

*Auf Tantal-Silizium basierende Diffusionsbarrieren zur
Verkapselung funktionaler Bauelemente*

Von der

Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und
Wirtschaftsingenieurwesen

der

Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte
Dissertation vorgelegt von

Diplom - Wirtschaftsingenieur

Henning Heuer

geboren am 27. Juli 1976 in Wernigerode im Harz

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. K. R. Fellbaum
Gutachter:	Prof. Dr.- Ing. B. Falter
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. J.W. Bartha
Tag der mündlichen Prüfung:	5. Mai. 2006

Auf Tantal-Silizium basierende Diffusionsbarrieren zur Verkapselung funktionaler Bauelemente

Zusammenfassung

Flexible Dünnschichtsolarzellen erfordern eine ebenfalls flexible Verkapselung, um das Absorbermaterial (z.B. Kupfer - Indium – 2 Selenide (CIS) vor der Eindiffusion von Feuchtigkeit und anderen Umwelteinflüssen zu schützen. Diffusionsbarrieren auf Tantal-Silizium Basis sind z. Z. bevorzugtes Material um die Kupferdiffusion in modernen Halbleiterbauelementen zu verhindern. In dieser Arbeit werden Tantal-Silizium-Stickstoff und Tantal-Silizium-Sauerstoff Schichten für die Verkapselung von zukünftigen flexiblen Dünnschichtsolarzellen untersucht und optimiert. CIS-Solarmodule wurden mit dünnen, auf Tantal basierten Barrieren beschichtet. Die Barrierewirkung der Verkapselung wurde untersucht, indem die Veränderungen des Wirkungsgrades dünnenschichtverkapselter Module während eines 1000-stündigen beschleunigten Alterungstest bestimmt wurden. Eine wesentliche Verbesserung der Barrierewirkung gegen die Eindiffusion von Feuchtigkeit wurde mit einer reaktiv gesputterten Doppelschicht aus 250 nm Ta-Si-O und 15 nm Ta- Si-N erreicht. Dieses Doppelschichtsystem erreicht bei einer Dicke von 265 nm eine vergleichbare Schutzwirkung wie eine ca. 5 µm dicke Schicht aus SiO₂.

On Tantalum Silicon Based Diffusion Barriers for Encapsulation of Functional Elements

Abstract

Flexible thin film solar cells require flexible encapsulation to protect the Copper – Indium – 2 Selenide (CIS) absorber layer from humidity and aggressive environmental influences. Tantalum-Silicon based diffusion barriers are currently a favorite material to prevent future semiconductor devices from copper diffusion. In this work Tantalum-Silicon-Nitrogen and Tantalum-Silicon-Oxygen films were investigated and optimized for thin film solar cell encapsulation of next-generation flexible solar modules. CIS solar modules were coated with Tantalum based barrier layers. The performance of the thin film barrier encapsulation was determined by measuring the remaining module efficiency after a 1000 h accelerated aging test. A significantly enhanced stability against humidity diffusion in comparison to SiO₂-encapsulated modules was reached with a reactively sputtered thin film system consisting of 250 nm Ta-Si-O and 15 nm Ta- Si-N.

Inhalt

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....	5
1 EINLEITUNG	6
1.1 PROBLEMSTELLUNG.....	6
1.2 GEGENSTAND DIESER ARBEIT.....	8
2 GRUNDLAGEN	9
2.1 DIFFUSION UND DIFFUSIONSBARRIEREN.....	9
2.2 DIE HERSTELLUNG DÜNNER SCHICHTEN	12
2.3 CHARAKTERISIERUNG DÜNNER SCHICHTEN.....	18
3 REAKTIV GESPUTTERTE TA-(SI)-X SCHICHTEN	26
3.1 PROZESSPARAMETER	26
3.2 ZUSAMMENSETZUNG DER SCHICHTEN	30
3.3 BINDUNGSVERHÄLTNISSE DER TA-SI-N VARIATIONEN	32
3.4 ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN	36
3.5 STRUKTUR DER SCHICHTEN	44
3.6 SCHICHTRAUIGKEIT	47
3.7 QUERSCHNITTSOMOGENITÄT ULTRADÜNNER SCHICHTEN	51
3.8 INTRINSISCHE SCHICHTSPANNUNG	53
3.9 SCHICHTDEFEKTE	54
3.10 THERMISCHE STABILITÄT	56
4 BARRIEREN GEGEN FEUCHTIGKEIT UND SAUERSTOFF	65
4.1 FLEXIBLE DÜNNSCHICHTSOLARZELLEN	65
4.2 OPTISCHE ANPASSUNG TANTAL-BASIERTER SYSTEME.....	67
4.3 SOLARZELLENVERKAPSELUNG	72
4.4 UNTERSUCHUNG DER BARRIEREWIRKUNG	74
5 STRUKTURKONFORME SCHICHTABSCHEIDUNG	77
5.1 PROBLEMATIK	77
5.2 BARRIEREABSCHEIDUNG AUF RAUEN OBERFLÄCHEN	79
5.3 BARRIEREABSCHEIDUNG AN SENKRECHTEN FLANKEN	82
ZUSAMMENFASSUNG	90
QUELLENVERZEICHNIS	92
ERKLÄRUNG.....	97
DANKSAGUNG.....	98

Abkürzungen und Symbole

AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	eng. Atomic Force Microscopy (Atomkraft Mikroskopie)
ALD	eng. Atomic Layer Deposition (Atomlagen Deposition)
AMD	Advanced Micro Devices Saxony LLC & Co. KG
at %	Atomprozent
AZ	Ausgangszustand
CIS	eng. Copper-Indium-Diselenide (Kupfer-Indium-Diselinid) Solarzellen
cps	eng. counts per second (Impulse pro Sekunde)
CVD	eng. Chemical Vapor Deposition (Chemische Abscheidung aus der Dampfphase)
DC	eng. Directed Current (Gleichstrom)
E_B	Bindungsenergie in [eV]
E_{Durch}	Durchbruchfeldstärke [MV/cm]
eV	Elektronenvolt
FIB	eng. Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl)
HF	Hochfrequenz
HV	Hochvakuum
ICP	eng.: Inductively coupled Plasma (Induktiv eingekoppeltes Plasma)
IFW	Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung
IHM	Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik TU Dresden
LTS	eng. Long Throw Sputtering (Sputtern mit weitem Target-Substratabstand)
MFC	eng.: Mass Flow Controller (Massenflussregler)
PECVD	eng. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (Plasmaunterstütztes CVD)
ppm	eng. Parts per million (Promill)
PVD	Physical Vapor Deposition (Physikalische Dampfphasenabscheidung)
RBS	eng. Rutherford Backscattering Spectroscopy (Rutherford -Rückstreuungspektroskopie)
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
RF	Radio Frequency (Hochfrequenz)
SAW	eng. Surface Acoustic Wave Device (Akustischer Oberflächenwellen Sensor)
sccm	Standardkubikzentimeter (pro Minute)
SEM	Scanning Electron Microscopy
SIMS	Sekundärionen Massen Spektroskopie
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	eng. X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie)
XRD	eng. X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung in Stuttgart

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Der Begriff *diffusium* stammt aus dem Lateinischen und bedeutet soviel wie Auseinanderstieben, Ausbreiten oder Auseinanderfließen. Eine Barriere stellt ein Hindernis dar, welches entweder schwer oder im idealen Fall nicht zu überwinden ist. Als Diffusionsbarrieren werden demzufolge Materialien bezeichnet, die eine Ausbreitung bestimmter Stoffe verlangsamen oder gar unterbinden.

Diffusionsbarrieren gewinnen im Alltag mehr und mehr an Relevanz. Das Bestreben Lebensmittel frei von Konservierungsstoffen zu verpacken setzt Verpackungsmaterialien voraus, die Lebensmittel nachhaltig vor dem Eindringen von Sauerstoff schützen [Schott]. In der Mikroelektronik sind spätestens seit dem Einzug der Kupfertechnologie Barrieren gegen eine Diffusion von Kupfer aus der Leitbahnmetallisierung in umliegende Bereiche eines integrierten Schaltkreises unumgänglich [Nico78]. Flachbildschirme, die organische Leuchtdioden als bilderzeugendes Bauelement verwenden, müssen vor dem Eindringen von Feuchtigkeit, Sauerstoff und anderen Stoffen aus der Umwelt geschützt werden [Bur02], [Lew03]. Gleiches gilt für Dünnschichtsolarzellen und für eine Reihe weiterer Bauelemente, die direkt oder indirekt vor dem Eindringen bestimmter Fremdstoffe geschützt werden müssen.

So wie Lebensmittel unter dem Einfluss von Sauerstoff verderben, so verringert sich mit der Zeit, hervorgerufen durch die Einwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit, auch der Wirkungsgrad von Dünnschichtsolarzellen. Gelangt Kupfer aus den Leitbahnen eines integrierten Schaltkreises in den Zwischenebenenisolator oder in die Transistorbereiche, so führt dies früher oder später zum Ausfall des Bauelements.

