumbrechung eingebracht wurden, unverändert.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes haben gezeigt, dass Verunreinigungen das Dämpfungsverhalten dünner Kupferschichten drastisch verändern können. Alles in allem kommt es aber darauf an, zu welchem Zeitpunkt der Probenherstellung, bzw. an welchen Stellen sie zum Tragen kommen.

4.2.8. Dämpfung von Kupferschichten in Abhängigkeit von der Messfrequenz

Die Messungen der Dämpfung bei unterschiedlichen Frequenzen sind aus zwei Gründen sehr wichtig. Die erste Frage lautet, ob es sich bei den vorliegenden Dämpfungsmaxima um einen thermisch aktivierten Vorgang handelt. Ist dies der Fall, so verschiebt sich ein Dämpfungsmaximum bei höherer Messfrequenz zu einer höheren Temperatur. Zweitens erhält man aus der Verschiebung (Abb. 2.2.11) die Aktivierungsenthalpie H (nach Gl. 2.2.24). Diese wiederum wird für die Aufklärung des Relaxationsprozesses, sowie für die Auswertung der Spektren benötigt (Verbreiterung der Maxima, siehe Abschnitt 4.2.5.A.). Die Messungen bei verschiedenen Frequenzen einer Biegeschwingung wurden an Proben auf $280 \mu\text{m}$ dicken Substraten durchgeführt, da nur diese ein stabiles Schwingungsverhalten in höheren Schwingungsmoden zeigten, im Gegensatz zu den $525 \mu\text{m}$ dicken Substraten. Die Abbildung 4.2.25 stellt die Mess-Ergebnisse $Q_C^{-1}(T)$ in den Schwingungsmoden 1 und 5 einer $2 \mu\text{m}$ dicken Kupferschicht ohne Passivierung dar. Zusätzlich sind die Dämpfungen Q_S^{-1} eines Substrates in den jeweiligen Moden eingezeichnet.

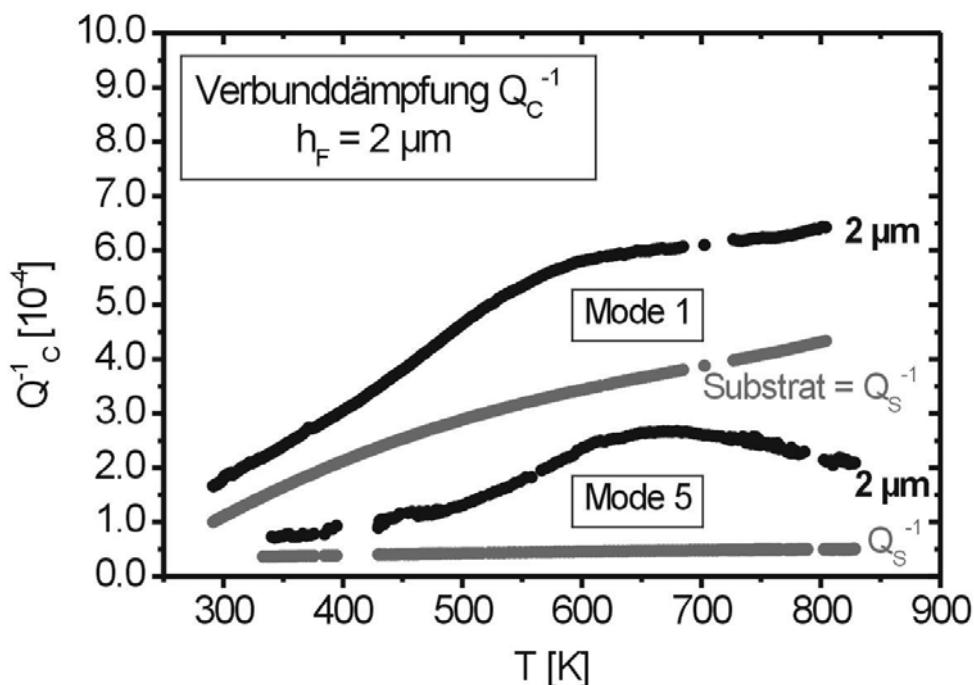


Abb. 4.2.25: Dämpfungsspektren $Q_C^{-1}(T)$ einer $2 \mu\text{m}$ dicken Kupferschicht auf einem $280 \mu\text{m}$ dicken Substrat und die entsprechenden Substratspektren $Q_S^{-1}(T)$ in den Schwingungsmoden 1 und 5. Die Eigenfrequenzen betragen jeweils etwa 1, bzw. 13 kHz (siehe Tab. 4.2.7).

Für die höhere Frequenz liegt das bereits bekannte Maximum bei höherer Temperatur, was

auf einen thermisch aktivierten Prozess hinweist.

Die Bestimmung der Dämpfung in den Schichten Q_F^{-1} erfolgte auf eine etwas andere Art und Weise als bisher. Im Falle von Messungen der Dämpfung in Abhängigkeit von der Frequenz wurden die Spektren generell einer anderen Vorverarbeitung unterzogen, nämlich nicht nach Gleichung 3.2.2, sondern entsprechend der Gleichung 3.2.1. Auf Grund unzureichenden Datenmaterials¹, bzw. fehlender Frequenzspektren $f_S^2(T)$ der Substrate im Obertonbereich, ist die Gleichung 3.2.2 auf die Messungen im Oberton nicht anwendbar. Anstatt mit einem temperaturabhängigen Skalierungsfaktor, werden die Differenzspektren ($Q_C^{-1} - Q_S^{-1}$, Abb. 4.2.1), daher mit einem konstanten Wert auf die Dämpfung der Schicht Q_F^{-1} umgerechnet. Alle Dämpfungsspektren in Abhängigkeit von der Frequenz werden so behandelt, um systematische Fehler bei der Ermittlung der Aktivierungsenthalpien H zu vermeiden. Denn bei einer uneinheitlichen Behandlung der Messdaten sind fehlerhafte Temperaturdifferenzen ($T_{m1} - T_{m2}$, Gl. 2.2.24) zwischen den Dämpfungsmaxima nicht ausgeschlossen. Die Abbildung 4.2.26 zeigt das Ergebnis der Spektrenauswertung für die 2 μm dicke Schicht.

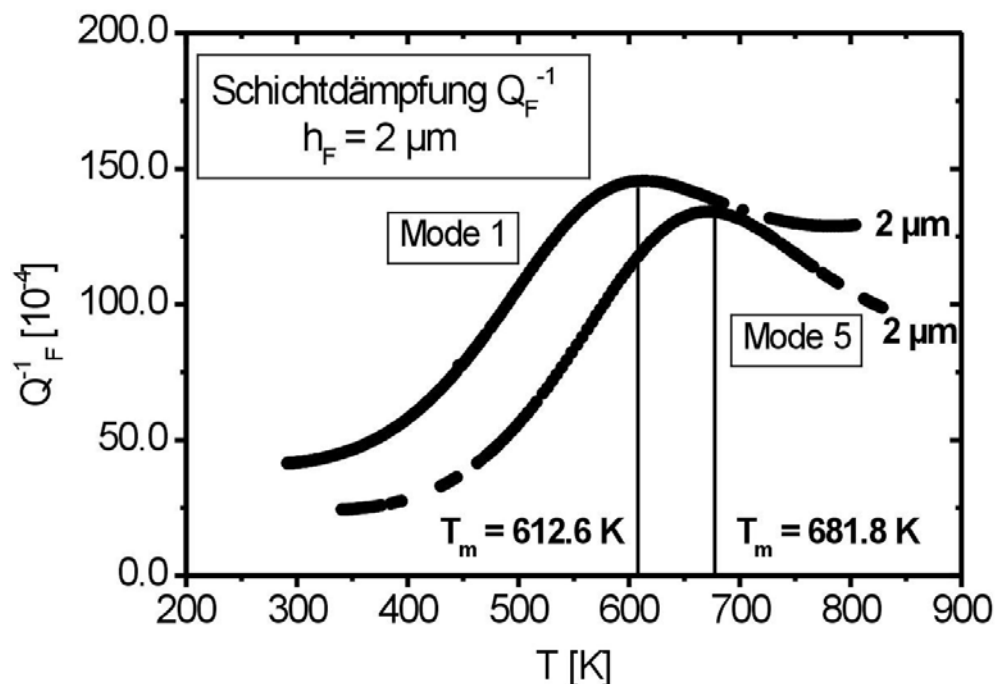


Abb. 4.2.26: Dämpfungsspektren $Q_F^{-1}(T)$ einer 2 μm dicken Kupferschicht in den Schwingungsmoden 1 und 5. Durch die Anhebung der Messfrequenz wird das Dämpfungsmaximum um etwa 70 K zu einer höheren Temperatur T_m verschoben.

¹ Beispielsweise wegen fehlender Anpassungsparameter B und C für den Obertonbereich (analog zu Gl. 3.2.6, bzw. Anhang A.4.) ist es nicht möglich, aus den Verbundfrequenzen $f_C^2(T)$ die Substratfrequenzen $f_S^2(T)$ abzuleiten, wie es bei den 525 μm dicken Substraten gemacht wurde.

Die Temperaturverschiebung beträgt etwa 70 Grad. Es wurden verschieden dicke Proben untersucht, da die Dämpfungsmaxima der zuvor vorgestellten Messungen bei umso höherer Temperatur liegen, je dicker die Schichten sind (vgl. Abschnitte 4.2.5. und 4.2.6.). Dabei stellt sich die Frage, ob jeweils ein anderer Relaxationsprozess vorliegt oder nicht. Die Spektren der 4 μm dicken Kupferschicht, wiederum ohne Passivierung, ergeben ein ähnliches Bild (Abb. 4.2.27), wenngleich beide Maxima bei höheren Temperaturen liegen als bei den 2 μm -Schichten.

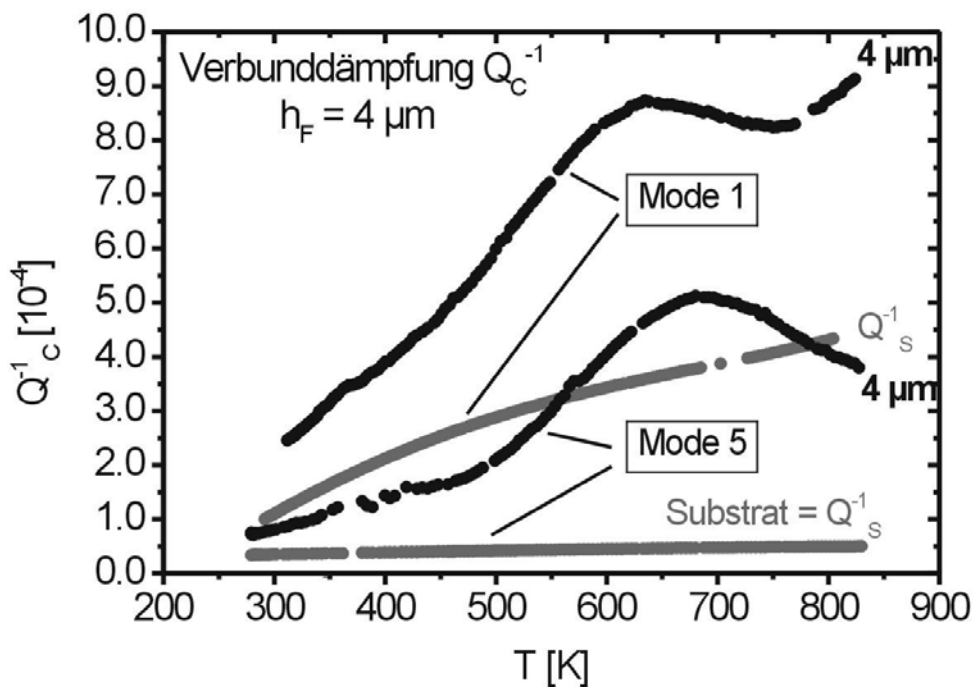


Abb. 4.2.27: Dämpfungsspektren $Q_c^{-1}(T)$ einer 4 μm dicken Kupferschicht auf einem 280 μm dicken Substrat und die entsprechenden Substratspektren $Q_s^{-1}(T)$ in den Schwingungsmoden 1 und 5. Die Eigenfrequenzen betragen jeweils etwa 1, bzw. 13 kHz (siehe Tab. 4.2.7).

Das Endergebnis ergibt eine Verschiebung des Maximums von etwa 66 Grad (Abb. 4.2.28).

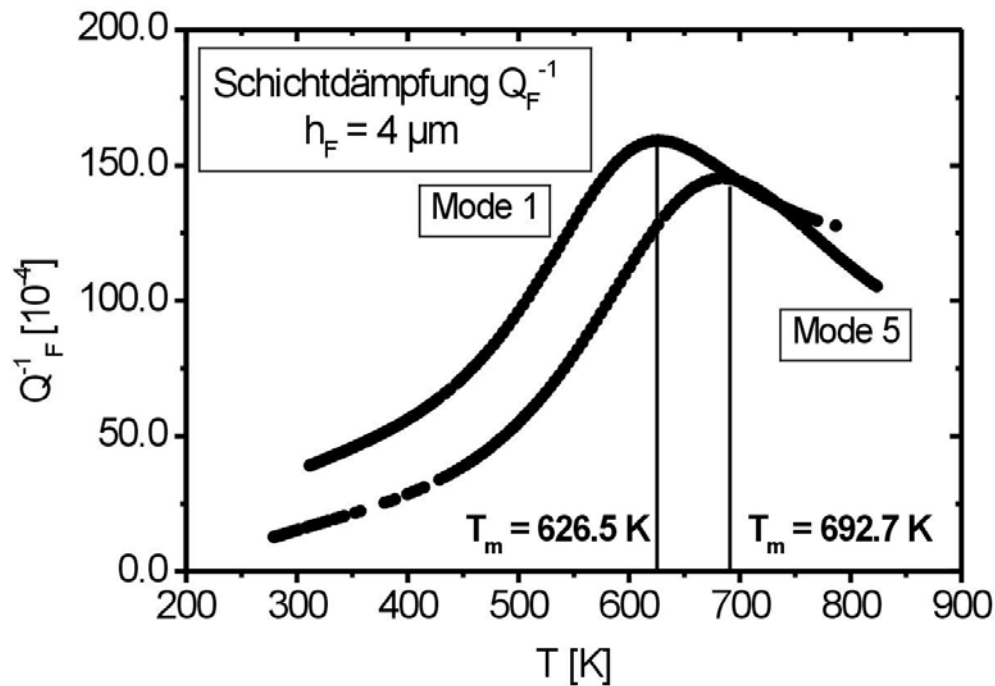


Abb. 4.2.28: Dämpfungsspektren $Q_F^{-1}(T)$ einer 4 μm dicken Kupferschicht in den Schwingungsmoden 1 und 5. Durch die Anhebung der Messfrequenz wird das Dämpfungmaximum um etwa 66 K zu höheren Temperaturen T_m verschoben.

Die Spektrendaten (Tab. 4.2.7), die gegenüber den früheren Tabellen nun auch die Frequenzen enthalten, erlauben nun die Bestimmung der Aktivierungsenthalpien H (siehe unten).

Daten der unpassivierten Kupferschichten in Abhängigkeit von der Messfrequenz

h_F [μm]	h_S [μm]	T_m [K] / f [kHz]	Int [10^{-4}]	H' [eV]	$2f_2^{-1}$	Δ [10^{-4}]
2.0	283.6	613/0.983	83	0.28	3.75	623
-	-	682/12.9	101	0.34	3.5	707
4.0	291.4	627/1.0	105	0.35	3.4	714
-	-	693/13.2	98	0.39	3.0	588

Tab. 4.2.7: Spektrendaten von unpassivierten Kupferschichten der Dicke 2 und 4 μm auf 280 μm dicken Substraten, unter Variation der Schwingungsfrequenzen.

Auf Grund der Verschiebung der Temperaturlagen T_m in einem ähnlichen Umfang, wobei die Messfrequenzen jeweils vergleichbar sind, lassen gleiche Aktivierungsenthalpien und somit denselben Relaxationsmechanismus erwarten. Diese Ergebnisse werden, zusammen mit weiteren frequenzabhängigen Daten anderer Proben, im folgenden Abschnitt analysiert.

Bestimmung der Aktivierungsenthalpie H

Zur Aufklärung des Relaxationsprozesses, dem das Hauptmaximum zu Grunde liegt, wird die Aktivierungsenthalpie H aus der Temperaturlage T_m der Hauptmaxima, in Abhängigkeit von der Frequenz, ermittelt. Hierfür liegen insgesamt 5 Messungen an verschiedenen Proben vor, die sich zum einen in der Dicke der Schichten h_F (siehe z.B. Abb. 4.2.26, 4.2.28), bzw. in der Substratdicke h_S unterscheiden (siehe z.B. Abb. 5.1.25), was durch das Verhältnis (h_F / h_S) gekennzeichnet wird. Zum anderen wurde eine entsprechende Schicht mit Passivierung untersucht.

Von den Proben mit den 280 μm dicken Substraten liegen dazu Messungen im Schwingungsmodus 5 vor, von denjenigen mit 525 μm dicken Substraten hingegen eine Messung im Schwingungsmodus 3. Entsprechend der Gleichung 2.2.24 wurden die Logarithmen der Schwingungsfrequenz ($\ln f_n$) gegen die reziproke Temperatur (T^{-1}) der jeweiligen Hauptmaxima, in Form einer Arrhenius-Darstellung (Abb. 4.2.29), aufgetragen. Die unteren Punkte gehören zu den Messdaten der Grundfrequenz (f_1/T_1), die oberen zu denjenigen eines Obertones (f_2/T_2).

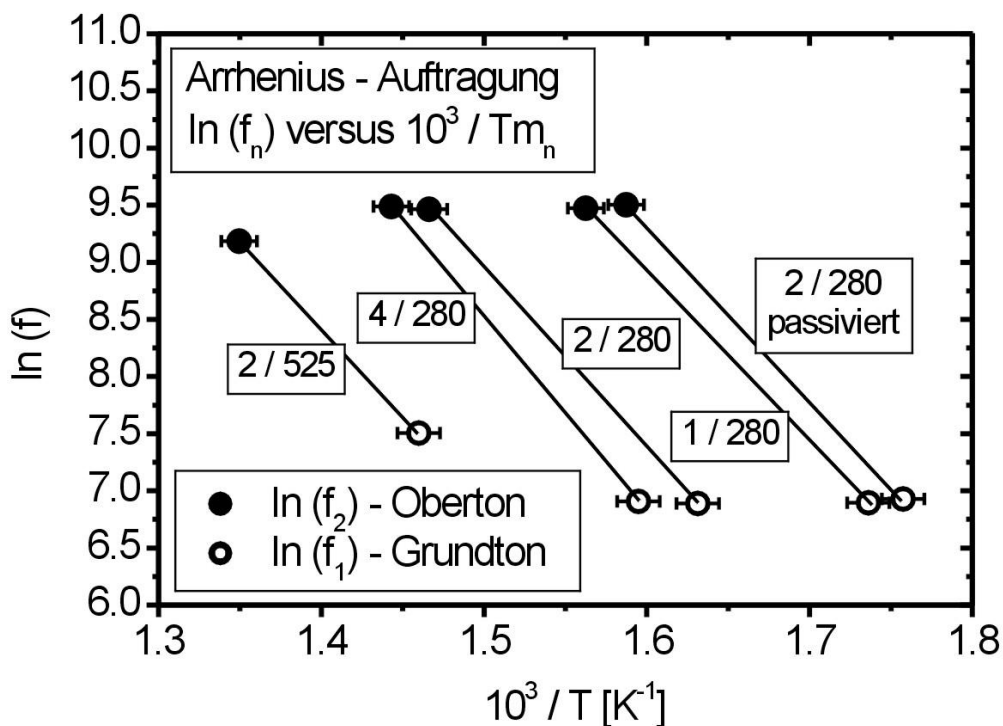


Abb. 4.2.29: Auftragung der natürlichen Logarithmen der Maximumfrequenzen $\ln(f_n)$ gegen die reziproken Maximumtemperaturen ($1000/T_m$) der Hauptmaxima. Es liegen Messungen an 5 verschiedenen Proben vor. Variiert wurden die Schichtdicken h_F und die Substratdicken h_S . Die unteren Punkte gehören zur Grundfrequenz (f_1/T_1), die oberen zum Oberton (f_2/T_2).

Die Parallelverschiebung der Arrhenius-Geraden für Proben gleicher Substratdicke h_s geht, wie es auch aus Abbildung 5.1.5 hervorgeht, offensichtlich mit den geometrischen Gegebenheiten der Kupferschichten einher. Anhand der unpassivierten Schichten (Abb. 4.2.29 - 1/280, 2/280 und 4/280), die in etwa gleiche Schwingungsfrequenzen aufweisen, wird nämlich wiederum deutlich, dass die Temperaturlage T_m der Hauptmaxima durch die Schichtdicke h_f bestimmt ist. Die der Abbildung 4.2.29 zu Grunde liegenden Messdaten sind in Tabelle 4.2.8 zusammengefasst. Die Aktivierungsenthalpien H wurden mit Gleichung 2.2.24 berechnet.

Probe	Mode	f_1 / f_2 [kHz]	T_{m1} / T_{m2} [K]	τ_0 [s]	H [eV]
2 / 525	1 / 3	1.82 / 9.75	685 / 741	$2.73 \cdot 10^{-16}$	1.31
4 / 280	1 / 5	1.00 / 13.2	627 / 693	$1.98 \cdot 10^{-14}$	1.46
2 / 280	1 / 5	0.983 / 12.9	613 / 682	$1.44 \cdot 10^{-15}$	1.34
1 / 280	1 / 5	0.987 / 13.0	576 / 640	$1.03 \cdot 10^{-15}$	1.28
2 / 280 p.	1 / 5	1.02 / 13.4	569 / 630	$4.38 \cdot 10^{-16}$	1.30

Tab. 4.2.8: Spektrendaten zur Ermittlung der Aktivierungsenthalpien H zur Ergänzung der Abbildung 4.2.29. Die fett gedruckten Werte erscheinen auf Grund der Güte der Dämpfungsspektren am zuverlässigsten.

Für die Aktivierungsenthalpie H ergibt sich ein Mittelwert von $1.37 \text{ eV} \pm 0.09 \text{ eV}$.

Zur Vergrößerung der Frequenz-, bzw. Temperaturverschiebung wurden zusätzlich Messungen im Torsionspendel (Frequenzbereich um 1 Hz, Anhang A.8., bzw. A.9.) durchgeführt. Sämtliche Versuche schlugen jedoch fehl, weil sich die Schichten dabei stets ablösten. Dies wurde zunächst, entweder auf Einspanneffekte oder auf die Probenkrümmung, auf Grund der thermischen Fehlpassung, zurückgeführt (vgl. Abschnitt 5.1.1.A.). Aber auch die Entfernung der Schichten an den Einspannstellen und die Messung beidseitig beschichteter Substrate, die sich prinzipiell nicht krümmen, schafften keine Abhilfe. Möglicherweise waren die Schwingungsamplituden für diese Proben zu groß.

4.3. Mechanische Spektroskopie an massivem Kupfer

Zur Beantwortung der Frage, welche Defekte am Zustandekommen der Dämpfungserscheinungen der Dünnschichten beteiligt sind, wurden zum Vergleich Proben aus massivem Kupfer untersucht. Dazu wurde stark verformtes, einkristallines Kupfer von hoher Reinheit (5N) herangezogen, von dem eine hohe Versetzungsdichte, aber dementsprechend kein Korngrenzenanteil zu erwarten war. So wurde eine balkenförmige Massivprobe¹ (siehe Abb. 3.4.1) aus einem, um etwa 22% durch Zug verformten, Kupferkristall² geschnitten. Die erste Dämpfungsmessung wurde im Torsionspendel bei niedriger Frequenz (1.9 Hz) durchgeführt. Im Falle eines auftretenden Dämpfungsmaximums, liegt dieses bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur, so dass die thermische Belastung unter Umständen geringer gehalten werden kann, im Vergleich zu Messungen im Eigenfrequenzbereich (kHz). Dennoch war eine maximale Messtemperatur von etwa 820 K erforderlich. Die Abbildung 4.3.1. zeigt das Ergebnis dieser Messung.

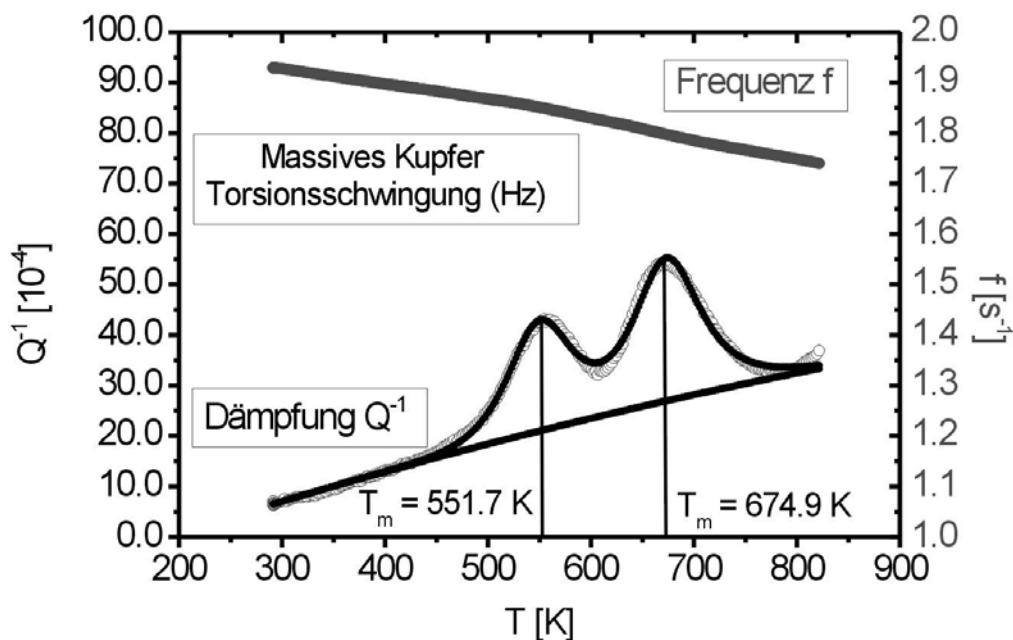


Abb. 4.3.1: Dämpfungs- (unten, Skala links) und Frequenzmessungen (oben, Skala rechts) einer massiven Kupferprobe im Torsionspendel ab 1.9 Hz. Es handelt sich ein stark verformtes (22 %), einkristallines Material. Dargestellt sind die Messwerte und die Anpassung von 2 Debyemaxima plus Untergrund.

¹ Die Abmessungen der Probe betrug 50x3x0.8 mm³. Der E-Modul E, der aus der Schwingungsfrequenz f_0 bei Raumtemperatur (1.010 Hz) ermittelt wurde (mit Gl. 2.4.14), betrug 84.5 GPa.

² Das Probenmaterial wurde von Herrn Dr. D. Brunner, MPI für Metallforschung in Stuttgart, zur Verfügung gestellt.

Es treten zwei Dämpfungsmaxima bei 551.7 (1.85 Hz) und 674.9 K (1.79 Hz) auf. Zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpien H wurde die Probe anschließend im Eigenfrequenz-Bereich (kHz) einer Biegeschwingung gemessen (Abb. 4.3.2).

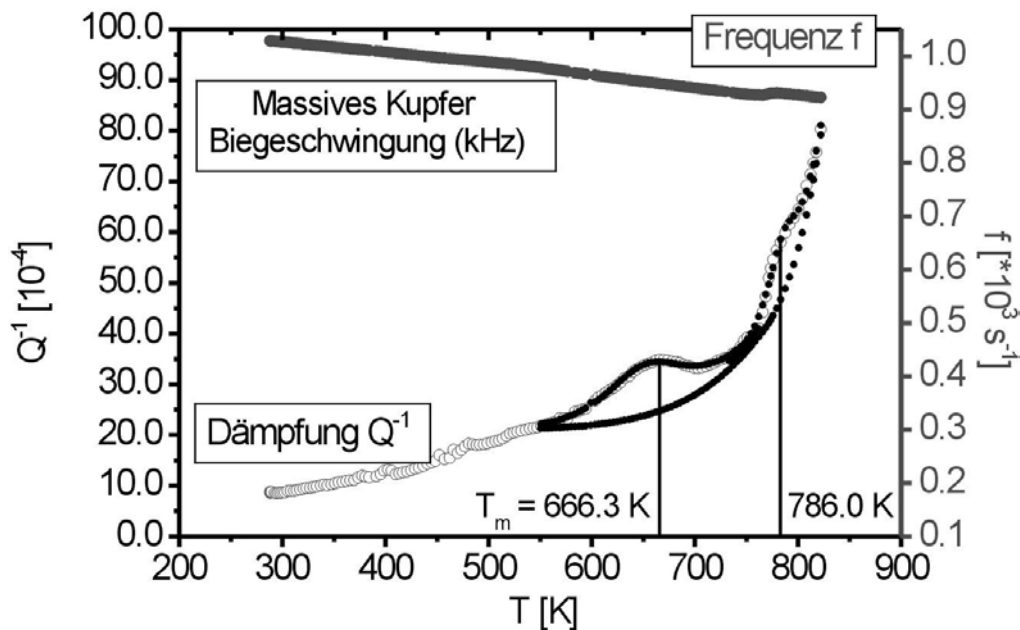


Abb. 4.3.2: Dämpfungs- (unten, Skala links) und Frequenzmessungen (oben, Skala rechts) derselben massiven Kupferprobe aus der vorigen Abbildung im Eigenfrequenz-Bereich (kHz). Wiederum treten zwei Maxima auf.

Erneut liegen 2 Maxima vor, eines bei 666 K (951 Hz) und das andere bei 786 K (930 Hz). Das zweite Maximum ist mit einem Anstieg der Schwingungsfrequenz (Modulanstieg) verbunden. Auf Grund dessen kann es sich dabei nicht um einen Relaxationsprozess handeln, für den man einen Modulabfall erwartet (vgl. Abb. 2.2.9, man beachte, dass die Abszisse einer inversen Temperaturachse entspricht). Diese Messungen werden in Abschnitt 5.2. mit den Ergebnissen an Kupferschichten verglichen.

4.4. Mechanische Spektroskopie an Kupferschichten auf Saphir

Im Zusammenhang mit Kupferschichten auf Saphir werden im folgenden, auf Grund der in Abschnitt 4.1.2. aufgezeigten ungenügenden Reproduzierbarkeit der reinen Substrat-Spektren, lediglich Spektren der Substrat / Schicht-Verbunde $Q_c^{-1}(T)$ vorgestellt. Die Abbildung 4.4.1 zeigt ein solches Spektrum einer passivierten, 1 μm dicken Schicht auf einem 500 μm dicken Substrat. Es handelt sich um die erste Aufheizkurve.

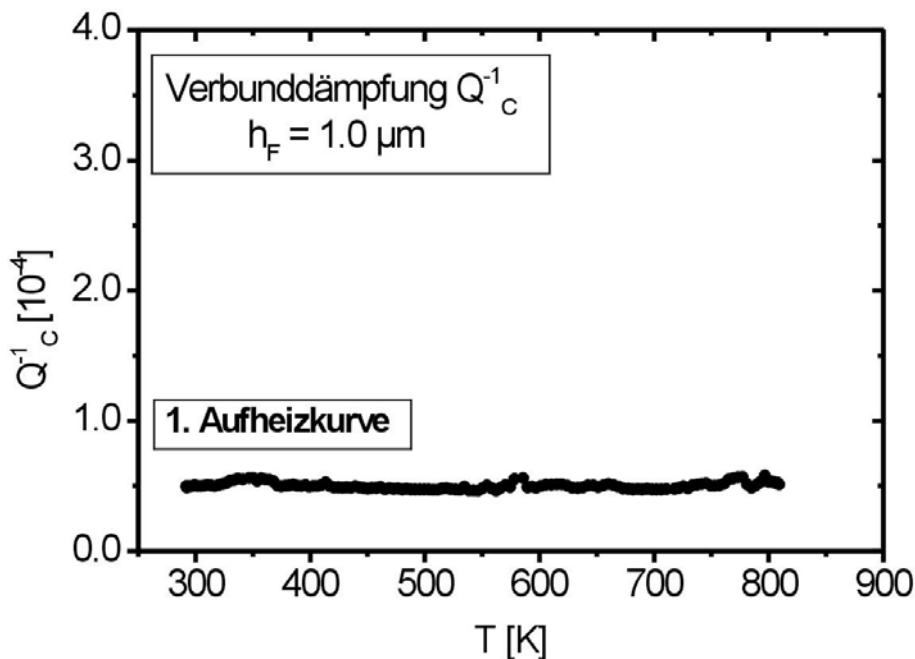


Abb. 4.4.1: Dämpfungsspektrum $Q_c^{-1}(T)$ einer 1 μm dicken Kupferschicht auf einem 500 μm dicken Saphirsubstrat beim ersten Aufheizen. Die Schwingungsfrequenz beträgt etwa 3 kHz.

Im Gegensatz zu Cu-Schichten auf Si-Substraten ist kein Dämpfungsmaximum erkennbar. Die Dämpfung liegt mit $5 \cdot 10^{-5}$ auf einem sehr niedrigen Niveau¹, vergleichbar mit derjenigen eines 525 μm dicken Siliziumsubstrates (Abb. 4.1.1 und 4.1.2). Dieses Grundniveau korrespondiert durchaus mit demjenigen, das schon im Zusammenhang mit Substrat-Messungen an Saphir gezeigt wurde (Abb. 4.1.9), wenn man von den extremen Dämpfungsspitzen absieht.

¹ Die niedrige Grundniveau der Dämpfung ist vor allem auf die hohe Schwingungsfrequenz zurückzuführen (vgl. Gl. 2.2.18), auf Grund der Abmessungen ($40 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) und des hohen E-Moduls der Saphirsubstrate. E-Modul nach Gleichung 2.4.14 ($f_0 = 2.973 \text{ kHz}$ (300 K), $\rho = 3.985 \text{ g cm}^{-3}$, $k = 0.9470$): 342 GPa.

Der wesentliche Unterschied zu jener Probe besteht darin, dass sie, anstatt mit einer 50 nm dicken Platinschicht, mit einer Kupferschicht versehen ist. Dies deutet darauf hin, dass schon die 50 nm Platinschicht für die starken Ausschläge der Dämpfung verantwortlich ist, trotz ihrer geringen Dicke. Während der folgenden Aufheiz- und Abkühlkurven (2. - 4. Temperaturzyklen) der α -Al₂O₃ / Cu- Verbundproben treten ebensolche Dämpfungspeaks auf (Abb. 4.4.2), wenn auch mit niedrigerer Amplitude, als es beim α -Al₂O₃ / Pt der Fall ist.

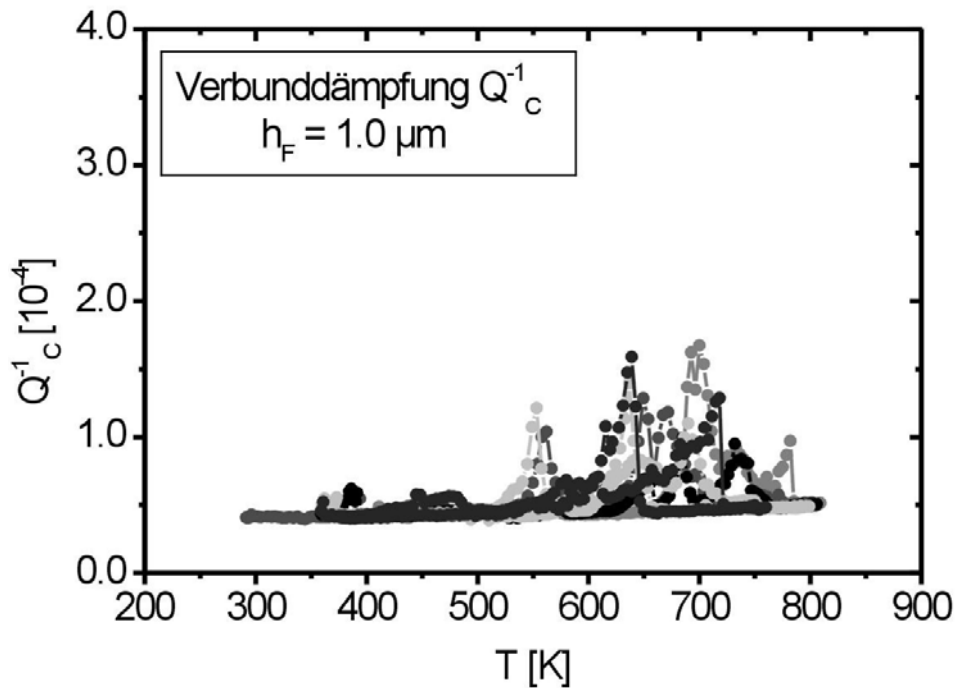


Abb. 4.4.2: Dämpfungsspektren $Q_c^{-1}(T)$ einer 1 μm dicken Kupferschicht auf einem Saphir-Substrat. Es handelt sich um die zweiten bis vierten Mess-, bzw. Temperaturzyklen.

Der Temperaturbereich dieser Dämpfungspeaks liegt bei beiden Probentypen ungefähr zwischen 550 und 750 K, also im gleichen Temperaturbereich, bei dem auch die Dämpfungsmaxima der ausgelagerten Kupferschichten auf Silizium auftreten.

Eine 2 μm dicke Kupferschicht auf Saphir, die in Abbildung 4.4.3 dargestellt ist, liefert ein völlig anderes Ergebnis.

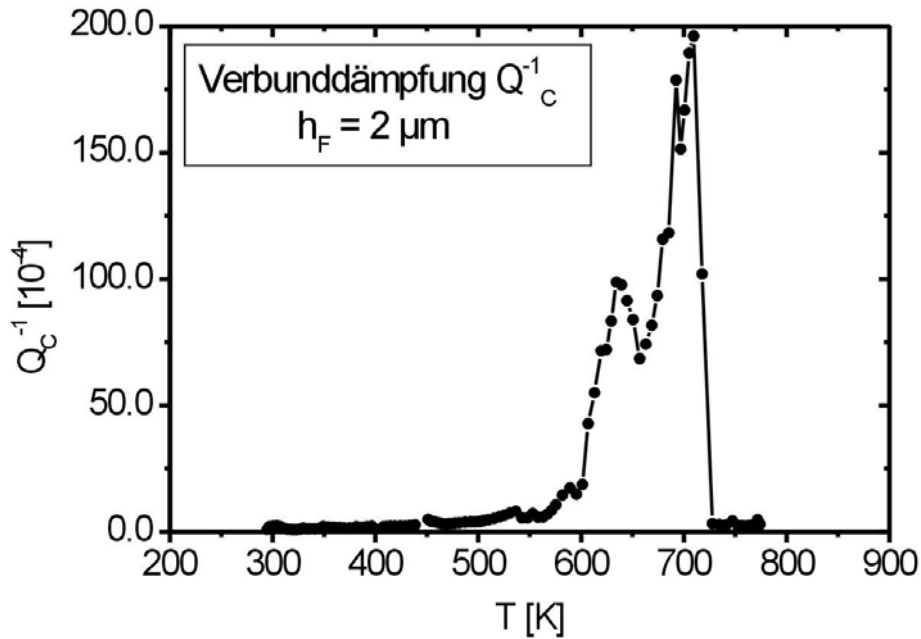


Abb. 4.4.3: Dämpfungsspektren $Q_c^{-1}(T)$ des zweiten Temperaturzyklus einer 2 μm dicken Kupferschicht auf einem Saphirsubstrat.

Im gleichen Temperaturbereich ist die Dämpfung um etwa das Hundertfache erhöht, im Vergleich zur Probe mit der 1 μm dicken Kupferschicht. Gleichwohl handelt es sich ebenfalls nicht um ein Dämpfungsmaximum vom Debyetyp, sondern qualitativ um die gleichen extremen Dämpfungspeaks. Charakteristisch ist das plötzliche Abfallen auf der Hochtemperaturseite. Der Unterschied zu den vorhergehenden Spektren besteht darin, dass ein sehr hohes Dämpfungsniveau über den genannten Temperaturbereich hinweg erhalten bleibt.

4.5. Charakterisierung der Proben

Die mikrostrukturelle Charakterisierung der Proben besteht im wesentlichen aus der Analyse der Kornstrukturen, der Kontrolle der Schichtdicken h_F und der Korngrößen d durch Aufnahmen mit einem Rasterionenstrahlmikroskop (engl. *focused ion beam* / FIB). Von besonderer Bedeutung für die Interpretation der Ergebnisse sind Vergleiche der Korngrößen von Schichten gleicher Schichtdicke, deren Unterschiede entweder durch den Probenaufbau oder durch die Präparationsbedingungen bedingt sind. Erfahrungsgemäß haben Verunreinigungen generell feinere Gefüge zur Folge [7] auf Grund einer erhöhten Keimbildung, sowie einer verringerten Beweglichkeit der Korngrenzen. Auf detailliertere Untersuchungen, wie beispielsweise die Bestimmung der Textur wurde verzichtet, weil die strukturellen Merkmale vergleichbarer Proben, auf Grund umfangreicher Untersuchungen [6, 7, 9], als hinlänglich bekannt gelten können. Darüber hinaus erscheinen weitere Detailinformationen zur Aufklärung der Dämpfungsspektren als nicht hilfreich.

Die Mikroskopie mit fokussierten Ionenstrahlen dient im allgemeinen der Manipulation von Strukturen im Mikrometerbereich, bei gleichzeitiger Abbildung. Sie erlaubt eine genaue, lokalisierte Veränderung von Oberflächen, beispielsweise durch Sputtern, Dotieren und Ätzen. Das verwendete Mikroskop (FIB 200xP) stammt von der Firma FEI [103]. In unserem Fall wurden hochenergetische Gallium-Ionen (6 - 30 kV; 1 - 11500 pA bei 30 kV) mit Hilfe einer aus elektrostatischen Linsen aufgebauten Optik auf eine Probe fokussiert, so dass ein Materialabtrag erfolgt. Die auftretenden Sekundärelektronen-, bzw. Sekundärionen werden mit einem Detektorsystem gemessen, wie bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Die Sekundärteilchenintensität, gemessen als Funktion der Strahlposition, ergibt somit ein Bild der Probe.

4.5.1. Mikroskopie der Kornstruktur

In diesem Abschnitt werden zwei Arten von Mikroskopiebildern gezeigt, die jeweils in einem unterschiedlichen Blickwinkel aufgenommen wurden. Dies sind zum einen Bilder, die die Schichten in der Aufsicht, also von oben, zeigen und Querschnittsaufnahmen. Letztere erhält man durch das Wegätzen eines Grabens bis hinunter auf die Ebene des Substrates, so dass auf einer Seite ein senkrecht zum Substrat stehender Ausschnitt der Schicht stehen bleibt. Diese Aufnahmen, von der eine unpassivierte, 2 μm dicke Kupferschicht exemplarisch in Abbildung 4.5.1 zu sehen ist, zeigen somit den Querschnitt der Schicht, und zwar in der Regel unter einem Winkel von 45 oder 60 Grad.

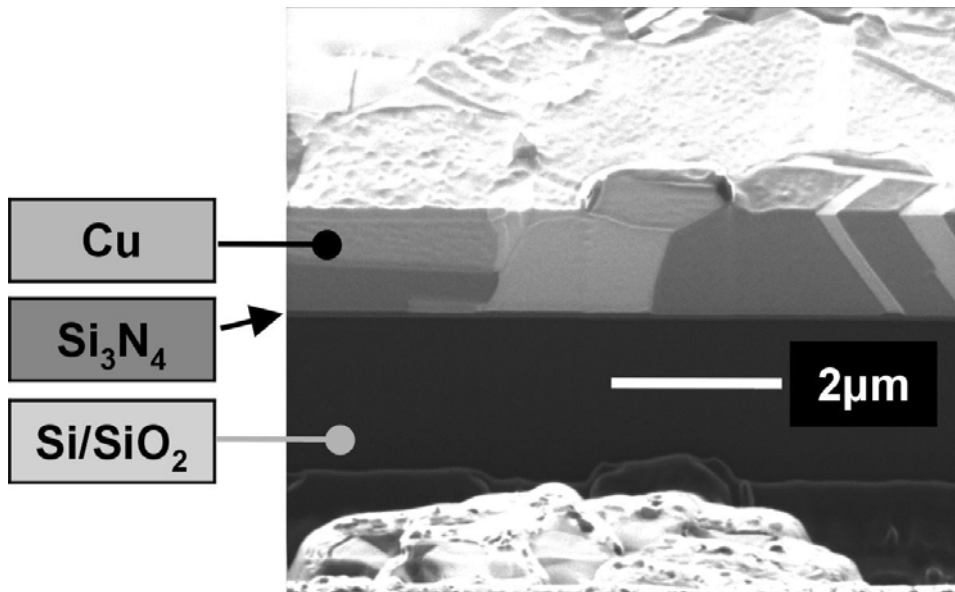


Abb. 4.5.1: Querschnittsaufnahme (60°) einer ausgelagerten 2 μm dicken Kupferschicht. Man erkennt das freigeätzte Substrat (Si/SiO₂), die dünne Passivierungsschicht (Si₃N₄) und die Kornstruktur der Kupferschicht (Vergrößerung: 35000).

Die Dicke der Kupferschicht und die Kornstruktur sind auf diese Art und Weise gut nachvollziehbar. Der Maßstab suggeriert eine kleinere Schichtdicke, ein Eindruck, der allerdings durch den Blickwinkel bedingt ist. Neben den überwiegend kolumnaren Korngrenzen treten auch verkippte und lateral ausgerichtete auf. Der schwarze Bereich stellt die freigelegte Substratoberfläche dar. Der helle Bereich im Vordergrund ist gewissermaßen die Vorderkante eines Absatzes, der beim Ätzen stehen geblieben ist. Dabei handelt es um eine etwa 50 nm dicke Kupferoxidschicht, wie man am hellen Saum auf der Schicht (im Hintergrund) erkennen kann. Sie wurde beim Auslagern während der Dämpfungsmessungen gebildet. Im Gegensatz hierzu weist eine vergleichbare Probe im Herstellungszustand diese Schicht nicht auf (Abb. 4.5.2.). Darüber hinaus zeigt der Querschnitt der unausgelagerten Probe ein viel feineres und unstrukturierteres Gefüge.

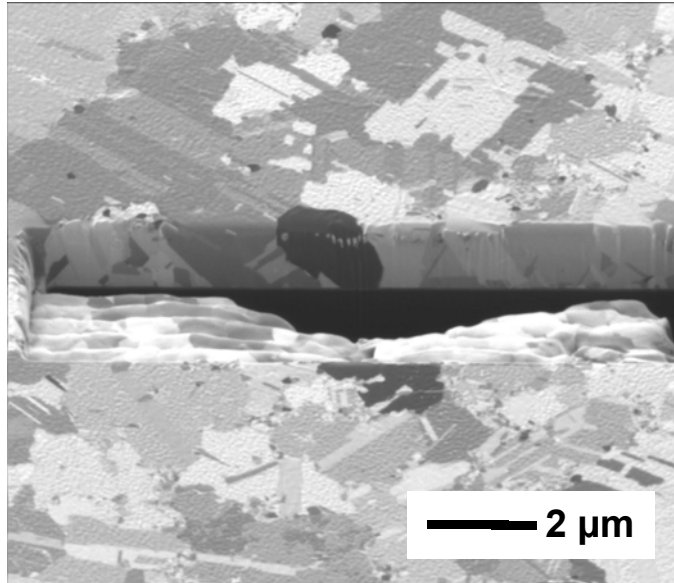


Abb. 4.5.2: Querschnittsaufnahme einer 2 µm dicken Kupferschicht im Herstellungszustand. Man erkennt auch das freigeätzte Substrat (Si/SiO₂, schwarz) und die stufenartige Präparationsart, von der Kante des vorderen Randes der Schicht kommend, bis hinunter auf das Substrat. (Vergrößerung: 20000).

Das Gefüge einer ausgelagerten Schicht wird in den Mikroskopieaufnahmen erst deutlich sichtbar, wenn die Oxid-, bzw. die Passivierungsschichten weggeätzt worden sind. Dies ist in dem rechteckigen Feld einer Probenaufsicht der Fall (Abb. 4.5.3.).

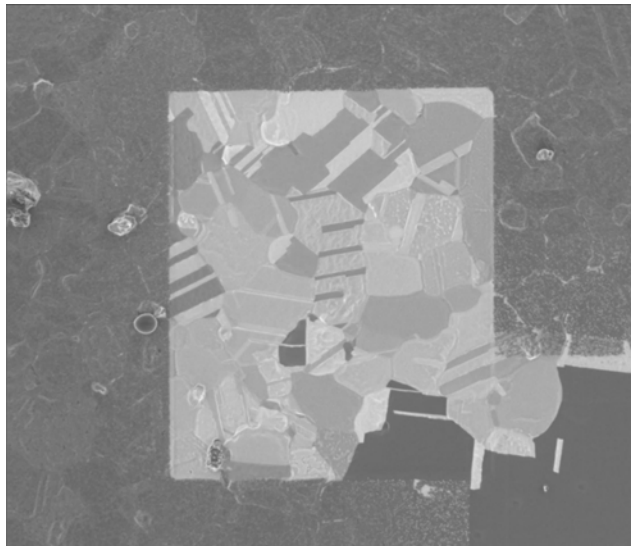


Abb. 4.5.3: Probenaufsicht einer 2 µm dicken Kupferschicht. In dem helleren, rechteckigen Bereich wurde die Oxidschicht während der Mikroskopieaufnahme weggeätzt, so dass die Kornstruktur zu Tage tritt (Vergrößerung: 10000).

Die bisher gezeigten Aufnahmen sind typisch für die Gefüge dünner Kupferschichten auf Siliziumsubstraten ohne Passivierungsschicht.

4.5.2. Analyse der Korngrößen

Unter gleichen Präparationsbedingungen, nimmt die Korngröße im allgemeinen mit der Schichtdicke zu. Ein Vergleich der mittleren Korngrößen passivierter und unpassivierter Schichten (Abb. 4.5.4 - diese Proben liegen den Meßserien der Abschnitte 4.2.5. und 4.2.6. zu Grunde) bestätigt in etwa diese Regel, mit Ausnahme der unpassivierten, 2 μm dicken Schicht. Die unpassivierten Schichten zeigen generell eine uneinheitlichere Tendenz als die passivierten.

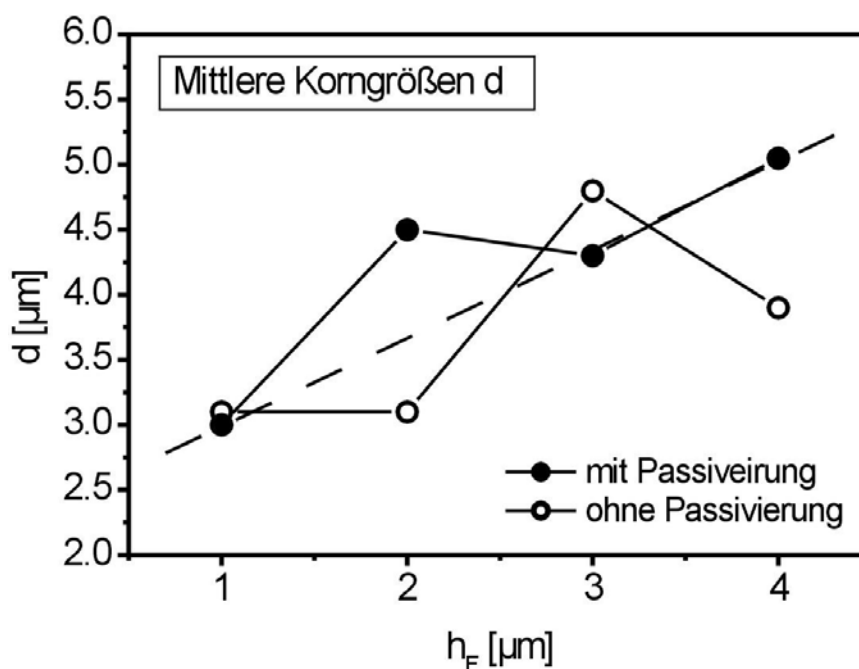


Abb. 4.5.4: Mittlere Korngrößen d in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F .

Die mittleren Korngrößen sind, abgesehen von der unpassivierten, 4 μm dicken Schicht, stets größer als die Schichtdicke. Sie wurden jeweils an etwa 50 Körnern bestimmt, auf der Grundlage von Mikroskopieaufnahmen in der Probenaufsicht, jeweils bei 5000facher Vergrößerung. Die Abbildung 4.5.5 zeigt beispielsweise die Aufnahmen der unpassivierten und passivierten Kupferschichten von jeweils 2 μm Dicke.

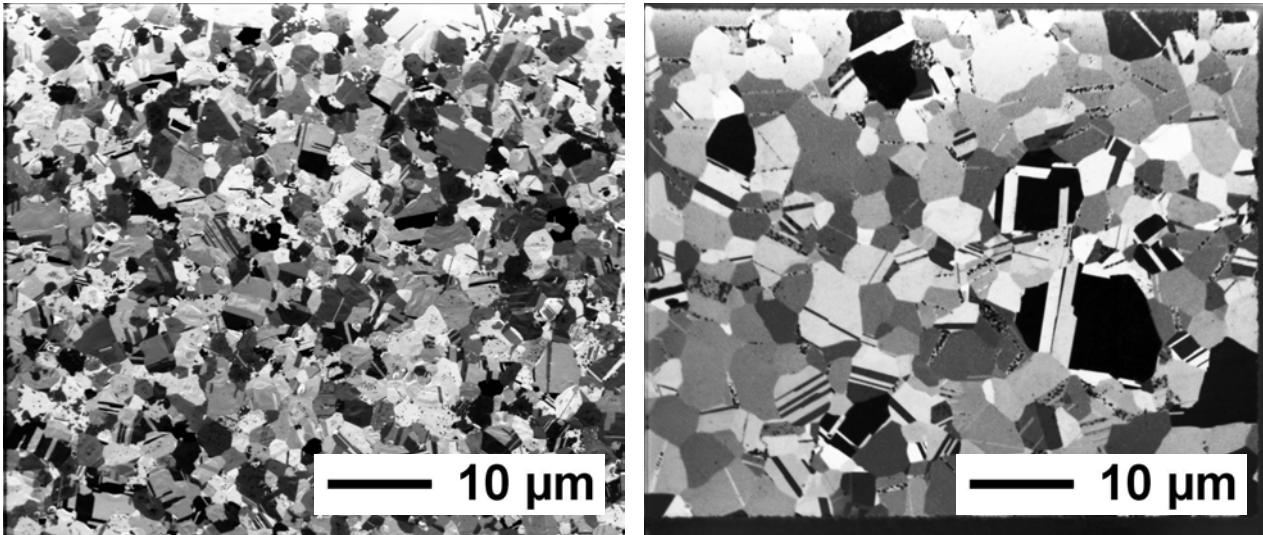


Abb. 4.5.5: Ausgelagerte Kupferschichten von 2 µm Dicke, ohne (links) und mit Passivierung (rechts). Die unpassivierte Schicht ist mit 3.1 µm deutlich feinkörniger als die passivierte mit 4.5 µm. (Vergrößerung: 5000).

Die mittleren Korngrößen dieser beiden Schichten betragen 3.1, bzw. 4.5 µm. Kennzeichnend für die Kupferschichten auf Silizium ist ein beträchtlicher Zwillingsanteil.

Die Abbildung 4.5.6 zeigt die Kornverteilung einer 1 µm dicken Kupferschicht auf Saphir.

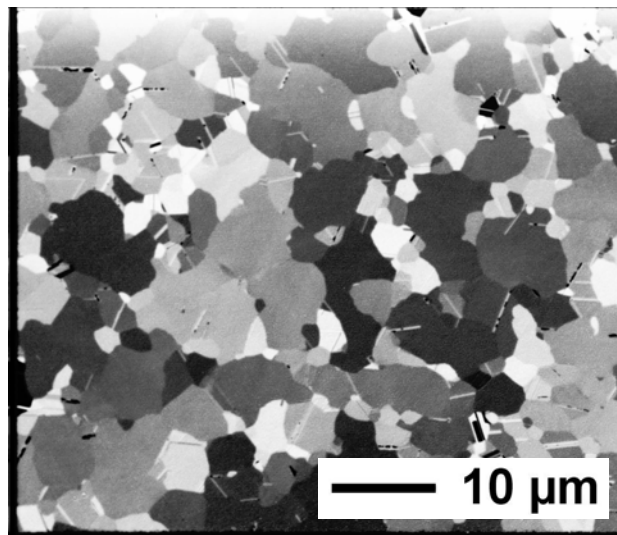


Abb. 4.5.6: Ausgelagerte, 1 µm dicke Kupferschicht auf Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). (Vergrößerung: 5000).

Die mittlere Körngröße einer passivierten, 1 µm dicken Schicht beträgt dort 4.4 µm, so dass das Verhältnis von Korngröße zur Schichtdicke bei dieser Materialkombination am größten ist. Die in den Cu-Schichten auf Si beobachteten Zwillingsanteile treten bei den Schichten auf Saphir nicht auf.

Sowohl ein niedrigerer Zwillingsanteil, als auch ein gröberes Gefüge, sind letztlich auf eine größere Reinheit der Grenzfläche *Substrat / Schicht* zurückzuführen. Stellvertretend hierfür kann der Vergleich der 2 μm dicken Schichten, ohne und mit Substratreinigung, angeführt werden (Abb. 4.5.7).

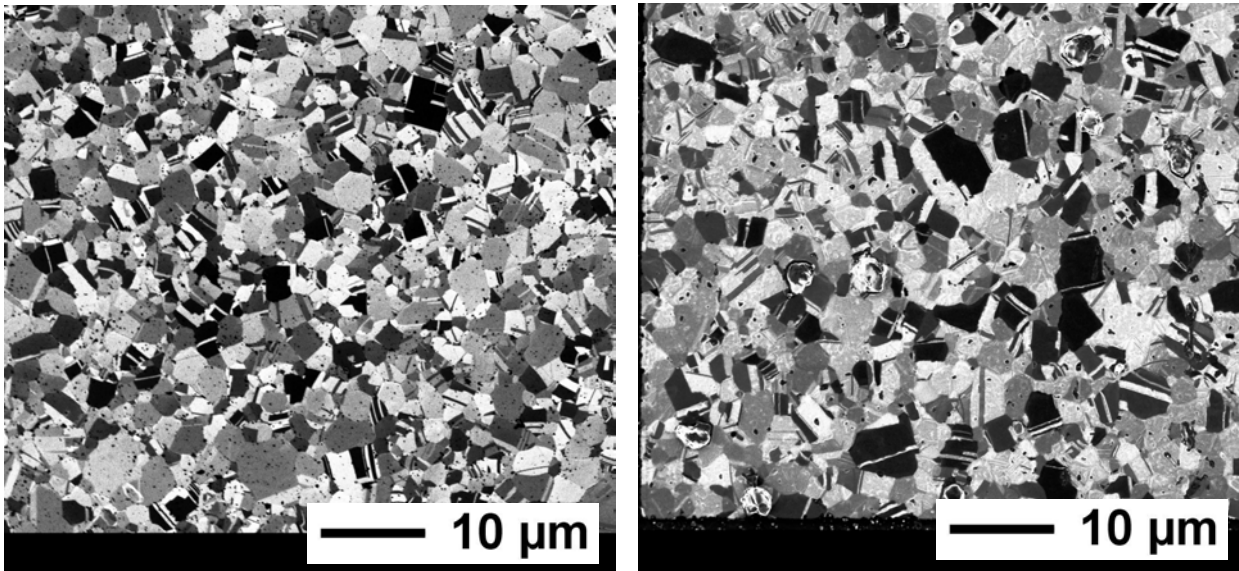


Abb. 4.5.7: Ausgelagerte, unpassivierte Kupferschichten von 2 μm Dicke, ohne (links) und mit Substratreinigung (rechts). Die Schicht mit Substratreinigung weist einen höheren Anteil größerer Körner auf (Vergrößerung: 5000).

Die Schicht, die vor der Beschichtung einer Reinigung durch Sputtern unterzogen worden war (rechtes Bild), weist nach der Auslagerung einen höheren Anteil größerer Körner auf. Die Korngröße insgesamt ist aber nicht signifikant höher, wenn man die Bilder mit demjenigen der unpassivierten Schicht (linke Seite) aus Abbildung 4.5.5 vergleicht.

4.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Abschnitt

4.1.1. SILIZIUM

- Auf Grund ihrer sehr niedrigen Dämpfung eignen sich Siliziumsubstrate, in Verbindung mit der präparativen und methodischen Vorgehensweise, bestens zur Untersuchung dünner Schichten.
- Es besteht eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Dämpfungseigenschaften der Siliziumsubstrate.

4.1.2. SAPHIR

- Sehr niedriges Grundniveau ($5 \cdot 10^{-5}$) der Substratdämpfung.
- Die Reproduzierbarkeit der Dämpfung ist bei Saphir aber nicht gegeben, da Dämpfungspeaks auftreten. Der Grund hierfür liegt aber offensichtlich nicht am Substrat selbst, sondern ist an die Gegenwart der aufgetragenen leitfähigen Schichten (Pt) zur elektrostatischen Anregung gebunden.

4.2. KUPFERSCHICHTEN AUF SILIZIUM

- 4.2.1. / 4.2.2. • Die mechanischen Spektren ausgelagerter Kupferschichten auf Silizium weisen ein stabiles, breites Dämpfungsmaximum (**Hauptmaximum**) in einem Temperaturbereich von etwa 550 bis 650 K (bei 1 bis 1.8 kHz) auf.
- 4.2.3. • Perfekte Haftung ($\gamma \approx 1$) zwischen Silizium und den Kupferschichten.
- 4.2.4. • Der Dämpfungsuntergrund der Kupferschichten variiert in Abhängigkeit von der Schichtdicke.
- 4.2.5. / 4.2.6. • Mit zunehmender Schichtdicke h_F nimmt die Intensität der Hauptmaxima zu.
- 4.2.5. / 4.2.6. • Mit zunehmender Schichtdicke h_F verschiebt sich das Hauptmaximum zu höheren Temperaturen T_m (Abb. 4.2.13 und 4.2.17).
- 4.2.6. • In Gegenwart einer Passivierungsschicht verschieben sich die Hauptmaxima stets zu niedrigeren Temperaturen T_m , im Vergleich zu den unpassivierten Schichten gleicher Dicke h_F (vgl. Abb. 4.2.13 mit 4.2.17).

-
- 4.2.7. ● Wenn Verunreinigungen in die Schichten eingebracht werden, verschieben sich die Hauptmaxima unter Umständen zu höheren Temperaturen. Dies gilt für die Substratreinigung (Abb. 4.2.20) und die Beschichtung beim erhöhten Basisdruck (Abb. 4.2.21), jedoch nicht für die Vakuumbrechung bei passivierten Schichten (Abb. 4.2.23 und 4.2.24).
- 4.2.8. ● Die Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen ergeben eine Verschiebung der Hauptmaxima zu höheren Temperaturen (Abb. 4.2.26 und 4.2.28), was auf einen thermisch aktivierten Relaxationsprozess hinweist.
- Die Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen ergeben eine Verschiebung der Hauptmaxima zu höheren Temperaturen (Abb. 4.2.26 und 4.2.28), was auf einen thermisch aktivierten Relaxationsprozess hinweist.
- 4.3. **MASSIVES KUPFER**
- Die mittlere Aktivierungsenthalpie H , ermittelt an Proben unterschiedlicher Substrat- und Schichtdicken, beträgt etwa 1.37 ± 0.09 eV (Tab. 4.2.8).
- 4.4. **KUPFERSCHICHTEN AUF SAPHIR**
- Erhöhte Dämpfung im gleichen Temperaturbereich (550 - 700 K) wie bei den Kupferschichten auf Silizium (Abb. 4.4.2 und 4.4.3).
- Es liegen keine stabilen Spektren und somit auch keine Maxima vom Debyetyp vor. Stattdessen treten unreproduzierbare Dämpfungsspitzen auf.
- Die Dämpfungsspitzen sind zum Teil viel höher als die Debyemaxima der Kupferschichten auf Silizium (Abb. 4.4.3).
- 4.5. **MIKROSKOPISCHE GEFÜGEUNTERSUCHUNGEN**
- Die mittleren Korngrößen der Kupferschichten auf Silizium nehmen in der Regel mit der Schichtdicke zu (Abb. 4.5.4). Die Kupferschichten auf Saphir unterscheiden sich von denjenigen auf Silizium durch höhere mittlere Korngrößen und einen niedrigeren Zwillingsanteil.

Die Interpretation der Ergebnisse aus den Dämpfungsspektren und ihre Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften dünner Kupferschichten werden, in Anbetracht der Kornstrukturen, in Abschnitt 5. diskutiert.

5. Diskussion

5.1. Kupferschichten auf Silizium

Die wesentliche Frage bei der Untersuchung der inneren Reibung dünner Kupferschichten besteht darin, ob man damit Informationen über Defekte erhalten kann, die für die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten relevant sind. Es geht also letztlich um die Korrelation der Dämpfungseigenschaften mit den mechanischen Eigenschaften der Dünnschichten. Dies wird im Zusammenhang mit dem Relaxationsmaximum um 600 K diskutiert, das im folgenden **Hauptmaximum** genannt wird. Im Falle einer maßgeblichen Versetzungsbeteiligung an diesem Dämpfungsphänomen, ist in dem betreffenden Temperaturbereich (0.4 bis $0.5 T_M^1$) ein Beitrag zum besseren Verständnis des Kriechverhaltens dünner Schichten zu erwarten.

5.1.1. Vorbemerkungen

Zur Interpretation der mechanischen Spektren soll zunächst klargestellt werden, welche Effekte mit dieser Messmethode erfasst werden können. Grundsätzlich muss man zwei Arten von mechanischen Belastungen, denen eine metallische Dünnschicht während eines Messvorganges ausgesetzt ist, voneinander unterscheiden. Dabei handelt es sich zum einen um thermische Spannungen, die sich in einer Substratkrümmung äußern, und zum anderen um eine dynamische Wechselbelastung, die zur anelastischen Relaxation führt. Vor der eigentlichen Interpretation der bisher vorgestellten Dämpfungsphänomene werden diese Belastungen an dieser Stelle kurz vorgestellt.

¹ Schmelztemperatur T_M [K].

A. Substratkrümmung

Auf Grund des Messverfahrens, wird die Dämpfung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T bestimmt ($Q^{-1}(T)$, vgl. Abschnitte 2.2.4.B. und 2.3.4.). Die Messzyklen bestanden jeweils aus einer Aufheiz- und einer Abkühlkurve. Dies hat, je nach Temperaturbereich, beträchtliche thermische Spannungen und Dehnungen in den Schichten zur Folge, die unter Umständen die Fließspannungen des Metalls überschreiten können (vgl. Abschnitt 2.1.1. und 2.1.2.C.). Die thermischen Spannungen äußern sich in einer Krümmung der Proben. Dabei werden die Metallschichten verformt, wobei elastische und plastische Anteile zusammenwirken. Dies ist an Hand von Substrat-Krümmungsmessungen an identischen Proben [6, 7, 8, 10] nachvollziehbar (vgl. Abb. 2.1.1). Mit plastischer Verformung ist die Erzeugung und das Gleiten von Versetzungen verbunden. Die auftretenden Dehnungen ε liegen etwa zwischen 10^{-3} und 10^{-2} und im Zeitfenster t von Sekunden bis Stunden, in Abhängigkeit von den jeweiligen Aufheiz- und Abkühlraten. Bei etwa 600 K stehen die Schichten während des Aufheizens unter einer Druckbelastung (Abb. 5.1.1) und während des Abkühlens unter einer Zugbelastung. Dabei handelt es sich, im jeweiligen Temperaturbereich, um einsinnige Verformungen, wobei man von annähernd konstanten Dehnraten ausgehen kann, da stets gleiche Aufheiz- und Kühlraten angewandt wurden.

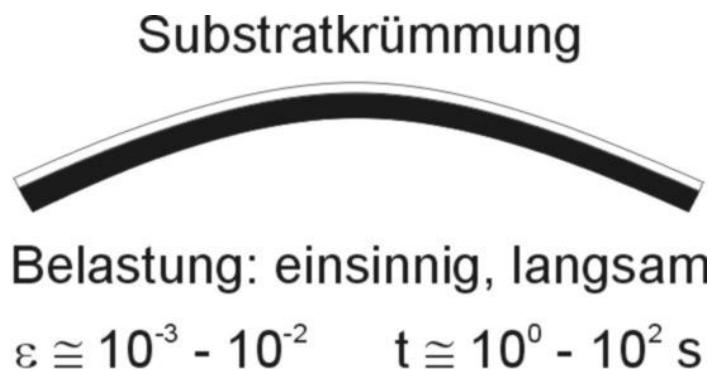


Abb. 5.1.1: Schematische Darstellung der Substratkrümmung, in Folge thermischer Spannungen (Druckspannungen).

B. Anelastische Relaxation

Der langsamen, einsinnigen Belastung, in Folge Aufheizens und Abkühlens, werden die Dämpfungsmessungen überlagert. In unserem Fall unterliegen die Proben dabei dynamischen Schwingungbelastungen im kHz-Bereich, mit um Zehnerpotenzen kleinerer Dehnungsamplitude ε , weswegen sie definitionsgemäß (vgl. Abschnitt 2.2.1.) elastischer, bzw. anelastischer Natur sind. Infolgedessen sind die dabei auftretenden Verformungen reversibel und finden, je nach Messfrequenz, im Millisekundenbereich oder darunter statt (Abb. 5.1.2).

Wechselschwingbelastung



Belastung: dynamisch, schnell

$$\varepsilon \cong 10^{-7} - 10^{-6} \quad t \cong 10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}$$

Abb. 5.1.2: Schematische Darstellung der Probenverformung während der dynamischen Belastung, im Laufe einer Dämpfungsmessung im kHz-Bereich.

C. Die Dämpfungs - Temperaturzyklen

Wie in Abschnitt 4.2.2. gezeigt wurde, sind die Dämpfungsspektren meistens nach dem 2. Temperaturzyklus stabil. Dies bedeutet, dass sich die Spektren der folgenden Temperaturzyklen nicht mehr wesentlich voneinander unterscheiden und somit reproduzierbar sind. Im Temperaturbereich von etwa 550 bis 700 K tritt bei allen Proben ein ausgeprägtes, breites Maximum auf (vgl. Abb. 5.1.3 und 4.2.4), das im folgenden als **Hauptmaximum** bezeichnet wird. Ein zweites, kleineres Maximum (vgl. Abschnitt 5.1.7.) bei niedrigeren Temperaturen, das zuweilen während der ersten Aufheizkurve in Erscheinung tritt, ist in der Regel nach dem ersten Temperaturzyklus verschwunden (Abb. 5.1.3). Dieses wird **Nebenmaximum** genannt.

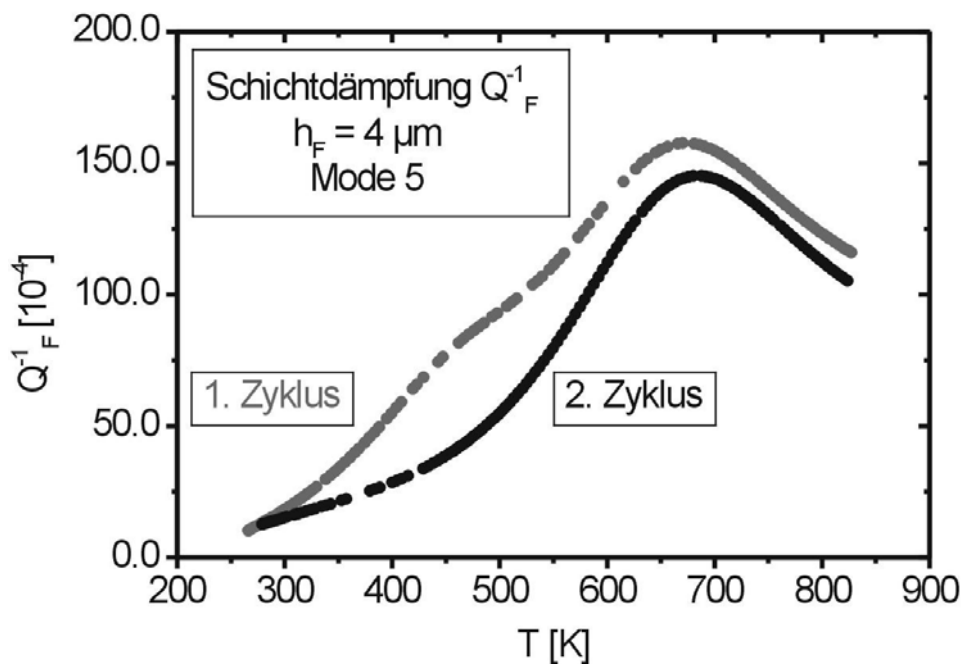


Abb. 5.1.3: Zwei Dämpfungsmessungen Q_F^{-1} derselben $4.0 \mu\text{m}$ dicken, unpassivierten Kupferschicht auf einem $280 \mu\text{m}$ dicken Substrat im Schwingungsmodus 5. Bei der oberen Kurve handelt es sich um die Aufheizkurve des ersten Temperaturzyklus, was gleichbedeutend ist mit der ersten Wärmebehandlung der Probe. Die untere Kurve entspricht der Abkühlkurve des zweiten Temperaturzyklus, also dem Spektrum einer ausgelagerten Schicht.

Für die Interpretation des Hauptmaximums wird im folgenden ein Modell vorgeschlagen, das auf der anelastischen Relaxation von Versetzungen beruht. Dieses Modell unterscheidet sich von der Interpretation früherer Messungen an Aluminiumschichten, die mit Korngrenzenrelaxation, bzw. Korngrenzendiffusion interpretiert wurden [53, 61, 70, 71].

In Abschnitt 5.1.2. werden zunächst detaillierte Auswertungen der **Hauptmaxima** bei verschiedenen Frequenzen und Schichtdicken vorgestellt, die zu diesem Modell geführt haben. In Abschnitt 5.1.3. wird das Modell vorgestellt. Die Messergebnisse werden anschließend (Abschnitt 5.1.4.) an Hand dieses Modells diskutiert. Auf der Grundlage der Modellvorstellung ergeben sich schließlich Schlussfolgerungen für die mechanischen Eigenschaften, bzw. für die Dynamik der Defektbewegung, unter elasto-plastischen Verformungsbedingungen dünner Kupferschichten. Diese Zusammenhänge werden vor dem Hintergrund struktureller und mechanischer Untersuchungen anderer Autoren diskutiert (Abschnitte 5.1.5. und 5.1.6.). Zur Abgrenzung gegenüber anderen Arbeiten, über Dämpfungsmessungen an dünnen Schichten, wird in Abschnitt 5.1.7. auf die Korngrenzenrelaxation eingegangen. Schließlich wird das Nebenmaximum in einem abschließenden Abschnitt (5.1.8.) diskutiert. In Abschnitt 5.2. werden die Ergebnisse an Kupferschichten auf Silizium mit denjenigen von stark vorverformtem, einkristallinem

Massivmaterial verglichen, und in Abschnitt 5.3. werden schließlich die Befunde an Kupferschichten auf Saphir diskutiert.

5.1.2. Eigenschaften des Hauptmaximums

A. Der Einfluss struktureller Größen und der Passivierung

Relaxationsphänomene in Metallen, im Temperaturbereich zwischen 0.4 und 0.7 T_M , wurden bislang überwiegend durch Modelle beschrieben, von denen die meisten auf die Rolle der Korngrenzen abheben (siehe Abschnitt 2.3.3.). Diese Feststellung gilt insbesondere im Zusammenhang mit Materialien, die einen hohen Korngrenzenanteil, bzw. ein feinkörniges Gefüge aufweisen. Dementsprechend wurden Dämpfungsphänomene in dünnen Schichten bislang in erster Linie auf Korngrenzen zurückgeführt.

Um nun festzustellen, welche strukturelle Faktoren für die Hauptmaxima der Kupferschichten maßgebend sind, wurden Messungen im Grundton an Proben unterschiedlicher Schichtdicke h_F auf (etwa) 525 μm dicken Substraten untersucht. Es handelte sich um Probenserien passivierter und unpassivierter Schichten (Abschnitte 4.2.5. und 4.2.6.), die jeweils unter gleichen Präparationsbedingungen hergestellt wurden. Die wesentlichen Spektrenparameter, nämlich die Relaxationsstärke Δ , bzw. die Intensität und die Temperaturlage T_m der Hauptmaxima der beiden Probenserien werden nun miteinander verglichen und in Bezug auf die Schichtdicken h_F und die Korngrößen d diskutiert.

Die Intensitäten Δ der Hauptmaxima (Abb. 5.1.4) nehmen generell mit der Schichtdicke h_F zu. Obwohl die Korngrößen zum überwiegenden Teil ebenfalls mit der Schichtdicke h_F skalieren (vgl. Abb. 4.5.4), ist eine Korrelation der Intensität mit der Korngröße dennoch eher unwahrscheinlich, wenn man die passivierten und unpassivierten Schichten von jeweils 2 und 4 μm Dicke vergleicht. Die mittleren Korngrößen der passivierten Schichten sind jeweils deutlich höher, aber die Intensitäten der Hauptmaxima sind in einen Fall größer ($h_F = 2 \mu\text{m}$) und im anderen ($h_F = 4 \mu\text{m}$) kleiner.

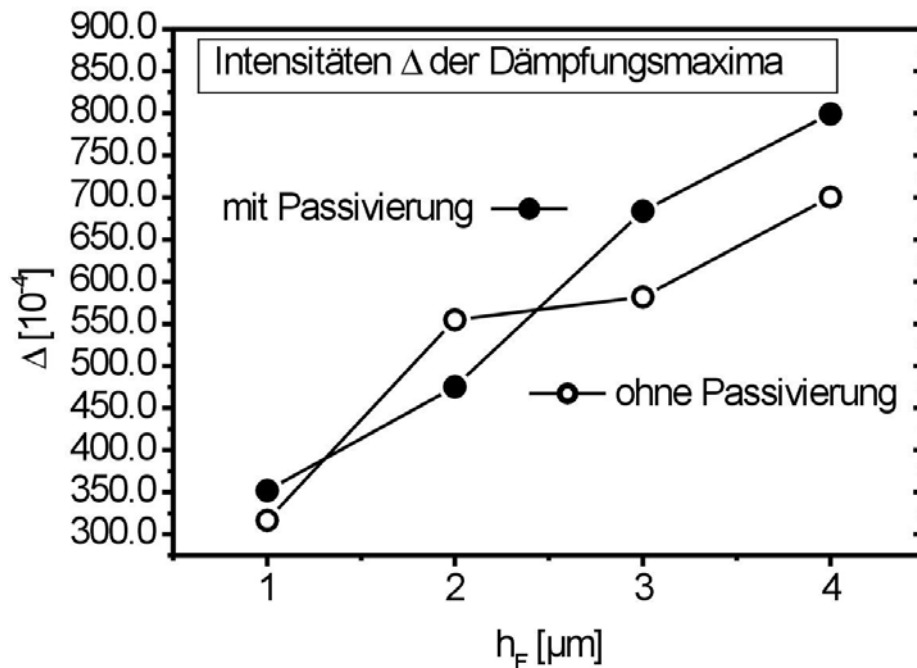


Abb. 5.1.4: Die Intensitäten Δ der Hauptmaxima passivierter und unpassivierter Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F .