Dünnschichtsolarzellen werden mit massiven Glasplatten vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Soll auf massives Glas als Verkapselungsmaterial verzichtet werden, um beispielsweise biegsame Solarzellen herstellen zu können, muss eine ebenfalls flexible Verkapselung gefunden werden. Sehr dünn aufgetragene spröde Materialien sind, wenn sie extrem dünn aufgebracht werden, bis zu einem bestimmten Grad flexibel, ohne dass sie bei einer Biegung mechanisch zerstört werden. Das Problem besteht darin, eine Verkapselung zu entwickeln, die zum einen sehr dünn ist, aber gleichzeitig einen ausreichenden Schutz für das Bauelement darstellt.

Gelingt es, Bauelemente wie z.B. SAW Sensoren mit einer 5 bis 10 nm dicken Barriere zu verkapseln, kann mittels Drahtbonden durch die Verkapselung hindurch ein elektrischer Anschluss des Sensors erfolgen. Das direkte Kontaktieren durch die dünne Verkapselung hindurch erspart aufwendige Prozessschritte zum Öffnen von Kontaktpads und vereinfacht so den Herstellungsprozess. Weiterhin beeinflusst die zur Verkapselung aufgebrauchte Schicht das Resonanzverhalten des Sensors. Je weniger Material zur Verkapselung des Bauelements aufgebracht werden muss, umso effizienter lässt sich das SAW Filter gestalten [Rei05].

Die Anforderungen an solch extrem dünne Diffusionsbarrieren sind sehr hoch. Zum einen müssen die Barrieren herstellbar sein, d.h. mit geeigneten Verfahren auf ein zu schützendes Bauelement abzuscheiden sein und sich gegebenenfalls der zu beschichtenden Oberfläche strukturkonform anpassen lassen. Zum anderen müssen die Barrierschichten frei von Defekten sein und weitere für ihren Einsatz notwendige Bedingungen erfüllen.

Für einen Einsatz der Barriere gegen Kupferdiffusion in der Halbleitertechnik ergeben sich neben der Temperaturstabilität auch konkrete Anforderungen an die elektrische Leitfähigkeit der Barrierschichten. Es gilt die Übergangswiderstände innerhalb der Leitbahnmetallisierungen zu minimieren, so dass hier sehr gut elektrisch leitfähige Diffusionsbarrieren Verwendung finden müssen.

Für eine Reihe von Anwendungsgebieten sind die optischen Eigenschaften der Barrierschichten von enormer Wichtigkeit. Diffusionsbarrieren für die Verkapselung von Solarzellen oder Flachbildschirmen müssen in einem bestimmten optischen Wellenlängenbereich transparent sein. Bei Solarzellen beeinflusst der Grad der Transparenz den Wirkungsgrad der Solarzelle. Aufgrund von Design und Verschaltung der zu schützenden Bauelemente kann weiter die Verwendung elektrisch isolierender Barrierschichten notwendig werden.

1.2 Gegenstand dieser Arbeit

Kapitel 2 beschäftigt sich mit der Problematik von Diffusion und Diffusionsbarrieren und gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Verfahren zur Abscheidung und Charakterisierung von dünnen Diffusionsbarrieren auf Tantalbasis.

In Kapitel 3 werden verschiedene auf Tantal basierende Diffusionsbarrieren vorgestellt und die Eigenschaften der Schichten diskutiert. Es werden die Einflüsse von Prozessparametern auf die Eigenschaften der Schichten erläutert und gezeigt, wie die Eigenschaften der Schichten je nach Anwendungsfall gezielt eingestellt werden können.

In Kapitel 4 wird eine konkrete Anwendung von Diffusionsbarrieren auf Tantalbasis zur Verkapselung von Dünnschichtsolarzellen vorgestellt. Es wird gezeigt, wie die Eigenschaften (z. B. optische Transparenz und elektrische Leitfähigkeit) der Diffusionsbarrieren für einen Einsatz in Solarzellen modifiziert werden können. Es folgt der Nachweis der Wirksamkeit der Schichten als Diffusionsbarriere gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. Durch eine beschleunigte Alterung der Solarzellen wird der Versagensmechanismus der Verkapselung an senkrechten Strukturierungslinien sichtbar.

Kapitel 5 diskutiert grundsätzliche Probleme der physikalischen Abscheidung dünner Barrierschichten auf rauen bzw. strukturierten Oberflächen und zeigt die technologischen Möglichkeiten für eine Verbesserung der Strukturkonformität. Anhand der Beschichtung von Strukturen, wie sie in der Halbleitertechnik zur Kontaktierung von Metallisierungsebenen in Mikroprozessoren Verwendung finden, wird die Problematik verdeutlicht und technologische Möglichkeiten zur Verbesserung des Abscheideprozesses vorgeschlagen. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und in die Fachliteratur eingeordnet.

Der Danksagung vorwegnehmend möchte ich an dieser Stelle auf die fruchtbare Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik, dem Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung in Stuttgart (Dr. Herrmann) dem Institut für Werkstoffforschung IFW in Dresden (Dr. Hübner, Dr. Menzel, Dipl. Ing. D. Reitz) und AMD Saxony GmbH & Co KG (Dr. Zschech, Dr. Engelmann und Dipl. Phys. D. Gehre) hinweisen.

2 Grundlagen

2.1 Diffusion und Diffusionsbarrieren

Die Existenz eines Konzentrationsunterschiedes innerhalb eines geschlossenen Systems führt zu einem, durch Diffusionsprozesse verursachten, gerichteten Massenstrom und so zu einem Ausgleich von Konzentrationsgradienten verbunden mit einer Verringerung der freien Enthalpie des Systems. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen dem entlang der räumlichen x -Koordinate gerichteten Diffusionsstrom J (pro Volumenelement) und dem entsprechenden Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$ mit der Konzentration c am Ort x .

$$J = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

Gleichung 1 1. Ficksches Gesetz

Der Diffusionskoeffizient D ist unabhängig vom zeitlichen und geometrischen Verlauf der Konzentrationen, weist aber eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Die Diffusion erfolgt

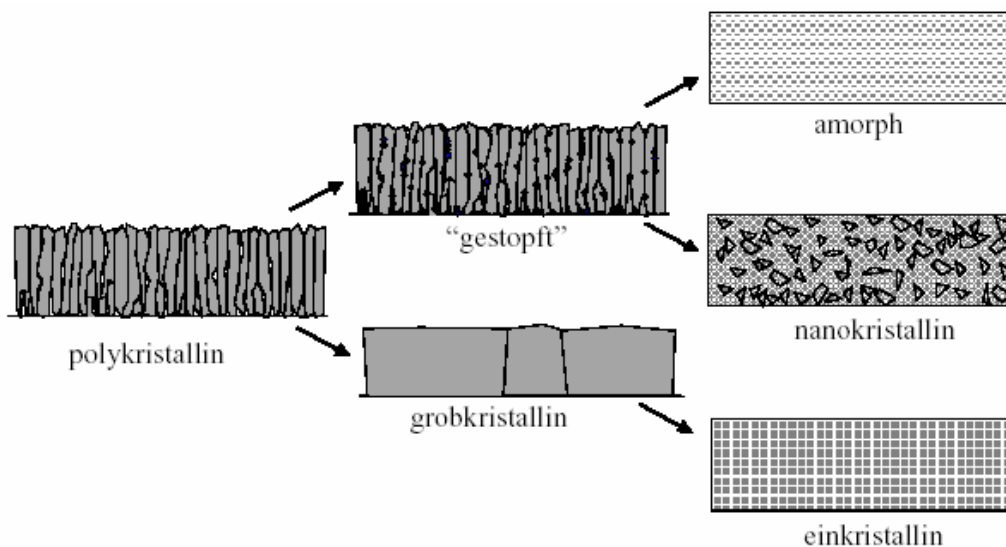


Abbildung 1 Mögliche Ausprägungen einer inneren Struktur von Materialien.

über verschiedene Diffusionsmechanismen. Als Volumen- oder Gitterdiffusion bezeichnet man die Bewegung von Atomen durch Platzwechselforgänge bzw. über atomare Defekte (Leerstellen) in einer Elementmatrix. Über ein-, zwei- und dreidimensionale Fehlstellen (Stufenversetzungen, Korngrenzen, Oberflächen bzw. Ausscheidungen) kann ein schneller Konzentrationsausgleich erfolgen. Für Temperaturen weit unterhalb der Schmelztemperatur dominiert allgemein die Korngrenzdiffusion, da eine geringere Aktivierungsenergie gegenüber der Volumendiffusion aufgebracht werden muss. Bei der Diffusion in dünnen Schichten müssen weitere Randbedingungen beachtet werden, zum Beispiel der Einfluss der Grenzflächen und der Verunreinigungen im Schichtvolumen. Mechanische Spannungen und ungeordnete oder metastabile Zustände führen zu einem veränderten Diffusionsverhalten. Bei Strukturgrößen im nm-Bereich finden Diffusionsprozesse hauptsächlich entlang von Defekten, Korngrenzen und Grenzflächen statt, die als schnelle Diffusionspfade bezeichnet werden. Durch Verwendung von amorphen Schichten als Diffusionsbarriere kann die Korngrenzdiffusion prinzipiell vermieden werden [Nico95].