Insgesamt lassen sich keine signifikanten Intensitätsunterschiede der Hauptmaxima zwischen passivierten und unpassivierten Schichten feststellen, im Gegensatz zu ihren Temperaturlagen. Die Hauptmaxima der unpassivierten Schichten liegen stets bei höheren Temperaturen T_m als diejenigen der passivierten Schichten (Abb. 5.1.5). Diese eindeutige Tendenz spricht wiederum eher gegen eine maßgebliche Beteiligung der Korngrenzen, wenn man die Korngrößenanalyse (Abb. 4.5.4) dieser Schichten heranzieht.

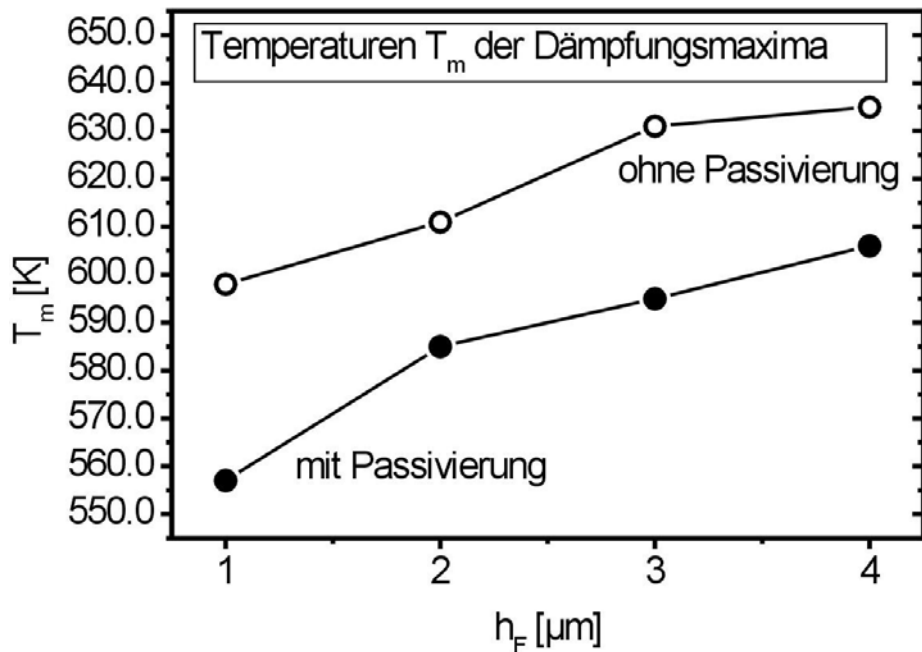


Abb. 5.1.5: Temperaturlagen T_m der Hauptmaxima passivierter und unpassivierter Kupferschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F .

Die Interpretation dieser Ergebnisse setzt nun ein Modell, bzw. die Kenntnis der für die Hauptmaxima bestimmenden strukturellen Größe voraus, die offensichtlich mit der Schichtdicke h_F variiert. Defekte, deren Ausdehnung im Bereich der Schichtdicke liegen, sind Versetzungen und Korngrenzen. Letztlich gibt die Aktivierungsenthalpie für einen der beiden Defektypen den entscheidenden Hinweis.

B. Die Aktivierungsenthalpie H

Die mittlere Aktivierungsenthalpie H , ermittelt auf der Grundlage von 5 verschiedenen Proben typen (siehe Tab. 4.2.8 in Abschnitt 4.2.8.), betrug $1.37 \text{ eV} \pm 0.09 \text{ eV}$. Dieser Wert liegt zwischen der Aktivierungsenthalpie für die Selbstdiffusion im Volumen ($H_V = 2.04 \text{ eV}$, [29]) und entlang der Korngrenzen ($H_{GB} = 0.75 \text{ eV}$, [27]), wie der Tabelle 5.1.1 zu entnehmen ist (gerundet auf 1.40 eV). Dort sind ebenfalls die entsprechenden Daten weiterer kubisch-flächenzentrierter Metalle aufgeführt.

Aktivierungsenthalpien H einiger kubisch-flächenzentrierter Metalle

kfz-Metall	H_{GB} [eV]	H_C [eV]	H_V [eV]
Al	0.60	0.90	1.3
Cu	0.8	1.4	2.0
Ag	0.8	—	1.8
Au	0.9	1.2	1.8

Tab. 5.1.1: Aktivierungsenthalpien H der Selbstdiffusion verschiedener kfz-Metalle nach [26].

Der erhaltene Wert befindet sich außerdem im Bereich der Aktivierungsenthalpie der Diffusion in Versetzungskernen ($H_C = 1.21$ eV, vgl. mit Tab. 2.1.1), so dass man davon ausgehen kann, dass Gitterversetzungen zu dem beobachteten Relaxationsphänomen führen. Deshalb wird das Hauptmaximum mit einem Versetzungsmodell interpretiert.

5.1.3. Das Versetzungsmodell

Die Spektrenparameter Δ und T_m in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F können zwanglos mit einem Versetzungsrelaxationsprozess interpretiert werden. Dies stimmt mit dem in Abschnitt 2.3.2. vorgestellten Versetzungsmodell (Abb. 2.3.5), sich ausbauchender Versetzungen überein. Dies ist analog zur Snoek-Koester-Relaxation [48, 49] in kubisch-raumzentrierten Metallen. Das Modell ist in Abbildung 5.1.6 schematisch dargestellt.

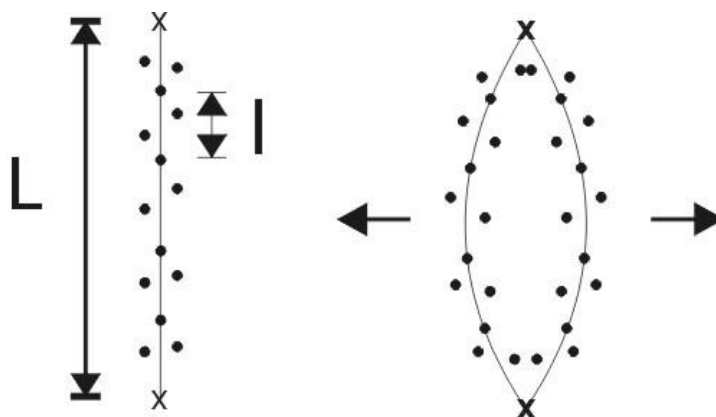


Abb. 5.1.6: Versetzungsmodell. Eine Versetzung, die an ihren Enden fest eingespannt ist, wird in Folge einer periodischen Wechselbelastung, unter dem Mitschleppen von Punktfehlern, ausgebaut.

Ein Versetzungssegment der Länge L ist an den Endpunkten fest verankert, das unter einer anliegenden periodischen Wechselbelastung ausbaucht wird. Das Ausbauchen der Versetzung erfolgt unter dem Mitschleppen von Punktfehlern, wobei es sich beispielsweise um Fremdatome oder Leerstellen handeln kann.

Die Relaxationsstärke Δ und damit die Höhe der Hauptmaxima ist grundsätzlich proportional zur Fläche, die ein ausbauchendes Versetzungssegment überstreicht [45]. Dabei ist es unerheblich, welcher Art die mitgeschleppten Punktfehler sind. Deshalb besteht eine Proportionalität zwischen Relaxationsstärke Δ und der Versetzungsdichte ρ (Gl. 5.1.1). Die Relaxationsstärke Δ ergibt sich, nach dem Versetzungsmodell (Gl. 2.3.17), aus der Versetzungsdichte ρ , der Versetzungsbogenlänge L und einer geometrischen Konstante β , die durch die spezifische Versetzungskonfiguration in einem Material bedingt ist.

$$\Delta = \beta \rho L^2 \quad (5.1.1)$$

An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass mit der Messung der Relaxationstärke Δ prinzipiell nur das Produkt $\rho \cdot L^2$ bestimmt werden kann. Deshalb werden im folgenden Annahmen über eine dieser Größen gemacht, woraus sich die jeweils andere ergibt.

Die Relaxationszeit τ , die die Kinetik des Mitschlepp-Prozesses beschreibt, kann, nach dem Modell von SCHOECK [104, 105, 106], mit der effektiven Diffusivität der Punktfehler entlang einer Versetzung in Zusammenhang gebracht werden (Gl. 5.1.2).

$$\tau = \frac{L^2}{5 \cdot G b^2} \cdot \frac{k_B \cdot T}{D \cdot l} \quad (5.1.2)$$

Dabei ist D die effektive Diffusionskonstante der mitgeschleppten Punktfehler in der Nähe der Versetzung, G der Schubmodul, k_B die Boltzmannkonstante und b der Burgersvektor. Die Größe l ist der mittlere Abstand zwischen den Punktfehlern, der mit der Liniendichte in Zusammenhang steht. So kann, im Falle einer Diffusion im Versetzungskern, diese Gleichung auch umformuliert werden (Gl. 5.1.3), unter der Annahme, dass die mittlere Konzentration c_d der Punktfehler entlang einer Versetzung einer Boltzmann-Verteilung $c_d = c_0 \cdot \exp(H^b / k_B T)$ unterliegt, wobei c_d als eine Liniendichte ($c_d \propto l^{-1}$) anzusehen ist. Die Größe H^b entspricht einer Bindungsenthalpie der Punktfehler an die Versetzung, während c_0 die Konzentration der Punktfehler in der umgebenden Matrix ist. Damit lässt sich Gleichung 5.1.2 auch schreiben:

$$\tau = \frac{L^2}{5 \cdot G b^2} \cdot \frac{k_B \cdot T}{D} \cdot \frac{c_0}{b} \exp\left(\frac{H^b}{k_B T}\right) \quad (5.1.3)$$

Die Differenz der ermittelten Aktivierungsenthalpie H des Relaxationsprozesses (Tab. 4.2.8) aus den Hauptmaxima und der Aktivierungsenthalpie H_C für die Diffusion im Versetzungskern ([28], Tab. 2.1.1) beträgt $1.37 \text{ eV} - 1.21 \text{ eV} = 0.16 \text{ eV}^1$ und kann als typischer Wert für die Bindungsenthalpie eines Punktfehlers mit einer Versetzung angesehen werden (vgl. Abschnitt 2.3.2.) und wird folglich mit der Größe H^b identifiziert. Eine weitere thermische Aktivierung kommt durch die Diffusionskonstante D_{0C} hinzu, so dass Gleichung 5.1.4 gilt.

$$\tau = \frac{L^2}{5 \cdot G b^2} \cdot \frac{k_B \cdot T}{D_{0C}} \cdot \frac{c_0}{b} \cdot \exp\left(\frac{H^b + H_C}{k_B T}\right) \quad (5.1.4)$$

Dabei ist H_C die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion im Versetzungskern und D_{0C} der entsprechende Vorfaktor der Diffusionskonstante. An Hand dieses Versetzungsmodells werden im folgenden die Messdaten ausgewertet.

5.1.4. Die Auswertung und Interpretation der Dämpfungsspektren auf der Grundlage des Versetzungsmodells

Die Auswertung der Relaxationsspektren auf der Grundlage des Versetzungsmodells erfolgt unter besonderer Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse der dünnen Schichten. Die Grundannahme bei der Übertragung des Versetzungsmodells auf dünne Schichten besteht darin, die Versetzungsbogenlänge L zwischen den festen Verankerungspunkten mit der Schichtdicke h_F gleichzusetzen. Man nimmt also an, dass die Versetzungen zwischen der Grenzfläche (Substrat / Schicht) und der Oberfläche aufgespannt sind. Die Schichtdicke h_F stellt damit einen oberen Grenzwert für die mögliche Versetzungsbogenlänge L dar ($L \leq h_F$). Damit lässt sich Gleichung 5.1.1 auch so schreiben²:

$$\Delta \leq \beta \rho h_F^2 \quad (5.1.5)$$

Für die Berechtigung der getroffenen Annahme sprechen elektronenmikroskopische Aufnahmen an dünnen Kupferschichten mittels in-situ TEM von DEHM und ARZT [16] und KELLER [6]. Dort konnten lange Versetzungssegmente im Bereich der Schichtdicke h_F nachgewiesen und deren Bewegungen über längere Distanzen verfolgt werden (vgl. Abschnitt 5.1.5.)

¹ Siehe Abschnitt 2.3.2 im Zusammenhang mit Bordoni-Maxima.

² Die Auftragung von Δ gegen h_F ergibt keinen parabolischen Verlauf (Abb. 5.1.4), weil ρ ebenfalls mit h_F skaliert. Siehe dazu auch die Anmerkung zu Gleichung 5.1.10.

A. Relaxationsstärke Δ in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Auf Grund der Proportionalität zwischen Relaxationsstärke Δ und der Versetzungsdichte ρ , kann letztere mit Gleichung 5.1.5, unter der Annahme eines plausiblen Wertes für den Geometriefaktor β , berechnet werden (Gl. 5.1.6).

$$\rho = \frac{\Delta}{\beta h_F^2} \quad (5.1.6)$$

Der Geometriefaktor β wurde von FRIEDEL [107], für ein regelloses Versetzungsnetzwerk in einem kubisch-flächenzentrierten Metall, mit $\beta = 0.05$ berechnet. Aus den ermittelten Relaxationsstärken Δ der unpassivierten (Tab. 4.2.1) und der passivierten (Tab. 4.2.3) Kupferschichten ergeben sich so die Versetzungsdichten ρ als Funktion der Schichtdicke h_F , die in Abbildung 5.1.7 dargestellt sind.

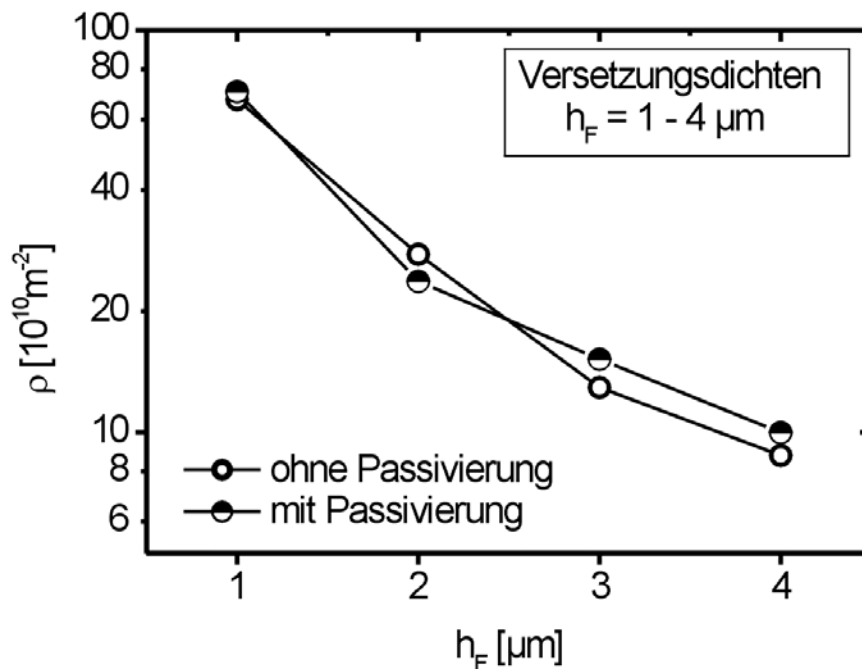


Abb. 5.1.7: Versetzungsdichten ρ in Abhängigkeit von der Schichtdicken h_F , berechnet auf der Grundlage des Versetzungsmodells und der gemessenen Relaxationsstärken Δ (Tab. 4.2.1 und 4.2.3).

Die so berechneten Versetzungsdichten liegen im Bereich 10^{11} bis 10^{12} m⁻² und sind, entsprechend der vergleichbaren Intensitäten, bei passivierten und unpassivierten Schichten praktisch gleich groß. Sie nehmen mit ansteigender Schichtdicke h_F ab, eine Tendenz, die sich im Einklang mit anderen Untersuchungen [9, 10] befindet, die auf röntgenografischen Messungen basieren. Die Absolutwerte der Versetzungsdichten sind zwar deutlich niedriger

als die mit Röntgenmethoden bestimmten, stellen allerdings Untergrenzen dar, da die Identifikation der Versetzungsbogenlänge L mit der Schichtdicke h_F einer Obergrenze entspricht. Auf diesen Zusammenhang wird weiter unten (Abschnitt C.) noch näher eingegangen.

B. Die Temperaturen T_m der Hauptmaxima in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Die Temperatur T_m eines Dämpfungsmaximums ist prinzipiell mit der Kinetik einer Defektbewegung verbunden, die im allgemeinen in der Relaxationszeit τ zum Ausdruck kommt. Die Temperaturlage der Hauptmaxima verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke h_F zu höheren Temperaturen. Dies gilt für passivierte und unpassivierte Schichten gleichermaßen. Dafür kommen, nach dem Versetzungsmodell, mehrere Ursachen in Betracht, wie zum Beispiel die Konzentration der mitgeschleppten Punktfehler, deren thermische Aktivierung und geometrische Einflussfaktoren, wie die Verankerungslänge l der Punktfehler und die Länge L der Versetzungssegmente. Deshalb wird an dieser Stelle abgeschätzt, inwiefern und in welchem Umfang diese Größen die Temperaturlagen T_m im einzelnen beeinflussen können.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ wird im allgemeinen durch eine Arrhenius-Beziehung ($\tau = \tau_0 \exp(H/k_B T)$, Gl. 2.2.23) beschrieben. Da sich die Frequenzen ω im Bereich der Hauptmaxima, also etwa innerhalb eines Temperaturbereichs von 100 Grad und als Funktion der Schichtdicke h_F , nur unwesentlich unterscheiden (vgl. Anhang A.6.), kann die Messfrequenz ω (in Bogensekunden) als Konstante behandelt werden, so dass gilt:

$$\ln(\omega\tau) = \ln(\omega\tau_0) + \frac{H}{k_B T} \quad (5.1.7)$$

Mit der Relaxations-Bedingung $\ln(\omega\tau) = 0$, für den Fall eines Dämpfungsmaximums (vgl. Abb. 2.2.9), erhält man einen direkten Bezug zur Temperaturlage T_m eines Maximums:

$$T_m = - \frac{H}{k_B \cdot \ln(\omega\tau_0)} \quad (5.1.8)$$

Da gezeigt werden konnte, dass die Aktivierungsenthalpie H des Relaxationsprozesses unabhängig von strukturellen Gegebenheiten (Schichtdicke h_F) ist (Abb. 4.2.29 und Tab. 4.2.8), sind die unterschiedlichen Temperaturen T_m auf den Vorfaktor τ_0 zurückzuführen. Infolgedessen verschiebt sich ein Maximum zu umso höheren Temperaturen, je größer der

Vorfaktor τ_0 ist (Gl. 5.1.8). In Anbetracht des Versetzungsmodells (Gl. 5.1.2, bzw. 5.1.4), kann dieser an Hand der Arrhenius-Gleichung identifiziert werden:

$$\tau_0 = \frac{L^2}{5 \cdot G b^2} \cdot \frac{k_B \cdot T}{D_{0C} \cdot l} = \frac{L^2}{5 \cdot G b^2} \cdot \frac{k_B \cdot T}{D_{0C}} \cdot \frac{c_d}{b} \quad (5.1.9)$$

Der Exponentialterm für die Wechselwirkung zwischen Versetzung und Punktfehlern wird dementsprechend nicht berücksichtigt. Mit den konstanten Größen D_{0C} , G , b und k_B , ergibt sich aus den folgenden Relationen (Gl. 5.1.10), dass der Vorfaktor τ_0 vornehmlich von geometrischen Faktoren, wie der Versetzungsbogenlänge L , der Verankerungslänge l der Punktfehler, bzw. von der Konzentration c_d der Punktfehler abhängig ist.

$$\tau_0 \propto T \cdot \frac{L^2}{l} \quad \text{bzw.} \quad \tau_0 \propto T \cdot c_d \cdot L^2 \quad (5.1.10)$$

An dieser Stelle ist festzuhalten, dass die Spektrenparameter τ_0 , bzw. T_m lediglich eine Aussage über das Produkt $c_d \cdot L^2$, bzw. über den Quotienten L^2 / l gestatten. Im folgenden werden daher jeweils Annahmen zu einer dieser Größen getroffen, woraus sich Konsequenzen für die jeweils andere Größe ergeben, welche anschließend diskutiert werden.

Die Kinetik der sich ausbauchenden Versetzungen ist demnach hauptsächlich durch geometrische Faktoren bestimmt. Die geometrischen Faktoren sind aber von den thermischen Faktoren auf der Basis des Versetzungsmodells nicht gänzlich voneinander zu trennen. Dies wird beispielsweise an Hand der Frage nach den Verankerungslängen l der Punktfehler deutlich, die experimentell nicht ohne weiteres zugänglich sind. Letztlich sind diese direkt von der Punktfehlerkonzentration c_d (vgl. Gl. 5.1.3) abhängig:

$$l \propto \frac{1}{c_d} \quad (5.1.11)$$

Auf Grund dessen kann an dieser Stelle zu Recht eingewendet werden, dass die Leerstellenkonzentration wesentlich durch die Temperatur mitbestimmt sei. Insofern stellt sich die Frage nach der **absoluten Leerstellenkonzentration**. Einerseits ist die Bildung von Leerstellen thermodynamisch bedingt (Abschnitt 2.3.1.). Zusätzlich sind bei dünnen Schichten, auf Grund der erheblichen plastischen Verformung, in Folge hoher thermischer Spannungen (vgl. Abschnitte 2.1.1., bzw. 2.1.2.), sehr hohe Leerstellenkonzentrationen zu erwarten. Denn im Temperaturbereich der Hauptmaxima, also oberhalb von 550 K, liegen hohe Spannungen vor, so dass die Schichten einer plastischen Verformung (Abb. 2.1.1) unterliegen. Im allgemeinen werden dabei Zwischengitteratome und Leerstellen in

erheblichen Ausmaß gebildet, die mit den Versetzungen in Wechselwirkung treten und somit die Relaxationszeit τ beeinflussen können. Zwischengitteratome heilen bei erhöhten Temperaturen erheblich schneller aus und sind deshalb gegenüber Leerstellen von untergeordneter Bedeutung (vgl. Abschnitt 2.3.1.).

Der Bildungsprozess der Leerstellen wird im allgemeinen auf Versetzungsschneidprozesse zurückgeführt, die mit der Bildung von Versetzungssprüngen verbunden sind. Die Sprünge wandern während eines Schneidprozesses mit Hilfe von Leerstellen. Wenn also die Leerstellen mechanisch erzeugt werden, so können diese als *nichtthermische Leerstellen* bezeichnet werden.

Der thermische Einfluss kann einerseits zur Bildung und andererseits zum Ausheilen von Leerstellen beitragen: Zum einen ziehen die thermischen Spannungen beträchtliche Dehnungen ε_{th} einer Schicht (Gl. 2.1.2) nach sich, so dass in dem betreffenden Temperaturbereich der Hauptmaxima mit Spannungen um 100 MPa [6¹, 7², 9³] und Dehnungen im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} [9, S. 120] zu rechnen ist. Zum anderen nimmt mit ansteigender Temperatur der Anteil der Leerstellen im thermischen Gleichgewicht zu. Aber auf Grund einer erhöhten Diffusivität der Leerstellen ist zugleich mit einer größeren Ausheilrate zu rechnen. Es ist denkbar, dass sich die beiden zuletzt genannten Faktoren etwa die Waage halten. Alles in allem ist die Leerstellenkonzentration im Bereich der Hauptmaxima primär der plastischen Verformung zuzurechnen.

Auf der Grundlage des Versetzungsmodells (Gl. 5.1.9) kann die Leerstellenkonzentration c_d abgeschätzt werden:

$$c_d = \frac{\tau_0 5 G b^3 D_{0C}}{k_B T L^2} \quad (5.1.12)$$

Die einzusetzenden Größen lauten: Schubmodul $G = 46.8$ GPa [108], Burgersvektor $b = 2.56 \cdot 10^{-10}$ m [28], Diffusionskonstante $D_{0C} = 4 \cdot 10^{-4}$ m² s⁻¹ [28] (Tab. 2.1.1), Boltzmann-Konstante $k_B = 1.38 \cdot 10^{23}$ J K⁻¹. Für T gelten jeweils mittlere Temperaturen $(T_{m1} + T_{m2})/2$ der Hauptmaxima (Tab. 4.2.8), und für die betreffenden Vorfaktoren τ_0 werden die entsprechenden Werte eingesetzt (Tab. 4.2.8). Die Versetzungsbogenlänge L wird wiederum mit der jeweiligen Schichtdicke h_F gleichgesetzt. Daraus ergeben sich sehr hohe Leerstellenkonzentrationen⁴ c_0 von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$.

¹ passivierte Schicht von 1 μ m Dicke, S. 79.

² unpassivierte Schichten von 1 und 2 μ m Dicke, S. 47.

³ passivierte Schicht von 1 μ m Dicke, S. 204.

⁴ Die maximalen Leerstellenkonzentrationen massiver Metalle liegen im thermischen Gleichgewicht erst in der Nähe des Schmelzpunktes typischerweise ebenfalls bei etwa 10^{-4} (Cu: $2 \cdot 10^{-4}$ [40, S. 233])

Diese Werte erscheinen nicht unrealistisch, da sie beispielsweise mit Leerstellenkonzentrationen vergleichbar sind, die an verformten (0.6 - 3 %), 25 µm dicken Aluminiumfolien ermittelt wurden. Diese wurden bei Temperaturen zwischen 400 und 700 K zu 10^{-5} bis 10^{-3} bestimmt [109, S. 158]. Die Konzentrationen an Leerstellen im thermischen Gleichgewicht, die auf der Grundlage der Daten aus Tabelle 2.3.1 nach Gleichung 2.3.7 berechnet wurden, betragen 10^{-10} bis 10^{-9} . Sie sind um mehrere Größenordnungen niedriger und somit gegenüber den *nichtthermischen Leerstellen* vernachlässigbar.

Dennoch sollte das relativ simple Versetzungsmodell zur Interpretation in diesem Punkt nicht überstrapaziert werden, da die Verhältnisse unter plastischer Verformung und in kleinen Dimensionen sehr komplex sind (siehe Abschnitt 2.1.3.B.). Beispielsweise ist von erheblich unterschiedlichen Punktfehlerkonzentrationen in der Umgebung von Versetzungen auszugehen, im Vergleich zur umgebenden Matrix. Darüber hinaus sind sowohl die Versetzungen selbst, als auch die Grenzflächen, bzw. Passivierungsschichten als Senken für die Annihilation der Leerstellen anzusehen. In diesem Sinne kommt den Passivierungsschichten wohl eine Doppelfunktion zu. Einerseits können sie die langreichweitige Versetzungsbewegung behindern, beispielsweise im Sinne des Nix-Modells (Abschnitt 2.1.3.A.), so dass hohe Spannungen, bzw. Dehnungen die Folge sind, andererseits stellen sie potentielle Senken für Leerstellen und Zwischengitteratome dar, die wiederum die Spannungsrelaxation fördern können.

In Folge dessen ist es auch denkbar, dass sich die Leerstellenkonzentration zwischen den passivierten und unpassivierten Schichten nicht wesentlich unterscheiden, so dass man die Leerstellenkonzentrationen c_d passivierter und unpassivierter Schichten näherungsweise gleichsetzen kann. In Anbetracht des Versetzungsmodells lässt sich dadurch ein direkter Bezug zu einer rein geometrischen Einflussgröße, nämlich zur Versetzungsbogenlänge L herstellen. Bei gleicher Schichtdicke h_F erhält man dabei relative Versetzungsbogenlängen $L(oP) / L(P)$ zwischen unpassivierten (oP) und passivierten (P) Schichten. Aus Gleichung 5.1.4 ergibt sich daher der folgende Zusammenhang, wobei die thermische Aktivierung¹ ($H = 1.37$ eV, siehe Tab. 4.2.8) des Relaxationsprozesses berücksichtigt wird:

$$\frac{L(oP)}{L(P)} = \sqrt{\frac{T_m(P) \cdot \exp(H_C / k_B T_m(P))}{T_m(oP) \cdot \exp(H_C / k_B T_m(oP))}} \quad (5.1.13)$$

Zur Berechnung der relativen Versetzungsbogenlängen werden dieselben Spektrendaten wie zuvor herangezogen, so dass für die Temperaturen T_m wiederum die Positionen der Hauptmaxima aus den Tabellen 4.2.1 und 4.2.3 eingesetzt werden. Die Relaxationszeiten τ

¹ Aktivierungsenthalpie H des Relaxationsprozesses: $H = H_C + H^b$

können vernachlässigt werden, auf Grund vergleichbarer Schwingungsfrequenzen ω ($\omega \approx 1.8$ kHz $\cdot 2\pi$) und wegen der Relaxationsbedingung $\omega\tau = 1$ für die jeweiligen Maxima (vgl. Abb. 2.2.9). Die Ergebnisse für die relativen Versetzungsbogenlängen L bei gleicher Schichtdicke h_F sind in Abbildung 5.1.8 dargestellt.

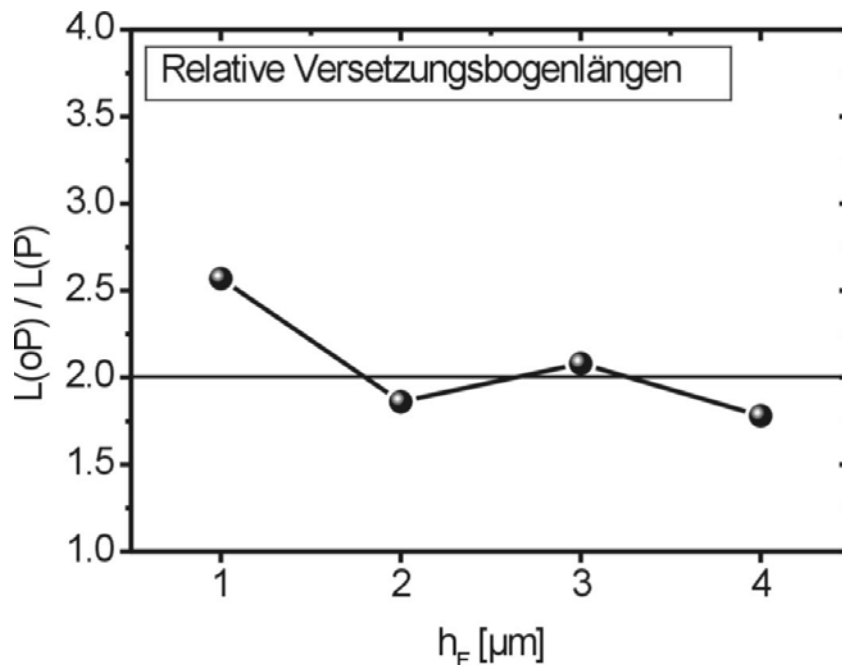


Abb. 5.1.8: Relative Versetzungsbogenlängen $L(oP)/L(P)$ der Schichten ohne Passivierung (oP) gegenüber denjenigen mit Passivierung (P), die auf der Basis der jeweils unterschiedlichen Temperaturlagen T_m der Hauptmaxima bestimmt wurden. Die systematisch höheren Maximum-Temperaturen (Abb. 5.1.5) der unpassivierten Schichten führen zu etwa doppelt so großen Versetzungs-Bogenlängen L .

Die Tatsache, dass die Hauptmaxima der unpassivierten Schichten generell bei höheren Temperaturen anzutreffen sind (Abb. 5.1.5), lässt auf etwa doppelt so große mittlere Versetzungsbogenlängen L gegenüber den passivierten Schichten schließen. Der geometrische Faktor der Versetzungsbogenlänge L kann somit als entscheidender Faktor für die unterschiedlichen Temperaturlagen T_m der Hauptmaxima angesehen werden.

Man kann allerdings auch argumentieren, dass dieses Verhältnis eher als unterer Grenzwert anzusehen ist (siehe Gl. 5.1.10), da bei passivierten Schichten letztlich doch größere Leerstellenkonzentrationen als bei unpassivierten zu erwarten seien. Denn wegen ihrer größeren inneren Spannungen (Abb. 2.1.1) sind höhere Ausgangskonzentrationen gegenüber den unpassivierten Schichten zu erwarten. Außerdem ist bei den passivierten Schichten auf Grund der niedrigeren Temperaturen T_m der Hauptmaxima mit niedrigeren Ausheilraten der Leerstellen zu rechnen. Insofern kann eine niedrigere Temperatur T_m der Dämpfungmaxima der passivierten Schichten auch mit einer höheren Leerstellenkonzentration c_d erklärt werden. Eine höhere Leerstellenkonzentration verringert dabei die

Verankerungslänge l (Gl. 5.1.11). Alles in allem wird die Kinetik sich ausbauchender Versetzungssegmente durch geometrische Einflussfaktoren bestimmt – entweder über die Segmentlänge L oder durch die Verankerungslänge l auf Grund einer höheren Leerstellenkonzentration c_d . Dabei bleibt offen, welcher der entscheidende Faktor ist.

Ein berechtigter Einwand besteht in diesem Zusammenhang beispielsweise darin, ob die Lebensdauer der Leerstellen überhaupt groß genug ist, um die Versetzungsmobilität maßgeblich beeinflussen zu können, in Anbetracht der sehr kurzen Diffusionswege zu den Grenz- und Oberflächen hin und der hohen Defektdichten (Versetzungen und Korngrenzen). Eine direkte Messung der Leerstellenkonzentration in dünnen Schichten und bei Temperaturen um 600 K ist derzeit wohl kaum möglich. Beispielsweise scheidet die Positronen-Annihilations-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 2.3.1.B.), mit der die Lebensdauer von Leerstellen im Prinzip zugänglich ist, hierfür aus. Denn bei sehr hohen Leerstellenkonzentrationen, in Folge plastischer Verformung [109] und entsprechend der vorgestellten Berechnungen (Bereich 10^{-5} - 10^{-4} , nach Gl. 5.1.12), geht die Lebensdauer der Positronen in die Sättigung, auf Grund der Defektagglomeration mit Versetzungen oder mit weiteren Leerstellen (Leerstellencluster, Poren) [110]. Die Bestimmung der Leerstellenkonzentration durch Leitfähigkeitsmessungen ist ebenfalls nur bedingt möglich, da man zwischen dem Beitrag von Leerstellen und Versetzungen in der Regel nicht unterscheiden kann. Als gesichert gilt lediglich, dass beide jeweils hälftig zur Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\rho$ beitragen [40, S. 5]. Deshalb wäre eine Absolutmessung einer der beiden Einflussfaktoren erforderlich¹.

Geht man von unterschiedlichen Versetzungsbogenlängen L aus, so besteht eine weitere Frage darin, ob man einen Mittelwert für den Quotienten $L(oP) / L(P)$ (hier in etwa 2.0, horizontale Linie in Abb. 5.1.8), bezüglich des Einflusses der Passivierung, nun verallgemeinern kann oder ob die merkliche Abweichung von etwas über 2.5 bei der Schichtdicke $h_F = 1 \mu\text{m}$ tatsächlich signifikant ist, so dass ein weiterer Anstieg bei dünneren Schichten zu erwarten wäre. Diese Frage kann nicht eindeutig beantwortet werden. Für letzteres spricht aber, dass die Verbreiterung des Maximums der passivierten $1 \mu\text{m}$ dicken Schicht am ausgeprägtesten ist. Denn die Passivierung wirkt sich generell deutlich auf die Breite der Dämpfungsmaxima aus. Die maßgebenden Werte, nämlich die *Aktivierungsenthalpien* H' , bzw. der Verbreiterungsfaktoren $2f_2^{-1}$, betragen im Mittel 0.34 eV, bzw. 3.4 bei den unpassivierten Schichten und 0.29 eV, bzw. 3.8 bei den passivierten Schichten (vgl. Tab. 4.2.1 und 4.2.3). Die Bedeutung dieses Befundes wird im folgenden erläutert.

¹ Eine genaue Messung von Versetzungsdichten ist vor allem bei Massivwerkstoffen problematisch, auf Grund der geringen Reproduzierbarkeit der plastischen Verformung [40, S. 5].

C. Die Halbwertsbreiten der Hauptmaxima

Die Ursache für die Verbreiterung eines Dämpfungsmaximums liegt in einer Verteilung von Relaxationszeiten τ^* , worauf schon in Abschnitt 4.2.5.A. hingewiesen wurde. Diese kann entweder durch eine Verteilung in τ_0 , in H oder in beiden bedingt sein, so dass grundsätzlich diese beiden Faktoren zu diskutieren sind.

Aus der Frequenzverschiebung ergeben sich die mittleren Werte τ_0 und H , unter Zugrundelegung einer *Fuoss-Kirkwood-Verteilung*. Diese Werte, die in Tabelle 4.2.8 aufgeführt sind, kennzeichnen den Schwerpunkt der Verteilung. Die Spektrenauswertungen des Hauptmaximums zeigen, dass dieses um den Faktor 3 - 4 (Größe $2f_2^{-1}$, Tab. 4.2.1 und 4.2.3) breiter als ein Debye-Maximum ist.

Deshalb kann man zumindest von einer **Verteilung von Versetzungsbogenlängen L** ausgehen. Am Zustandekommen der Hauptmaxima sind demnach bewegliche Versetzungssegmente unterschiedlicher Länge L beteiligt. Diese Verteilung müsste auch asymmetrisch sein, da die maximale Versetzungsbogenlänge L in etwa durch die Schichtdicke h_F limitiert wird. Diese Asymmetrie ist an Hand der Hauptmaxima¹ ohne weiteres nachvollziehbar. Denn die Maxima sind generell auf der Hochtemperaturseite schmaler als auf der Tieftemperaturseite, entsprechend einer oberen Grenze der Relaxationszeiten und somit auch der Versetzungsbogenlängen L . Die generell breiteren Hauptmaxima der passivierten Schichten weisen also auf einen höheren Beitrag kürzerer Versetzungssegmente hin. Dies unterstützt das Ergebnis, wonach stets eine niedrigere mittlere Segmentlänge L bei den passivierten Schichten vorliegt.

Mit einer Verteilung im Vorfaktor allein ist aber die Verbreiterung des Hauptmaximums (3 - 4) nicht zu erklären, denn dies würde einer Verteilung in den Segmentlängen über mehrere Größenordnungen bedeuten. Deshalb ist zusätzlich eine Verteilung in den Aktivierungsenthalpien anzunehmen, die die Kinetik der Versetzungsbewegung bestimmt. Dies weist auf eine Verteilung in der Wechselwirkungsenergie H^p (vgl. Gl. 5.1.3) zwischen Versetzungen und Punktfehlern (Leerstellen) hin.

Ein weiterer Aspekt kommt durch die beim Aufheizen (während der Dämpfungsmessungen) **dauernd unterlegte plastische Verformung** hinzu. Man kann annehmen, dass dabei laufend neue Versetzungssegmente erzeugt und vorhandene (für die Relaxation) immobilisiert werden. Dies führt zu einer zusätzlichen Verbreiterung des Maximums.

¹ Die Asymmetrie ist in den Spektren der Abbildungen 4.2.19 und 4.2.22 besonders ausgeprägt.

D. Einflüsse von Verunreinigungen auf das Hauptmaximum

Die Vorfaktoren τ_0 , bzw. die Temperaturlage T_m der Hauptmaxima sind nicht nur von geometrischen Gegebenheiten abhängig, denen Versetzungen unterliegen, sondern auch von der Wechselwirkung mit den mitgeschleppten Punktfehlern, was sich im Enthalpiebeitrag H^b (Gl. 5.1.3) niederschlagen kann. Eine wesentliche Frage besteht beispielsweise darin, ob Fremdatome, beispielsweise Sauerstoff, von der Oberfläche in die Schichten eindiffundieren können und sich in den Dämpfungsspektren bemerkbar machen.

Zur Aufklärung dieses Sachverhaltes wurden Fremdatome auf verschiedenen Wegen, bzw. zu verschiedenen Zeitpunkten während der Probenpräparation eingebracht: Entweder durch den Verzicht auf die ansonsten übliche Substratreinigung (I.), auf Grund eines erhöhten Basisdruckes beim Sputtern (II.) oder durch das Belüften der Apparatur nach der Beschichtung (III.), das als Vakuumbrechung bezeichnet wird. Diese Stadien werden an Hand der Abbildung 5.1.9 illustriert.

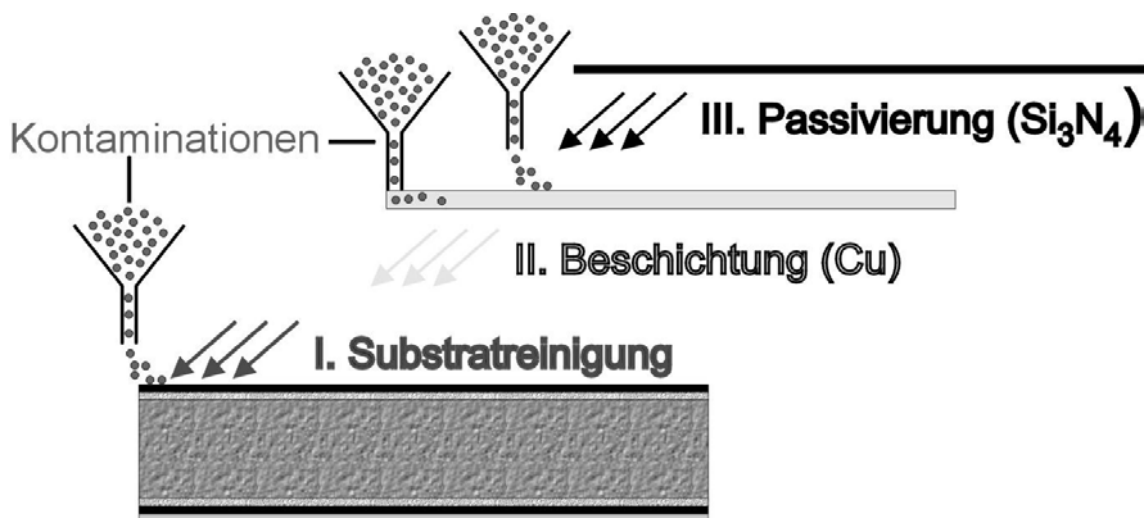


Abb. 5.1.9: Schematische Darstellung für das Einbringen von Verunreinigungen, während verschiedener Stadien (I. bis III.) der Probenpräparation.

Bei den Proben im Herstellungszustand sind die Verunreinigungen somit in unterschiedlichen Bereichen zu erwarten (Abb. 5.1.10), und zwar entweder an den Grenzflächen zwischen Substrat und Schicht (I.) oder zwischen der Schicht und der Passivierung, bzw. an der Oberfläche der unpassivierten Schichten (III.). Beim Sputtern unter erhöhtem Basisdruck erfolgt eine direkte Verunreinigung der Schichten (II.). Die Schichtdicke h_F der, im Zusammenhang mit Verunreinigungen, untersuchten Proben betrug stets $2 \mu\text{m}$.

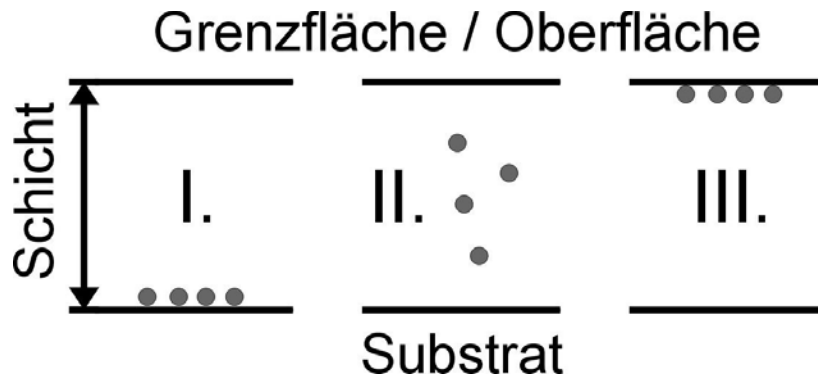


Abb. 5.1.10: Mögliche Stellen für eine Verunreinigung eines Substrat / Schicht-Verbundes.

Die entsprechenden mechanischen Spektren¹ der jeweiligen Hauptmaxima wurden bereits in Abschnitt 4.2.7. gezeigt. Als Bezugspunkt für die Temperaturen T_m der Hauptmaxima der jeweiligen Proben zu den Stadien I. und II. dient die typische Temperatur (611 K) des Hauptmaximums unpassivierter Kupferschichten von 2 μm Dicke (Abb. 4.2.12, Tab. 4.2.1) und für das Stadium III. diejenige für die 2 μm dicke passivierte Schicht (Abb. 4.2.16, Tab. 4.2.3).

Die Verschiebungen der Hauptmaxima betragen bei unterbliebener Substratreinigung (I.) 15 K (Abb. 4.2.20, Tab. 4.2.4) und bei direkter Verunreinigung (II.) 32 K (Abb. 4.2.22, Tab. 4.2.5). In Folge der Vakuumbrechung (4.2.24, Tab. 4.2.6) ist aber kein nennenswerter Unterschied festzustellen.

Hiermit wird deutlich, dass **Verunreinigungen in einer Schicht** generell zu einer merklichen Temperaturverschiebung führen können (II., Abb. 5.1.10). Unter den gegebenen Bedingungen, bezüglich der thermischen und mechanischen Belastungen, diffundieren sie offensichtlich von der inneren Grenzfläche (I.) ins Innere der Schichten. Eine Diffusion in umgekehrter Richtung, von der äußeren Grenzfläche (III.) ausgehend, ist jedoch nicht nachweisbar.

¹ Dabei handelt es sich um die Spektren nach einem oder mehreren Temperaturzyklen. Die Maxima sind dabei, wie üblich, stabil in Bezug auf die Temperaturlage T_m und die Intensitäten Δ .

Diese Erkenntnis legt den Schluss nahe, dass die unterschiedlichen Temperaturen T_m und Intensitäten Δ der Hauptmaxima, im Falle von Schichten, die unter den gleichen Bedingungen präpariert wurden, ausschließlich auf intrinsische Dünnschichteffekte, auf Grund der geometrischen Einschränkungen der Versetzungsausbauchung, zurückzuführen sind. Dies bedeutet, dass für die Versetzungsbewegung in Kupferschichten auf Silizium primär die bestehende Mikrostruktur der Schichten selbst maßgebend ist. Diese bleibt während der thermischen Zyklen (Dämpfungsmessungen) durch die Grenz-, bzw. Oberfläche im wesentlichen unverändert. In Folge dessen handelt es sich bei der beobachteten Versetzungsrelaxation in erster Linie um einen Volumeneffekt und nicht um einen Grenzflächeneffekt. Verallgemeinernd gilt daher ebenso, dass die geometrischen Einflüsse getrennt von den chemischen Eigenschaften der mitgeschleppten Punktfehler untersucht werden können.

5.1.5. Korrelation der Dämpfungsmessungen mit dem thermomechanischen Verhalten und den Strukturen dünner Kupferschichten

Das an dünnen Kupferschichten auf Silizium beobachtete Dämpfungsphänomen wurde auf Versetzungsrelaxationsprozesse zurückgeführt. Damit erhält man Informationen über die Bewegung von Versetzungen. So konnte an Hand der Spektrenauswertung nachgewiesen werden, dass die Versetzungsbewegung vor allem durch geometrische Einflussfaktoren bestimmt wird. So skaliert die Temperatur T_m der Hauptmaxima mit der Versetzungsbogenlänge L , welche wiederum mit der Schichtdicke gleichgesetzt werden kann:

$$T_m \propto L^2 \quad \text{bzw.} \quad T_m \propto h_F \quad (5.1.14)$$

Die speziellen mechanischen Eigenschaften dünner Schichten, im Vergleich zu Massivwerkstoffen, wie beispielsweise die wesentlichen höheren Fließspannungen und deren Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F , werden seit langem ebenfalls unter Aspekten der Versetzungsbewegung diskutiert (vgl. Abschnitte 2.1.1. bis 2.1.3.A.). Demnach skaliert die erforderliche Spannung σ , um eine Versetzung durch eine Schicht hindurch zu bewegen, mit dem Kehrwert der Schichtdicke h_F :

$$\sigma \propto \frac{1}{h_F} \quad (5.1.15)$$

Da nun sowohl das Dämpfungsverhalten, als auch die mechanischen Spannungen dünner Kupferschichten durch geometrische Einflussfaktoren, wie die Schichtdicke h_F , und durch die Gegenwart von Grenz- und Oberflächen bedingt sind, liegt es nahe, die Ergebnisse der Dämpfungsmessungen mit Untersuchungen ihrer Struktur und ihrer mechanischen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen.

Die Tatsache, wonach dünnere Schichten höhere mechanische Spannungen aufweisen, geht aus den Spannungs- / Temperaturkurven in Abbildung 5.1.11 zweier ausgelagerter, verschieden dicker Kupferschichten von 1 und 2 μm hervor¹ (Si, $h_S \approx 525 \mu\text{m}$).

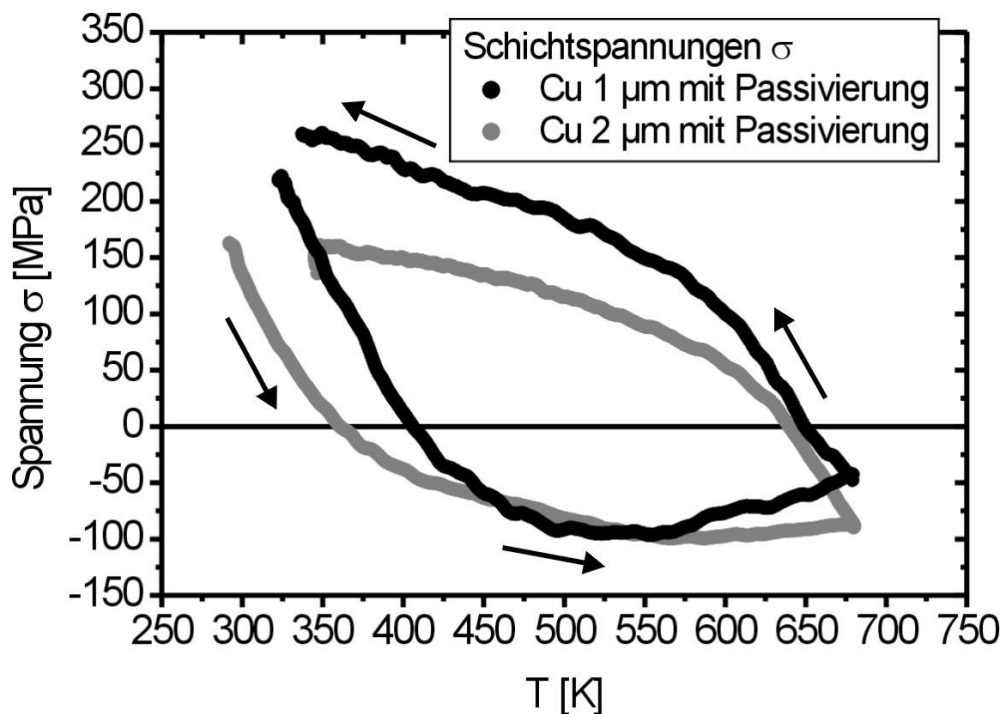


Abb. 5.1.11: Mechanische Spannungen zweier ausgelagerter Kupferschichten, von 1 und 2 μm Dicke, die durch kapazitive Messungen der Substratkrümmung bestimmt wurden (nach EBERL [8]).

Während die Spannungen der ersten Messzyklen, auf Grund von Rekristallisations-Vorgängen, noch deutlich verschieden sind, unterscheiden sich die folgenden Spannungs- / Temperaturkurven praktisch nicht mehr voneinander und sind daher weitgehend reversibel. Dies gilt für die Dämpfungs- / Temperaturkurven ebenso. Von Zyklus zu Zyklus kann man deshalb jeweils von vergleichbaren Defektkonfigurationen ausgehen.

¹ Im Verlauf der thermischen Zyklen (Aufheizen / Abkühlen) erfolgt ein Wechsel zwischen Druck- (negative Spannungen) und Zugspannungen (positive Spannungen).

Des Weiteren ist hinlänglich bekannt, dass eine zusätzliche Grenzfläche, beispielsweise eine Passivierungsschicht, höhere Spannungen, bei gleicher Schichtdicke, zur Folge hat (siehe Abbildung 2.1.1). Diese Hinderniswirkung der Grenzfläche auf die Versetzungsbewegung kann beispielsweise mit einem höheren Krümmungsradius der Versetzungen begründet werden, was gleichbedeutend ist mit einer geringeren effektiven Versetzungsbogenlänge L . Ebenfalls niedrigere Versetzungssegmentlängen (Faktor 2) ergab die Analyse der niedrigeren Temperaturen T_m der Hauptmaxima passivierter Schichten gegenüber unpassivierten Schichten (Abb. 5.1.8).

Dies legt den Schluss nahe, dass die gleichen Defekte sowohl für die mechanischen, als auch für die Dämpfungseigenschaften bedeutsam sind. Hierfür gibt es auch Hinweise aus Untersuchungen mit Hilfe von in-situ TEM.

A. In-situ TEM-Untersuchungen von Versetzungen

Untersuchungen der Versetzungsstrukturen dünner Kupferschichten, wurden von KELLER [6] und DEHM [16] mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in-situ durchgeführt. Beide verfolgten die Bildung und Wanderung von Versetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Beide Autoren finden, je nach Temperaturbereich, **zwei Populationen von Versetzungen**, von denen die einen mehr oder weniger stark gekrümmt und an Hindernissen, wie den Korngrenzen, fixiert sind, während die anderen schwach gekrümmt und beweglich sind. Die Ausdehnungen der beweglichen Versetzungen liegen im Bereich der Schichtdicke, die unbeweglichen sind hingegen erheblich kürzer. Stellvertretend für die qualitative Charakterisierung der Versetzungsstrukturen in einzelnen Körnern werden Ergebnisse von KELLER [6] angeführt, die sowohl für passivierte, und unpassivierte Schichten, als auch für verschiedene Schichtdicken gelten.

Die **Versetzungsgrundstruktur** unausgelagerter Schichten ist durch weitgehend regellos im Korn verteilte, kurze Versetzungssegmente gekennzeichnet. Die Versetzungsdichte nimmt, in Folge der Auslagerung, generell drastisch zu. Die Regellosigkeit der Versetzungsanordnung ist dabei meistens einer mehr oder weniger strengen Vorzugsrichtung gewichen [6, S. 71]. Im folgenden wird die Entwicklung der Versetzungsstrukturen einer ausgelagerten Schicht, im Verlauf eines thermischen Zyklus, beschrieben.

Mit zunehmender Temperatur können sich die **kurzen, fest verankerten Versetzungs-Segmente** von ihren Hindernissen losreißen und werden beweglich. In bestimmten Bereichen erhöhter Temperatur (570 - 640 K [6, S. 89], ohne Passivierung; 470 - 720 K [6, S. 94], mit Passivierung) sind sehr viele **bewegliche, ausgedehnte Versetzungen**

zu beobachten, während die Versetzungsdichte insgesamt stark abnimmt. Während des Abkühlens treten unterhalb von 470 - 570 K wieder unbewegliche Versetzungen in Erscheinung. Darüber hinaus sind vereinzelt immer wieder Versetzungsquellen sichtbar, in Form von Versetzungsringen.

Die Bewegungen von ausgedehnten, sich über die Schichtdicke erstreckenden Versetzungsbogen, werden in Abbildung 5.1.12 durch eine Bildfolge von in-situ TEM-Aufnahmen belegt, die von DEHM [16] bei etwa 680 K aufgenommen wurden.

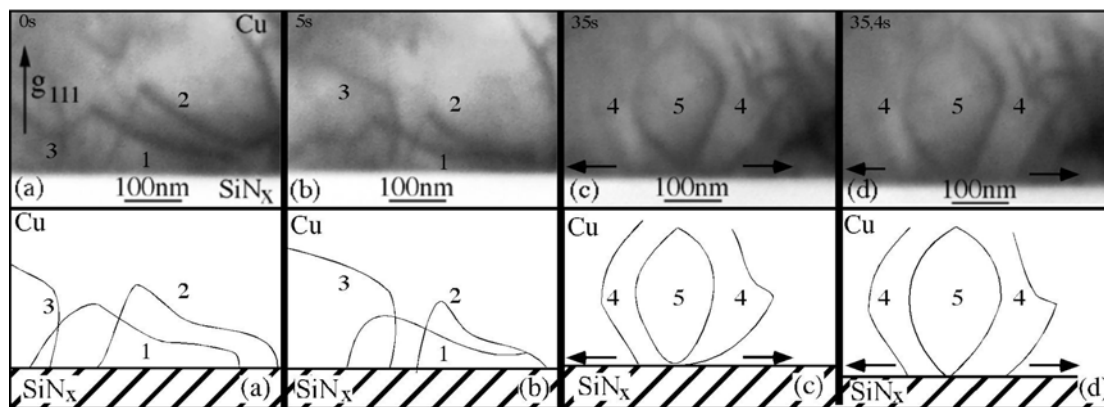


Abb. 5.1.12: Bildfolge von in-situ TEM-Aufnahmen (oben) der Versetzungsdynamik in einer dünnen (0,42 μm) Kupferschicht auf einem Siliziumsubstrat (mit Schicht aus Siliziumnitrid SiN_x als Diffusionsbarriere). Der Prozess wurde bei etwa 680 K verfolgt. Unten sind die Versetzungen schematisch nachgezeichnet. Die Versetzungen 1 und 2 werden zur Oberfläche hingezogen, wo sie verschwinden. Die Versetzung 3 durchläuft das Korn von links nach rechts, ohne eine Hinderniswirkung durch die Grenzflächen zu erfahren. Versetzungsringe (4, 5) dehnen sich in der Schicht aus. Diese Segmente werden von der Substrat / Kupfer-Grenzfläche angezogen und laufen sukzessive nach außen.

Diese Versetzungen bewegen sich dabei durch das Korn, anscheinend ohne eine Hinderniswirkung durch die Grenzfläche zu erfahren – im Gegenteil, sie werden stattdessen von dieser angezogen und bewegen sich dadurch schneller. Die Bewegung dieser Versetzungen kann über relativ große Distanzen (100 - 200 nm) verfolgt werden [16]. Diese Bewegungen sind schematisch in Abbildung 5.1.13. dargestellt.

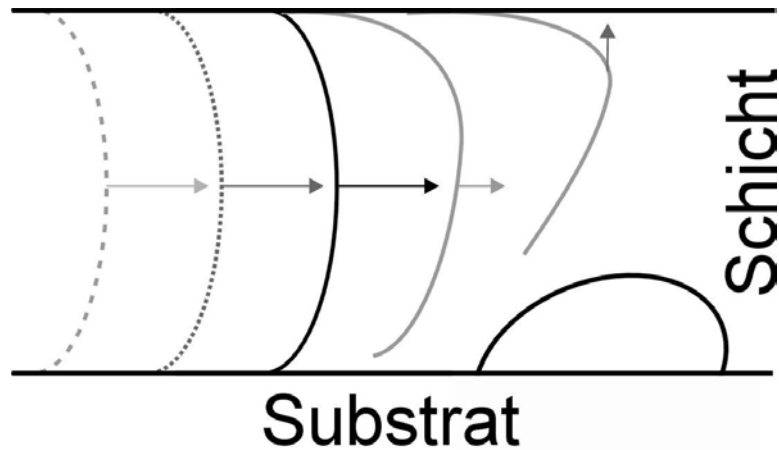


Abb. 5.1.13: Momentaufnahme (schematisch) des Versetzungsgleitens, wie es unter dem Elektronenmikroskop (TEM) in-situ beobachtet werden kann [6, 16]. Ein Versetzungssegment läuft durch die Schicht, löst sich hier und da ab und annihiliert an der Grenzfläche. Die Pfeile sollen die Bewegungsrichtung, bzw. die Evolution eines Segmentes andeuten.

B. Die Bedeutung der TEM-Untersuchungen für die Interpretation der Hauptmaxima

Während der thermischen Zyklen werden laufend Versetzungssegmente gebildet. Es gibt lange, bewegliche Versetzungssegmente und enge Netzwerke von unbeweglichen Versetzungen (KELLER). Im Temperaturbereich der Dämpfungsmaxima ($\approx 550 - 640$ K, vgl. Abb. 5.1.5) sind die Versetzungsstrukturen der Kupferschichten also vor allem durch **ausgedehnte Versetzungen** geprägt, die die Schichten auf Grund der hohen thermischen Spannungen (Abb. 5.1.12, bzw. 5.1.13) durchlaufen und nach einer gewissen Strecke wieder verschwinden. Es ist deshalb naheliegend, die langen, beweglichen Versetzungs-Segmente, wie sie auch in Abbildung 5.1.12 zu sehen sind, mit dem Hauptmaximum in Verbindung zu bringen. Dafür spricht vor allem der experimentelle Befund, dass die Versetzungs-Segmentlänge L , die dem Modell für das Hauptmaximum zu Grunde gelegt wird, mit der Schichtdicke h_F skaliert.

C. Das atomare Modell des Ausbauchens der Versetzungen

Bei den Dämpfungsmessungen werden während der plastischen Verformung lokale Auslenkungen der langen, beweglichen Versetzungssegmente erfasst, die in Abbildung 5.1.12 zu sehen sind. Dies rechtfertigt die Gleichsetzung der Versetzungsbogenlänge L mit Schichtdicke h_F bezüglich der Intensitäten Δ ($L = h_F$, siehe Abschnitt 5.1.4.A.) und der Relaxationszeiten τ (siehe Abschnitt 5.1.4.B.) für das Hauptmaximum. Dies ist schematisch in Abbildung 5.1.14 dargestellt.

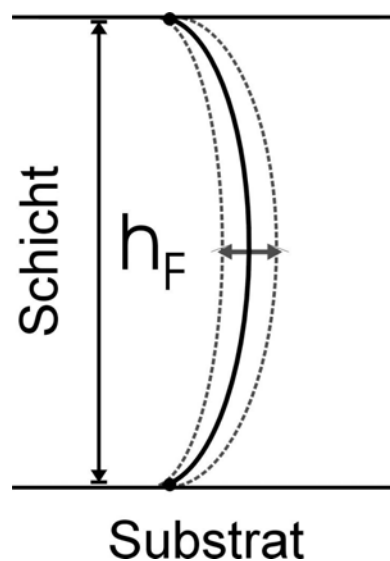


Abb. 5.1.14: Ein mobiles Versetzungssegment krümmt sich unter Bedingungen des Versetzungsgleitens (plastische Verformung, Substratkrümmung), also unter Spannungseinfluss, und führt, während einer Dämpfungsmessung, gleichzeitig lokale Schwingungen aus.

Die Aktivierungsenthalpie H des Relaxationsprozesses von 1.37 eV legt die Interpretation nahe, dass die Diffusion von Leerstellen entlang des Versetzungskerns der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Ausbauchen der Versetzungen ist. Das Ausbauchen erfolgt über den Mechanismus des Versetzungskriechens, einer Aufeinanderfolge von Gleit- und Kletterprozessen, wobei letztere Leerstellen erfordern. Der Wechsel von einer Gleitebene in die nächste erfolgt über die Wanderung von Versetzungssprüngen (engl. *jogs*). Die Sprünge, die z.B. bei Versetzungsschneidprozessen während der plastischen Verformung gebildet wurden, bewegen sich longitudinal zur Versetzungslinie, unter der Diffusion von Leerstellen. Das atomare Modell für diesen Vorgang ist in Abbildung 5.1.15 dargestellt.

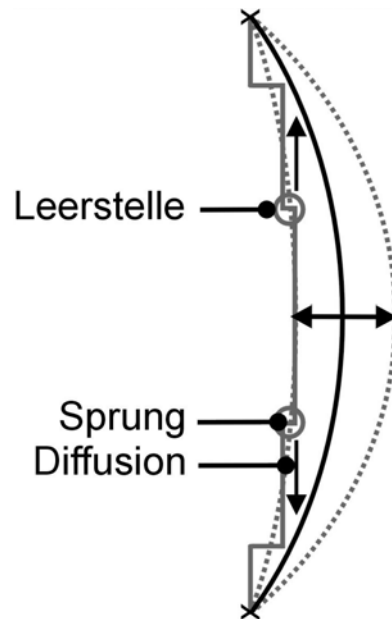


Abb. 5.1.15: Atomares Modell des Ausbauchens einer Versetzung. Der Prozess beruht auf der longitudinalen Wanderung von Versetzungssprüngen, die über die Diffusion von Leerstellen erfolgt.

Dieser Klettermechanismus gilt ebenso für die langreichweitige Versetzungsbewegung.

5.1.6. Korrelation der vorliegenden Ergebnisse mit denjenigen anderer Untersuchungsmethoden

A. Die Versetzungsdichten ρ

Andere Untersuchungen unterstützen in theoretischer wie in experimenteller Hinsicht die Ergebnisse, die sich aus den Dämpfungsmessungen ergeben. Demnach wächst die Versetzungsdichte mit abnehmender Schichtdicke [10] an (vgl. Abb. 5.1.7), und zum anderen kommt die eingeschränkte Versetzungsgeometrie durch die Grenzfläche in den unterschiedlichen Versetzungsbogenlängen L (vgl. Abb. 5.1.8) zum Ausdruck, wie in Modellen zur Beschreibung der Versetzungsdynamik in dünnen Schichten [2] (vgl. Abschnitt 2.1.3.A.).

Ähnliche Versetzungskonfigurationen, vergleichbar mit solchen aus Abbildung 5.1.12, bzw. 5.1.13 sind auch bei zweiphasigen Titan-Aluminiden (TiAl) mit lamellaren Gefügen anzutreffen [111, S. 1174]. Versetzungsbogen sind dabei zwischen den Lamellen verankert. In diesen Fällen zeigen die Dämpfungsspektren bei mittleren Temperaturen ebenfalls ein

Dämpfungsmaximum [112]. Die Grenzflächen bestehen dort zwischen der α_2 - und γ -Phase¹ [111]. Die Versetzungen (Dichte ρ im Bereich von 10^{13} m^{-2}) werden durch hohe Kohärenzspannungen an den Phasengrenzen verursacht.

Die Versetzungsdichten, die mit anderen Methoden an dünnen Kupferschichten vergleichbarer Dicke im Temperaturbereich zwischen 570 bis 630 K ermittelt wurden, sind um eine bis zwei Größenordnungen höher. Röntgenografisch bestimmte Werte liegen bei etwa $5 \cdot 10^{13}$ [6, 10], bzw. $2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [9], während elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) Werte von $3 - 6 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ ergaben [113].

Wie sind diese Diskrepanzen zu erklären? Zunächst stellt sich die Frage, welche Versetzungen überhaupt bei der inneren Reibung beteiligt sind. Dabei ist nicht nur mit einer Verteilung von Versetzungsbogenlängen (vgl. Abschnitt 5.1.4.C.), sondern auch mit einer **Orientierungsverteilung von Versetzungen** in Bezug zur Gleitebene, bzw. zur angelegten Spannung, zu rechnen. Es ist also anzunehmen, dass ein nicht zu beziffernder Anteil aller Versetzungen, auf Grund einer ungünstigen Orientierung, nicht nachweisbar ist.

Die ausgedehnten Versetzungssegmente, die im Zusammenhang mit der mechanischen Spektroskopie diskutiert werden, sind wahrscheinlich auch jene, die über Versetzungsgleiten zu einem Spannungsabbau der Schichten beitragen, also solche mit entsprechend orientierten Gleitsystemen, bzw. mit günstigem Schmid-Faktor. Von dieser Überlegung ausgehend, dürften diejenigen Versetzungen, die im Zusammenhang mit der Spannungsrelaxation als mobile Versetzungen bezeichnet werden, die gleichen sein, die mit Dämpfungsmessungen zugänglich sind. In den Dämpfungsspektren sind demnach vor allem *ausgedehnte Segmente*, beziehungsweise, durchstoßende Versetzungen (engl. *threading dislocations*) nachweisbar, da die Grenzfläche offensichtlich auf sie einwirkt (Abb. 5.1.13). Der Unterschied zwischen den Versetzungsdichten ρ , die mit anderen Methoden bestimmt wurden, entspricht daher, aller Wahrscheinlichkeit nach, der **Differenz zwischen beweglichen und unbeweglichen Versetzungen**, im Sinne von gleitenden und Waldversetzungen (vgl. Abb. 5.1.17). Dies bedeutet also aller Wahrscheinlichkeit nach, dass nur die mobilen Versetzungen und somit auch nur ein Bruchteil aller Versetzungen spektroskopisch nachweisbar ist. Von daher kommt die genannte Diskrepanz in den Versetzungsdichten ρ zustande, verglichen mit den Werten, die mit anderen Methoden ermittelt wurden (siehe oben). Da sich der Begriff der *Mobilität* sowohl auf die langreichweitige, als auch auf die lokale Versetzungsbewegung bezieht, müsste eine Korrelation zwischen der Kinematik der lokalen Versetzungsbewegung (Ausbauchung) und den mechanischen Spannungen bestehen. Dies wird schließlich in Kapitel C. diskutiert.

¹ Intermetallische Phasen aus α_2 -Ti₃Al und γ -TiAl.

B. Die Versetzungsbogenlängen L

Die höheren Temperaturlagen T_m der Hauptmaxima der unpassivierten Schichten gegenüber den passivierten (Abb. 5.1.5) wurden auf etwa doppelt so lange Versetzungssegmente L , zurückgeführt (Abb. 5.1.8). Wie ist dies zu erklären? In diesem Zusammenhang weisen beispielsweise NIX und DOERNER [1, S. 255 ff.] auf Wechselwirkungen zwischen den mobilen Versetzungen und einer Grenzfläche im Sinne von Bildkräften hin:

Durch die in der Regel höheren Schermoduln der Substrate und der Passivierungen wirken auf die Versetzungen abstoßende Kräfte ein. Dementsprechend erhöht sich der Widerstand gegenüber der Versetzungsbewegung in Grenzflächennähe wegen der stärkeren Krümmung einer Versetzung, im Sinne einer niedrigeren effektiven Segmentlänge L . Eine Passivierung kann also, im Hinblick auf den Härtungseffekt, als harte *Grenzfläche* (Abb. 5.1.16, links) bezeichnet werden, während eine freie Oberfläche, bzw. die natürliche Kupferoxidschicht als *weiche Grenzfläche* aufzufassen wäre (Abb. 5.1.16, rechts).

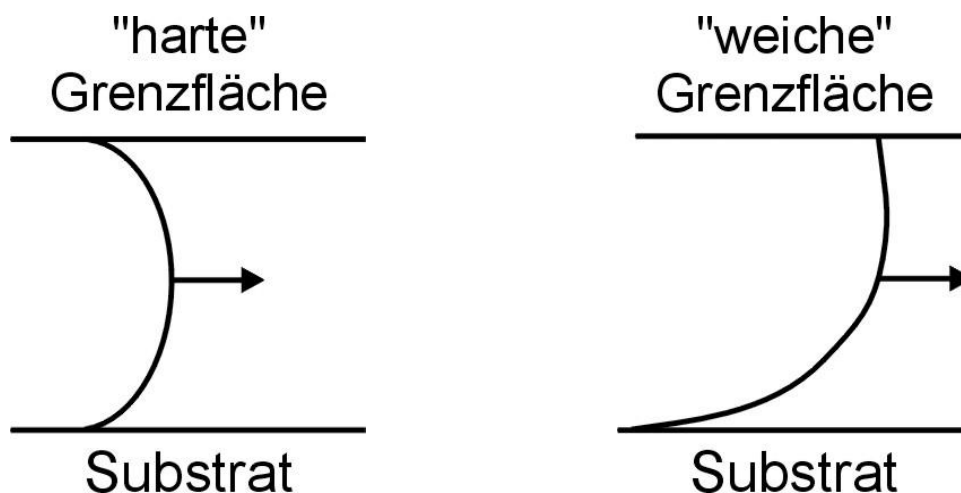


Abb. 5.1.16: Schematische Darstellung für unterschiedliche Hinderniswirkungen einer Grenzfläche auf die Versetzungsbewegung.

Niedrigere Temperaturlagen T_m der Dämpfungsmaxima, im Sinne kleinerer mittlerer Segmentlängen L , wären folglich mit Modellen zur Versetzungsdynamik in dünnen Schichten konform. Die Einengung der Versetzungsbewegung gilt auch für die jeweiligen Abhängigkeiten von der Schichtdicke h_F . Allerdings konnte NIX zeigen, dass der Einfluss von Bildkräften viel kleiner ist, als dass auch nur annähernd eine Verringerung der effektiven Versetzungsbogenlänge L um den Faktor 2 (siehe Abb. 5.1.8) bewirken könnte [1].

Ein weiterer Erklärungsansatz ergibt sich aus Beobachtungen mittels in-situ TEM, die im übrigen dem Nix-Modell widersprechen. Denn die Grenzfläche zur Passivierung (SiN_x)

stellt offensichtlich kein so rigides Versetzungshindernis dar, da sich die Versetzungen offensichtlich wesentlich schneller bewegen, wenn sie in Kontakt mit der Grenzfläche treten und dort nach einer relativ kurzen Wegstrecke annihilieren. Nach den TEM-Beobachtungen zu urteilen (Abb. 5.1.12), verhält sich die Grenzfläche also tatsächlich wie eine Versetzungssenke. Die ausgeprägte Annihilations-Neigung kann aber durch eine erhöhte Diffusion in Grenzflächennähe gedeutet werden, die niedrigere effektive Versetzungsbogenlängen L der mobilen Versetzungen zur Folge hat (siehe Abb. 5.1.17). Vor dem Hintergrund, dass die Grenzfläche eher als Versetzungssenke, denn als Versetzungsquelle wirkt, ist zu erwarten, dass die grenzflächennahen Bereiche eine geringere Versetzungsdichte aufweisen müssten als die inneren (Abb. 5.1.17).

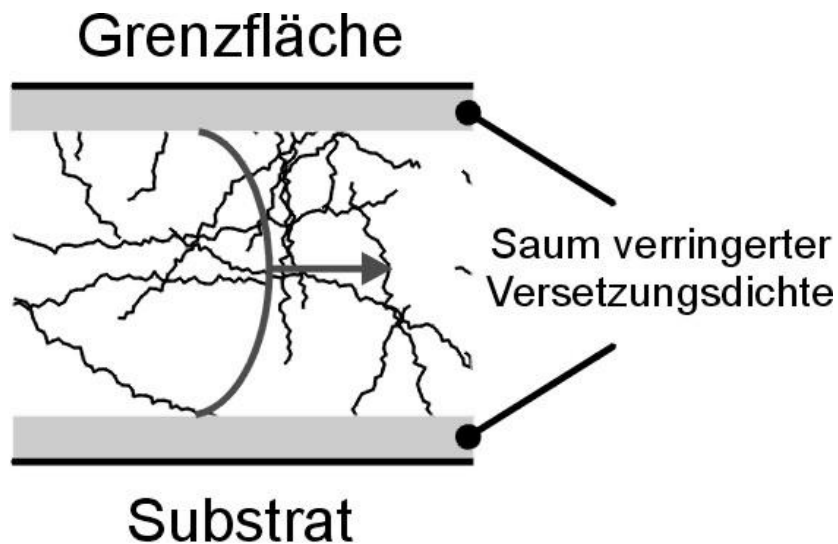


Abb. 5.1.17: Die erhöhte Diffusion kann zu einem Saum verringerter Versetzungsdichte in Grenzflächennähe führen, die womöglich eine Verringerung der effektiven Versetzungsbogenlänge L mit sich bringt.

Niedrigere mittlere Segmentlängen L sind demnach mit einer erhöhten Diffusivität in Grenzflächennähe, als auch mit dem Einfluss von Bildkräften¹ vereinbar. Beide Effekte können dazu führen, dass sich der Grenzflächeneinfluss auf subtile Art und Weise tatsächlich im Innern der Schicht auswirkte, bzw. gleichsam dorthin verlagert würde. Somit hätte man es wiederum mit intrinsischen Dünnschichteffekten, bzw. mit einem Volumeneffekt, zu tun.

¹ wengleich Bildkräfte in diesem Fall die abgeschätzte Reduktion der effektiven Versetzungsbogenlänge L um den Faktor 2 bei weitem nicht erreichen können.

C. Zusammenhang zwischen der Temperaturlage T_m der Dämpfungsmaxima und den mechanischen Spannungen

Wenn die Vermutung korrekt ist, wonach die Versetzungen, die für den Relaxationsprozess verantwortlich sind, mit denjenigen gleichgesetzt werden können, die für die plastische Verformung in dünnen Schichten maßgeblich sind, dann müsste eine Korrelation zwischen den mechanischen Spannungen und der Kinematik der lokalen Bewegung der Versetzungen, bzw. den Temperaturen T_m der Dämpfungsmaxima bestehen – letzteres entweder in Form einer niedrigeren Verankerungslänge l oder auf Grund einer niedrigeren Segmentlänge L (vgl. Abschnitt 5.1.4.B.). Schichten von gleicher Dicke h_F , die in etwa dieselbe Temperaturlage T_m der Dämpfungsmaxima aufweisen, müssten folglich auch die gleichen mechanischen Spannungen zeigen. Dafür gibt es tatsächlich Belege und zwar im Zusammenhang mit der Vakuumbrechung. Ein Vergleich passivierter Schichten mit und ohne Vakuumbrechung, die **keine Unterschiede der Temperaturlagen T_m** aufwiesen (Abb. 4.2.24), zeigten, bei gleicher Schichtdicke h_F , praktisch auch **gleiche mechanische Spannungen** (Abb. 5.1.18).

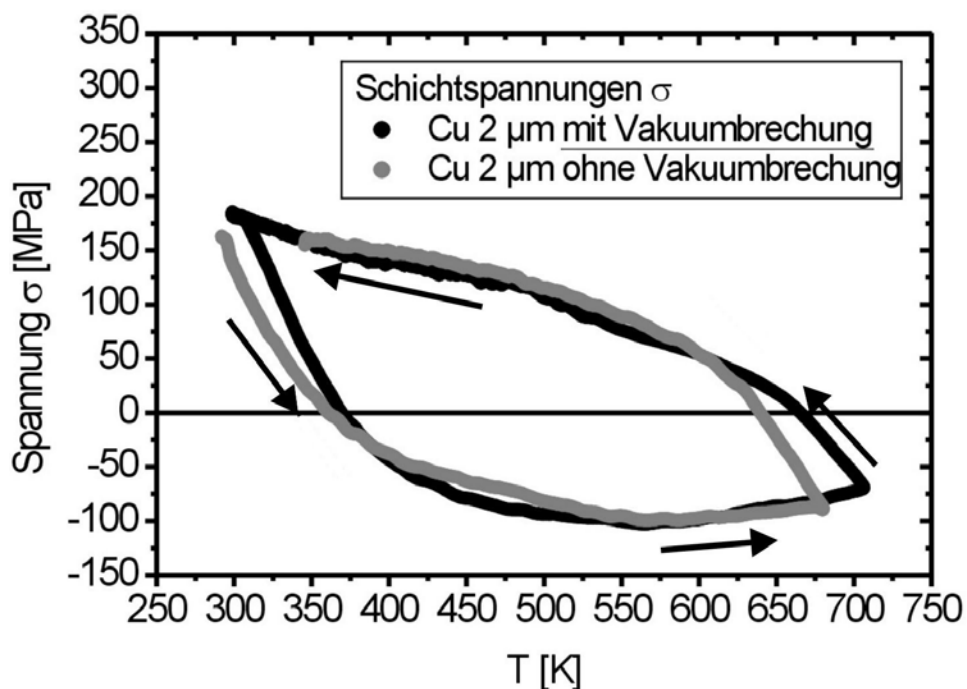


Abb. 5.1.18: Nahezu identische thermische Spannungen von Substrat / Schicht-Verbunden, die kapazitiv mit der Substrat-Krümmungsmethode gemessen wurden (nach EBERL [8]). Es handelt sich um die gleichen passivierten Proben, die den Messungen aus Abschnitt 4.2.7. (Abb. 4.2.23 und 4.2.24) zu Grunde liegen.