In der amorphen Matrix (Abbildung 1) dominiert der Prozess der Volumendiffusion (Abbildung 2) den Konzentrationsausgleich. Man nimmt an, dass die Atome aufgrund der unregelmäßigen Struktur im Gefüge amorpher Schichten im Vergleich zu einer geordneten Struktur eines Kristallgitters eine höhere Mobilität besitzen. Es tritt jedoch keine Korngrenzendiffusion auf, so dass amorphe Schichten bessere Barriereigenschaften zeigen sollten als polykristalline Schichten. Eine Verschlechterung der Barriereigenschaften erfolgt erst mit der Kristallisation des Materials und der damit verbundenen Ausbildung von Korngrenzen.

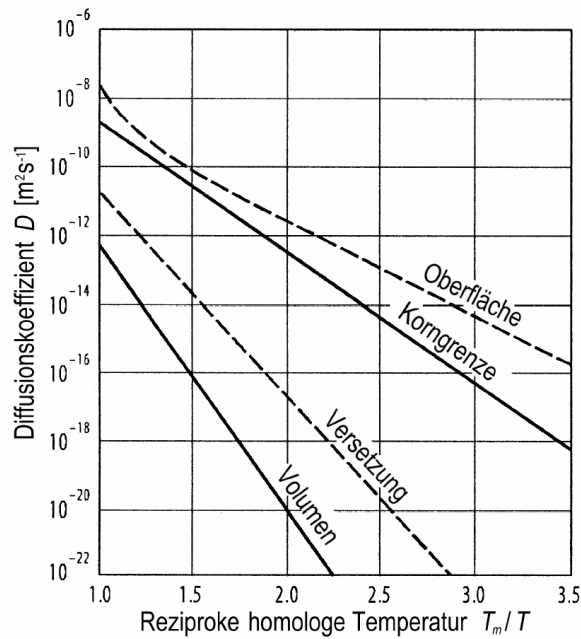


Abbildung 2 Schematische Darstellung der Größenordnung verschiedener Diffusionskoeffizienten nach Beeke [Bee99].

Dies begründet eine Hierarchie der Diffusionsraten, die erstmals von Gjostein [Gjo73] diskutiert wurde.

Aus den unterschiedlichen Anstiegen der Geraden in der Arrhenius-Darstellung (Abbildung 2) ist ersichtlich, dass sich die Aktivierungsenergien für die einzelnen Diffusionsprozesse deutlich voneinander unterscheiden. Sie ist am größten für die Volumendiffusion und am geringsten für die Oberflächen-diffusion. Nach Gjostein [Gjo73] gibt es direkte lineare Zusammenhänge zwischen der Aktivierungsenergie eines bestimmten Diffusionsprozesses und der Schmelztemperatur des metallischen Festkörpers, in dem die Diffusion stattfindet. Wie Stavrev et al. [Stav97] zeigten, verringert sich mit zunehmendem N-Gehalt in einer Ta-N Schicht die Korngröße in der abgeschiedenen Schicht. Ein amorphes Schichtgefüge, das durch die vollständige Abwesenheit von Korngrenzen gekennzeichnet ist, kann auf diesem Weg allerdings nicht erreicht werden. Dies ist jedoch möglich, wenn während der Abscheidung Si-Atome in die Ta-Schicht eingebaut werden [Mur80], [Baio88], [Fis98]. Bei der physikalischen Abscheidung von Ta-Si basierten Systemen entstehen amorphe Schichten, die nach [Bek99] (Abbildung 3) im Vergleich zu polykristallinen Ta-N Schichten eine größere, diffusions- inhibierende Wirkung aufweisen.

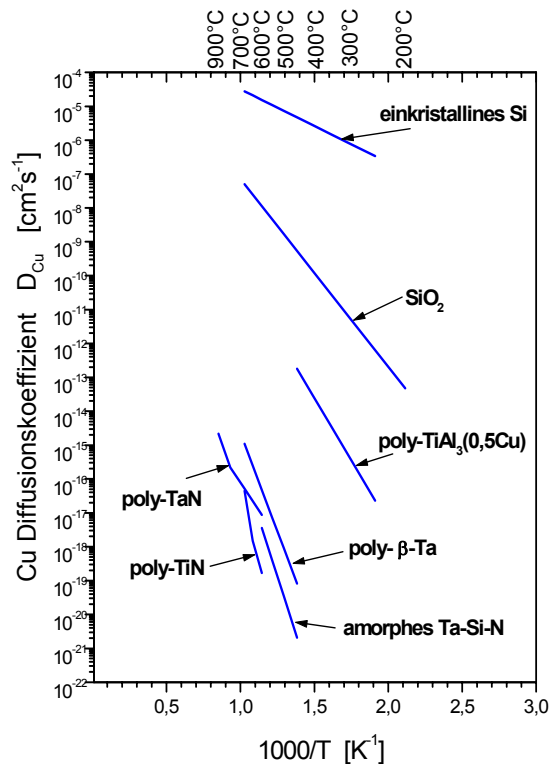


Abbildung 3 Diffusionskoeffizienten von Kupfer in verschiedenen Materialien [Bek99].

Die Kristallisationstemperatur amorpher Schichten ist ein wichtiges Kriterium für den Einsatz als Diffusionsbarriere. Im vorliegenden Ta-Si System liegt die Kristallisationstemperatur bei über 950°C [Fis00]. Mit steigendem Stickstoffgehalt wird die Bildung der polykristallinen Ta₅Si₃ und Ta₂N Phase zu höheren Temperaturen verschoben. Von [Kim97] wurde die Unterdrückung des Wachstums der TaSi₂ Kristallite durch die bevorzugte Bindung der Silizium- und Tantalatome an Stickstoff beschrieben.

2.2 Die Herstellung dünner Schichten

Es existieren eine Reihe etablierter Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten. Neben den chemischen Verfahren der Gasphasenabscheidung (CVD: Chemical Vapor Deposition), dem Schleuderverfahren (Spin-Coating) und der physikalischen Methoden wie der Laserablation (PLD: Pulsed Laser Deposition) ist das Sputtern (PVD: Physical Vapor Deposition) die bis heute wichtigste Methode zur Abscheidung dünner Schichten. Das Sputterverfahren wird auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet und bietet eine hohe Prozessflexibilität durch die Wahl geeigneter Parameter zur gezielten Beeinflussung der Schichteigenschaften. Sputterverfahren sind heute derart hoch entwickelt, dass eine gute Homogenität der Schicht auch auf großen Substraten gewährleistet wird. Die gute Reproduzierbarkeit der

physikalischen Schichteigenschaften wie Zusammensetzung, Leitfähigkeit und Schichtspannungen von Sputterverfahren sind ebenfalls wichtige Kriterien für den Einsatz dieser Methode. Zudem sind für gesputterte (Metall-) Schichten das Schichtgefüge, die Morphologie und Schichtspannungen betreffende Modelle vorhanden [Tho74], [Tho75], [Win91]. Weiterhin existieren für das reaktive Sputtern Theorien, die konkrete Aussagen über Plasmaeigenschaften und den Depositionsmodus¹ und damit über die Schichtzusammensetzung zulassen [Zhu98], [Ros89], [Kus90], [Oka86], [Ber87].

Sputterverfahren

Der Effekt der Kathodenzerstäubung während einer Gasentladung wurde schon von Grove 1852 beobachtet [Gro52], [Gro53] und wird heute vielfältig, nicht nur in der Halbleitertechnologie, sondern auch zur Beschichtung, Vergütung und Veredelung von Oberflächen verwendet [Beh91]. Als Primärteilchen werden in der Regel Edelgase wie Argon oder Neon benutzt, um eine chemische Reaktion zwischen diesen mit dem zu sputternden Material zu verhindern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Barrierschichten untersucht, die mit einer 5-Kammer-HV/UHV-Anlage (Cluster-Tool) der Firma STS hergestellt wurden. Die Hauptkomponenten dieser Anlage sind eine Cu-PVD-, eine Ta-PVD-, sowie eine ICP soft-etch Kammer

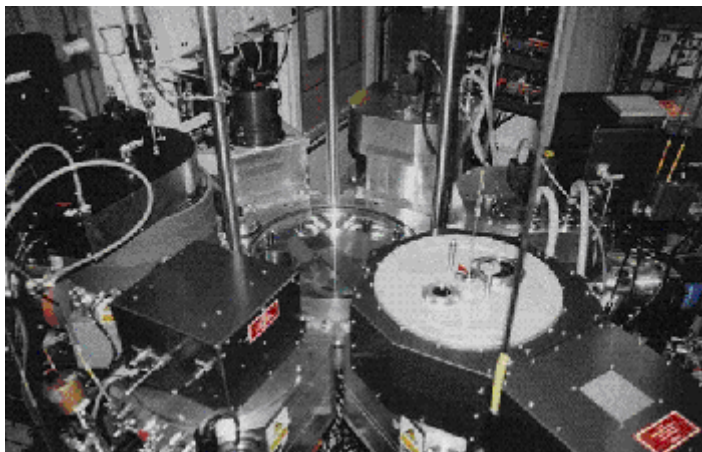


Abbildung 4 Mehrkammer-Beschichtungs- und Strukturierungsanlage.