Im Gegensatz dazu hatte die Vakuumbrechung bei Proben¹ von KELLER [6, S. 80] erheblich niedrigere mechanische Spannungen zur Folge, als ohne Vakuumbrechung [6, S. 166]. Dieses Probenmaterial, nämlich eine Schicht mit Vakuumbrechung und eine ohne, wurde ebenfalls mit Hilfe der mechanischen Spektroskopie untersucht. Bei der 1 μm dicken Schicht, die ohne Vakuumbrechung präpariert wurde und die ein beträchtlich höheres Druckspannungsniveau aufwies, lag die Temperatur T_m des Dämpfungsmaximums bei einer viel niedrigeren Temperatur (≈ 500 K), als es bei der Schicht mit Vakuumbrechung und niedrigerer Spannung der Fall (≈ 620 K) war (Abb. 5.1.19).

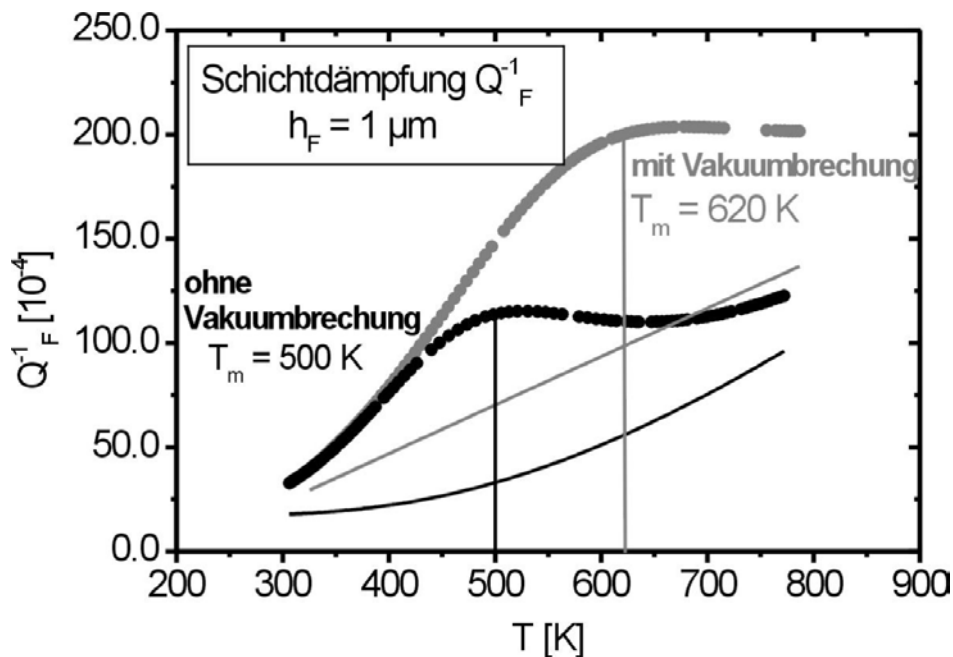


Abb. 5.1.19: Dämpfungsspektren zweier passivierter Kupferschichten von 1 μm Dicke, bei denen KELLER erheblich verschiedene Druckspannungsniveaus an Hand von Substratkrümmungsmessungen feststellte. Die Vakuumbrechung führt zu einer viel höheren Temperatur T_m des Maximums (und niedrigeren Spannungen), als es ohne Vakuumbrechung (untere Kurve, schwarz) der Fall ist. Zusätzlich sind die jeweiligen Dämpfungsuntergründe eingezeichnet.

Hinweise auf unterschiedliche Einflüsse der Haftung (vgl. Abschnitt 4.2.3.) gibt es für keines der vorliegenden Beispiele. Einflüsse von Verunreinigungen, die ebenfalls die Kinetik und somit die Temperaturlagen erheblich beeinflussen können, sind zwar nicht auszuschließen. Allerdings wurde schon in Abschnitt 5.1.4.D. darauf hingewiesen, dass die Diffusion der Verunreinigungen von der Grenzfläche ins Innere der Schichten (vgl. Abb. 5.1.10, Stadium III.) nicht nachgewiesen werden konnte. Wie dem auch sei, in jedem Fall wird erneut

¹ Kupferschichten von 1 μm Dicke auf 500 μm dicken Silizium-Substraten. Der Probenaufbau ist prinzipiell der gleiche wie derjenige der hier untersuchten 2 μm dicken Schichten (Abb. 3.4.7).

deutlich, dass ein Volumeneffekt die Versetzungsmobilität bestimmt. Das zuletzt vorgestellte Beispiel ist demnach ebenfalls mit dem Versetzungsmodell vereinbar. Die niedrige Maximumtemperatur spricht entweder für eine größere Verankerungslänge l oder eine kleinere Segmentlänge L . Letzteres geht damit konform, dass die betreffende Schicht ein höheres Druckspannungsniveau aufweist, analog zu einer eingeschränkten Versetzungsmobilität. Diese Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass die Kinetik der lokalen Versetzungsmobilität, im Sinne eines Ausbauchens der Versetzungen (Abb. 5.1.14), auch als Indikator für die Versetzungs-Bewegung größerer Reichweite (Abb. 5.1.13) gewertet werden kann, da in beiden Fällen die Versetzungsgeometrie entscheidend ist.

D. Die Rolle der Diffusion

Bei der Messung von Eigenschaften dünner Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur besteht generell das Problem, dass die thermischen Einflüsse nicht von den mechanischen Einflüssen separierbar sind. Die Aufklärung der Verformungsmechanismen, sowie der maßgeblichen strukturellen Parameter für die betreffenden Eigenschaften wird dadurch erheblich erschwert. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die Diffusion im Versetzungskern den Verformungsmechanismus bei Temperaturen zwischen etwa 550 und 650 K bestimmt. Allerdings ist die Frage zu diskutieren, ob sie für die mechanischen Eigenschaften ausschlaggebend sein kann.

Dazu werden nun nach Gleichung 2.1.10 die effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} von Kupfer mit den jeweiligen Versetzungsdichten ρ und Temperaturlagen T_m der Dämpfungs-Maxima der passivierten und unpassivierten Schichten bestimmt. In der Abbildung 5.1.20 werden die Ergebnisse für D_{eff} in Vielfachen des Diffusionskoeffizienten D_V der Selbstdiffusion ausgedrückt, also für $\rho = 0$.

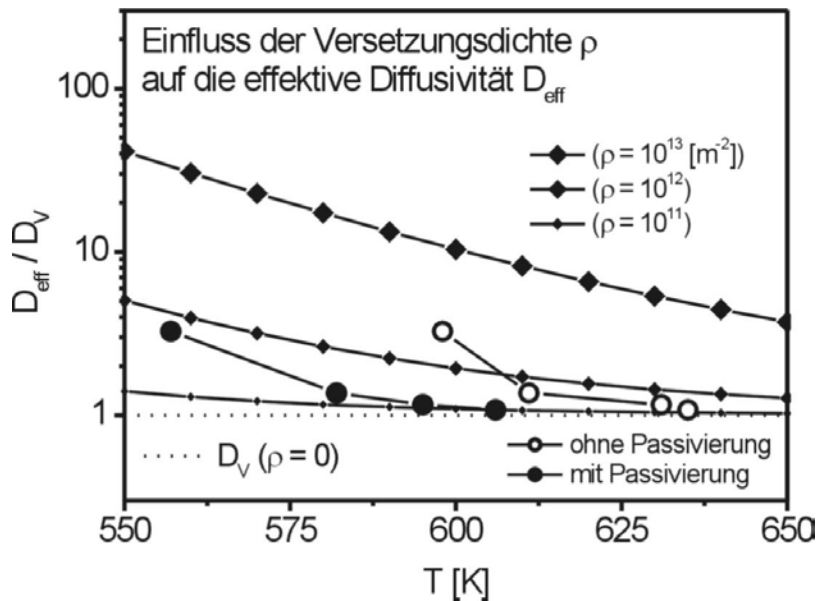


Abb. 5.1.20: Effektiver Diffusionskoeffizient von Kupfer D_{eff} in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte ρ und der Temperatur T , ausgedrückt als Vielfaches des Koeffizienten D_V der Gitterdiffusion. Eingezeichnet sind außerdem die Koeffizienten (rechts unten), die an Hand der Spektrenparameter Δ und T_m der passivierten und unpassivierten Schichten bestimmt wurden (Abschnitt 5.1.4.). Man erkennt, dass D_{eff} ab etwa $\rho = 10^{12} \text{ m}^{-2}$ nennenswert erhöht ist.

Aus den Berechnungen geht hervor, dass eine wesentliche Erhöhung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} erst deutlich oberhalb einer Versetzungsdichte von etwa 10^{12} m^{-2} auftritt. Geht man nur von den ausgedehnten ($L = h_F$), mobilen Versetzungen aus (Abb. 5.1.7), so ist dies, wenn überhaupt, nur für die dünnsten Schichten ($h_F = 1 \mu\text{m}$) zu erwarten, da nur deren Versetzungsdichten ρ groß genug sind. Mit anderen Worten: Die aus den Dämpfungsmessungen ermittelten Versetzungsdichten ρ reichen für eine wesentliche Erhöhung der Diffusionsraten nicht aus, im Gegensatz zu denjenigen Werten, die andere Autoren, beispielsweise röntgenografisch, bestimmen konnten. Dementsprechend fand KELLER¹ [6, S. 110-111] eine gute Übereinstimmung der gemessenen Spannung-Temperaturkurven (oberhalb 570 K) mit den berechneten, wenn sie einen diffusionsgesteuerten Mechanismus, gleichfalls unter Zugrundelegung einer anteilmäßigen Beteiligung der Gitter- und der Versetzungsdiffusion², für die Spannungsrelaxation annahm. Diese Befunde legen wiederum die Schlussfolgerung nahe, dass man die Versetzungen in dünnen Schichten in bewegliche und unbewegliche unterteilen kann. Demnach erhält man mit Hilfe der mechanischen Spektroskopie offenbar tatsächlich einen Zugang zu den beweglichen Versetzungen.

¹ Die Versetzungsdichten ρ wurden röntgenografisch in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Im Bereich von 470 - 670 K lagen sie etwa zwischen $5 \cdot 10^{13}$ und 10^{14} m^{-2} (für $h_F = 1 \mu\text{m}$).

² Unter Beteiligung der Korngrenzendiffusion wurde keinerlei Übereinstimmung erzielt [6, S. 124].

Zusammenfassung

Unter der Maßgabe des Versetzungsmodells geben die Spektrumsparameter der Hauptmaxima die geometrischen Einschränkungen der Versetzungsbewegung in qualitativer Hinsicht richtig wieder. Die Grenzflächenaktivität der Versetzungen kann durch eine Reduktion der Bogenlänge auf Grund einer Hinderniswirkung erklärt werden, beispielsweise auf Grund einer Fixierung durch Waldversetzungen, bzw. einer höheren Gesamtversetzungsdichte. Als weitere Hindernisse kommen auch ein *versetzungsfreier Saum* (auf Grund von Diffusion, bzw. Annihilation oder durch Bildkräfte in der Nähe der Grenzfläche) in Frage (Abb. 5.1.16 und 5.1.17).

Vorausgesetzt die Vorstellung ist korrekt, dass sowohl die lokale, als auch die langreichweitige Versetzungsbewegung durch geometrische Faktoren maßgeblich bestimmt werden, wurde davon ausgegangen, dass eine Korrelation zwischen den inneren mechanischen Spannungen einer Schicht und dem Vorfaktor τ_0 , bzw. mit der Temperaturlage T_m der jeweiligen Hauptmaxima bestehen müsste. Für dieses Argument sprechen Untersuchungen im Zusammenhang passivierter Schichten mit und ohne *Vakuumbrechung*. Im einen Fall stimmen jeweils die Spannungen (Abb. 5.1.18) und die Positionen der Hauptmaxima nahezu exakt überein (Abb. 4.2.24, bzw. Tab. 4.2.6). Im anderen Fall weichen die beiden Größen erheblich voneinander ab und zwar so, wie es dem Versetzungsmodell entspricht: Dabei sind höhere Spannungen mit einer erheblich niedrigeren Temperatur T_m des Hauptmaximums verbunden (ohne Vakuumbrechung). Dies kann, ohne weiteres, mit einer niedrigeren mittleren Versetzungssegmentlänge L oder einer höheren Verankerungslänge l erklärt werden, wie es beim Vergleich der unpassivierten und passivierten Schichten der Fall war (vgl. Abb. 5.1.8 und Abschnitt 5.1.4.C.).

Außerdem wird eine Abnahme der Versetzungsdichten ρ mit zunehmender Schichtdicke h_F gefunden, wie es von anderen Untersuchungen her bekannt ist. Auf Grund der gefundenen Aktivierungsenthalpie, ist für die Diffusion im Versetzungskern im Kupfer, und somit auch für die Spannungsrelaxation in dünnen Kupferschichten, tendenziell ein höherer Wert anzusetzen, als bislang (z. B. 1.21 eV, nach [28]), wegen der Wechsel-Wirkung ($H^b \approx 0.16$ eV) zwischen Versetzungen mit Leerstellen.

5.1.7. Die Interpretation früherer Dämpfungsmessungen an dünnen Schichten

Die mechanische Spektroskopie an dünnen Schichten und die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten wurden bislang kaum zusammengeführt. Dies liegt wohl unter anderem daran, dass die Interpretationen von Dämpfungsmessungen an dünnen Schichten auffallend einseitig auf Korngrenzeneffekte ausgerichtet waren. Erkenntnisse über die Gefügeentwicklung, beispielsweise zur Rekristallisation von Schichten im Herstellungszustand und Modelle zur Deutung der Spannungsrelaxation bei erhöhten Temperaturen, wurden, im Hinblick auf Unterschiede in den Dämpfungsspektren, bisher kaum oder nur unvollständig zur Kenntnis genommen.

Bei früheren Messungen der Dämpfung von Schichten auf Aluminiumbasis auf Siliziumsubstraten wurde die Krümmung der Proben und die Folgen plastischer Verformung, wie beispielsweise die dauernde Erzeugung von Versetzungen und Leerstellen, sowie Erholungsprozesse usw., entweder überhaupt nicht diskutiert [71¹, 76²] oder auf Grund der experimentellen Befunde explizit ausgeschlossen [70¹, 53³]. Das einzige stichhaltige Argument bestand in der relativ niedrigen Aktivierungsenthalpie H , die auf der frequenzabhängigen Verschiebung der Hauptmaxima beruhte. Diese betrug etwa 0.6 eV [71¹, 102⁴] und lag somit im Bereich der Selbstdiffusion von Aluminium entlang der Korngrenzen (vgl. Tab. 2.1.1), so dass die Dämpfungserscheinungen überwiegend, entweder mit einer Korngrenzenrelaxation oder mit Diffusionsvorgängen entlang der Korngrenzen gedeutet wurden.

Einige Autoren interpretierten ihre Messdaten an Aluminiumschichten auf Silizium vor allem auf der Grundlage der niedrigen Aktivierungsenthalpie (0.6 eV). Andere wiederum deuteten ihre Ergebnisse an diesem Materialsystem gleichfalls auf dieser Grundlage, ohne jedoch die Aktivierungsenthalpie an ihren Proben selbst ermitteln zu können. Solche Interpretationen erscheinen von vorneherein einseitig, vor allem dann, wenn Messdaten vorliegen, die dem Korngrenzenmodell zu widersprechen scheinen. PRIELER [53, S. 38] konnte beispielsweise eine beträchtliche Verschiebung der Hauptmaxima um 50 K zu höheren Temperaturen, bei relativ dicken (8.8 μm) Aluminiumschichten auf Silizium, nicht mit einem Korngrenzenmodell in Einklang bringen. Diese Verschiebung trat nur auf, wenn die

¹ Al und Al-Legierungen (jeweils mit Si, Au, Cu, V, Ti) auf Si/SiO₂-Substraten

² Al auf Quarzglas-Substraten

³ Al und Al-Legierungsfilme mit Si und Cu auf Si/SiO₂-Substraten, auch mit verschiedenen Zwischenschichten aus Mo/Si, Au und Ti/TiN.

⁴ Al auf Si/SiO₂-Substraten

Schichten bei Raumtemperatur hergestellt wurden und nicht bei einer Substrattemperatur von 520 K. Erhöhte Substrattemperaturen ziehen, auf Grund der Temperaturdifferenz, generell größere Zugspannungen bei Raumtemperatur nach sich. Deswegen sind Unterschiede der Versetzungsstrukturen, auf Grund höherer intrinsischer Spannungen durchaus zu erwarten. Im übrigen zeigen die Strukturuntersuchungen mittels TEM [53, S. 51-52] erhebliche Versetzungsdichten, sowohl in den Körnern, als auch an den Korngrenzen. An derselben Stelle wurde darauf hingewiesen, dass es, ausschließlich im Falle einer Zwischenschicht aus Molybdänsilizid (MoSi_2), zu einer Verschiebung der Dämpfungsmaxima zu höheren Temperaturen kommt, wenn die Schichtdicke h_F zunimmt. Diese Unterschiede sind womöglich im jeweiligen Ausmaß an plastischer Verformung zu suchen, die durch verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten oder durch spezifische Grenzflächeneigenschaften zwischen Silizium und MoSi_2 bedingt sein können.

In einer neueren Arbeit von HARMS [102] an nanokristallinen Aluminiumschichten (Korngröße $d = 40 - 120 \text{ nm}$), werden mechanische Spannungen zumindest ansatzweise diskutiert. Dort traten zwischen 400 und 700 K im allgemeinen zwei Dämpfungsmaxima auf. Dasjenige bei hoher Temperatur verschob sich mit anwachsender Schichtdicke zu noch höheren Temperaturen [S. 65]. Der Autor konnte nicht entscheiden, ob dieser Effekt entweder auf Unterschiede in der Aktivierungsenthalpie H oder im Vorfaktor τ_0 zurückzuführen sei. An gleicher Stelle wies er darauf hin, dass diese Verschiebungen auch durch verschiedene Auslagerungs-Temperaturen induziert werden könnten, wobei die Gefügestabilität, bzw. die Korngröße aber stets erhalten blieb. Nach dem Auslagern waren zuweilen sogar drei Maxima auffindbar, wobei das dritte Maxima eine Aktivierungsenthalpie von etwa 1.0 eV aufwies [S. 66]. Versetzungen wurden aber explizit ausgeschlossen, weil keine Amplituden-Abhängigkeit der Dämpfung gefunden wurde [S. 68] und da Versetzungen in nanokristallinem Material erstens instabil seien und zweitens mittels TEM auch nicht nachweisbar waren [S. 70, 71]. Für die Amplitudenunabhängigkeit wurde angeführt, dass die Versetzungen, deren Entstehungsorte den Korngrenzen¹ und den Oberflächen vorbehalten seien, in sehr kleinen Körnern ($< 200 \text{ nm}$) *ohne Halt*, also ohne eine Hinderniswirkung zu erfahren, durch die Kornvolumina liefen [S. 72]. Darüber hinaus sei bei hohen Temperaturen eher ein Ausheilen von Versetzungen zu erwarten [S. 68].

¹ Wenn Korngrenzenversetzungen diskutiert werden, läge eine Berücksichtigung des ASHMARIN / SHVEDOV-Modells [116] nahe. Deren Beschreibung der Relaxationszeit τ unterscheidet sich qualitativ nicht von dem in dieser Arbeit zu Grunde gelegten SCHOECK-Modell [105]. Ein Unterschied ergäbe sich lediglich in der Relaxationsstärke Δ , in die zusätzlich die Korngröße d eingeht. Insofern wäre es an dieser Stelle unerheblich, ob man es Gitter- oder Korngrenzversetzungen zu tun hat. Zu diskutieren wären schließlich die Ausdehnung und der Verbleib der Versetzungen.

Bei höheren Temperaturen und dieser Materialkombination ist stets mit größeren thermischen Spannungen und somit höheren Defektdichten zu rechnen. Die Verschiebungen der Maxima können deshalb wahrscheinlich mit Unterschieden in der lokalen Versetzungsmobilität erklärt werden, vor allem bei konstanter Korngröße (siehe das folgende Unterkapitel). Außerdem ist stets von Hinderniswirkungen auszugehen, insbesondere im Falle feinkörniger Gefüge. Darüber hinaus sind Diskrepanzen zwischen einem makroskopischen Materialverhalten und der Nachweisbarkeit von Versetzungen eher die Regel denn die Ausnahme.

A. Modelle zur Korngrenzenrelaxation

Auf Grund der Experimente an Al-Schichten besteht die weitverbreitete Ansicht, dass die Dämpfungserscheinungen in dünnen Schichten auf der reversiblen Bewegung der Korngrenzen [70², 71¹, 76², 50, 53³] beruhen. Dies ausschließlich mit der besonderen Feinkörnigkeit der Gefüge dünner Schichten begründen zu wollen [50], erscheint als alleiniges Argument allerdings unzureichend. Dazu muss man sich im wesentlichen zweier Fragen zuwenden. Die erste betrifft die Veränderung der Dämpfungsspektren während der Gefügeentwicklung, die zweite die Vorhersagen, die sich aus Modellvorstellungen zur Korngrenzenrelaxation ergeben.

Die Korngrenzenrelaxation wird entweder auf ein viskoses Abgleiten von Körnern oder auf die Bewegung von Korngrenzversetzungen zurückgeführt. Unterscheidungskriterien für eine Defektbewegung oder eine strukturelle Größe, die diese Bewegung moderiert, sind die Relaxationszeit τ , bzw. die daraus resultierende Temperaturlage T_m eines Maximums (Gln. 2.2.23, bzw. 5.1.8) oder auch die Aktivierungsenthalpie H . Je niedriger die Beweglichkeit eines Defektes ist, desto höher ist die Relaxationszeit τ , und bei umso höherer Temperatur liegt ein Maximum. Den Korngrenzmodellen, die ein viskoses Abgleiten beschreiben, von denen stellvertretend diejenigen von KE [114], RAJ und ASHBY [115] genannt werden, ist gemeinsam, dass die Relaxationszeit proportional zur Korngröße ist ($\tau \propto d$). Bei dem Modell von ASHMARIN, bzw. SHVEDOV [116], bei dem von Korngrenzversetzungen ausgegangen wird, spielt die Diffusion entlang der Korngrenzen (H_{GB}) eine entscheidende Rolle.

² Al und Al-Legierungen (jeweils mit Si, Cu, V, Ti) auf Si/SiO₂-Substraten

² Al auf Si/SiO₂-Substraten

³ Al und Legierungsfilme mit Si und Cu auf Si/SiO₂-Substraten, auch mit verschiedenen Zwischenschichten aus Mo/Si, Au und Ti/TiN.

Nach den früheren Modellen, im Zusammenhang mit viskosem Abgleiten (nach [35, S. 438 ff.]), ist außerdem die Relaxationsstärke Δ , bzw. die Intensität der Maxima, unabhängig von der Korngröße d , unter der Voraussetzung, dass die Korngrößen kleiner als die Proben-Abmessungen sind. Einige Arbeiten zeigen wiederum gegenteilige Tendenzen auf. Beispielsweise finden BUNGARDT und PREISENDANZ [117] an Zirkonium (Zr) ein Abfallen der Relaxationsstärke mit zunehmender Korngröße ($\Delta \propto 1/d$).

B. Einwände gegen eine Interpretation des Hauptmaximums mit einem Korngrenzenmodell

Da in Bezug auf die Relaxationsstärke Δ in Abhängigkeit von der Korngröße d in der Literatur widersprüchliche Untersuchungsergebnisse vorliegen, wird nur der Einfluss der Korngröße auf die Positionen T_m der Dämpfungmaxima diskutiert. Nach den Relaxationsmodellen müsste mit zunehmender Korngröße d ein Anstieg der Temperaturen T_m der Hauptmaxima einhergehen (τ / τ_0 , bzw. $T_m \propto d$). Vergleicht man die Temperaturen T_m (Abb. 5.1.5) und die Korngrößen d (Abb. 4.5.4) in Abhängigkeit von der Schichtdicke h_F , so ergibt sich tatsächlich eine Zunahme innerhalb der Probenserien, ganz so, wie es die genannten Korngrenzen-Modelle vorhersagen. Damit ist allerdings nicht vereinbar, dass die Hauptmaxima der unpassivierten Schichten prinzipiell bei höheren Temperaturen liegen, weil sie generell keineswegs grobkörniger sind (vgl. Abb. 4.5.4).

Dasselbe gilt, wenn man sich die Entwicklung der Dämpfungsspektren vor dem Hintergrund der Gefügeentwicklung während des Kornwachstums in einer dünnen Schicht vergegenwärtigt (vgl. Abb. 4.5.2 und 4.5.1), die in der Abbildung 5.1.21 schematisch dargestellt wird.

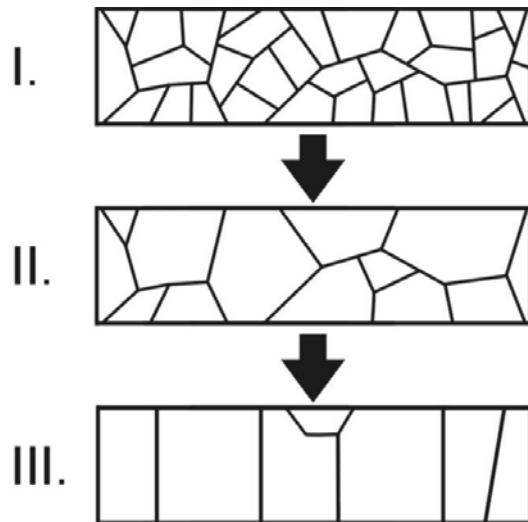


Abb. 5.1.21: Schematische Darstellung des Kornwachstums in dünnen Schichten während der Auslagerung.

Entsprechend einer stets drastischen Zunahme der Korngröße d wäre, nach den Korngrenzenmodellen, eine deutliche Verschiebung des Hauptmaximums zu höheren Temperaturen zu erwarten. Dies ist aber keineswegs festzustellen. Stattdessen sind die Befunde in diesem Punkt uneinheitlich: Detaillierte Untersuchungen des Einflusses der Wärmebehandlung auf die Dämpfung haben, im Vergleich zum ersten Halbzyklus, niedrigere Temperaturlagen der darauffolgenden Hauptmaxima ergeben (vgl. Abb. 4.2.4). In Einzelfällen war eine Verschiebung der Temperaturlagen auch noch zwischen dem dritten Zyklus und dem vierten Zyklus festzustellen. An Hand des Spektrums des zweiten Zyklus in der Abbildung 5.1.3 ist, im Vergleich zur ersten Wärmebehandlung, eine gegenläufige Tendenz zu konstatieren, nämlich eine leichte Verschiebung zu höheren Temperaturen.

Diese Verschiebungen können keine primäre Folge des Kornwachstums sein, da dieses überwiegend nach einem ersten Halbzyklus abgeschlossen ist, und die Temperaturlagen skalieren auch nicht mit der Korngröße. Ansonsten müsste die Temperaturverschiebung stets einheitlich in eine Richtung erfolgen, analog zum monoton verlaufenden Kornwachstum. Die Stabilisierung der Hauptmaxima ist also weder durch die Korngröße, noch durch das Kornwachstum maßgeblich bedingt. Eine wesentliche Beteiligung der Korngrenzen für das spezifische Relaxations-Phänomen, das dem Hauptmaximum zu Grunde liegt, ist aus den genannten Gründen sehr unwahrscheinlich, zumal die ermittelte Aktivierungsenthalpie weitaus höher als diejenige der Diffusion entlang der Korngrenzen ist.

5.1.8. Das Nebenmaximum

Die **erste Aufheizkurve** weist bei relativ niedrigen Temperaturen eine erhöhte Dämpfung auf, die bei etwa 520 K in das sich abzeichnende Hauptmaximum übergeht (Abb. 4.2.3). Auf Grund dessen sind die Spektren unstrukturiert, weswegen sie meistens nicht auswertbar sind, nicht einmal im Hinblick auf das Hauptmaximum (vgl. Abschnitt 4.2.2.). Aber in einigen Fällen tritt die erhöhte Dämpfung in Form eines kleinen Maximums zwischen 400 bis 450 K in Erscheinung, so dass diese Spektren in Bezug auf die Spektrumsparameter analysiert werden können. Dieses Maximum wird in Folge dessen als **Nebenmaximum** bezeichnet. Die Abbildung 5.1.22 zeigt einige Beispiele hierfür, ermittelt an Proben mit unterschiedlichen Substrat-, bzw. Schichtdicken (h_S / h_F).

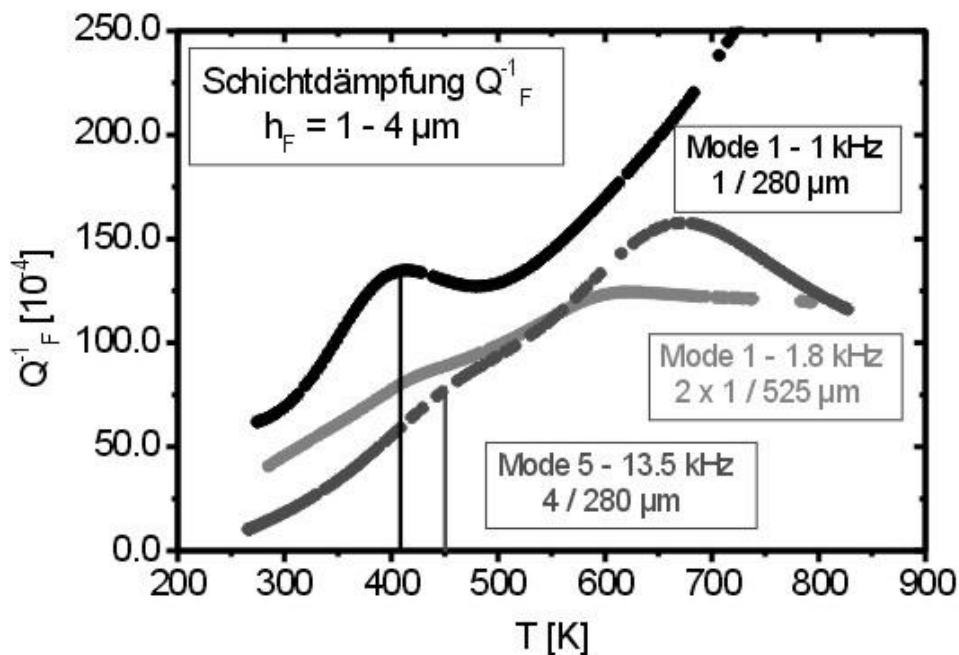


Abb. 5.1.22: Dämpfungsmessungen Q_F^{-1} des ersten Temperaturzyklus verschiedener unpassivierter Proben bei mehreren Messfrequenzen. Die Verschiedenheit ergibt sich aus der Dickenvariation, sowohl der Kupferschichten (1, 2x1, 4 μm), als auch der Substrate (280, 525 μm): Cu 1 μm / Si 280 μm (obere Kurve), Cu 2x1 μm / Si 525 μm (mittlere Kurve), Cu 4 μm / Si 280 μm (untere Kurve). Die Frequenzunterschiede repräsentieren im wesentlichen die Substratdicke (Mode 1), bzw. den Schwingungsmodus (Mode 5, untere Kurve). Die untere Kurve ist die gleich wie die in Abbildung 5.1.3 gezeigte.

Dieses Dämpfungsphänomen kann letztlich nicht eindeutig interpretiert werden, weil die Beobachtungen widersprüchlich sind. Einerseits ist es in den allermeisten Fällen, aber nicht immer, nach dem ersten Halbzyklus, also nach der ersten Wärmebehandlung,

verschwunden. Andererseits gibt es sowohl Hinweise für eine Verschiebung der Temperaturlage des Maximums mit der Messfrequenz, als auch das Gegenteil. Wenn sich die Position des Maximums änderte, so läge ein Relaxationseffekt vor, ist dies nicht der Fall, hätte man es eher mit einer Rekristallisation, ähnlich einer Phasenumwandlung, zu tun. Dann könnte man es mit einem *Pseudomaximum* zu tun haben, wie es offensichtlich an massivem Kupfer aufgetreten ist (vgl. Abb. 5.2.1). Insofern ist es auch nicht ausgeschlossen, dass es sich letztlich um zwei verschiedene Effekte handelt, die zufällig bei der gleichen Temperatur erscheinen. Auf Grund dessen sind im wesentlichen zwei Erklärungsansätze möglich. Der erste beruht auf einem Effekt unter Beteiligung der Korngrenzen, der zweite zieht einen Versetzungseffekt in Betracht.

A. Hinweise für einen Korngrenzeneffekt

Zur Aufklärung des Relaxationsmechanismus für das Auftreten dieses Dämpfungsphänomens wird wieder die Aktivierungsenthalpie H herangezogen, indem das Nebenmaximum des Dämpfungsspektrums aus Abbildung 5.1.22 der Probe 4 / 280 (1. Temperaturzyklus / Wärmebehandlung), das im Schwingungsmodus 5 gemessen wurde, mit einem entsprechenden, nachweisbaren Maximum im Modus 1 korreliert wird. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass für diese Maßnahme nur wenige Spektren zur Verfügung stehen. Die Abbildung 5.1.22 stellt somit eine kleine Auswahl an Nebenmaxima verschiedener unpassivierter Proben bei mehreren Frequenzen dar. Die wesentlichen Unterschiede bestehen im Verhältnis der Schichtdicke h_F zur Substratdicke h_S das von 2 : 525 bis zu 4 : 280 reicht. Im letzteren Fall handelt es sich um ein Substrat, das beidseitig mit jeweils 1 μm dicken Kupferschichten (2 x 1) beschichtet wurde.

Aus den Spektrumsparametern¹ ergeben sich die Aktivierungsenthalpien (nach Gl. 2.2.24) zu 0.62 und 0.56 eV. Diese Werte korrespondieren in etwa mit der entsprechenden Aktivierungsenthalpie, die LEE und OKUDA [85] für die Rekristallisation stark verformten, hochreinen (zonengereinigt) massiven Kupfers fanden. Dort traten ebenfalls vorübergehende Maxima im ersten Zyklus auf (160 Hz / 380K). Auch dort handelte es sich nicht um ein generelles Phänomen, da die Maxima nicht immer auftraten, bzw. nicht in jedem Fall nachweisbar waren. Deren Aktivierungsenthalpie H betrug 0.67 eV. Dies ist ein Hinweis auf Korngrenzen-Diffusion (vgl. Tab. 2.1.1). Insofern wäre dies ein Indiz dafür, dass sich das Verhalten einer Dünnschicht in diesem Punkt nicht vom Massivmaterial unterscheidet.

¹ 4 / 280 (Modus 5): 13.3 kHz, 483 K. 1 / 280 (Modus 1): 0.99 kHz, 411 K.
2x1 / 525 (Modus 1): 1.81 kHz, 421 K.

CAI et al. bestimmten eine Aktivierungsenthalpie von 0.72 eV bei Untersuchungen des Kriechverhaltens nanokristallinen¹ Kupfers (Reinheit 4N5) bei niedrigen Temperaturen (270 - 320 K), an Hand von Zugversuchen [118]. So liegt die Schlussfolgerung nahe, dass in den aufgezeigten Beispielen der gleiche Verformungsmechanismus wirksam ist, obschon er im einen Falle auf einer reversiblen (Dämpfungsmessung) und im anderen auf einer irreversiblen Defektbewegung (Zugversuch) beruht.

Mit einem primären Korngrenzeneffekt ist dementsprechend nur zu rechnen, bevor der Rekristallisationsvorgang stattgefunden hat. Dies kann durch eigene Dämpfungsmessungen belegt werden, die zeigen, dass das **Verschwinden des Nebenmaximums** offensichtlich eine **Mindesttemperatur** von über 520 K erfordert. Dies gilt sowohl für die Rekristallisation nach der Beschichtung, als auch für die Beschichtung selbst. Dazu wurden Messungen an zwei Kupferschichten von 2 µm Dicke ohne Passivierung auf 525 µm dicken Substraten durchgeführt (Abb. 5.1.23), von denen die eine bei erhöhter Substrattemperatur (250°C / 520 K), die andere bei Raumtemperatur gesputtert wurde. Beide zeigen im ersten Halbzyklus eine erhöhte Dämpfung bis zu einer Temperatur von etwa 520 K, einem Nebenmaximum entsprechend.

Die Messungen einer dieser Proben wurden zweimal bei etwa 520 K abgebrochen (Abb. 5.1.23), wobei die Einzelmessungen bis zu dieser Temperatur stets die gleichen Ergebnisse ergaben. Die ausgelagerten Proben zeigten ebenfalls nahezu die gleichen Spektren, hinsichtlich der Temperaturlage und der Intensität des bekannten **Haupt-Maximums**.

¹ Mittlere Korngröße $d \approx 30$ nm.

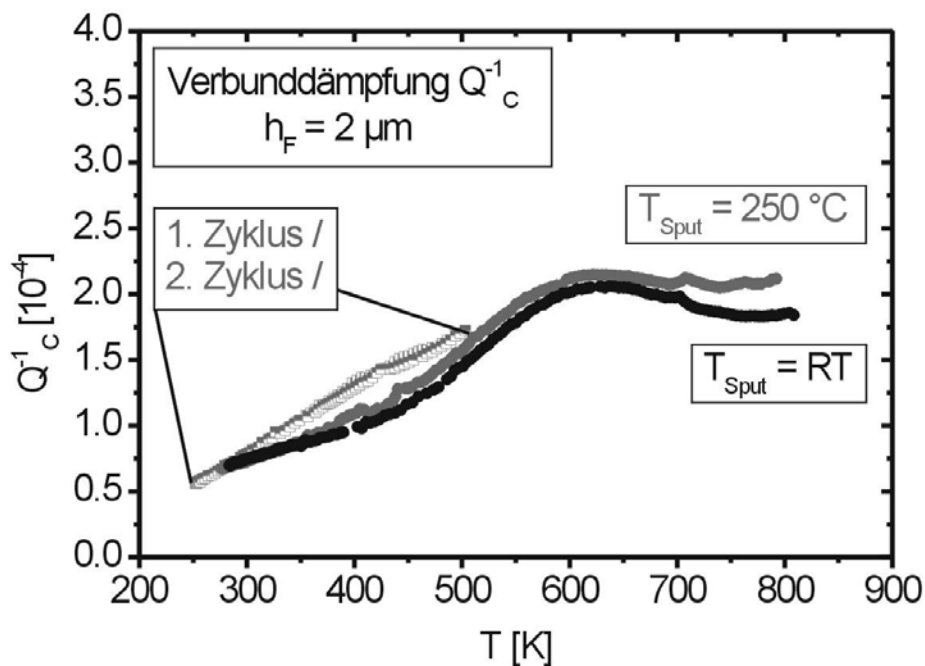


Abb. 5.1.23: Spektren zweier typischer 2 μm dicken Kupferschichten auf 525 μm dicken Substraten, wovon eine wurde unter einer erhöhten Substrattemperatur (250°C / 520 K) gesputtert wurde. Der erste Messzyklus dieser Probe wurde bei etwa 520 K abgebrochen. Der zweite Zyklus zeigt ein im wesentlichen unverändertes Spektrum, wiederum bis 520 K.