(Abbildung 4). Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Parameter der genutzten Module für die ionenphysikalische Reinigung (soft etch) und die PVD-Schichtabscheidung. Die PVD-Kammern entsprechen in ihrem Aufbau den in der Halbleiterindustrie eingeführten SIGMA-Sputteranlagen der Firma TRIKON (vormals Electrotech).

Der Targetdurchmesser beträgt 332 mm und zur gleichmäßigeren Ausnutzung der Targetfläche rotiert das Magnetfeld eines über dem Target angebrachten Magnetrans.

¹ Zustand des Targets bei reaktiven Sputterprozessen

Durch ein Schutzrohr, das senkrecht zu Substrat und Target angeordnet ist, wird einerseits eine Beschichtung der Kammerwände verhindert und andererseits die Emissionswinkelverteilung der Targetatome beeinflusst, indem Teilchen mit einem großen Einfallswinkel ausgeblendet werden.

	PVD (Ta bzw. TaSi/Cu)	Soft-etch ICP
Plasma-Quelle	DC / HF – Magnetron	ICP
HF Frequenz	13,56 MHz	13,56 MHz
Basisdruck [Pa]	$< 2 * 10^{-5}$	$< 4 * 10^{-5}$
Substrattemperatur [°C]	RT... 600°C	RT... 60°C
Substrat-Bias	DC / RF (600 W)	DC / RF (300 W)
Prozessgase	N ₂ , O ₂ , Ar	N ₂ , Ar
Abstand Target – Substrat	120 mm	

Tabelle 1 Übersicht über die wichtigsten Parameter bei den PVD- und den soft-etch-Prozessen an der Cluster-Tool

Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt 120 mm, so dass bei diesem Kammeraufbau von einer Long Throw Sputtertechnik (LTS) gesprochen wird. Diese Technik wird bevorzugt eingesetzt, um eine homogenere Beschichtung von Kontaktlöchern (Vias) und Grabenstrukturen (Trenches) zu erreichen. In Kapitel 6 wird auf diese Problematik und auf die diesbezüglich mit dieser Anlage erzielten Ergebnisse näher eingegangen.

Zur Erzeugung von auf Tantal-Silizium basierenden Schichten wird ein Komposit-Target mit der Zusammensetzung Ta₅Si₃ und einer Reinheit von 99,5 at% verwendet. Die Abscheidung reiner Tantalschichten wurde durch Sputtern von einem metallischen Tantaltarget realisiert. Beide Targets sind auf einer Kupferkühlplatte aufgelötet. Hersteller ist die Fa. Tosoh Inc. Das Prinzip einer solchen Anlage ist in Abbildung 5 dargestellt.

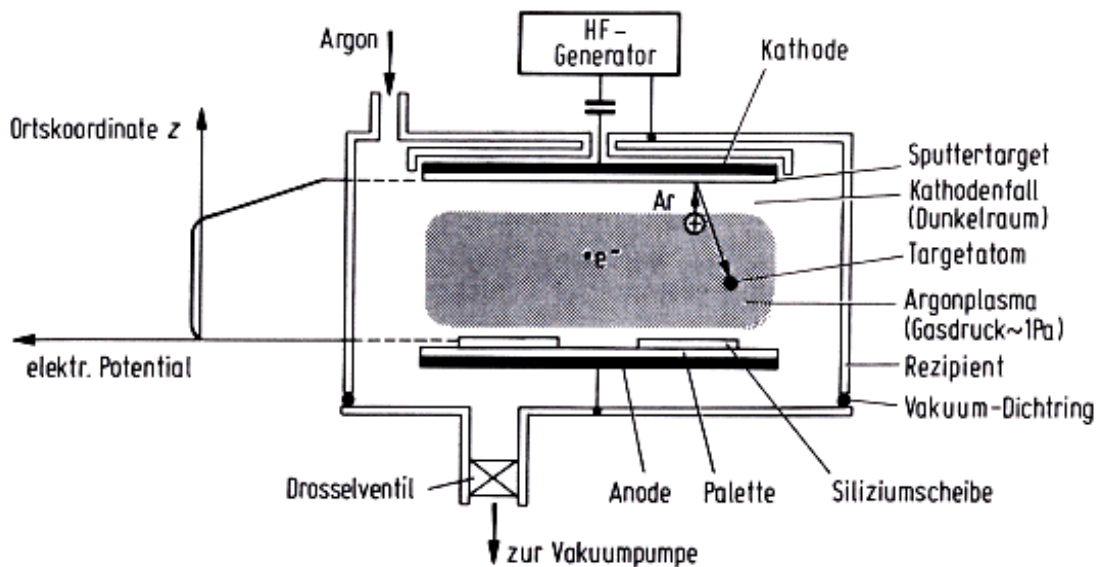


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Sputterkammer [Die96].

Innerhalb des Rezipienten wird bei einem Argongasdruck von $\leq 1\text{Pa}$ durch Einkopplung einer Hochfrequenzspannung zwischen Target und Substratelektrode ein Plasma gezündet. Vor der Kathode mit dem Sputtertarget bildet sich ein Spannungsabfall von ca. 1kV aus. Dadurch werden die positiv geladenen Argonionen in senkrechter Richtung zur Kathode auf eine Energie von 1keV beschleunigt [Beke99]. Beim Auftreffen der Ionen auf das Target werden durch Stossprozesse mit Impuls- und Energieübertragung einzelne Atome und Moleküle aus dem Target herausgeschlagen. Dies wird als Sputterprozess oder Zerstäuben bezeichnet. Die gesputterten Atome/Moleküle verlassen die Targetoberfläche mit sehr geringer Energie (einige eV) in rückwärtiger Richtung. Ein sehr wichtiger Parameter ist hier der Sputterkoeffizient, der unter anderem vom zu zerstäubenden Material abhängig ist. Die vom Target abgesputterten Atome scheiden sich an der Kammerwand und auf dem Substrat ab. Dabei wirkt sich Umgebung und Oberfläche des Substrates auf sehr komplexe Art und Weise auf das Beschichtungsergebnis aus.

Ein weiterer Parameter für das Beschichtungsergebnis ist der Argondruck in der Sputterkammer. Er beeinflusst maßgeblich die Schichteigenspannung und die elektrischen Parameter der abgeschiedenen Schicht. Argon kann bis zu einigen Atomprozent in die abgeschiedene Schicht eingebaut werden, bildet aber keine chemische Verbindung mit Metallen. Die Abscheiderate ist eine Funktion der Plasmadichte, welche wiederum vom Argondruck abhängt. Eine Methode, Schichten mit großer Sputterrate bei geringem Argondruck abzuschleiden, ist das Magnetron-Sputtern [Chang].

Weitere Beiträge zum Schichtwachstum liefern hauptsächlich die aus unterschiedlichen Richtungen kommenden neutralen Partikel und Primärelektronen (100...1000eV), die außerdem zu einer lokalen Erwärmung der Substratoberfläche beitragen. Das Schichtwachstum auf dem Substrat (Anode) läuft wie folgt ab:

- Impulstransfer und Adsorption (Physisorption)
- Oberflächendiffusion der adsorbierten Atome
- Einbindung der Atome in das Wirtsgitter

Die stoffliche Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht weicht häufig von der Zusammensetzung des Targets ab. Die Effekte, die zu einer unterschiedlichen Zusammensetzung von Target und abgeschiedener Schicht führen können, sind:

- chemische Erosion am Target
- reaktives Sputtern und Einbau von Restgasparkeln in die Schicht
- kein gleicher Gasphasentransport der einzelnen Komponenten
- stärkere Streuung der leichten Elemente, dadurch Konzentrationsverringern dieser Komponenten

Besonders stark sind diese Effekte beim Sputtern von Legierungstargets wie dem hier verwendeten Ta₅Si₃ Target, ausgeprägt.

Reaktives Abscheiden mittels HF-Magnetron Sputtern

Mehrkomponentige Oxid- oder Nitridschichten können mit einem Sputterverfahren durch die Zugabe eines reaktiven Gases (Sauerstoff, Stickstoff) während des Abscheidvorganges hergestellt werden [Smi95]. Diese Vorgehensweise wird als reaktives Sputtern bezeichnet und kann auch für die Herstellung ternärer, quarternärer oder höherkomponentiger Schichten genutzt werden [Tri96], [Tse01]. In vielen Bereichen der Mikroelektronik werden leitende Verbindungen wie z.B. TiN, TaN, TaSiN als Diffusionsbarrieren eingesetzt. Um diese Verbindungen herzustellen, bietet sich das reaktive Sputtern an. Dabei wird während des Sputterprozesses das Reaktionsgas in die Sputterkammer eingelassen. Im Plasma wird das Reaktionsgas in seine atomaren Bestandteile dissoziiert, welche dann mit den vom Target abgetragenen Atomen reagieren können und in chemisch gebundener Form auf dem Substrat abgeschieden werden. Durch eine Variation des Reaktivgasflusses erreicht man stark unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen der abgeschiedenen Schichten. Bei einem bestimmten Reaktivgasdruck in der Prozesskammer kommt es bereits an der Targetoberfläche zur Bildung einer elektrisch isolierenden oxidischen bzw. nitridischen Phase. Im Fall einer DC Anregung des Plasmas würde eine solche dielektrische Schicht bei

hohem Reaktivgasdruck zu einer Unterbrechung der Leistungseinkopplung und damit zu einem Abbruch des Beschichtungsprozesses führen. Dieser Effekt kann beim reaktiven Sputtern durch Verwendung einer Hochfrequenzanregung vermieden werden.