Dies bedeutet, dass die Defektkonfiguration, auf die das Nebenmaximum zurückzuführen ist, auch dann vorliegt, wenn die Schicht unter einer erhöhten Substrattemperatur gesputtert wurde. Wenn dieses Phänomen direkt mit der Kornstruktur einhergeht, so wäre dies ein Indiz dafür, dass das Kornwachstum erst ab einer bestimmten Temperatur in beträchtlichem Umfang stattfindet. Dies widerspräche allerdings Beobachtungen von KELLER [6, S. 87] an Kupferschichten mit 0.6 μm Dicke, die ein kontinuierliches Kornwachstum zwischen 100 bis 600°C fand. Aber der genannte Temperaturbereich korreliert mit einem typischen Spannungsabfall beim ersten Aufheizen unausgelagerter Schichten, wenn man Substratkrümmungsmessungen zwischen 470 bis 520 K heranzieht. In der Literatur wird das Abfallen der Druckspannung oft mit Kornwachstum identifiziert [4].

B. Hinweise für einen Versetzungseffekt

Bei dem oberen Spektrum (1 / 280) der Abbildung 5.1.22 gibt es zwei Besonderheiten. Erstens ist die Dämpfung höher als bei den anderen Spektren, zweitens fehlt das Hauptmaximum. In Abbildung 5.1.24 werden Spektren weiterer Messzyklen dieser Probe mit einbezogen.

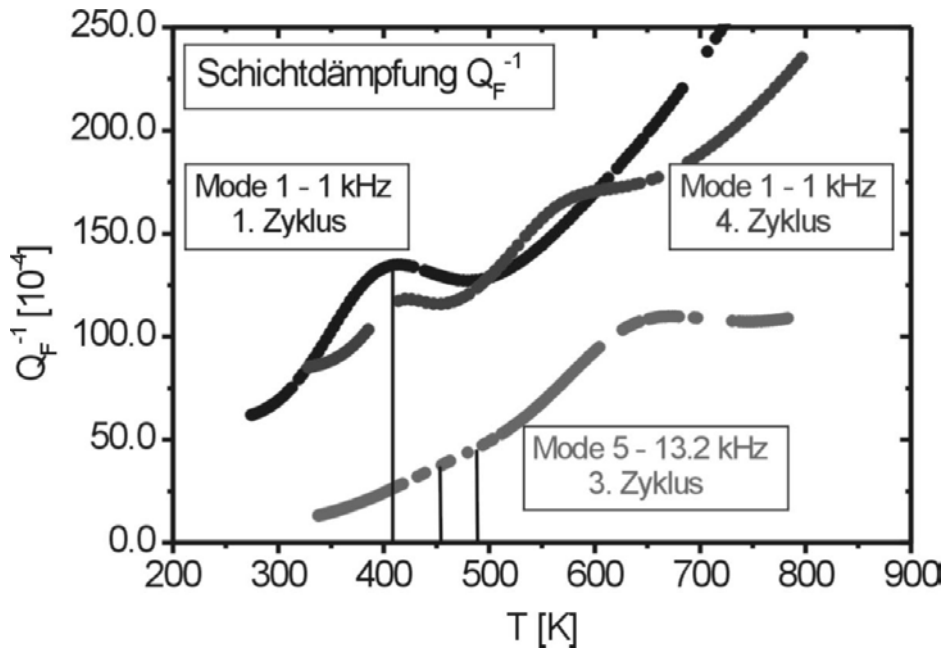


Abb. 5.1.24: Dämpfungsmessungen Q_F^{-1} des ersten, dritten und vierten Temperaturzyklen einer 1 μm dicken unpassivierten Kupferschicht bei mehreren Messfrequenzen. Es fällt auf, dass das erste Maximum im dritten Zyklus verschwunden, bzw. kaum mehr nachweisbar ist. Allerdings erscheint es offensichtlich im vierten Zyklus wieder, aber mit geringerer Intensität als im ersten. Das Hauptmaximum erfährt seine volle Ausprägung und Stabilisierung im ersten Zyklus, wie es ansonsten meistens der Fall ist. Die Messung des ersten Zyklus entspricht derjenigen aus Abb. 5.1.22.

Man kann feststellen, dass das Nebenmaximum, neben dem Hauptmaximum, im 4. Zyklus nochmals in Erscheinung tritt, und zwar bei unveränderter Temperaturlage, so dass vom gleichen Relaxationsprozess, wie im ersten Zyklus, ausgegangen werden kann¹. Dass es mit einer geringeren Intensität wieder auftritt, spricht eher für einen Ausheilen von Versetzungen, da die Rekristallisation zu diesem Zeitpunkt längst abgeschlossen ist.

¹ An Hand des Spektrums im 3. Zyklus im Schwingungsmodus 5 ist das Auftreten des ersten Maximums zwischen 460 und 480 K (siehe Abb. 5.1.22) nicht gänzlich ausgeschlossen. Auf Grund der erhöhten Schwingungsfrequenz ist die Dämpfung insgesamt auf einem niedrigeren Niveau. Wegen der geringen Anzahl und einer gewissen Streuung der Messpunkte befindet es sich das Maximum allerdings an der Grenze der Nachweisbarkeit.

Ein weiteres Indiz für Versetzungen gibt es im Zusammenhang mit der Höhe thermischen Belastung. Eine unpassivierte, 2 μm dicke Kupferschicht auf einem 525 μm dicken Substrat¹ wurde im ersten Zyklus, ausnahmsweise, einer deutlich höheren Temperatur ausgesetzt (650°C / 920 K), als sonst (530°C / 800 K). Wie im Falle der oben vorgestellten Messungen der 1 μm dicken Kupferschicht bleibt, trotz abgeschlossener Rekristallisation, ein ausgeprägtes erstes Maximum erhalten, wie in Abbildung 5.1.25 aufgeführt, das sich, im Gegensatz zum Hauptmaximum, nicht mit der Messfrequenz verschiebt. Demnach handelte es sich um einen thermisch nicht aktivierten Vorgang.

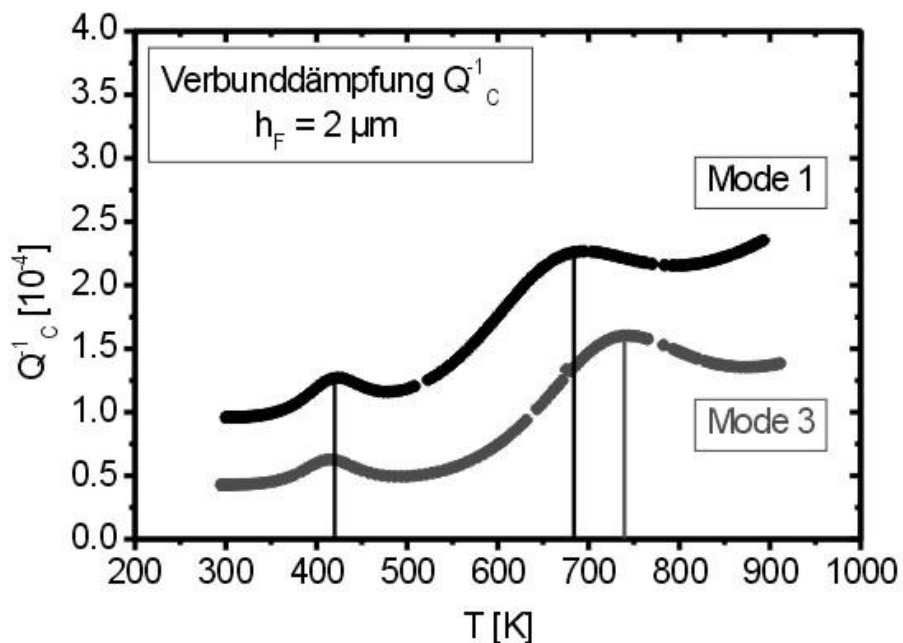


Abb. 5.1.25: Dämpfungsmessungen Q_c^{-1} eines Substrat / Schicht-Verbundes der zweiten und dritten Temperaturzyklen. Es handelt sich um eine 2 μm dicke unpassivierte Kupferschicht auf einem 525 μm dicken Substrat. Die Messfrequenzen betragen etwa 1.8 (obere Kurve), bzw. etwa 10 kHz (Tab. 4.2.8). Im Gegensatz zum zweiten Maximum ist die Temperaturlage des ersten Maximums nahezu unverändert.

NGANTCHA und RIVIERE [119] berichten ebenfalls von einem solchen Prozess an Hand einer vorverformten (18 %, kaltgewalzt) Legierung aus Cu / CuAlO. Die frequenzdispersiven Dämpfungsmessungen ergaben ein temperaturstabiles Maximum bei 370 K (0.1 Hz), solange die Proben nicht über 570 K ausgelagert wurden.

¹ Es werden die Verbundspektren (Q_c^{-1}) gezeigt, weil kein Substratspektrum im Schwingungsmodus 3 vorliegt, weswegen keine Differenzbildung zwischen Verbund- und Substratspektren möglich ist.

Oberhalb dieser Temperatur trat jedoch ein Relaxationsphänomen auf mit einer Aktivierungsenthalpie von 0.9 eV. Die Empfindlichkeit des Mechanismus in Bezug auf Vorverformung und thermische Behandlung legt eine maßgebliche Beteiligung von Versetzungen nahe.

Eine Gemeinsamkeit der beiden Proben mit einem bleibenden Nebenmaximum, deren Spektren in den Abbildungen 5.1.24 und 5.1.25 dargestellt sind, besteht womöglich in einer insgesamt höheren plastischen Gesamtverformung. Sie kann bei der dünneren Schicht auf eine größere inhärente Spannung und bei der dickeren auf die höheren thermischen Spannungen auf Grund der höheren Maximaltemperatur zurückgeführt werden. Insofern ist die Ursache für den Verbleib eines mehr oder minder ausgeprägten ersten Maximums möglicherweise im Ausmaß der inneren Spannungen und somit der plastischen Verformung zu suchen, der die jeweilige Dünnschicht ausgesetzt ist. Dies deutet ebenfalls auf eine Beteiligung von Versetzungen hin, die aber bislang unverstanden ist. Die Deutung des Maximums im Sinne eines *Pseudomaximums* (vgl. Abb. 5.2.1), erscheint unwahrscheinlich, weil ansonsten eine größere Streuung der Messpunkte in diesem Temperaturbereich zu erwarten wäre.

5.2. Dämpfungsmessungen an massivem Kupfer

Zur Beantwortung der Frage, ob die Versetzungsrelaxation ein generelles Phänomen darstellt, wenn Kupfer eine hohe Versetzungsdichte aufweist, wurde stark verformtes (22 %), einkristallines Massivkupfer von hoher Reinheit (5N) untersucht (vgl. Abschnitt 4.3.). Die erste Dämpfungsmessung in Torsion ergibt zwei Maxima (Abb. 4.3.1) bei etwa 552 (1.85 Hz), und 675 K (1.79 Hz). Bei der Messung im Eigenfrequenzbereich der Biegeschwingungen tritt lediglich ein Maximum bei 666 K auf, denn das weitere bei 786 K ist *kein echtes Relaxationsmaximum*, auf Grund des gleichzeitigen Modulanstiegs (Frequenz), worauf schon in Abschnitt 4.3. hingewiesen wurde. Dennoch dürfte mit diesem Phänomen ein Versetzungsprozess verbunden sein, zumal das Material währenddessen verfestigt (siehe unten).

Eine mögliche Erklärung für das 786 K-Maximum besteht nun in der Annahme, dass die Versetzungsbeweglichkeit beim Aufheizen abnimmt, als Folge eines Ausheilprozesses während der Rekristallisation. Die Dämpfung fällt, auf Grund fortschreitender Ausheil- und Immobilisierungsprozesse der Versetzungen, auf ein niedrigeres Niveau ab, das letztlich in Form eines sogenannten *Pseudomaximums* in Erscheinung tritt,

wie es schematisch in Abbildung 5.2.1 dargestellt ist.

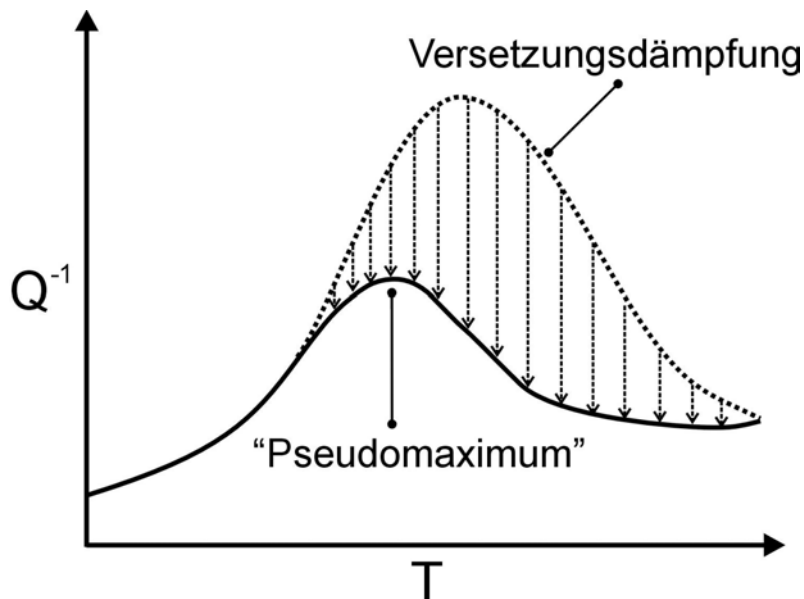


Abb. 5.2.1: Eine mögliche Erklärung für das Zustandekommen eines „Pseudomaximums“ besteht in plötzlichem Abfall der (lokalen) Versetzungsmobilität.

Ein ähnliches Maximum, das einem stark ansteigenden Hochtemperaturuntergrund aufgesetzt ist, begleitet von einer Verfestigung des Materials, wurde auch in Dämpfungsspektren nanokristallinen Palladiums, während der Rekristallisation, gefunden [120]. Dass bei den vorliegenden Messungen des Massivkupfers im Eigenfrequenzbereich tatsächlich Rekristallisationsprozesse auftreten, geht aus dem sukzessiven Anstieg der Frequenzen der Massivprobe hervor, die, in Folge der Anlassbehandlungen¹, von Messzyklus zu Messzyklus ansteigen. Die Frequenzzunahme, von 1010.0^2 , über 1026.5 zu 1055.2 Hz (Werte bei Raumtemperatur, 300 K), entspricht einem Anstieg des Elastizitätsmoduls E von 84.5 auf 87.2, bzw. 92.2 GPa, insgesamt etwa 9%. Der Vorgang ist in beiden Fällen irreversibel, da die Eigenfrequenz nicht auf ihren Ausgangswert zurückkehrt.

¹ a.) 720 K b.) 820 K.

² Anlassbehandlung während der Messung im Torsionspendel: maximal 820 K.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie H , bzw. zur Identifikation des *echten Relaxationsprozesses*, wird das Maximum bei 666 K mit demjenigen bei 555 K korreliert. Der nach Gleichung 2.2.24 berechnete Wert von 1.79 eV ist wesentlich höher als derjenige, der an Hand des Hauptmaximums dünner Schichten ermittelt wurde. Infolgedessen ist anzunehmen, dass in massivem Kupfer, trotz einer hohen Vorverformung und einer dementsprechend hohen Versetzungsdichte ρ , ein anderer Relaxationsmechanismus als in dünnen Schichten vorliegt. Der ermittelte Wert liegt eher im Bereich der Selbstdiffusion im Volumen (2.04 eV, siehe Tab. 2.1.1).

5.3. Mechanische Spektren der Kupferschichten auf Saphir

Im Gegensatz zum Materialsystem Kupfer / Silizium tritt bei Kupferschichten auf Saphir keine zyklisch stabile Defektkonfiguration auf. Während bei Schichten auf Silizium offensichtlich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Entstehung und der Annihilation von Versetzungen vorliegt, laufen hier, im Laufe eines Messzyklus, wiederholt abrupte Vorgänge ab. Dass es sich dabei tatsächlich um Versetzungen handelt, ist naheliegend, denn erstens treten diese Prozesse im etwa gleichen Temperaturintervall¹ wie bei Silizium / Kupfer auf, zweitens ist bei anderen Defekten keine so hohe Fluktuation denkbar, angesichts der zuweilen extremen Dämpfungsschwankungen über 2 Größenordnungen (siehe Abb. 4.4.3).

Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um Fälle einer plötzlichen Änderung der Versetzungsbeweglichkeit, dergestalt, dass Versetzungen erzeugt und anschließend immobilisiert werden, bzw. annihilieren. Wenn die Spektren über einen längeren Zeitraum, bzw. größeren Temperaturintervall auf einem hohen Niveau verbleiben, wie es in Abbildung 4.4.3 der Fall ist, so ist auch mit hohen mechanischen Spannungen zu rechnen. Die Frage ist allerdings, ob sich dies tatsächlich auch in großen mechanischen Spannungsspitzen niederschlägt. Bei diesem Materialsystem sind eigentlich wesentlich höhere Spannungen zu erwarten, da nicht nur mit thermischen, sondern auch mit erheblichen epitaktischen Spannungen zu rechnen ist (vgl. Abschnitt 2.1.2.B.). Die Korrelation der Dämpfungsmessungen im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften ist nur bedingt möglich, da von dieser Materialkombinationen bislang nur wenige Ergebnisse vorliegen.

Erste Substratkrümmungsmessungen an diesem System [121] zeigen aber, entgegen der Erwartung, dass extrem grobkörnige, epitaktische Schichten sehr niedrige Spannungen

¹ Die tendenziell etwas höheren Temperaturen sind durch höhere Eigenfrequenzen, auf Grund einer unterschiedlichen Substratgeometrie und eines größeren Elastizitätsmodul, bedingt.

aufweisen, da wahrscheinlich die Hinderniswirkung der Korngrenzen auf die gleitenden Versetzungen gering ist. Insofern sind niedrige mechanische Spannungen vor allem dann zu erwarten, wenn die Dämpfungsspektren eine sehr geringe Versetzungsaktivität zeigen, wie man es im ersten Halbzyklus einer 1 μm dicken Kupferschicht findet (siehe Abb. 4.3.1), bei der keine erhöhte Dämpfung auftritt. Dieser Befund korreliert mit mikroskopischen Untersuchungen (TEM), nach denen an der Grenzfläche Saphir / Kupfer von unausgelagerten Proben keinerlei Fehlpassungsversetzungen nachzuweisen sind [121].

Ein deutlich unterschiedliches Verhalten beider Materialsysteme ist in der Natur der verschiedenen Grenzflächen zu sehen. Wesentlich bei Saphir / Kupfer ist die hohe Affinität des Kupfers gegenüber Sauerstoff. Zwar sind, bei Substrattemperaturen unterhalb 800 K, keine Reaktionsprodukte, in Form von Kupferaluminaten, zu erwarten, dennoch ist ein Ladungstransfer von Kupfer auf Sauerstoff festzustellen, so dass Kupfer an der Grenzfläche in der Oxidationsstufe I vorliegt [98]. Die Bindung zwischen Schicht und Substrat kommt also durch chemische Wechselwirkungen zustande, die über die Grenzfläche vermittelt werden. Insofern ist zunächst mit stärkeren Wechselwirkungen zu rechnen, die möglicherweise für die abrupte Versetzungsentstehung verantwortlich sind.

Weiterhin findet DEHM, wiederum mit Hilfe von In-Situ TEM, eine völlig anders geartete Versetzungsdynamik als bei Kupferschichten auf Siliziumsubstraten [17, Fig. 5], die dem Nix-Modell [4] (vgl. mit Abb. 5.1.16) exemplarisch zu entsprechen scheint. Beim Durchlaufen der Schichten lassen die mobilen Versetzungen an der Grenzfläche Versetzungssegmente liegen. Ob dieses spezifische Verhalten, das bei Kupferschichten auf Silizium so nicht zu beobachten ist, mit dem Dämpfungsabfall zusammenhängt, bleibt an dieser Stelle ebenfalls offen. Dennoch besteht bei diesem Materialsystem eine Entsprechung zwischen den mechanischen Eigenschaften und den Dämpfungsspektren: Niedrige mechanische Spannungen sind zunächst mit einer extrem geringen Dämpfung verbunden. Erst im Verlauf einiger thermischer Zyklen tritt eine erhöhte Versetzungsdämpfung auf (siehe Abb. 4.4.2). Dies spricht für eine Versetzungsakkumulation in Folge thermischer Spannungen. Die Verknüpfung dieser Beobachtungen steht aber erst noch bevor.

Fazit: Die ersten Dämpfungsmessungen an diesem System zeigen Versetzungsaktivität, allerdings keine zyklisch stabile Spektren, auch nicht bei einer Einzelprobe. Auf der Grundlage des Materialsystems Silizium / Kupfer und an Hand weiterer Messungen der Dämpfung und der Substratkrümmung, sind in Zukunft dennoch Vorhersagen für die mechanischen Eigenschaften der Kupferschichten auf Saphir zu erwarten.

5.4. Bewertung der Ergebnisse und Ausblick

Wesentliche Ziele der vorliegenden dieser Arbeit bestanden in der Untersuchung der Dämpfungseigenschaften dünner Schichten und der Charakterisierung der Haftungseigenschaften an Hand des Schwingungsverhaltens eines Substrat / Schicht - Verbundes. Die dazu erforderliche Weiterentwicklung eines apparativen Konzeptes erlaubt nunmehr die Untersuchung verschiedenster Dünnschichtmaterialien auf beliebigen Substraten. Einzige Voraussetzung ist letztlich eine niedrige intrinsische Dämpfung des Substratmaterials. Die exzellente Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ist vor allem durch die frei-freie Probenlagerung gegeben, weswegen keine nennenswerte Messartefakte durch Einspannungseffekte oder inhomogene Spannungsverteilungen zu verzeichnen sind. Auf Grund dessen ist das Schwingungsverhalten ausschließlich durch die physikalischen Kenndaten eines Materials gegeben. Etwaige Abweichungen lassen sich von daher vergleichsweise leicht auf ihre Ursachen zurückführen. Ein zu geringer Abstand der Anrege-Elektrode führt beispielsweise zu einer Frequenzabnahme, im Sinne eines Messartefakts. Außerdem waren keinerlei Einflüsse der Probenkrümmung, etwa wegen der thermischen Eigenspannungen der Schichten, auf die Schwingungseigenschaften festzustellen. Ein Nachteil der Methode besteht in einer eingeschränkten Wahl der Schwingungsfrequenzen, auf Grund der im wesentlichen festgelegten Probengeometrien.

Von entscheidender Bedeutung für die Aussagefähigkeit der Spektren ist die richtige Auswahl der Substratgeometrie, denn eine dünnere Probe zeigt nicht notwendigerweise eine niedrigere intrinsische Dämpfung als eine dickere, wie die grundlegende Untersuchung der thermoelastischen Dämpfung und Substratmessungen ergaben. Im Hinblick auf künftige Untersuchungen wäre es aus zwei Gründen wünschenswert, alle Messungen jeweils an einem einzigen Substrattyp durchzuführen, der in den beiden maßgeblichen Schwingungsmoden und über den gesamten Temperaturbereich ein stabiles Schwingungsverhalten gewährleistet. Erstens wäre zur Untersuchung wesentlich dünnerer Schichten als $1\ \mu\text{m}$ eine geringere intrinsische Dämpfung zu gewährleisten, als es derzeit bei den $280\ \mu\text{m}$ dicken Substraten der Fall ist. Zweitens wäre der Probendurchsatz geringer.

Es hat sich gezeigt, dass zur Untersuchung dünner Schichten eine konsequente Syntheseplanung unabdingbar ist, da ansonsten die erforderliche Reproduzierbarkeit und eine Unterscheidung zwischen intrinsischen (Volumen) und extrinsischen Einflüssen (Grenzfläche, Verunreinigungen), auf das Dämpfungsverhalten eines Dünnschichtmaterials, in Frage gestellt ist.

Die sich eröffnenden Perspektiven zur Untersuchung dünner Schichten bestehen in der prinzipiellen Möglichkeit, zwischen geometrischen und chemischen Eigenschaften der Defekte unterscheiden zu können. Auf Grund der kolumnaren Strukturen, der scharfen Texturierung und des hohen Anteils zueinander parallel verlaufenden Korngrenzen, deren Länge durch die Schichtdicke festgelegt wird, ist der Belastungszustand der Körner, bzw. der Korngrenzen, wesentlich besser definiert als es in massiven Materialien der Fall ist. Darüber hinaus bleiben die Gefüge während der thermischen Zyklen stabil.

Wenn dabei eine spezifische Defektkonfiguration auf Grund eines stabilen Gefüges im zeitlichen Mittel konstant bleibt, so besteht prinzipiell die Möglichkeit, die Defekte zu identifizieren, die für ein spezifisches Dämpfungsphänomen verantwortlich sind, ohne dass sie während einer Messung irreversibel verändert werden oder gar verschwinden, wie es in der Regel bei massiven Materialien der Fall ist. Die Dämpfung, in Folge eines spezifischen Relaxationsprozesses, wird durch das jeweilige Gefüge, bzw. durch andere Defekte beeinflusst. Auf Grund der in gewissem Umfang gegebenen Manipulierbarkeit der Gefüge, sind die Einflussfaktoren auf eine spektroskopisch zugängliche Defektbewegung in gewissem Umfang einstellbar. Dabei ist an eine gezielte Dotierung durch Ionenimplantation zu denken. Beispielsweise ist bekannt, dass die Gefüge dünner Aluminiumschichten dadurch unverändert bleiben [122].

An Hand der vorliegenden Messungen an Kupferschichten auf Silizium besteht offensichtlich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Versetzungsneubildung und Ausheilungsprozessen. Dies ist beispielsweise bei teilchengehärteten Massivmaterialien oder bei lamellaren Strukturen, deren hohe Versetzungsdichten auf thermische Spannungen zwischen den verschiedenen Phasen zurückgeführt werden können, nicht in dem Maße der Fall. Denn auf Grund instabiler Partikelverteilungen oder durch Phasenumwandlungen ist mit einer Beeinflussung der Versetzungsstrukturen zu rechnen, entweder während der Messungen oder allein schon bei der Probenhandhabung.

Die Untersuchung dünner Schichten erscheint vor allem mit Blickrichtung auf Wechselwirkungsparameter, beispielsweise zwischen Punktfehlern mit Versetzungen oder Korngrenzen lohnenswert. In diesem Zusammenhang wäre zum Beispiel an das definierte Einbringen von Fremdatomen oder Dispersoide, hinsichtlich der Menge und der Lokalisierung, zu denken, entweder in Form von Ausscheidungen oder durch Ionenimplantation. Ein weiterer Vorteil dünner Schichten ist, dass deren Mikrostruktur mittels Ionenmikroskopie analytisch relativ einfach zugänglich ist. Dies könnte nicht nur für unmittelbar technologisch relevante Bereiche der Dünnschichten, wie die Elektromigration, von Bedeutung sein, sondern auch zu einem besseren grundlegenden Verständnis dynamischer Prozesse in massiven Materialien beitragen, beispielsweise im Zusammenhang

mit Phasenumwandlungen. Insofern bietet die mechanische Spektroskopie einen lohnenswerten experimentellen Neuansatz, indem dünne Schichten von nun an routinemäßig als Modellsysteme für die Grundlagenforschung von Metallen, anderen Werkstoffen oder Multischichten einsetzbar sind.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Dünne Kupferschichten sind für die **Mikroelektronik** von zunehmendem technologischen Interesse, denn Kupfer wird, auf Grund seiner wesentlich besseren elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, das bisherige Leiterbahnmaterial Aluminium sukzessive verdrängen. **Dünnschichteffekte**, die zu deutlichen Unterschieden der Struktur und Eigenschaften von Mikro- gegenüber Massivmaterialien führen, beruhen auf der Einengung der Beweglichkeit von Kristallgitterdefekten, beispielsweise durch eine Substratgrenzfläche.

Mit der **mechanischen Spektroskopie**, die eine empfindliche und zerstörungsfreie Messmethode zur Untersuchung von Fehlstellen in Metallen und Keramiken darstellt, erhält man Informationen über Defektstrukturen in der Schicht und in der Grenzfläche Substrat / Schicht. Sie basiert auf dynamischen Messungen der mechanischen Verluste, auch innere Reibung genannt, in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Frequenz. Mit dieser Methode wurden erstmals Dünnschichten aus Kupfer untersucht.

Bei den untersuchten Systemen handelte es sich um Kupferschichten auf den Trägermaterialien Silizium und Saphir. Weil die mit der mechanischen Spektroskopie erfassbaren Messgrößen, auf Grund der sehr unterschiedlichen Dickenverhältnisse zwischen Schicht und Substrat, entsprechend klein sind, war zunächst der Aufbau einer neuen, hochpräzisen Messapparatur erforderlich. Die Messungen beruhen auf der Dämpfung resonanter Biegeschwingungen balkenförmiger Proben im kHz-Bereich, bei Temperaturen von 20 bis 530°C. Daneben wird die Eigenfrequenz gemessen, aus der man prinzipiell Rückschlüsse auf den Elastizitätsmodul von Schicht und Substrat, bzw. auf die **Haftung** ziehen kann.

Es wurden vor allem passivierte und unpassivierte Kupferschichten zwischen 1 und 4 µm auf Siliziumsubstraten untersucht. Die Abmessungen der Substrate betragen in der Regel 50 · 5 mm², bei Dicken von 0.5 oder 0.28 mm. Darauf wurden die Kupferschichten durch Magnetronputtern abgeschieden. Neben der Schichtdicke wurden auch verschiedene Herstellungsbedingungen bei der Beschichtung, wie die Substrattemperatur, der Restgasanteil und die Vorbehandlung des Substrates, variiert. Die Kornstrukturen und die

Schichtdicken wurden begleitend durch Mikroskopieaufnahmen mit einem Rasterionenstrahlmikroskop (FIB) analysiert.

Kupferschichten auf Silizium zeigen zwei Dämpfungsmaxima, wovon dasjenige bei niedriger Temperatur, in der Regel nach der ersten thermischen Behandlung, verschwindet. Es verbleibt ein breites, zyklisch stabiles Dämpfungsmaximum zwischen 280 und 380°C. Auf Grund der Aktivierungsenthalpie des zu Grunde liegenden Dämpfungsphänomens, ermittelt an Proben verschiedener Substrat-, bzw. Schichtdicken, kann dieses Maximum auf **Versetzungsbewegungen** zurückgeführt werden. Die Temperaturlage des Maximum variiert mit der Geometrie der beobachteten Versetzungssegmente und mit dem Fremdatomgehalt der Schichten. So verschiebt sich das Maximum mit zunehmender Schichtdicke systematisch zu höheren Temperaturen. In die Schichten eingebrachte Verunreinigungen wirken sich genauso aus. Eine Passivierungsschicht hingegen führt zu einer Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Diese Beobachtungen können mit einem einfachen Versetzungsmodell zwanglos erklärt werden.

Man nimmt an, dass die Versetzungen Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen, während sie an ihren Enden fest verankert sind. Als Verankerungspunkte sind vor allem die Grenz-, bzw. Oberfläche, sowie weitere Versetzungen anzusehen. Ein Einfluss von Verunreinigungen auf die Haftung, bzw. auf den Elastizitätsmodul der Schicht, ist nicht nachweisbar.

Diese Untersuchungen zeigen an Hand der ermittelten Aktivierungsenthalpie des zu Grunde liegenden Relaxationsprozesses, dass in dünnen Kupferschichten, unter Bedingungen plastischer Verformung, die **Diffusion im Versetzungskern** eine maßgebliche Rolle spielt, im Gegensatz zum Massivmaterial. Außerdem ist über die Höhe des Dämpfungsmaximums die **Dichte der mobilen Versetzungen** zugänglich.

Kupferschichten auf Saphir zeigen kein stabiles Dämpfungsmaximum, im Gegensatz zu Kupferschichten auf Silizium, sondern starke Sprünge der Dämpfung, die jedoch im gleichen Temperaturbereich liegen wie jenes Maximum. Dies weist auf abrupte Änderungen der Versetzungsbeweglichkeit hin, entweder durch plötzliche Versetzungsemission, bzw. Versetzungsannihilation oder durch Immobilisierungsprozesse an Hindernissen, wie zum Beispiel an Korngrenzen oder an anderen Versetzungen. Letztlich zeigen diese Beobachtungen unterschiedliche Grenzflächeneigenschaften im Vergleich zum System Silizium / Kupfer.

Daraus geht hervor, dass mit der mechanischen Spektroskopie im Prinzip ein Zugang zu Defekten besteht, deren Entstehung oder Mobilität maßgeblich durch die Beschaffenheit einer Grenzfläche gesteuert werden. Die **Grenzflächenaktivität der Defekte** kann unter Umständen charakteristische Defektkonfigurationen in der Schicht zur Folge haben

(Volumeneffekt), die sich beispielsweise in charakteristischen Parametern der Dämpfungsspektren niederschlagen. Demnach können Defekte an Hand der Inneren Reibung einer Schicht identifiziert werden. Wesentliche Größen sind hierbei die Relaxationsstärke und die Relaxationszeit, die einen Zugang zur Defektdichte und zur Kinetik der Defektbewegungen darstellen. Die Abbildung 6.1 soll diese Zusammenhänge illustrieren:

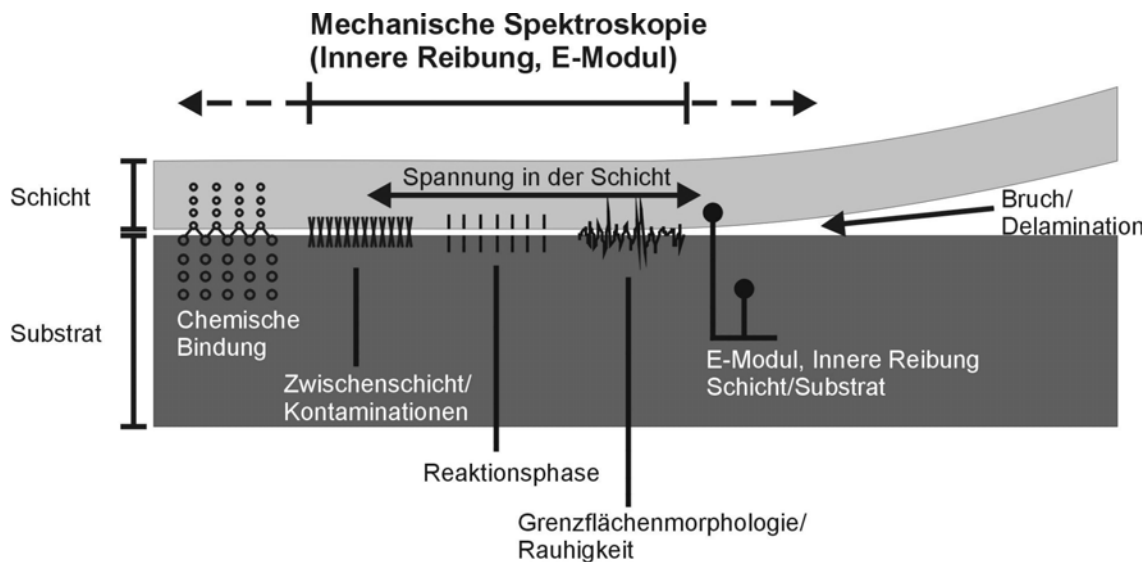


Abb. 6.1: Darstellung der Bedeutung der mechanischen Spektroskopie für die Untersuchung grenzflächenaktiver Defekte. In Abhängigkeit von der Beschaffenheit einer Grenzfläche, liegen spezifische Defektkonfigurationen vor, die durch die mechanische Spektroskopie, hinsichtlich ihrer Konzentration und ihrer Kinetik, untersucht werden können. Der obere Pfeil zeigt, welche Aspekte der Grenzflächenaktivität bislang im Prinzip erfassbar sind.

Die Methodik ist mittlerweile so ausgereift, dass auch mit anderen Materialkombinationen neue Erkenntnisse zu erwarten sind, die für die Eigenschaften und den Einsatz von Mikromaterialien relevant sind. Das grundlegend Neue dieser Arbeit besteht in der Zusammenführung der Dämpfungseigenschaften mit den mechanischen Eigenschaften einer dünnen Schicht.

7. SUMMARY

Mechanical Spectroscopy on Copper Thin Films

Introduction

Thin metallic films on ceramic substrates are used as interconnecting lines in microelectronic components. The films, up to now mostly of aluminium, with thicknesses ranging in a few micrometers or less, are deposited in a vacuum, for example, on silicon wafers prepared from monocrystalline silicon. Thin films bonded to substrates possess mechanical properties which can differ from those of the bulk materials (see e.g. [1, 4]). For example, the yield stress in thin films can be considerably higher than in bulk material. Thin films attached to substrates exhibit large internal strains which mainly arise from the different thermal expansion coefficients of the metallic film and the silicon substrate. The large strains can lead to plastic deformation thereby producing dislocations [4].

Under such conditions thin films (on substrates) often contain large concentrations of various defects such as point defects, dislocations and grain boundaries. Many of these defects can be studied using internal friction experiments, namely mechanical spectroscopy. Mechanical spectroscopy is based on stress-induced movement of defects which are *stress active*. This manifests itself by the appearance of mechanical loss peaks. These can be related to thermally activated reorientation of (anisotropic) point defects, dislocation glide and grain boundary sliding.

There are several applications of mechanical spectroscopy for studying defects in aluminium films deposited on various substrates. The first experiments [50, 59] used silica as substrate material. Later experiments were performed with substrates of Si-monocrystals [e.g. 70]. All investigations on aluminium films report two internal friction peaks above 300 K which were discussed on the basis of grain boundary sliding. The main argument came from the value of the activation enthalpy of the loss peak (≈ 0.6 eV [59, 71]) which correlates with that for grain boundary diffusion.

Recently, in microelectronic applications aluminium films are more and more replaced by copper films for technical reasons. This prompted us to study the behaviour of copper films on silicon and sapphire substrates. Additionally, we developed a new measuring technique in which the specimen is not clamped on one end as a *cantilever*, as in earlier studies, rather the specimen excited to flexure eigenvibrations by supporting the sample at

the nodes of oscillation. The objective of this study is a better understanding of the deformation mechanisms in thin copper films.

Theoretical background

Internal friction measurements on free standing thin metallic films are difficult because of their mechanical instability. These can be avoided by using substrate/film-composites in which the film is deposited on a rigid substrate which is much thicker than the film. However, such substrate/film-composites have to fulfil certain requirements: (a) Special attention has to be paid to the mounting to avoid (external) friction, e.g. in the clamps. (b) The internal friction of substrate must be much lower than that of the film. (c) The determination of the internal friction has to be performed with great accuracy. (d) The film must exhibit good (perfect) adherence to the film.

From measurements of a substrate/film-composite, the internal friction of the film has to be separated appropriately. This was described in detail by BERRY [50]. For a substrate representing a thin beam with a film deposited on one or both sides the internal friction of the composite is:

$$Q_C^{-1} = Q_S^{-1} + 3n \cdot Q_F^{-1} \left(\frac{E_F h_F}{E_S h_S} \right) \quad (1)$$

where Q_S^{-1} and Q_F^{-1} represent the internal friction of the film (F) and the substrate (S). If the film is deposited on both sides we have $n = 2$, otherwise $n = 1$. E_F and E_S are the corresponding elastic moduli. Equation (1) indicates that the film damping contributes only in the ratio of about h_F / h_S (for comparable values of the moduli) to the total internal friction. Because of this, experiments with thin layer materials require highly precise internal friction measurements to separate the film and substrate properties. Equation (1) is applicable both for the clamped/free (*cantilever*) and free/free beam arrangement [60].

In addition, the equivalent equation for the relationship between the eigenfrequencies of composite f_C and substrate f_S is given (see e.g. [59]) by:

$$\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} = n \left(\frac{3E_F}{E_S} - \frac{\rho_F}{\rho_S} \right) \left(\frac{h_F}{h_S} \right), \quad (2)$$

where again $n = 1$ is for a monolayer, and $n = 2$ for a bilayer composite. For the dynamic case of vibrations, the densities of the substrate ρ_S and of the film ρ_F are also relevant.

Equations (1) and (2) represent the tools for evaluating internal friction measurements

of substrate/film-composites. In addition, some refinements and extensions should be added: as pointed out by BERRY and PRITCHET [59], the modulus of the film E_F , which enters into equations (1) and (2) is not necessarily identical to that of the detached bulk material of the film E_F^B . The reason is that E_F is a modified elastic modulus resulting from the maximal deformation of the film to deform with the Poissons's ratio ν_S of the substrate rather than with its unconstrained value, ν_F . BERRY and PRITCHET gave the following equation for the (modified) film modulus E_F on a substrate:

$$E_F = E_F^B \cdot \frac{1 - \nu_S \nu_F}{1 - \nu_F^2} \quad (3)$$

The preceding equations were obtained with the assumption that the film exhibits *perfect adhesion* to the film. Wuttig and coworkers (e.g. [66]) considered additionally the case of not perfectly bonded films. They introduced an adhesion parameter γ varying between 1 (perfect adherence) and 0 (no adherence). Equations (1) and (2) for the monolayer are then modified as:

$$Q_C^{-1} = Q_S^{-1} + 3\gamma^2 \cdot Q_F^{-1} \left(\frac{E_F h_F}{E_S h_S} \right) \quad (4)$$

$$\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} = \left(\frac{3\gamma^2 E_F}{E_S} - \frac{\rho_F}{\rho_S} \right) \left(\frac{h_F}{h_S} \right). \quad (5)$$

Equation (5) shows that the eigenfrequency of the composite, f_C , and thus the elastic modulus, depends on the degree of adherence. The eigenfrequency can be larger or smaller than that of the pure substrate. In the case of a non-perfect adherence ($\gamma < 1$) the contribution of the film is reduced so that the internal friction of the composite Q_C^{-1} is generally reduced (equation (4)).

Experimental

(a) Experimental setup: A new apparatus for high resolution damping measurements was developed in which the sample is excited to eigenvibrations with free ends. The specimen in the form of a rectangular bar, is supported by two wires (acting simultaneously as thermocouple wires, in this case Ni and NiCr) at the two nodes of oscillation. An important advantage of such an arrangement is that clamping the beam is completely avoided. The principle of the electrostatic excitation and detection system is described in an earlier paper [64]. The arrangement is shown schematically in Figure 1.

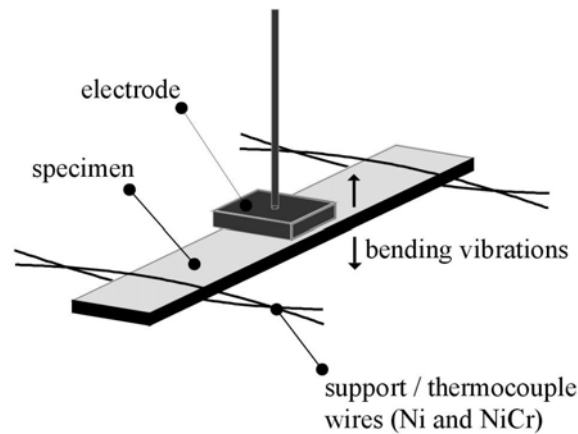


Fig. 1: Experimental arrangement of free-free vibrating sample.

The new apparatus allows simultaneous high precision measurement of internal friction and frequency.

The resonance frequency of a sample is one of its eigenfrequencies which is determined by the dimensions of the sample and the position of the wires. By changing the positions, different modes of oscillation are available which are important for measuring internal friction at different frequencies.

A high vacuum is required to protect the samples from possible contamination and to avoid external friction by gas molecules which can override the internal friction of the samples. The measurements are carried out in a vacuum of 10^{-6} to 10^{-5} mbar, where the parasitic contributions caused by gas molecules is expected to be lower (after [65]) than $0.5 \cdot 10^{-5}$ (for the usual sample geometries, see below). The vacuum chamber is additionally protected from external disturbances by an antivibration mounting.

(b) Substrates: Si-samples with dimensions of 50 mm x 5 mm and about 525 μm or 280 μm thickness were prepared from Si-wafers (100-orientation) of the same single crystal, supplied by CRYSTEC [93]. The polished surfaces were coated with additional layers of amorphous silicon nitride (SiN_x) acting as a diffusion barrier. After cleaning the surface by means of argon(Ar)-sputtering, Cu films with various thickness of 1, 2, 3, and 4 μm were deposited by magnetron sputtering with Ar-ions from a Cu target (base pressure of the vacuum chamber $\approx 10^{-9}$ mbar). A thin platinum (Pt) layer with 50 nm thickness was deposited on the opposite surface, for electrostatic excitation.

(c) Determination of the internal friction: Because the elastic moduli of silicon and copper vary differently with temperature, which affects the intensity of internal friction of a film, the equations (4) and (5) are combined so that the frequency-relation is also taken into account:

$$Q_F^{-1} = \left[\frac{Q_C^{-1} - Q_S^{-1}}{\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} + \frac{\rho_F h_F}{\rho_S h_S}} \right] \quad (6)$$

Furthermore, the adhesion coefficient γ is eliminated. The internal friction of a film is then given by the difference of the internal friction of the composite Q_C^{-1} and the substrate Q_S^{-1} (numerator), scaling with a factor which depends on the thickness ratio h_F / h_S and the frequencies (denominator). This method primarily prevents an artificial reduction of the intensity of internal friction with increasing temperature and film thickness. The scaling is implemented into a fitting routine called *Debye-Film* which was originally developed at *Max-Planck-Institut für Metallforschung* and further optimised for thin film applications. After the input of measured data, it is just necessary to enter the thickness of film h_F and substrate h_S . The thickness h_S of the substrate was determined by recalculating of frequency f_C of the composite to the frequency f_S (1st tone) of the substrate without film, assuming a perfectly adherent film ($\gamma = 1$, see equation 5).

$$f_S(300K) = \frac{f_C(300K)}{\sqrt{\left(\left(\frac{3E_F}{E_S} - \frac{\rho_F}{\rho_S} \right) \left(\frac{h_F}{h_S} \right) + 1 \right)}} = \frac{f_C(300K)}{\sqrt{\left(-1.445 \frac{h_F}{h_S} + 1 \right)}} \quad (7)$$

This procedure was tested on different copper films on silicon of which the frequency spectra of the bare substrate and the substrate / film - composite (C) were measured separately (thus the mean value -1.445 in equation 7). The substrate frequency f_S gives the thickness h_S by using equation (8) because the eigenfrequency f_S is related to the elastic modulus E in the case of the first tone.

$$h_S = \sqrt{\frac{k \rho_S l^4 f_S^2}{E}} \quad (8)$$

The thickness is given by the dimensions (l = length, h = height, k = correction constant) and material properties (E = elastic modulus, ρ = mass density) of the samples and the mode of oscillation.

(d) Adhesion: The adhesion coefficient γ can be calculated under a reasonable assumption of the elastic modulus E_F of the film. If the films are predominantly (111) textured, which is usually the case for thin copper films [101] the elastic modulus of the copper films can be assumed to be the uniaxial (in the case of flexural vibrations of very low amplitudes) modulus in [110]-direction (131 GPa at room temperature [91]). The elastic modulus of the Si

substrate is 169 GPa (in [110]-orientation of the longitudinal axis [63]). The adhesion coefficient can then be determined from the following equation:

$$\gamma = \sqrt{\left[\left(\frac{f_C^2 - f_S^2}{f_S^2} \right) + \left(\frac{\rho_F h_F}{\rho_S h_S} \right) \right] \cdot \left(\frac{E_S h_S}{3E_F h_F} \right)} \quad (9)$$

It has to be noted that the measurements of copper films on silicon and of the substrates alone have never given an indication of a decrease in adhesion. In other words, in each case (e.g. different substrate cleaning) and at all temperatures γ was found to be nearly 1 or 100 %, respectively.

Results

Figure 2 shows measurements of a Si substrate (525 μm thickness) and a composite sample after deposition of a 2 μm thick Cu layer.

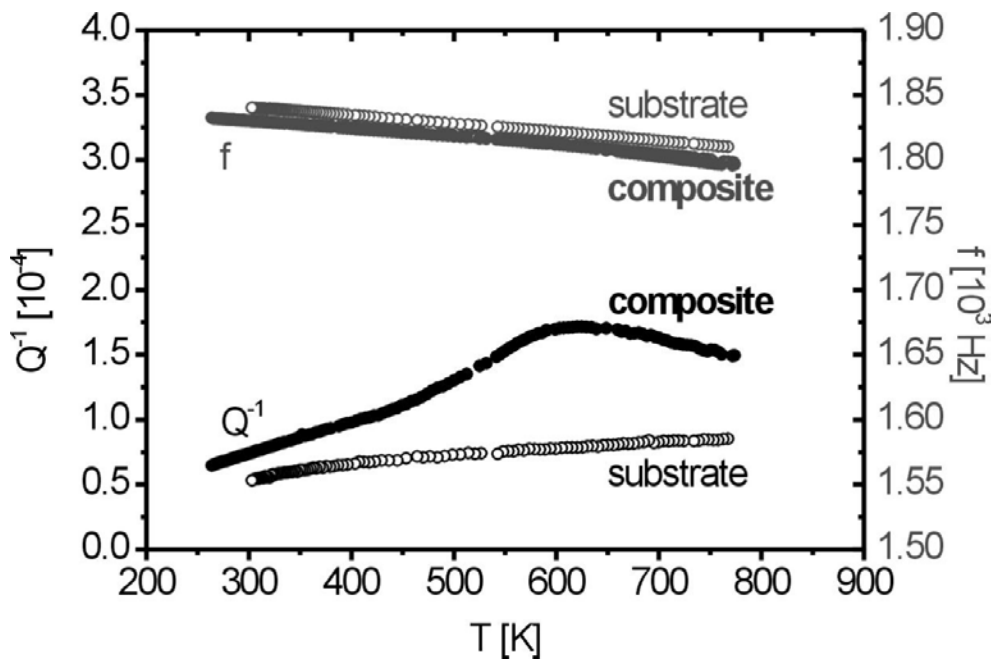


Fig. 2: Internal friction Q^{-1} and frequency f of a substrate and a composite consisting of substrate and film versus temperature T .

The damping of the substrate increases from about $Q^{-1} = 5 \cdot 10^{-5}$ at 300 K to about $8 \cdot 10^{-5}$ at 800 K. The precision of the measurements ranges $\Delta Q^{-1} = \pm 10^{-8}$. The internal friction of the composite, $Q_C^{-1}(T)$, shows a broad Debye peak around 600 K. The eigenfrequency of the composite, $f_C(T)$, is lower than that of the substrate, $f_S(T)$. This can be explained by the

higher specific density ρ_F of the attached Cu-film compared with that of Si (see eq. 2). The internal friction Q_F^{-1} in the films was determined from these data with the following procedure. Measurements on various substrates (before film deposition) showed that the various substrate spectra agree with each other within experimental error of 0.8 % and can be represented by a common polynomial fit, Q_S^{-1} . The internal friction Q_F^{-1} in the films with various thickness h_F was then calculated applying equation (6). The resulting internal friction spectra Q_F^{-1} of Cu films with various thickness between 1 μm and 4 μm on 525 μm thick Si substrates are shown in Figure 3.

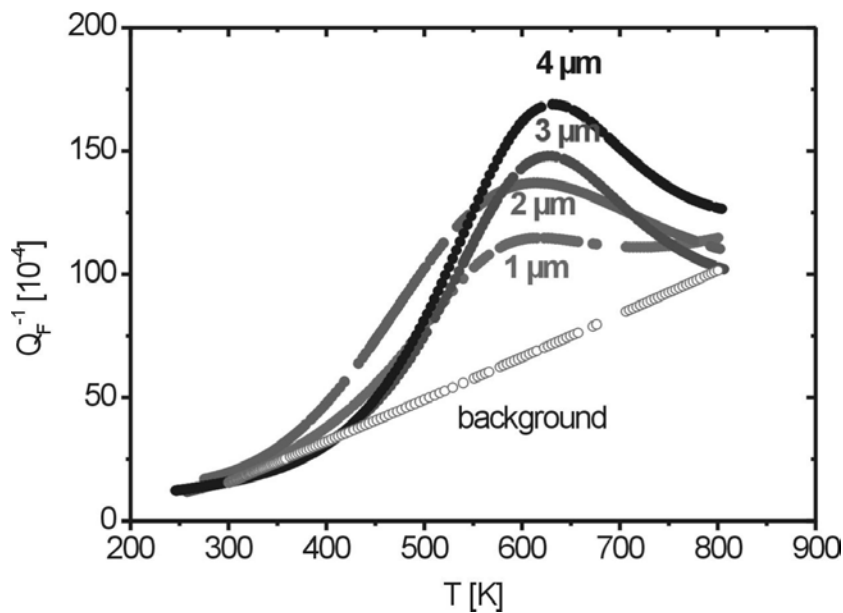


Fig. 3: Internal friction Q_F^{-1} in Cu-films versus T.

The loss spectra of the Cu films show a prominent peak between 600 and 635 K. With increasing film thickness h_F the height of the peak raises and its position shifts to higher temperatures. The activation enthalpy H was determined from the temperature shift of the peak with measuring frequency. Figure 4 shows measurements for the first tone (≈ 1 kHz) and fifth tone (≈ 13 kHz) of the flexure oscillations of a 2 μm film on a 280 μm substrate.

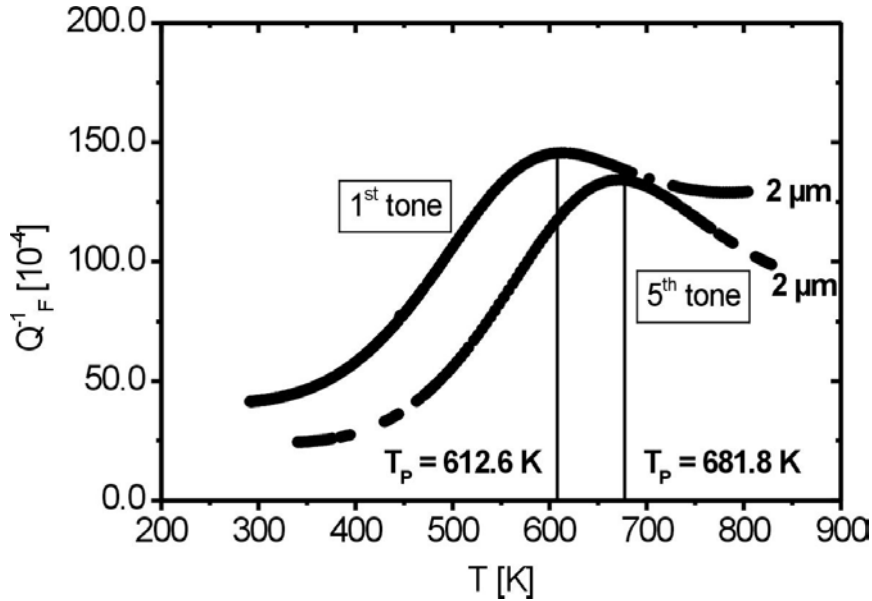


Fig. 4: Internal friction of a 2 μm Cu film at two different frequencies ($f_1 = 983$ Hz and $f_2 = 12.9$ kHz).

By using equation (10) an activation enthalpy H of 1.34 eV could be determined. A mean value of $H = 1.37 \pm 0.1$ eV was obtained from measurements on various samples of different film and substrate thickness.

$$H = k_B \frac{\ln(f_2/f_1)}{T_{m1}^{-1} - T_{m2}^{-1}} \quad (10)$$

Discussion

A great many experimental studies exist on films of Al and Al alloys deposited on silica [59] and silicon (monocrystals) (e.g. [70, 71, 102]). An internal friction peak around 300 - 350 K was assigned to grain boundary relaxation since the activation enthalpy was close to that for grain boundary diffusion in Al and Al alloys (about 0.6 eV in pure Al).

The behaviour of the present peak in Cu films on silicon substrates is different from that in Al films. The activation enthalpy (≈ 1.37 eV) is significantly higher than that for grain boundary diffusion in Cu (0.75 eV [27]) and much lower than that for self diffusion in Cu (2.04 eV [29]). An additional aspect comes from the thermal treatments during the internal friction measurements. During the heating (or cooling) cycles (300 - 800 K) the films are exposed to considerable tensile or compression stresses. These arise from the thermal misfit, i.e. different thermal expansion coefficients of Cu and Si, and range up to 200 MPa [7]. These large stresses lead to considerable plastic deformation (in the range of 10^{-3} - 10^{-2}) which is

associated with dislocation formation. These could be directly observed by in-situ TEM studies on similar specimens during heat-up [16, 17]. These properties and observations attribute the internal friction peak of copper thin films to dislocation relaxation. Dislocation segments are anchored between the film surface and the substrate/film boundary as observed in the TEM studies at elevated temperatures (in the range of the peak position, e.g. [16]) and are bowing out under stress during the flexural oscillations (as shown schematically in Figure 5).

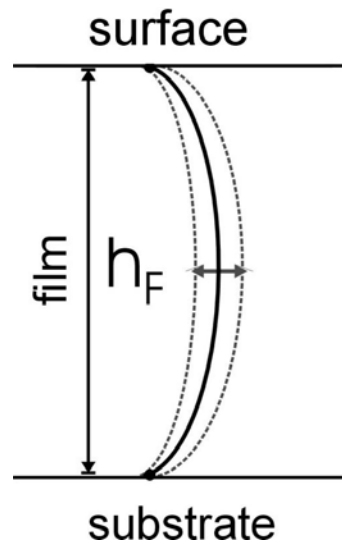


Fig. 5: Dislocation string model. The dislocation segments with length h_F are anchored between film surface and substrate.

The dislocation string model gives for the relaxation strength Δ for the bowing out of a dislocation segment:

$$\Delta = \beta \Lambda L^2, \quad (11)$$

where Λ is the dislocation density and β a numerical parameter in the range of 0.05 [107]. By assuming that the length of the bowing dislocation segments L is equal or smaller than the film thickness, i.e. $L \leq h_F$, the density of the (mobile) dislocation segments can be estimated from the peak intensities for each film thickness h_F . The dislocation densities vary between 10^{11} and 10^{12} m^{-2} for h_F between $4 \text{ }\mu\text{m}$ and $1 \text{ }\mu\text{m}$. The increase of the dislocation densities with decreasing film thickness is in agreement with x-ray-measurements [9, 10].

The activation enthalpy of the peak ($\approx 1.37 \text{ eV}$) points to a dragging mechanism of point defects, probably vacancies, by diffusion along the dislocation core. The peak shift to higher temperatures with increasing film thickness can be interpreted with successively longer segment lengths L .

A refined analysis of the peak temperature is based on a dislocation model derived by SCHOECK [104, 105, 106]. According to this model, the determining factors for dislocation mobility are the segment length L and the line density of pinning points along the dislocations. The latter refers to the pinning length l , which is the reciprocal value of the point defect concentration c_d around the dislocation core. Evidence for the dislocation model comes from measurements of passivated (by layers of SiN_x) copper films and films in contaminated films.

In the case that a film is contaminated (compared to pure films with the same thickness), the peak shifts to higher temperatures. This observation is obviously due to additional dragging of foreign atoms (probably oxygen).

On the other, hand the peak temperature of passivated films (compared to unpassivated films with the same thickness) is generally shifted to lower temperatures. Assuming that the concentration of point defects (probably vacancies produced by plastic deformation) in passivated and unpassivated films is equal (feasible because of the high densities of diffusion shortcuts), we can analyse the different peak temperatures T_m of passivated (P) and unpassivated (oP) films with respect to the segment length L of a dislocation. According to the SCHOECK-model, the relative segment lengths can be calculated from the peak positions T_m and the diffusion data at that temperature (Tab. 2.1.1).

$$\frac{L(\text{oP})}{L(\text{P})} = \sqrt{\frac{T_m(\text{P}) \cdot \exp(H_c / k_B T_m(\text{P}))}{T_m(\text{oP}) \cdot \exp(H_c / k_B T_m(\text{oP}))}} \quad (12)$$

As a result, the dislocation segments of the unpassivated (oP) films are roughly two times longer than those of the passivated (P) films. The binding enthalpy of vacancies to a dislocation can be assumed to be the difference (0.16 eV) between the activation enthalpy of core diffusion from literature data (1.21 eV, [28]) and the activation enthalpy (1.37 eV) determined from the internal friction peak. The main result is that the peak shift to higher temperatures with increasing film thickness can be interpreted with successively longer segment lengths L .

This result is in agreement with dislocation models (see e.g. [1, 2, 4]), which explain the different stresses in passivated and unpassivated films with constraints to the long-range dislocation mobility: the shorter the dislocation segments the more restricted the long-range mobility is during dislocation glide. Therefore, it can be concluded that both the local (measured by mechanical spectroscopy) and the long-range dislocation mobility (measured e.g. by wafer curvature) are primarily controlled by geometrical constraints (L or l) of the dislocations.

In fact, there are correlations between the mechanical properties of thin films and the internal friction properties. Especially in the case of vacuum break (contaminations between the film and a passivation layer), there is no shift of the peak temperature (compared to the film with the same thickness and without vacuum break). As a result, significant contamination does not occur from the surface/interface (see Fig. 5) into the film (no change of concentration of point defects around the dislocation core) and the segment lengths L are equal. On the other hand, the mechanical stresses in that films (determined by wafer curvature measurements) are also nearly the same. This means that the segment lengths L must be also equal. In a second case of vacuum break where the mechanical stresses are considerably different, the peak temperatures are also different so that the higher stresses are associated with a lower peak temperature. This can also be explained with smaller segment lengths L , according to the dislocation model.

A.1. Liste der technischen Geräte

Bezeichnung	Gerätekategorie	Hersteller	Gerätetyp
Netzteil Ofenheizung	Gleichspannungsnetzteil	Hewlett-Packard	HP 6024 A
T-Messung Ofen	Temperaturregler Regelungssoftware	Eurotherm Eurotherm	2404 IPS Version 3.09.
Pumpstand	Turbomolekularpumpe Drehschieberpumpe Druckmess-/ Steuerungsgerät	Leybold Leybold Leybold	Turbovac 151 Trivac D 4 B Combivac CM 31
Ölpumpe	Drehschieberpumpe	Leybold	Trivac D 4 B
HF Oszillator	Schwingkreis	Ingenieur-Büro J.-P. Jeanneret Colombier, Schweiz	Oszillator HF 60 MHz
HF Demodulator	Demodulator	Boonton	Modulation Meter 8211
AC/DC Spannung	DC Spannungsquelle/ Schwingsregler	Telbit	Amplifier Filter T-4403
HP/TP Filter	2-Kanal Frequenzfilter	Krohn-Hite	Model 3362 Filter
HF Verstärker	AC Verstärker	Telbit	HV Amplifier T-4404
Relais	Umschaltgerät	Telbit	IEC Bus Interface
A/D Konverter	Signalwandler	Analogic	Interconnect Box STB Fast 95251311
Datenerfassung	Messkarte	Analogic	Fast 16-1-1
Oszilloskop	2-Kanal - Signalanzeige	Tektronix	SC 502
Frequenzmessung	Frequenzzähler	Hewlett-Packard	HP 5316 B
PC Steuerung/ Messprogramm (+ Datenerfassung)	Computer Testpoint GPIB-Karte	PC Service Keithley Keithley	Intel Pentium II 400 Version 3.4. KPC-488.2
T-Messung Probe	Digitalmultimeter	Keithley	DMM 192

A.2. Substratdicken aus der Dickenprotokollierung des Herstellers

Vor der Probenpräparation der Substrate wurden die Dicken der Siliziumscheiben an 5 Messpunkten (MP 1 bis MP 5) bestimmt (Abb. A.2.1). Die Ergebnisse wurden in den Tabellen A.5.1 und A.5.2 (jeweils grau unterlegt) zusammengefasst. Die eigentliche Präparation der Substrate erfolgte anschließend durch Schneiden (Abb. A.2.2) und Beschichten mit Siliziumnitrid (SiN_x , Dicke 50 nm).

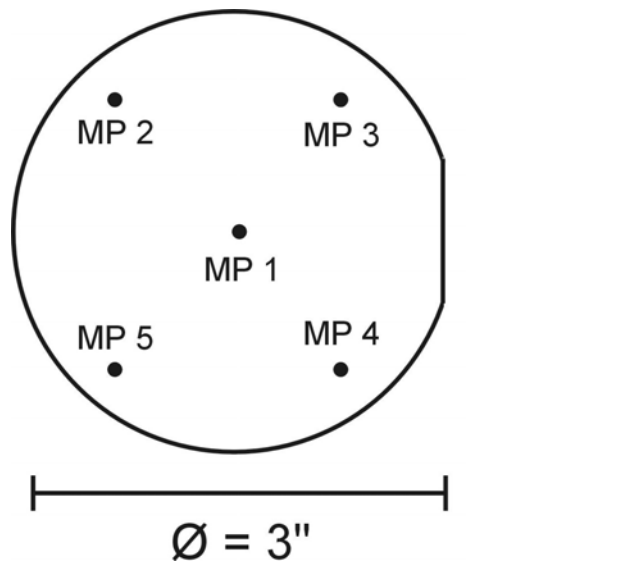


Abb. A.2.1: Dickenmessung der Siliziumscheiben, aus denen die balkenförmigen Proben hergestellt wurden. Die Oberflächen sind stets in Richtung (100) orientiert.

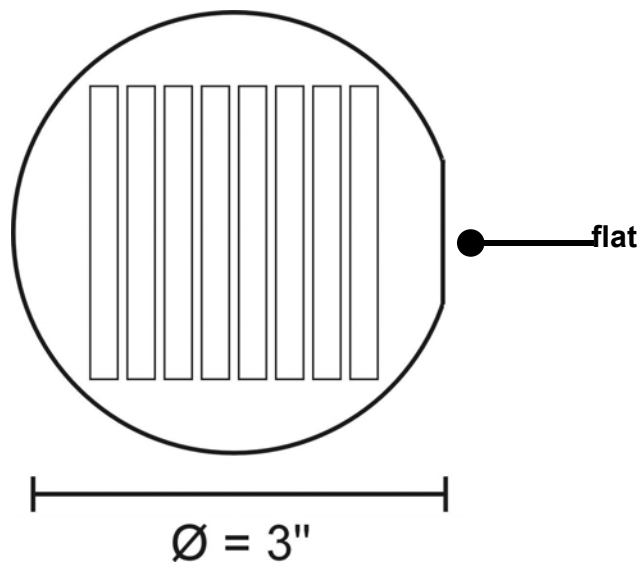


Abb. A.2.2: Die Substratproben wurden mit einer Diamantsäge aus Scheiben mit einem Durchmesser von 3 Zoll (76 mm) geschnitten. Die Ausrichtung ihrer Längsachse erfolgte parallel zum sog. flat, so dass sie einheitlich entlang der <110>-Achse ausgerichtet waren.

A.3. Bestimmung der Substratdicken aus Frequenzmessungen f_s

Die Eigenfrequenz f_0 einer balkenförmigen Probe ist bei Raumtemperatur (300 K) durch die Gleichung 2.4.14 gegeben:

$$f_0 = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{h_s}{l_s^2} \sqrt{\frac{E}{k\rho_s}}$$

Aus der gemessenen Eigenfrequenz f_0 eines Siliziumsubstrats, seiner Materialgrößen (E-Modul E , Massendichte ρ_{Si}) und der entsprechenden Probengeometrie (Länge l und Konstante k) ergibt sich folglich die Substratdicke h_s .

$$h_s = \sqrt{\frac{k\rho_s l^4 f_s^2}{E}} = \sqrt{8.14876 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot f_s^2}$$

$$\rho_s = 2329 \text{ kg m}^{-3}$$

$$l = 0.05 \text{ m}$$

$$k (\text{Si}) = 0.9471 (525 \mu\text{m})$$

$$E = 169.5 \text{ GPa}$$

$$k (\text{Si}) = 0.9470 (280 \mu\text{m})$$

Anpassung der gemessenen Frequenzverläufe von acht Substratproben.

Die Substratdicken h_s wurden, entsprechend der Frequenzen f_0 bei 300 K, nach der vorherigen Gleichung, berechnet. Die entsprechenden Spalten sind grau unterlegt.

Identifikation			Frequenzen f_s [Hz] in Abhängigkeit von T [K]						
Spektrum	Scheibe Nr.	h_s (300 K) [μm]	290	300	400	500	600	700	800
U136	6	530.6	1857.6	1857.0	1850.9	1844.6	1838.1	1831.3	1824.2
U134	1	528.1	1849.0	1848.4	1842.4	1836.2	1829.7	1823.0	1816.1
U113	2	527.6	1847.1	1846.5	1840.5	1834.3	1827.7	1820.9	1813.9
U135	5	525.6	1843.8	1843.2	1837.2	1831.0	1824.5	1817.8	1810.9
U137	7	525.4	1839.4	1838.8	1832.9	1826.7	1820.3	1813.6	1806.6
U133	3	525.0	1838.0	1837.4	1831.4	1825.2	1818.7	1812.0	1804.9
U110K4	2	527.5	1846.8	1846.2	1840.2	1833.9	1827.4	1820.7	1813.7
U115K4	2	526.9	1844.9	1844.3	1838.4	1832.2	1825.7	1818.9	1811.8

Tab. A.3: Gemessene Substratfrequenzen bei verschiedenen Temperaturen. Die entsprechenden Anpassungsparameter der experimentellen Kurven sind der Tabelle A.4.1 zu entnehmen.

A.4. Ermittlung einer allgemeinen Anpassungsfunktion für die Substratfrequenzen f_s

Die temperaturabhängigen Frequenzen der Substrate (Tab. A.3) wurden parabolisch angepasst (Parameter A, B und C). Die Mittelwerte (grau unterlegt, unten) aus B und C sind von nun an die Anpassungsparameter für die Substratfrequenzen f_s , auf deren Grundlage die Vorverarbeitung der Spektren erfolgt (Gl. 3.2.2). Zur Kontrolle wurden die Frequenzen an 2 Stützstellen (300 und 800 K) mit den Mittelwerten nachgerechnet. Die Werte mit den größten Abweichungen, mit jeweils 0.5 Hz, wurden ebenfalls grau unterlegt.

Identifikation			Anpassungsparameter			Kontrolle	
Spektrum	Scheibe Nr.	f_s	A	B [$\cdot 10^{-2}$]	C [$\cdot 10^{-5}$]	300 K	800 K
U136	6	531	1873.6	-5.175	-1.246	1857.2	1824.7
U134	1	528	1864.9	-5.138	-1.214	1848.5	1816.0
U113	2	528	1863.0	-5.101	-1.341	1846.6	1814.1
U135	5	527	1860.1	-5.284	-1.076	1843.6	1811.2
U137	7	525	1855.0	-4.990	-1.333	1838.6	1806.1
U133	3	525	1853.7	-5.018	-1.341	1837.2	1804.8
U110K4	2	528	1862.7	-5.151	-1.198	1846.3	1813.8
U115K4	2	527	1860.3	-4.886	-1.464	1843.9	1811.4
			Mittelwerte	-5.09288	-1.2717		

Tab. A.4.1: Anpassungsparameter (A, B, C) der gemessenen Substratfrequenzen f_s bei verschiedenen Temperaturen. Die Mittelwerte von B und C wurden für eine allgemeine Anpassungsfunktion der Substratfrequenzen zur Vorverarbeitung der Dämpfungsspektren verwendet.

A.5. Vergleich der Ergebnisse aus der Dickenprotokollierung mit denjenigen aus den Frequenzmessungen

Nominelle Dicke 525 μm , Charge S 2362

Scheibe Nr.	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	MP 5	Mittlere Dicke h_s	Gemessene Dicke h_s (300 K)
1	524	524	523	518	527	523	528 (1)
2	519	522	522	523	524	522	528 (2)
3	525	525	525	526	524	525	525 (1)
4	526	522	525	526	526	525	
5	525	523	525	524	523	524	527 (1)
6	529	527	530	529	530	529	531 (1)
7	523	526	527	525	525	525	525 (1)
8	525	525	526	524	525	525	
9	525	524	525	524	525	525	
10	527	529	528	525	526	527	

Nominelle Dicke 280 μm , Charge S 2358

Scheibe Nr.	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	MP 5	Mittlere Dicke h_s	Gemessene Dicke h_s
1	278	277	277	278	277	277	
1b	281	282	282	279	281	281	
2	284	280	283	286	286	284	291 (3)
4	279	277	276	277	277	277	
4b	268	274	268	277	267	271	
5	284	282	283	282	282	283	286 (3)
6	277	278	276	276	277	277	279 (3)
7	282	280	281	283	280	281	284 (1)
9	277	277	281	279	277	278	
10	278	277	278	281	278	278	

Tab. A.5.2: Substratdicken der nominell 525 μm und 280 μm dicken Substrate, zum einen aus dem Mittelwert der Dickenprotokollierung an 5 Messpunkten (grau unterlegt), zum anderen aus den Frequenzmessungen (ganz rechts). Die Anzahl der jeweils zu Grunde liegenden Messungen steht in Klammern ().

A.6. Ermittlung der Substratfrequenzen f_s aus den Verbundfrequenzen f_c
Beispiel: Cu 2 μm auf 525 μm dickem Substrat, Messung U110

Frequenzanalyse

Ermittlung der zu erwartenden Substratfrequenzen ($f_s(300\text{K}) = f_c(300\text{K}) \cdot (1.445 \cdot h_F / h_S)^{-0.5}$)

Formel = $\$E\$15 * ((\$F\$15 * \$G\$15 / \$H\$15 + 1)^{-0.5})$

Messung	Datensatz:	$f_c(300\text{K})$	B	h_F	h_S
U110_K4		1841.15	-1.44E+00	2.00E+00	527.6
Cu 2 μm		1846.20			
	Ergebnis:	$f_s(300\text{K})$			

Berechnung der Frequenzverläufe der Substrate:

Parabolische Fits der allgemeinen Form: $f(T) = A + BT + CT^2$

Formel, für A = $\$M\$27 - \$F\$27 * 300 - \$G\$27 * 300^2$

Formel, allgemein Substrat = $\$E\$27 + \$F\$27 * (\$J\$25 : \$T\$25) + \$G15 * (\$J\$25 : \$T\$25)^2$

Fit-Parameter f_c	A	B	C
	1858.06373	-5.21E-02	-1.44E-05
	1862.62	-5.09E-02	-1.27E-05 f (T)
Fit-Parameter f_s , allgemein	A	B	C

Berechnung der Dicke h_s des Substrats

Substrat	Datensatz:	F	ρ [kg m ⁻³]	Länge ⁴ [m ⁴]	$f_s(300\text{K})$	E (Si) [N m ⁻²]
S2362 S2		0.9488807	2.33E+03	6.25E-06	1846.20	1.69E+11
		527.48				
	Ergebnis:	$h_s(300\text{K})$ [μm]				

Temperatur [K]	0	100	200	300	400
f_c [Hz]	1858.06	1852.71	1847.08	1841.15	1834.94
f_s [Hz]	1862.62	1857.40	1851.93	1846.20	1840.22

Temperatur [K]	500	600	700	800	900
f_c [Hz]	1828.44	1821.65	1814.58	1807.22	1799.57
f_s [Hz]	1833.98	1827.49	1820.74	1813.74	1806.49

Tab A.6.1: Auswerteroutine zur Ermittlung der Substratdicken h_s und des Achsenabschnittes A aus dem temperaturabhängigen Frequenzverlauf $f_c(T)$ der Substrat / Schicht – Verbunde.

Ermittlung der Substratfrequenzen f_s aus den Verbundfrequenzen f_c

Beispiel: Cu 2 μm auf 525 μm dickem Substrat, Messung U115

Frequenzanalyse

Ermittlung der zu erwartenden Substratfrequenzen ($f_s(300\text{K}) = f_c(300\text{K}) \cdot (1.445 \cdot h_F/h_S)^{-0.5}$)

$$\text{Formel} = \text{E}15 \cdot ((\text{F}15 \cdot \text{G}15 / \text{H}15 + 1)^{-0.5})$$

Messung	Datensatz:	$f_c(300\text{K})$	B	h_F	h_S
U115_K4		1839.2	-1.44E+00	2.00E+00	527.6
Cu 2 μm		1844.24			
	Ergebnis:	$f_s(300\text{K})$			

Berechnung der Frequenzverläufe der Substrate:

Parabolische Fits der allgemeinen Form: $f(T) = A + BT + CT^2$

$$\text{Formel, für } A = \text{M}27 - \text{F}27 \cdot 300 - \text{G}27 \cdot 300^2$$

$$\text{Formel, allgemein Substrat} = \text{E}27 + \text{F}27 \cdot (\text{J}25 : \text{T}25) + \text{G}15 \cdot (\text{J}25 : \text{T}25)^2$$

Fit-Parameter f_c	A	B	C
	1856.853	-5.53E-02	-1.17E-05
	1860.67	-5.09E-02	-1.27E-05 f(T)
Fit-Parameter f_s , allgemein	A	B	C

Berechnung der Dicke h_s des Substrats

Substrat	Datensatz:	F	ρ [kg m^{-3}]	Länge ⁴ [m^4]	$f_s(300\text{K})$	E (Si) [N m^{-2}]
S2362 S2		0.9488807	2.33E+03	6.25E-06	1844.24	1.69E+11
		526.92				
	Ergebnis:	$h_s(300\text{K})$ [μm]				

Berechnete Frequenzverläufe f_c und f_s

Temperatur [K]	0	100	200	300	400
f_c [Hz]	1856.85	1851.21	1845.34	1839.23	1832.89
f_s [Hz]	1860.67	1855.45	1849.97	1844.24	1838.26

Temperatur [K]	500	600	700	800	900
f_c [Hz]	1826.31	1819.51	1812.47	1805.19	1797.69
f_s [Hz]	1832.02	1825.53	1818.79	1811.79	1804.53

Tab A.6.2: Auswerteroutine zur Ermittlung der Substratdicken h_s und des Achsenabschnittes A aus dem temperaturabhängigen Frequenzverlauf $f_c(T)$ der Substrat / Schicht - Verbunde.

A.7. Eingabe von Daten der Substrate zur Spektrenanpassung der Dämpfung der Substrat / Schicht – Verbunde

Dämpfung	$Q_S^{-1} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 + GT^6 + HT^7$	
	525 µm dicke Substrate	280 µm dicke Substrate
Koeffizienten	Numerische Werte	
A	-3.56471E-4	-0.00183
B	4.53872E-6	2.28119E-5
C	-2.22241E-8	-1.18801E-7
D	6.40121E-11	3.39557E-10
E	-1.14086E-13	-5.3124E-13
F	1.23199E-16	4.26042E-16
G	-7.34584E-20	-1.36475E-19
H	1.85224E-23	
Frequenz	$f_s = A + BT + CT^2$	
A	individuell	individuell
B	-0.05092875	-0.02338522
C	-1.2717E-5	-5.05632481E-6

Tab. A.7: Spektrenparameter zur Eingabe in die Anpassungsroutine, mit deren Hilfe ein Teil der Vorverarbeitung der Messdaten erfolgte, wie der Abzug der Substrat-Dämpfung Q_S^{-1} , die Frequenzkorrektur etc.