Hochfrequenzsputtern

Bei Hochfrequenzeinkopplung kommt es infolge der unterschiedlichen Beweglichkeit der Argonionen und Elektronen zu einer negativen Raumladungsdichte an der Elektrode. Ist das Target isolierend, d.h. befindet sich eine dünne dielektrische Schicht auf der Oberfläche, stellt das Target einen Kondensator dar. Im Falle der symmetrischen Anordnung beider Elektroden ist die negative Aufladung und damit der Spannungsabfall vor beiden Elektroden gleich stark. Sobald diese Symmetrie nicht mehr gegeben ist, lädt sich die kleinere Elektrode stärker negativ auf, was mit der Schottky-Langmuirschen Raumladungsgleichung zeigbar ist.

$$\frac{U_1}{U_2} = \left[\frac{A_2}{A_1} \right]^4$$

Gleichung 2 Langmuirschen Raumladungsgleichung

Eine Asymmetrie der Elektroden wird in der Praxis erreicht, indem man eine Elektrode mit dem Rezipienten verbindet und dadurch seine Elektrodenoberfläche vergrößert. Dies hat zur Folge, dass der Spannungsabfall vor dieser Elektrode vernachlässigbar gegenüber der kleineren Elektrode wird und somit von ihr nicht gesputtert wird. Somit fungiert das Substrat als Anode und das Target als zu zerstäubende Kathode. Durch ein Kondensatornetzwerk, welches sich zwischen dem Target und der Massenelektrode befindet, wird eine Gleichstromtrennung bei Hochfrequenzeinkopplung erreicht, so dass eine Aufladung der Kathode auch dann erreicht wird, wenn von einer metallischen, also elektrisch leitfähigen Targetoberfläche gesputtert werden soll.

HF-Magnetron Sputtern

Beim HF-Magnetron Sputtern sind die Sputteranlagen mit Permanent- oder Elektromagneten ausgerüstet, welche hinter dem Target angeordnet sind.

Dadurch werden die vom Target emittierten Sekundärelektronen auf zyklonische Bahnen vor dem Target abgelenkt und die Wahrscheinlichkeit neue Argonion/Elektronenpaare zu

erzeugen, wird stark erhöht. Es ist somit möglich, durch Erhöhung der Argonionenstromdichte die Sputterrate um das 10- bis 100-fache zu steigern. Die damit erreichte Erhöhung der Abscheiderate ermöglichte den großtechnischen Einsatz dieses Verfahrens in der Halbleiterindustrie. Allerdings benötigt die Anlage aufgrund des stark gestiegenen Argonionenbeschusses des Targets eine Wasserkühlung. Durch diese Kühlung hat das Target im Vergleich zu den anderen Verfahren eine sehr niedrige Arbeitstemperatur ($<250^{\circ}\text{C}$), wodurch auch Kupfer, Aluminium und Aluminiumlegierungen gesputtert werden können. Ein weiterer Vorteil ist der geringere Druck in der Sputterkammer. Er trägt dazu bei, dass die Schichten sauberer abgeschieden werden. Um den wachsenden Ansprüchen der Halbleiterindustrie nachzukommen, welche eine hohe Uniformität und Sputterrate über eine große Fläche fordern, wurden die Kathoden der Magnetron-Sputteranlagen weiterentwickelt. Heute findet in vielen Sputteranlagen das rotierende Magnetron mit sehr starken Permanentmagneten Verwendung.

Eine weitere Methode zum Modifizieren der Schichteigenschaften beim HF-Magnetron Sputtern ist das Anlegen einer Biasspannung an das Substrat. Dabei wird ein Hochfrequenzfeld an der Substratelektrode eingekoppelt, was durch zwei voneinander getrennte Hochfrequenzgeneratoren mit den notwendigen Anpassungsnetzwerken realisiert werden kann. Der Vorteil besteht darin, dass die Spannungsabfälle vor beiden Elektroden getrennt voneinander verändert werden können.

Durch das Anlegen einer negativen Bias Spannung an das Substrat, kann zusätzlich ein Rückspattern zur Optimierung der Schichtmorphologie und einer verbesserten Schichtbedeckung von strukturierten Substraten eingesetzt werden [Ros98].

Die Einkopplung eines Biasfeldes führt durch eine Nachbeschleunigung ionisierter Teilchen zu einem kontinuierlichen Rückspattern bei der Beschichtung von strukturierten Oberflächen. Somit kann eine Kantenabschrägung und eine gewisse Einebnung erreicht werden, da horizontale Oberflächenbereiche beim so erzeugten Ionenätzen (Rückspattern) stärker abgetragen werden, als vertikale Oberflächenbereiche [Fisc01].

2.3 Charakterisierung dünner Schichten

Neben einer in situ Überwachung der Prozessparameter wie Kammerdruck, Biasspannung, Temperatur und Restgaszusammensetzung während der Schichtabscheidung sind weitere Methoden zur Beurteilung der abgeschiedenen Schichten heranzuziehen. Die Bestimmung von Parametern wie Schichtdicke, elektrischer Leitfähigkeit, Schichtzusammensetzung,

Schichteigenspannung und Mikrostruktur der Schichten basiert auf etablierten Methoden, die im Folgenden kurz umrissen werden.

Schichtdickenbestimmung durch Profilometrie

Die Methode basiert auf der mechanischen Abtastung der Probe mit einer Nadel, die sich im direkten Kontakt mit der Schicht befindet. Eine Rauigkeit der Oberfläche oder eine herauspräparierte Kante innerhalb einer Schicht führt zu einer vertikalen Auslenkung der Tastnadel und generiert so eine Ablenkung, welche über ein Hebelsystem verstärkt und piezoelektrisch oder kapazitiv ausgelesen wird. Um die Profilometrie als Methode zur Schichtdickenbestimmung einzusetzen, ist eine Stufe in der zu untersuchenden Schicht notwendig. Zur Abtastung geeignete Stufen können durch eine photolithographisch strukturierte Lackmaske oder durch eine gezielte Abdeckung einer Fläche während der Beschichtung erzeugt werden.

Vierpunkt-Schichtwiderstandsmessungen

Der Schichtwiderstand wurde mit einem Vierpunkt-Messverfahren bestimmt. Zur Messung wird an die zwei äußeren von vier in einer Reihe mit jeweils gleichem Abstand voneinander angeordneten Spitzen ein Strom I von einigen mA eingeprägt und die entstehende Potentialdifferenz U zwischen den beiden inneren Spitzen gemessen. Den Schichtwiderstand erhält man durch Lösen der Poisson-Gleichung nach Smits [Smi58]:

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \quad \text{Gleichung 3 Bestimmung des Schichtwiderstands}$$

Bei bekannter Schichtdicke d lässt sich über die Formel

$$\rho = R_S \cdot d = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \cdot d \quad \text{Gleichung 4 Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands}$$

aus dem gemessenen Schichtwiderstand R_S der spezifische Widerstand ρ berechnen. Über ein Mapping vieler Widerstandswerte über einen Wafer können mit dieser Methode auch Aussagen über die Schichthomogenität auf dem beschichteten Substrat getroffen werden.

Bestimmung dielektrischer Eigenschaften (CF-Messung)

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von hochohmigen bzw. elektrisch isolierenden Schichten, dient eine Dünnschichtkondensatorstruktur die, auf Siliziumwafern erzeugt wird. Eine solche Teststruktur ermöglicht die Bestimmung der Kondensatorkapazität, des dielektrischen Verlustfaktors und lässt weiterhin eine Untersuchung der elektrischen Durchbruchfestigkeit der Isolatorschicht zu. Die in Abbildung 6 schematisch dargestellte Struktur wurde auf einkristallinen Siliziumwafern mit einer nahezu ideal glatten Oberfläche hergestellt. Der Wafer wurde zuerst ganzflächig metallisiert und anschließend ebenfalls ganzflächig mit der zu untersuchenden Schicht versehen. Am Waferrand wurde bei einer Isolatorabscheidung ein kleines Areal maskiert, so dass später hier das als Grundelektrode dienende Metall frei liegt. Auf eine photolithographisch strukturierte Lackmaske

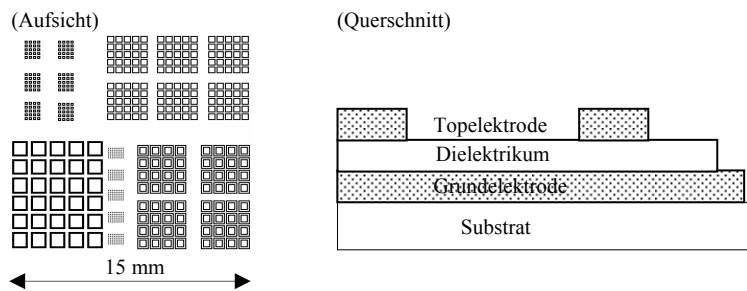


Abbildung 6 Teststruktur mit vier Elektrodengrößen. $(100\mu\text{m})^2$; $(300\mu\text{m})^2$; $(500\mu\text{m})^2$; $(1000\mu\text{m})^2$

wird anschließend die obere Metallelektrode (Topelektrode) abgeschieden. Durch Auflösung der Lackmaske wird die endgültige Teststruktur erzeugt. Die elektrischen Messungen erfolgten durch Aufsetzen von je einer Messadel auf die freie Grundelektrode sowie auf die zu untersuchende Topelektrode. Zur Bestimmung von Randeffekten, die durch eine Ausbreitung der elektrischen Feldlinien unterhalb der Topelektrode verursacht werden können, wurden Topelektroden in vier verschiedenen Größen erzeugt. Die Messung der Kapazität des Kondensators erfolgt mit einer LCR Messbrücke (HP 4284A), welche eine Messung im Frequenzbereich von 20Hz bis zu 1MHz erlaubt. Die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r des Kondensators ergibt sich aus der Beziehung

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0}, \quad \text{Gleichung 5 Bestimmung der Dielektrizitätszahl}$$

wobei C die Kapazität, d die Dicke des Dielektrikums, A die Fläche der Elektroden und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante beschreiben.

Bestimmung von Leckstrom und Durchbruchfeldstärke (I(U)- Messung)

Die Qualität einer Isolatorschicht wird im Wesentlichen durch ihr Leckstromverhalten und die erreichbare Durchbruchfeldstärke beschrieben. Als Leckströme werden Ströme bezeichnet, die bei Anlegen eines elektrischen Feldes durch ein Dielektrikum fließen. Diese sind durch intrinsische Materialeigenschaften, Defekte in den Schichten und Emissionsströme determiniert. Die Messung erfolgt wieder an einer Kondensatorstruktur, indem zwischen den beiden Elektroden eine Spannungsrampe angelegt und der resultierende Strom gemessen wird. Die Messungen wurden mit den Geräten SMU 236 und SMU 237 von Keithly durchgeführt. Die elektrische Feldstärke E im Dielektrikum ergibt sich aus der angelegten Spannung U sowie der Dicke des Dielektrikums d und wird in MV/cm angegeben.

$$E = \frac{U}{d}$$

Gleichung 6 Berechnung der elektrischen Feldstärke

Aus dem gemessenen Strom I und der verwendeten Elektrodenfläche A ergibt sich die Leckstromdichte J , die in A/cm² angegeben wird.

$$J = \frac{I}{A}$$

Gleichung 7 Berechnung der Leckstromdichte

Als elektrische Durchbruchfeldstärke eines Dielektrikums wird der Wert bezeichnet, bei dem das Dielektrikum vom Leckstromverhalten zu einem ohmschen Verhalten springt. Der elektrische Durchbruch ist dabei irreversibel, d.h. der Isolator ist an der Stelle des Durchbruchs nachhaltig zerstört.

Rutherford'sche Rückstreu Spektrometrie (RBS)

Die RBS-Analyse wurde in dieser Arbeit benutzt, um die stoffliche Zusammensetzung der gesputterten Schichten zu bestimmen. Dazu werden an der zu untersuchenden Probe die Energieverluste von rückgestreuten He²⁺ Ionen gemessen [Chu78] .

Zur RBS-Analyse wurden die zu untersuchenden Schichten anstatt auf Silizium auf Substraten aus Kohlenstoff abgeschieden, um eine fehlerfreie Bestimmung des Siliziumgehalts auch für Ta-Si basierte Schichten zu ermöglichen. Die RBS Messungen wurden am Forschungszentrum Rossendorf bei Dresden durchgeführt.

Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Eine Aussage über die chemischen Bindungsverhältnisse in einer Schicht kann über die kinetische Energie von emittierten Photoelektronen bestimmt werden. Dieses Verfahren wird als XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) bezeichnet. Die Primäranregung der Probe erfolgt durch Röntgenstrahlung und führt zur Ionisierung der Atome durch Photoelektronenemission und zur anschließenden Energieabgabe über Augerprozesse oder Röntgenfluoreszenz. Die Berechnung der Bindungsenergie, bezogen auf das Fermi-Niveau, erfolgt aus der Kenntnis der kinetischen Energie der emittierten Elektronen, der Energie der Primärstrahlung sowie der Austrittsarbeit des Spektrometers.

Die Austrittstiefen der Elektronen liegen im Bereich einiger Nanometer. Aufgrund dieser extremen Oberflächenempfindlichkeit verfälscht eine Bedeckung der Oberfläche mit Fremdatomen die gemessene Elementzusammensetzung. Ultrahochvakuum-Bedingungen sind bei der XPS-Analyse daher unerlässlich. Zusätzlich kann die Oberfläche der zu messenden Probe mit Argonionen beschossen werden. Durch eine Abfolge von Argonsputtern und Messung können Tiefenprofile einer Schicht erzeugt werden.

Qualitative Aussagen über die Schichtzusammensetzung ergeben sich aus der energetischen Lage der Photoelektronenpeaks, die dem Energieniveauspektrum der angeregten Valenz- und Bindungselektronen in der Probe enthaltener Elemente entsprechen.

Dieses Verfahren birgt jedoch erhebliche Risiken, da durch Vorzugssputtern die ursprüngliche Schichtzusammensetzung verfälscht und ein Aufbrechen von chemischen Bindungen verursacht werden kann. Die einzige Möglichkeit diesen Effekt zu minimieren ist die Energie des Ionenbeschusses zu reduzieren. Über Empfindlichkeitsfaktoren, die an Standards ermittelt werden, erfolgt die Berechnung des Stoffmengenanteils des jeweiligen Elements.

Bei einer veränderten Ladungsverteilung, beispielsweise bei chemisch gebundenen Atomen und Molekülen, tritt durch die Veränderung der Bindungsenergien eine charakteristische Peakverschiebung auf, aus welcher Informationen über die Bindungszustände in der Schicht abgeleitet werden können.

Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie kann elementspezifisch die Oberfläche eines Festkörpers bzw. einer dünnen Schicht analysieren. Man bedient sich dabei des Prinzips, dass Primärelektronen mit einer ausreichenden Energie die Atome in der zu untersuchenden Oberfläche ionisieren können. Das Atom befindet sich dann in einem angeregten Zustand und kann aus diesem unter Aussendung von Photonen oder durch den Auger-Prozess wieder in

den Grundzustand zurückkehren. Bei der Auger-Analyse wird die Anzahl der bei dem Auger-Prozess ausgesandten Elektronen für jedes Energieintervalle gemessen. Die Intensität der Auger-Signale ist ein Maß für die Anzahl der angeregten Atome, d.h., es können über eine geeignete Kalibrierung der Signalhöhen mit einer Referenzprobe quantitative Element-Bestimmungen vorgenommen werden. Die Auger-Elektronen-Signale befinden sich in einem direkt aufgenommenen Spektrum oberhalb des Untergrunds der rückgestreuten Elektronen. Um auch die intensitätsschwachen Signale deutlich vom Untergrund zu trennen und um dicht beieinander liegende Signale voneinander zu unterscheiden, wird generell das differentielle Spektrum ausgewertet. Hierbei ist die Ordinate nicht mit der Zählrate $N(E)$ skaliert, sondern mit deren Ableitung nach der Energie. Nach Konvention wird das Minimum der Ableitung eines Messsignals im differentiellen Spektrum für die Definition der energetischen Lage des Signals benutzt [Bis89]. Als Maß für die Intensität eines Signals wird die Maximum-Minimum-Differenz (Signalhub) verwendet. Die Austrittstiefe der Auger-Elektronen beschränkt sich auf wenige nm, da für die Analyse nur Elektronen ohne Energieverlust zur Elementanalyse benutzt werden. Die AES Untersuchungen wurden am IFW in Dresden durchgeführt.

Sekundärionen-Massen-Spektrometrie (SIMS)

Mit SIMS können durch einen Primärionenbeschuss aus der Probe austretende Sekundärionen nachgewiesen werden. Diese können durch massenspektrometrische Trennung nach M/e -Verhältnis separiert und über Detektoren nachgewiesen werden. Die Sekundärionen-Massen-Spektrometrie ist eine sehr nachweisempfindliche Methode. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,01 ppm bis 10 ppm [Cri85]. Durch die Messmethode ist sowohl eine sehr hohe Tiefenauflösung als auch, bei entsprechend guter Fokussierung der Primärionen, eine laterale Ortsauflösung von $<1 \mu\text{m}$ möglich.

Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgenreflektometrie

Mit der Röntgendiffraktometrie ist es möglich, dünne Schichten zerstörungsfrei und ohne Präparationsaufwand strukturell zu charakterisieren, um Informationen über Phasen, Gitterkonstanten und Korngrößen zu erhalten. Zusätzlich können aus den gemessenen Diffraktogrammen Aussagen zur Schichttextur sowie zu intrinsischen Schichtspannungen abgeleitet werden. Dazu werden die beschichteten Substrate im Allgemeinen in Bragg-Brentano-Geometrie oder unter streifendem Einfall analysiert.