A.8. Torsionspendel (1 ... 20 Hz)

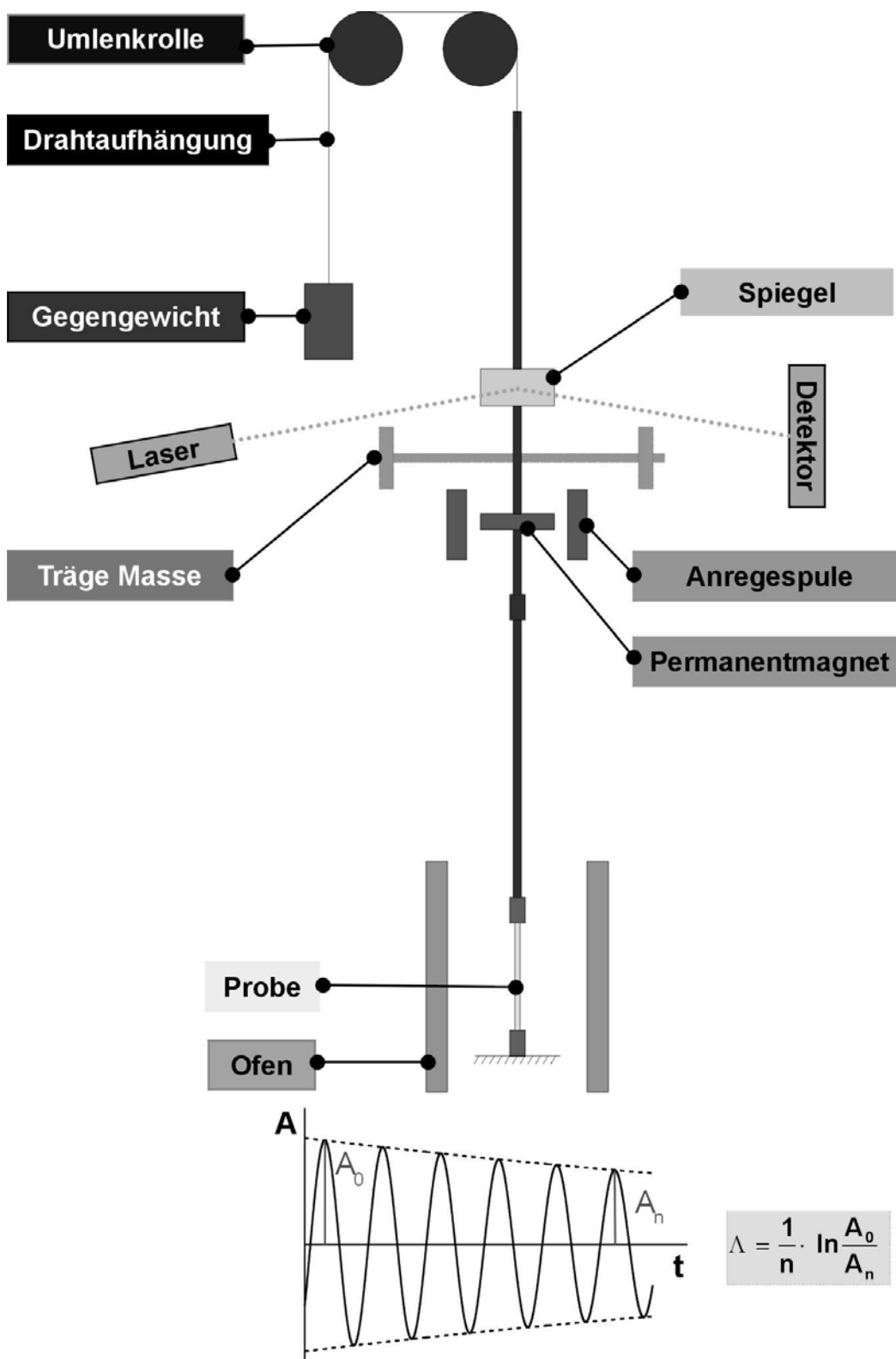


Abb. A.8: Schematischer Aufbau eines Torsionspendels und das zugehörige Messprinzip. Eine Probe wird mittels Anregespule und Permanentmagnet zu Torsionsschwingungen angeregt. Die Frequenz wird durch die träge Masse reguliert. Die Auslenkung wird optisch, mit einem Lichtzeiger gemessen.

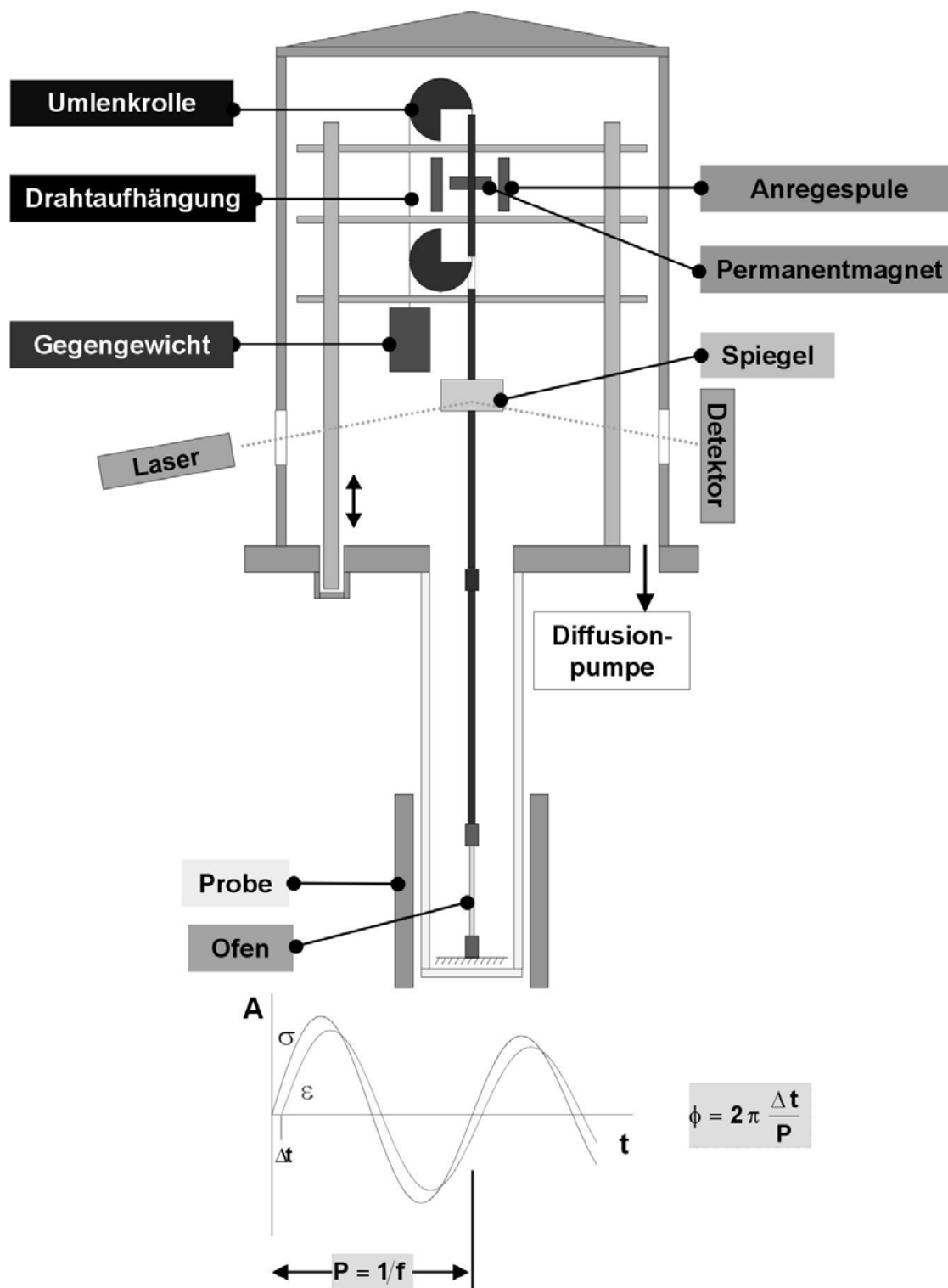
A.9. Torsionspendel (10^{-4} ... 10 Hz)

Abb. A.9: Schematischer Aufbau eines Torsionspendels und das zugehörige Messprinzip. Der wesentliche Unterschied zur vorherigen Apparatur besteht im Fehlen der trägen Massen. Außerdem wird die Dämpfung aus der Phasenverschiebung bestimmt.

A.10. Software für Dämpfungsmessungen

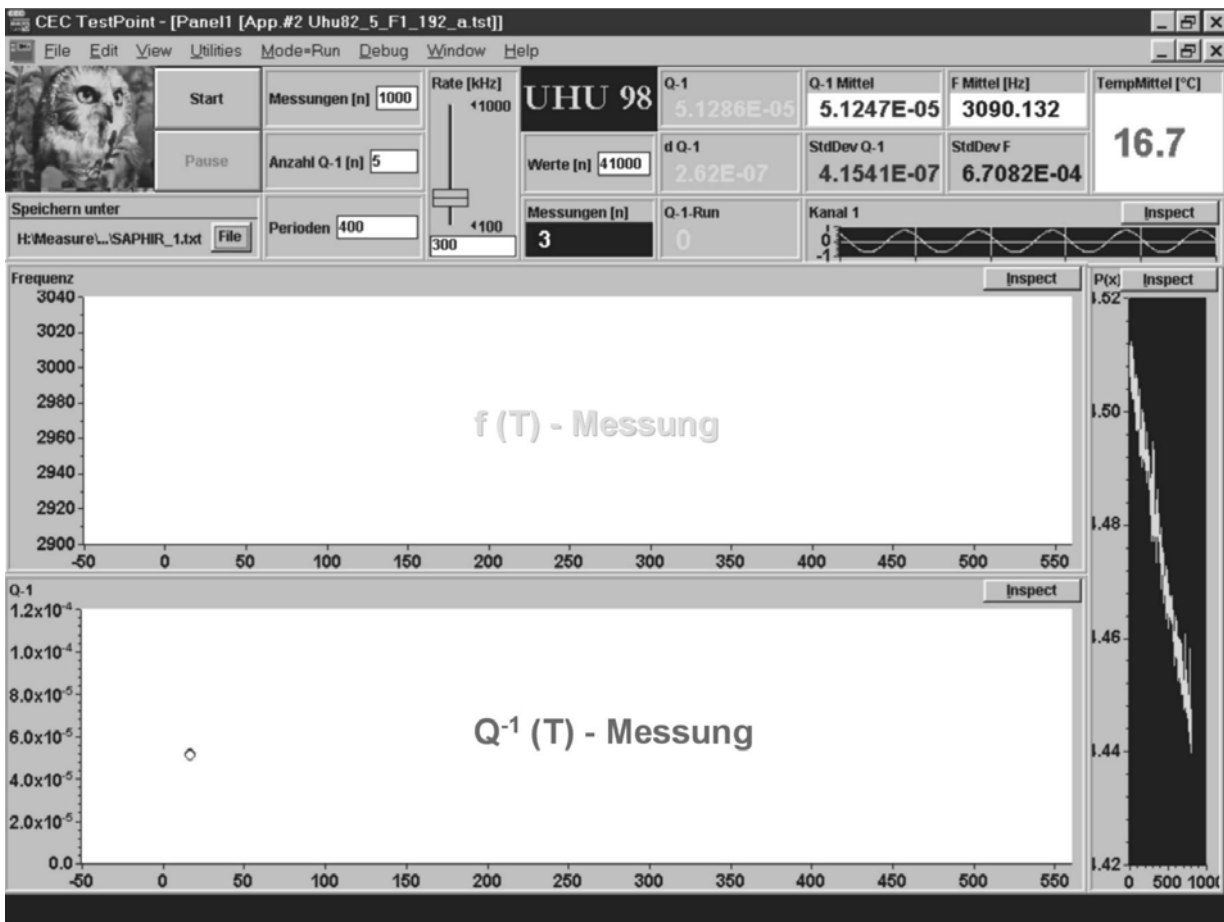


Abb. A.10: Das Bild zeigt die Bedienoberfläche zur Steuerung und Anzeige der Dämpfungsmessungen. Im oberen Teil werden Parameter eingegeben (links), wie die Abtastrate und die Anzahl der einzelnen Dämpfungswerte pro Messpunkt. Rechts davon werden die Einzelwerte, die Gesamtwerte und die Frequenz, inklusive der jeweiligen Standardabweichungen, angezeigt. Ganz rechts erscheint die Temperatur des vorherigen Messwertes. Darunter (quer) befinden sich die Fenster des aktuellen Signals der abklingenden Probenschwingung und des logarithmischen Dekrements (ganz rechts). Die Messkurven der Frequenz (oben) und der Dämpfung (unten) werden in den beiden hellen Fenstern aufgezeichnet.

A.11. Software für Temperaturmessungen

IPSG V3.09 : OPERATING LIST			
File	Screens	Access	Help
Mode : Online		Access : Level Three	
Instrument 2 2404 (PID Programmer)			
<u>General Loop Parameters</u>			
Process Value	23.0 °C	Control Mode	Auto
Working Setpoint	23.3 °C		
Working OP	80.0 %		
Error	-0.3 °C		
Output Power	80.0 %		
Target Setpoint	91.2 °C	Setpoint Select	SP 2
Setpoint 1	550.0 °C		
Setpoint 2	91.2 °C		
<u>Program and Ramp Parameters</u>			
Setpoint Rate Limit	3.5 /Min	SRL Status	Active
Setpoint Ramp	Enabled	Ramp Status	Ramping
Holdback Value	3.5 °C	Holdback Type	High
		Holdback Status	Inactive
		Holdback	Enabled
Program Status	Reset	Fast Run	No
Advance Segment	No	Skip Segment	No
End Output Level	0.0 %		
Program SP	n/a		
Press F1 For Help			

Abb. A.11: Oberfläche des Programms *IPSG*[®] von Eurotherm[™] zur Steuerung des Temperaturreglers. Damit ist auch ein Zugriff auf sämtliche Geräteeinstellungen möglich. Wesentliche Steuerungselemente sind beispielsweise der Zielpunkt (*Setpoint*) und die Heiz- /Kühlraten (*Ramp*).

B.1. Temperaturabhängige Elastizitätsmoduln von Kupfer

$$E_{110}^{-1} = E_{100}^{-1} - 3(E_{100}^{-1} - E_{111}^{-1}) \cdot \Gamma \quad \Gamma(110) = 0.25$$

Anpassungsparameter für E_{110} (300 – 800 K)

$$E_{110} = 145.694 - 0.0488 T - 1.1655 \cdot 10^{-6} T^2$$

T [K]	E_{100}^{-1} [10^{-12} Pa $^{-1}$]	E_{111}^{-1} [10^{-12} Pa $^{-1}$]	E_{110}^{-1} [10^{-12} Pa $^{-1}$]	E_{110} [10^9 Pa]
300	14.956	5.200	0.7639	130.9
350	15.272	5.285	0.7782	128.5
400	15.635	5.380	0.7944	125.9
450	15.978	5.469	0.8096	123.5
500	16.375	5.570	0.8271	120.9
550	16.756	5.669	0.8441	118.5
600	17.155	5.778	0.8622	116.0
650	17.612	5.889	0.8820	113.4
700	18.054	6.000	0.9014	110.9
750	18.565	6.123	0.9234	108.3
800	19.054	6.239	0.9443	105.9

Tab. B.1: Die Elastizitätsmoduln wurden mit den von CHANG und HIMMEL [81] angegebenen Koeffizienten berechnet. Γ ist der Orientierungsfaktor in der kristallografischen Richtung $\langle 110 \rangle$.

B.2. Temperaturabhängige Elastizitätsmoduln von Silizium

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}}$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}$$

$$E_{hkl}^{-1} = s_{11} - [2(s_{11} - s_{12}) - s_{44}] \cdot \Gamma \quad \Gamma(110) = 0.25$$

Anpassungsparameter für E_{110} (293 – 923 K)

$$E_{110} = 172.851 - 0.0108 T - 1.8915 \cdot 10^{-6} T^2$$

T [K]	E_{110}^{-1} [10^{-12} Pa^{-1}]	E_{110} [10^9 Pa]
293	5.8988	169.5
323	5.9110	169.2
373	5.9305	168.6
423	5.9525	168.0
473	5.9805	167.2
523	5.9993	166.7
573	6.0150	166.3
623	6.0480	165.3
693	6.0735	164.6
723	6.0978	164.0
773	6.1255	163.3
823	6.1473	162.7
893	6.1813	161.8
923	6.2180	160.8

Tab. B.2: Elastizitätsmoduln von Silizium in der Richtung <110> nach den elastischen Konstanten von OVER et al. [63].

- [1] M.F. Doerner, W. D. Nix; *Stresses and Deformation Processes in Thin Films on Substrates*; Solid State and Materials Sciences, 14 (3), p. 225 (1988)
- [2] E. Arzt; *Size Effects in Materials Due to Microstructural and Dimensional Constraints: A Comparative Review*; Acta mater., Vol. 46, No. 16, p. 5611 (1998)
- [3] C.V. Thompson; *Grain Growth in Thin Films*; Annu. Rev. Mater. Sci, 20, p. 245 (1990)
- [4] W.D. Nix; *Mechanical Properties of Thin Films*; Metallurgical Transaction A, 20 A, p. 2217 (1989)
- [5] F.R. Brotzen; *Mechanical Testing of Thin Films*; International Materials Reviews, Vol. 39, No. 1, p. 24 (1994)
- [6] R.-M. Keller; *Thermomechanisches Verhalten und Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten*, Dissertation, Universität Stuttgart (1996)
- [7] D. Weiss; *Deformation Mechanisms in Pure and Alloyed Copper Films*, Dissertation, Universität Stuttgart (2000)
- [8] C. Eberl; *Substratkrümmungsmessungen mit einem neuen kapazitiven Meßsystem*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2001)
- [9] A. Kretschmann; *Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Kupfer-Dünnschichten mit röntgenographischen Spannungsmessmethoden*, Dissertation, Universität Stuttgart (1997)
- [10] R.-M. Keller, S.P. Baker, E. Arzt; *Quantitative Analysis of Strengthening Mechanisms in Thin Cu Films: Effects of Film Thickness, Grain Size, and Passivation* J. Mater. Res., Vol. 13, No. 5, p. 1307 (1998)
- [11] W.D. Nix, B.M. Clemens; *A Mechanism for Intrinsic Tensile Stresses in Thin Films*; J. Mater. Res., Vol. 14, No. 8, p. 3467 (1999)
- [12] S-K. Rha, W-J. Lee, S-Y. Lee, D-W. Kim, C-O. Park; *Grain Growth of Copper Films Prepared by Chemical Vapour Deposition*; Journal of Materials Science: Materials in Electronics 8, p. 217 (1997)
- [13] G. Gutekunst, J. Mayer, V. Vitek, M. Rühle; *Atomic Structure of Epitaxial Nb-Al₂O₃ Interfaces, I. Coherent Regions*; Phil. Mag. A, Vol. 75, No. 5, p. 1329 (1997)
- [14] L.B. Freund; *The Stability of a Dislocation Threading a Strained Layer on a Substrate*; Journal of Applied Mechanics, 54, p. 553 (1987)
- [15] C.V. Thompson; *The Yield Stress of Polycrystalline Thin Films*; J. Mater. Res.; 8 (2), p. 237 (1993)

-
- [16] G. Dehm, E. Arzt; *In-Situ Transmission Electron Microscopy Study of Dislocations in a Polycrystalline Cu Thin Film Constrained by a Substrate*; Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 8, p. 1126 (2000)
- [17] G. Dehm, B.J. Inkson, T.J. Balk, T. Wagner, E. Arzt; *Influence of Film/Substrate Interface Structure on Plasticity in Metal Thin Films*; MRS Spring Meeting, Proceedings 673 (2001).
- [18] M. Ronay; *Yield Stress of Thin fcc Polycrystalline Metal Films Bonded to Rigid Substrates*; Phil. Mag. A, 40 (2), p. 145 (1979)
- [19] M.F. Doerner, D.S. Gardner, W.D. Nix; *Plastic Properties of Thin Films on Substrates as Measured by Submicron Indentation Hardness and Substrate Curvature Techniques*; J. Mater. Res., 1, p. 845 (1986)
- [20] P.A. Flinn; *Measurement and Interpretation of Stress in Copper Films as a Function of Thermal History*; J. Mater. Res., Vol. 6, No. 7, p. 1498 (1991)
- [21] M. Ohring; *The Materials Science of Thin Films*; S. 435; Acad. Press, London (1992)
- [22] E. Arzt, M.F. Ashby, R.A. Verrall; *Overview No. 33: Interface Controlled Diffusional Creep*; Acta Mater. Vol. 31, No. 12C, p. 1977 (1983)
- [23] J.L. Brocquet, G. Brebec, Y. Limoge; *Diffusion in Metals and Alloys*; Materials Science and Technology, Eds. R. W. Cahn, P. Haasen; Chapter 8, Elsevier Science Publishers BV (1983)
- [24] R.-M. Keller, S.P. Baker, E. Arzt; *Stress-Temperature Behavior of Unpassivated Thin Copper Films*; Acta mater., Vol. 47, No. 2, p. 415 (1999)
- [25] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust; *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Chapter 3; John Wiley & Sons Ltd., 3rd Edition (1995)
- [26] Landolt-Börnstein; *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*; Neue Serie; Gesamtherausgabe O. Madelung, Gruppe III, *Kristall- und Festkörperphysik*, Band 26, *Diffusion in festen Metallen und Legierungen*, Herausgeber: H. Mehrer, Springer-Verlag Heidelberg (1990)
- [27] T. Surholt, Chr. Herzig; *Grain Boundary Self-Diffusion in Cu Polycrystals of Different Purity*; Acta mater., Vol. 45 No. 9, p. 3817 (1997)
- [28] H.J. Frost, M.F. Ashby; *Deformation-Mechanism Maps. The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*; Pergamon Press, Oxford, p. 6 (1982)
- [29] K. Maier; *Self-Diffusion in Copper at "Low" Temperatures*; Phys. Stat. Sol. (A) 44, p. 567 (1977)

-
- [30] R.W. Balluffi; *On Measurements of Self-Diffusion Rates Along Dislocations in FCC Metals*; Phys. Stat. Sol., 42, p. 11 (1970)
- [31] D.B. Butyrniewicz, J.R. Manning, M.E. Read; *Diffusion Rate Data and Mass Transport Phenomena for Copper Systems*; INCRA Series on The Metallurgy of Copper V; International Copper Research Association, Inc., Library of Congress Catalogue Card Number: 77-90485 (1977)
- [32] S.P. Baker, Y.-C. Joo, M.P. Knauß, E. Arzt; *Electromigration Damage in Mechanically Deformed Al Conductor Lines: Dislocations As Fast Diffusion Paths*; Acta Mater. 48, p. 2199 (2000)
- [33] W. Riehemann; *Metallische Werkstoffe mit extremer innerer Reibung und deren Messung*; Habilitationsschrift, Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, Technische Universität Clausthal (1994)
- [34] R. de Batist; *Mechanical Spectroscopy*; Materials Science and Technology, Vol 2B, *Characterization of Materials*, Part II; Editors: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994)
- [35] A.S. Nowick, B.S. Berry; *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*; Acad. Press, New York (1972)
- [36] H.W. Hennicke; *Anelastizität und Innere Reibung keramischer Werkstoffe*; aus: *Handbuch der Keramik*, p. 1, Verlag Schmidt GmbH, Freiburg (1978)
- [37] G. Gottstein; *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*; Springer-Verlag Heidelberg (1998)
- [38] M. Weller; *Anwendungen der Mechanischen Spektroskopie zur Bestimmung von Fremdatomen in Metallen*; aus: *Nichtmetalle in Metallen '96*, Herausgeber: D. Hirschfeld; DGM Informationsgesellschaft (1996)
- [39] M. Weller; *Anelastic Relaxation of Interstitial Foreign Atoms and Their Complexes with Intrinsic Defects in B.C.C. Metals*; Journal de Physique, Colloque C10, supplement au n°12, Tome 46, p. 7 (1985)
- [40] Landolt-Börnstein; *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*; Neue Serie; Gesamtherausgabe O. Madelung, Gruppe III: *Kristall- und Festkörperphysik*, Band 25, *Atomare Fehlstellen in Metallen*, Herausgeber: H. Ullmaier, Springer-Verlag Heidelberg (1991)
- [41] M. Weller; *Defects in Oxide Ceramics and Their Characterization*; I. *General Properties of Oxides*, Journal of Materials Education 17 (1&2), p. 1; II. *Mechanical and Dielectric Loss Spectroscopy*, Journal of Materials Education 17 (1&2), p. 33 (1995)

-
- [42] H.J. Wollenberger; *Point Defects*; Materials Science and Technology, Chapter 17, Herausgeber: R. W. Cahn, P. Haasen; Elsevier Science Publishers BV (1983)
- [43] R.O. Simmons, R.W. Balluffi; Phys. Rev. 119, p. 600 (1960)
- [44] Th. Hehenkamp; *Absolute Vacancy Concentrations in Noble Metals and Some of Their Alloys*; Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 55, 10, p. 907 (1998)
- [45] A.V. Granato, K. Lücke; J. Appl. Phys., 27, p. 583 (1956)
- [46] W. Benoit, G. Gremaud, R. Schaller; *Anelasticity and Dislocation Damping*; Les Houches, Editors: B. Escaig, C. G'Sell, veröffentlicht von Les Editions de Physique (1982)
- [47] A. Seeger, P. Schiller; *Bildung und Diffusion von Kinken als Grundprozess der Versetzungsbewegung bei der Messung der Inneren Reibung*; Acta Metall., Vol. 10, p. 348; (1962)
- [48] M. Weller; *The Snoek-Koester-Relaxation in Body-Centered Cubic Metals*; Journal de Physique, Colloque C9, supplement au n°12, Tome 44, p. 63 (1983)
- [49] A. Seeger, M. Weller, J. Diehl, Z. Pan, J. Zhang, T. Ke; *The Snoek-Koester Relaxation in Niobium and Tantalum Containing Oxygen*; Sonderdruck aus Zeitschrift für Metallkunde, Band 73, H. 1, p. 1 (1982)
- [50] B.S. Berry; *Damping Mechanisms in Thin-Layer Materials*; M³D: *Mechanics and Mechanisms of Material Damping*, Herausgeber: V. K. Kinra, A. Wolfenden (1992)
- [51] T.S. Ke Phys. Rev. 7, p. 552 (1947)
- [52] F. Povolo, B.J. Molinas; *Present State of the Controversy about the Grain Boundary Relaxation*; Il Nuovo Cimento, Vol. 14 D, N. 3 (1992)
- [53] M. Prieler; *Mechanische Relaxationsmessungen an Al-Metallisierungsschichten*; Dissertation, Forschungszentrum Jülich (1996)
- [54] R.A. Berrisford, C.C. Smith, G.M. Leak; *The Influence of Plastic Deformation on the Low Temperature Grain Boundary Peak in Copper*; International Conference on „Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids“ (ICIFUAS), edited by C. C. Smith; Manchester (1980)
- [55] Bergmann, Schäfer; *Lehrbuch der Experimentalphysik*; Band 6, Festkörper (1992)
- [56] H. Preisendanz; *Dämpfungserscheinungen in Metallen*, aus: *Metallphysik*; Herausgeber: Verein Deutscher Eisenhüttenleute; Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1967)
- [57] J. Frank; *Dickenabhängigkeit der Elastischen Nachwirkung von dünnen Biegebalken*; Dissertation, Universität Braunschweig (1991)

-
- [58] D.N. Beshers; *Internal Friction; Techniques Involving Extreme Environment, Nondestructive Techniques, Computer Methods in Metals Research and Data Analysis*, Editor: R.F. Bunshah, John Wiley & Sons, New York (1976)
- [59] B.S. Berry, W.C. Pritchett; *Defect Studies of Thin Layers by the Vibrating-Reed Technique*; Journal de Physique , 42, p. C5-1111 (1981)
- [60] Y. Nishino, S. Asano; *The Constitutive Equations for Internal Friction in Thin Layer Materials*; Phys. Stat. Sol. (a) 139, p. 97 (1993)
- [61] B.S. Berry; *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials*, Chapter 2, Herausgeber: D. Gupta, P.S. Ho; Noyes, Park Ridge, New Jersey (1988)
- [62] Landolt-Börnstein; *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*; 6. Auflage, IV. Band, Technik, 2. Teil, Stoffwerte und Verhalten von Metallischen Werkstoffen, Bandteil C; *Leichtmetalle, Sonderwerkstoffe, Halbleiter, Korrosion*; Herausgeber: H. Borchers, E. Schmidt; Springer-Verlag Heidelberg (1965)
- [63] H. Over, O. Knotek, E. Lugscheider; *Elastische Eigenschaften von einkristallinem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur und der Versetzungsdichte*; Zeitschrift für Metallkunde. Bd.73, H.9, p. 552 (1982)
- [64] M. Weller, E. Török; *Automatic System for Measurements of Internal Friction and Elastic Moduli*; J. Phys. (Paris), Supplement No. 12, p. C8-371 (1987)
- [65] W.E. Newell; *Miniaturization of Tuning Forks*; Science, 161, p. 1320 (1968)
- [66] M. Wuttig, C.M. Su; *Dynamic Mechanical Properties of Thin Layer Materials*; Proceedings of Multiphase Inorganic Materials Symposium, ASM Materials Week, Chicago, Illinois, USA, 2-5 Nov. (1992)
- [67] Q. Su, S.Z. Hua, M. Wuttig; *Nondestructive Dynamic Evaluation of Thin NiTi Film Adhesion*; J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 8, No. 6, p. 625-633 (1994);
- [68] F.A. List, R.A. McKee; *Elasticity and Adhesion of Thin Films by a Mechanical Resonance Method*; Thin Solid Films, 151, p. 17 (1987)
- [69] G. Simmons, H. Wang; *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*; MIT Press, Cambridge, MA, 2nd edition (1971)
- [70] F. Vollkommer; *Mechanische Relaxationsspektroskopie an Aluminium - Metallisierungsschichten für die Mikroelektronik*; Dissertation D82, RWTH Aachen (1989)
- [71] H.G. Bohn, C.M. Su; *Characterization of Thin Films by Internal Friction Measurements*; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 239, p. 215 (1992)
- [72] I. Gallego, M.L. No, J. San Juan; *Internal Friction of High Purity Aluminium at Medium Temperatures*; Journal of Alloys and Compounds 310, p. 119 (2000)

-
- [73] M.L. No, C. Esnouf, J. San Luan, G. Fantozzi; *Internal Friction at Medium Temperature in High Purity Aluminium and Its Relation with the Microstructure-I*; Acta Metall., Vol. 36, No. 4 p. 827 (1988)
- [74] M.L. No, C. Esnouf, J. San Luan, G. Fantozzi; *Internal Friction at Medium Temperature in High Purity Aluminium and Its Relation with the Microstructure-II*; Acta Metall., Vol. 36, No. 4 p. 837 (1988)
- [75] T.S. Ke, P.P. Chen; *Further Experiments on the Bamboo Boundary Internal Friction Peaks in High-Purity Aluminum*; Physica Status Solidi (A) Applied Research, Vol. 148, Issue 2, p. 439 (1995)
- [76] U. Harms, F. Klose, H. Neuhäuser, K. Fricke, A. Schlachetzki; *Anelastic Properties of Aluminium Thin Films on Silicon Cantilevers*; Journal of Alloys and Compounds 1, S. 1 (2000)
- [77] L. Parrini, R. Schaller; *Origin of θ' Relaxation in Reinforced and Unreinforced AlCu Alloys* Physica Status Solidi (A) Applied Research, Vol. 155, Issue 1, p. 51 (1996)
- [78] Y. Nishino, K. Tanahashi, S. Asano; *Analysis of Strain-Amplitude-Dependent Internal Friction in Thin-Layer Materials*; Phil. mag. A, Vol. 71, No. 1, p. 139 (1995)
- [79] Y. Nishino; *Mechanical Properties of Thin-Film Materials Evaluated from Amplitude-Dependent Internal Friction*; Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 9, p. 1023 (1999)
- [80] J.D. Meakin; *Microstrain Behavior of Body-Centered Cubic Metals*; Canadian Journal of Physics, Volume 45, p. 1121, (1967)
- [81] J. Woïrgard, J.-P. Amirault, J. de Fouquet; *A Dislocation Model for Grain Boundary Peaks in Pure Face Centered Cubic Metals*; ICIFUAS-5, p. 392 (1973)
- [82] G.M. Ashmarin, M.Y. Gobulev; *Relaxation Processes Along Grain Boundaries of Different Nature*; International Conference on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids (ICIFUAS-9), Beijing (1988)
- [83] T.M. Williams, G.M. Leak; *High Temperature Relaxation Peaks in Copper and Aluminium*; Acta. Met., Vol. 15, p. 1111 (1967)
- [84] R.J. Gaboriaud, J. Woïrgard, M. Gerland, A. Riviere; *High Temperature Isothermal Internal Friction of Copper and Copper-Aluminium Solid Solutions Between 10^{-4} and 10 Hz*; Phil. Mag. A, Vol. 43, No. 2, p. 363 (1981)
- [85] C.O. Lee, S. Okuda; *Change in Internal Friction and Elastic Modulus During Recrystallisation of High Purity Copper*; Physica Status Solidi (A) Applied Research, Vol. 164, Issue 2, p. 659 (1997)

-
- [86] S. Okuda, C.G. Lee; *Behavior of the Bordoni Peak in Zone-Refined Cu During Annealing at High Temperatures*; Scripta Metall. et Mater. 32, p. 1243 (1995)
- [87] N.P. Kobelev, Ya. M. Soifer; *On the So-Called „Recrystallizative“ Internal Friction Peak in Polycrystalline Copper*; Scripta Metall. et Mater. 27, p. 13 (1992)
- [88] R. Mulyukow, M. Weller, R. Valiev, Th. Gessmann, H.-E. Schaefer; *Internal Friction and Shear Modulus in Submicrograined Cu*, Nanostructured Materials, Vol. 6, Issue 5-8, p. 577 (1995)
- [89] J.P. Ngantcha, A. Riviere; *Internal Friction of Cu-CuAlO Alloys*; Journal of Alloys and Compounds 310, p. 131 (2000)
- [90] M. Weller; *Jolante-Handbuch*; Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (1987)
- [91] Y.A. Chang, L. Himmel; *Temperature Dependence of the Elastic Constants of Cu, Ag, and Au above Room Temperature*; J. Appl. Phys., Vol. 37, No. 9, p. 3567 (1966)
- [92] G. Haneczok, M. Weller; *Analysis of Internal Friction Spectra Caused by Snoek-Type Relaxations*; Journal of the Less-Common Metals, 159, p. 269 (1990)
- [93] CRYSTEC GmbH; *Kristalltechnologie*; Köpenicker Straße 325, D-12555 Berlin.
- [94] TARGET MATERIALS, Inc.; 1145 Chesapeake Avenue, Columbus, Ohio, 43214 USA.
- [95] A. Heuberger (Hrsg.); *Mikromechanik*, Springer-Verlag, Heidelberg (1991)
- [96] CRYSTAL GmbH, *Herstellung und Vertrieb von Reinststoffen, Einkristallen und Planoptik*; Ostendstraße 2-14, 12459 Berlin.
- [97] G. Dehm, C. Scheu, G. Möbus, R. Brydson, M. Rühle; *Synthesis of Analytical and High-Resolution Transmission Electron Microscopy to Determine the Interface Structure of Cu/Al₂O₃*; Ultramicroscopy 67, p. 207 (1997)
- [98] G. Dehm, C. Scheu, M. Rühle, R. Raj; *Growth and Structure of Internal Cu/Al₂O₃ and Cu/Ti/ Al₂O₃ Interfaces*; Acta. Mater., Vol. 46, 3, p. 759 (1998)
- [99] J.E.E. Baglin, A.G. Schrott, R.D. Thompson, K.N. Tu, A. Segmüller; *Ion Induced Adhesion Via Interfacial Compounds*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B19/20, S. 782 (1987)
- [100] A. Liedtke; *Einfluss des Sauerstoffgehalts in Kupfer auf die Reaktivität von diffusionsverschweissten Cu / α -Al₂O₃-Grenzflächen*; Dissertation, Universität Stuttgart (1997)
- [101] W-M. Kuschke, A. Kretschmann, R-M. Keller, R.P. Vinci, C. Kaufmann, E. Arzt; *Textures of Thin Copper Films*; J. Mater. Res. , Vol. 13, No. 10, p. 2962 (1998)

-
- [102] U. Harms; *Optimierung der mechanischen Spektroskopie zur Untersuchung dünner Schichten*; Dissertation, Universität Braunschweig (1999)
- [103] *FEI Company*; 7451 NW Evergreen Parkway, Hillsboro, Oregon, 97124, USA.
- [104] G. Schoeck; *Friggion Interna Debido a la Interaccion Entre Dislocaciones y Atomos Solutos*; Acta Metallurgica, Vol. 11, p. 617 (1963)
- [105] G. Schoeck; *The Cold Work Peak*; Scripta Metall. Vol. 16, p. 233 (1982)
- [106] G. Schoeck; *On the Mechanism of the Snoek-Koester Relaxation*; Scripta Metall. Vol. 22, p. 389 (1988)
- [107] J. Friedel; *Dislocations*; Pergamon Press, Oxford (1964)
- [108] D'Ans, Lax; *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*; Band 3, *Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*; Hg. R. Blachnik; Springer Verlag Heidelberg (1998)
- [109] K. Linga Murty, K. Detemple, O. Kanert and J. Th. M. Dehossion; *Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Strain, Temperature, and Strain-Rate Variations of Deformation-Induced Vacancy Concentration in Aluminum*; Metallurgical and Mat. Trans. A, Vol. 29A, Issue 1, p. 153-159 (1998)
- [110] R. Krause-Rehberg; *Defektuntersuchungen in feinkristallinen Materialien mit Hilfe der Positronenannihilation*; Institutskolloquium des Instituts für Physikalische Metallkunde; TU Dresden, 13. April (2000); unter <http://www.ep3.uni-halle.de/positrons/talks.html>, vom 08.06.01
- [111] F. Appel, U. Christoph; *Coherency Stresses and Interface-Related Deformation Phenomena in Two-Phase Titanium Aluminides*; Intermetallics 7, p. 1173 (1999)
- [112] M. Weller, A. Chatterjee, G. Haneczok, E. Arzt, F. Appel, H. Clemens; *Internal Friction and Creep of Titanium Aluminides with Different Microstructures*; Z. Metallkd., 92, 8, p. 1019 (2001)
- [113] G. Dehm, D. Weiss, E. Arzt; *In-situ Transmission Electron Microscopy Study of Thermal-Stress-Induced Dislocations in a Thin Cu Film Constrained by a Substrate*; Mat. Sci. Eng. A; 309-310, p. 468 (2001)
- [114] T.S. Ke; Phys. Rev., 74, p. 9 (1948)
- [115] R. Raj, M.F. Ashby; *On Grain Boundary Sliding and Diffusional Creep*; Metall. Trans., 2, p. 1113 (1971)
- [116] Y.A. Shvedov; *Calculations of the Grain Boundary Relaxation Peak Parameters*; Scr. Metall., 13, p. 801 (1979)
- [117] K. Bungardt, H. Preisendanz; *Dämpfung und Schubmodul von Zirkonium und Zirkonium-Wasserstoff-Legierungen*; Z. Metallkd., 51, p. 280 (1960)

- [118] B. Cai, Q.P. Kong, L. Lu, K. Lu; *Low Temperature Creep of Nanocrystalline Pure Copper*; Mat. Sci. Eng., A286, p. 188 **(2000)**
- [119] J.P. Ngantcha, A. Riviere; *Internal Friction of Cu-CuAlO Alloys*; J. of Alloys and Compounds 310, p. 131 **(2000)**
- [120] M. Weller, J. Diehl, H.-E. Schaefer; *Shear Modulus and Internal Friction in Nanometre-sized Polycrystalline Palladium*; Phil. Mag. A, Vol. 63, No. 3, p. 527 **(1991)**
- [121] G. Dehm, H. Edongue; persönliche Mitteilungen; Max-Planck-Institut für Metallforschung, Seestraße 71, 70174 Stuttgart **(2001)**
- [122] J. Böhm; Mitteilung im Rahmen eines Berichtvortrags zur Diplomarbeit: *Legierungseinflüsse auf die Elektromigration in sub- μm Al-Leiterbahnen*; Universität Stuttgart **(2000)**