Mit den Röntgenstreuverfahren Reflektometrie (XRR) und Weitwinkelbeugung bei streifendem Einfallswinkel (GI-XRD) erfolgte die Charakterisierung der Schichtstruktur sowohl auf einer nm-Skala (XRR), welche die Schichten mit den Informationen Schichtdicke, Grenzflächenrauigkeit sowie Tiefenverlauf der Elementdichte erfasst, und auf einer Å-Skala (GI-XRD), welche den Grad der Kristallinität bzw. die amorphen Anteile erfasst und für die kristalline Struktur Informationen über Gitterparameter, Phasenzusammensetzung, Kristallitgröße, Textur, Spannungen und Defektanteile enthält. Dabei bestand die besondere Herausforderung, die Untersuchungen schwerpunktmäßig an nur 10 nm dünnen Barrierschichten (z.T. auch darunter), welche in den meisten Fällen von einer mindestens 50 nm dicken Cu-Schicht abgedeckt waren, durchzuführen. Aufgrund des geringen Streuvolumens und der Absorption eines wesentlichen Strahlungsanteils durch die Deckschicht (vor allem bei Messungen mit streifendem Einfallswinkel), lag das Barriere-Signal häufig im Untergrundbereich. Da im Laborexperiment mit konventionellem Röntgenaufbau zunächst nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden, erfolgte die Charakterisierung der Systeme mit Hilfe von Synchrotronstrahlung (Rossendorfer Beamline, ESRF Grenoble). Es zeigte sich, dass hoher Schichtkontrast und ausreichende Intensität erzielt werden können, wenn die Energie der Strahlung kurz unterhalb der Cu-K-Absorptionskante gewählt wurde. Dadurch konnte die Absorption in der Deckschicht minimiert werden, so dass Messungen mit streifendem Einfallswinkel auch im Bereich des kritischen Winkels für Totalreflexion ($\nu_c \sim 0.5^\circ$ für Ta) möglich waren. Neben der Energieoptimierung war auch die hohe Kollimation der Synchrotronstrahlung wesentlich für die Messergebnisse. Basierend auf diesen Synchrotronexperimenten wurden die Labormessungen dahingehend optimiert, dass auswertbare Resultate mit entsprechend längeren Messzeiten erreicht werden konnten. Notwendig dazu war die Ergänzung eines vorhandenen Dünnschicht-Aufbaus für die Röntgenbeugung mit streifendem Einfallswinkel und die Reflektometrie durch Einbau eines Röntgenspiegels sowie eines Kollimators mit enger Spaltbreite (an einem Dünnschicht-Diffraktometer X'Pert Pro der Fa. Philips). Damit wurde eine Parallelstrahlgeometrie realisiert, welche für die Untersuchung auch abgedeckter Barrierschichten im Dickenbereich von 5 nm bis 100 nm einsetzbar ist. Ein weiteres Problem bei der Weitwinkelstreuung an dünnen Barrierschichten besteht in der mit wachsendem Braggwinkel stark abfallenden Intensität. Daher können z.B. Spannungsmessungen nicht wie üblich im Rückstreubereich ausgeführt werden, sondern müssen bei kleinen Braggwinkeln erfolgen, wobei eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Probendejustierung gegeben ist. Da mit Reflektometriemethoden eine hochgenaue Justage der Proben möglich ist, erfolgte vor

empfindlichen Messungen im Weitwinkelbereich daher stets eine Reflektometrie-Justierung der Proben.²

Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)

Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie erlaubt durch Abbildung von Kontrasten der Elektronenbeugung eine direkte orts aufgelöste Analyse der Mikrostruktur der Proben. Im Vergleich zur Röntgendiffraktometrie, die integral über das beleuchtete Probenvolumen misst, können hier lokal und hochaufgelöst Informationen über einzelne Körner, Defekte und Grenzflächen erhalten werden. Durch die Auswertung von Elektronenbeugungsbildern ist es möglich, dieselben Informationen wie aus einem Weitwinkel-Röntgenbeugungsspektrum zu erhalten, allerdings mit einer deutlich höheren Ortsauflösung. Ein Nachteil der Analyse mit TEM ist der größere präparative Aufwand.

Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie bietet den Vorteil, mikroanalytische Untersuchungen am Querschnitt von Schichtstapeln durchführen zu können [Will96]. So wurde die TEM-Hellfeldabbildung zur Abbildung des Schichtaufbaus und zur Schichtdickenbestimmung genutzt. Außerdem lassen sich aus TEM-Hellfeldbildern Aussagen über den Kristallisationszustand der Barrierschichten gewinnen (Netzebenenabbildung). Werden kristalline Phasen detektiert, kann mit Hilfe der Elektronenbeugung (Selected Area Diffraction, Convergent Beam Electron Diffraction) die entsprechende Phase sowie deren Orientierung zum Elektronenstrahl bestimmt werden.

² XRD- und XRR- Untersuchungen wurden von Dr. Hübner am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) in Dresden durchgeführt [Diff04]

3 Reaktiv gesputterte Ta-(Si)-X Schichten

3.1 Prozessparameter

Ein wichtiger Parameter für die Schichtabscheidung ist der Druck, bei dem die Abscheidung durchgeführt wird. Der Kammergasdruck ist dabei von der Menge der in die Kammer eingelassenen Gase während des Abscheidungsprozesses und von der Saugleistung der angeschlossenen Vakuumpumpen abhängig.

Mit einer Kryo-Pumpe wird ein Basisdruck von $<2 \cdot 10^{-5}$ Pa erzeugt. Die Zusammensetzung des in der Prozesskammer verbleibenden Restgases wird mit einem Massenspektrometer überwacht. Um eine Messung der Kammergaszusammensetzung auch während eines

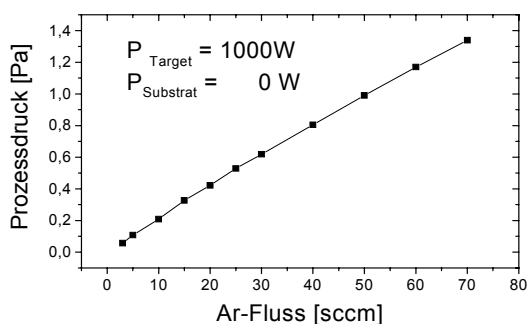


Abbildung 7 Entwicklung des Prozessdrucks bei Zuführung von Argon.

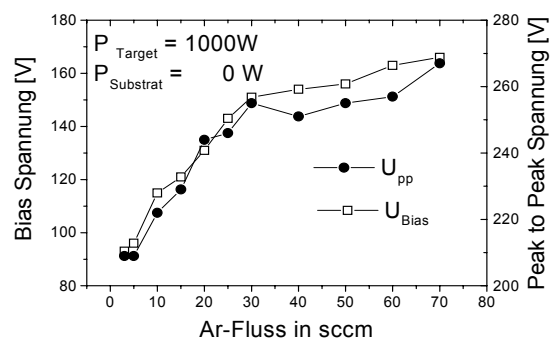


Abbildung 8 Abhängigkeit des Self-Bias vom Prozessdruck.

Abscheidungsprozesses zu ermöglichen, wird die Gaszuführung zum Massenspektrometer über eine Blende gedrosselt. Der so gemessene Druck gibt, hervorgerufen durch die Drosselung, nicht die realen Werte der Partialdrücke in der Prozesskammer an, sondern lässt nur eine

relative Aussage über die in der Prozesskammer enthaltenen Gase zu. Der gesamte resultierende Prozessdruck wird mit einem Pirani-Messgerät ermittelt.

Der Druck, der sich in der Kammer während eines Prozesses einstellt, ist linear abhängig vom vorgegebenen Argonfluss (Abbildung 7). Die Saugleistung der Pumpen wird während eines Prozesses reduziert. Bei Einspeisung einer HF Leistung von 1000 W stellt sich eine vom Prozessdruck abhängige Self-Biasspannung ein. Die Höhe der Biasspannung ist dabei vom Prozessdruck (Abbildung 8) abhängig. Der Verlauf der Bias-Spannung lässt sich in zwei Bereiche unterteilen, die sich durch den Anstieg in der Spannung unterscheiden. Im

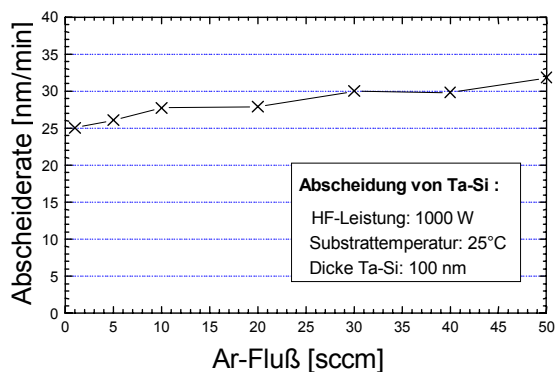


Abbildung 9 Abhängigkeit der Abscheiderate vom Argonfluss [Dre99].

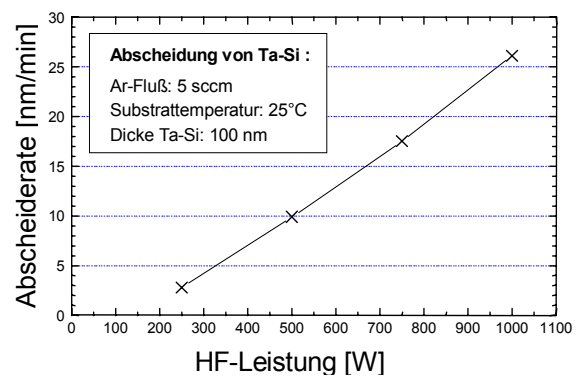


Abbildung 10 Abhängigkeit der Abscheiderate von der HF Leistung [Dre99].

Druckbereich bis ca. 0,6 Pa ist der Anstieg der Spannung durch einen höheren Ionisierungsgrad des Argons, und somit einer höheren Anzahl von Ladungsträgern im Plasma erklärbar. Bei weiterer Erhöhung des Kammerdruckes verringert sich, hervorgerufen durch eine erhöhte Kollisionswahrscheinlichkeit, der Anstieg des Ionisierungsgrades und führt so zu einer Abflachung des Anstiegs der Biasspannung.

Bei konstanter Leistung und steigendem Druck ist ein leichter Anstieg der Abscheiderate zu beobachten (Abbildung 9), ebenso weist die eingekoppelte HF Leistung einen stärkeren Einfluss auf die Abscheiderate auf (Abbildung 10).

Wird neben Argon ein Reaktivgas in die Prozesskammer eingelassen, so verändern sich die Abscheidebedingungen grundlegend. In Abbildung 11 ist die Entwicklung des Partialdruckes von Stickstoff und Sauerstoff in Abhängigkeit von den eingestellten Flussmengen während des Beschichtungsprozesses dargestellt.

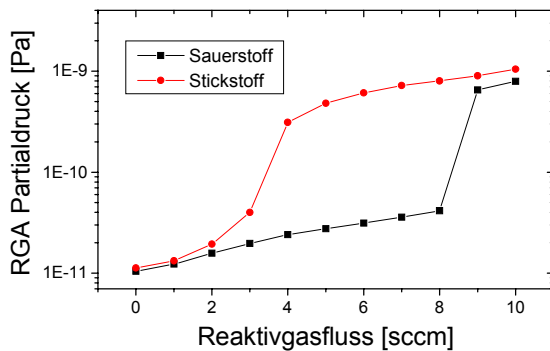


Abbildung 11 Veränderung des Partialdrucks eines Reaktivgases in Abhängigkeit des Gasflusses.

Für beide Gase ergibt sich ein kritischer Punkt, bei dem der Partialdruck des Reaktivgases dramatisch ansteigt. Dieser Punkt wird von Stickstoff bei einem Fluss von 3,5 sccm und bei Sauerstoff ab einem Fluss von 8,5 sccm erreicht. Dieser charakteristische Punkt wird als Beginn einer Targetvergiftung bezeichnet. Der untere Druckbereich entspricht dabei dem unvergifteten, der obere Druckbereich dem vergifteten Zustand.

Im unvergifteten Zustand wird von der Targetoberfläche metallisches Material, also Tantal bzw. Tantal-Silizium abgetragen. In der Prozesskammer wird ein Teil des Reaktivgases von den Ta-(Si) Teilchen chemisch gebunden und in Form von Ta-(Si)-N, bzw. Ta-(Si)-O an der Kammerwand und auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden. Wird ein kritischer Reaktivgasdruck überschritten, so beginnt sich bereits auf der Oberfläche des Targets eine dünne, dielektrische Schicht aus Ta-(Si)-N, bzw. Ta-(Si)-O zu bilden. Diese isolierende Schicht im vergifteten Zustand bewirkt eine Verringerung des Abtrags von Targetmaterial. Während im unvergifteten Zustand die Sputterrate bei ca. 50nm / min liegt, sinkt sie im vergifteten Zustand auf unter 10 nm / min ab (Abbildung 12).

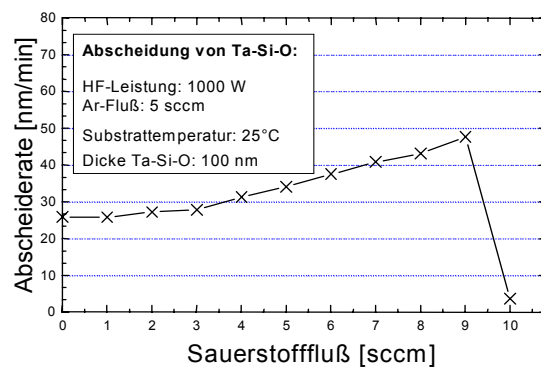
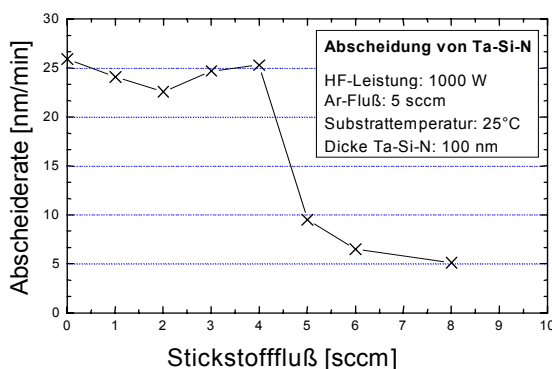


Abbildung 12 Abscheideraten bei reaktivem Sputtern von Ta-Si-N (links) und Ta-Si-O (rechts) vor und nach der Targetvergiftung.

Die drastisch verringerte Sputterrate im vergifteten Zustand verringert die Anzahl der Bindungspartner für das Reaktivgas, so dass dessen Partialdruck bei sonst gleichen Bedingungen ansteigen muss.

Unter der Annahme, dass sich im Fall der Verwendung von Stickstoff hauptsächlich stöchiometrisches Tantalnitrit (TaN) bildet, wird pro Tantalatom ein Stickstoffatom gebunden. Beim reaktiven Sputtern mit Sauerstoff entsteht hauptsächlich stöchiometrisches Ta₂O₅. Ein Tantalatom bindet demnach die 2,5-fache Menge Sauerstoff im Vergleich zum Stickstoff. Die zur Sauerstoffvergiftung notwendige Gasmenge von ca. 8,5 sccm entspricht dem 2,5-fachen der zur Stickstoffvergiftung notwendigen Gasmenge von 3,5 sccm. Wird die zur Sauerstoffvergiftung notwendige Gasmenge einmal überschritten, also das Target vergiftet, kann anschließend der Gasfluss weit unter den zur Vergiftung notwendigen Fluss reduziert werden, ohne dass eine Targetentgiftung auftritt. Während die Vergiftung durch Sauerstoff bei ca. 8,5 sccm eintritt, tritt die Sauerstoffentgiftung erst bei einem absenken des Gasflusses auf ca. 2 sccm auf (Abbildung 13 links). Im Fall der Stickstoffvergiftung tritt die Ver- und Entgiftung des Targets bei gleichem Gasfluss von ca.

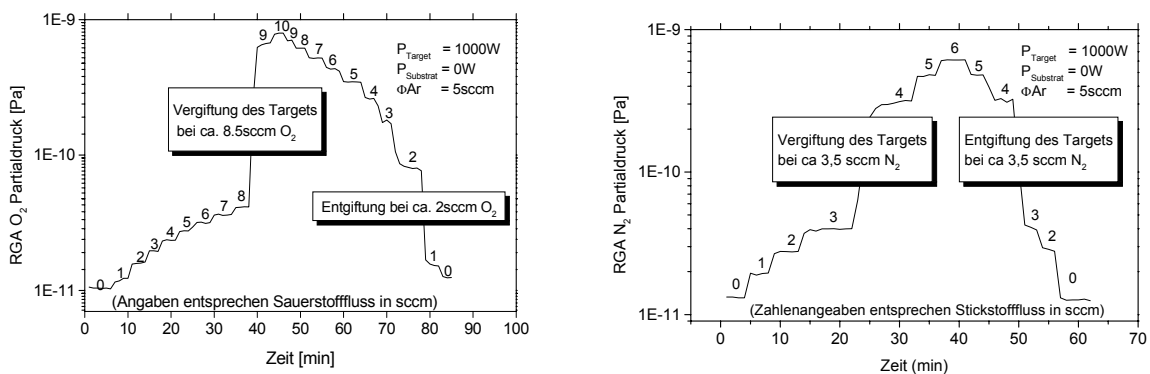


Abbildung 13 Ver- und Entgiftungsverhalten des Targets bei Sauerstoff (links) und Stickstoff (rechts).

3,5 sccm auf (Abbildung 13 rechts). Eine Ursache dieses Verhaltens liegt in den unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften von Ta-(Si)-O und Ta-(Si)-N begründet. Mit Reaktivgas gesättigte Tantal-Sauerstoff Verbindungen sind sehr stabile Isolatoren, während gesättigte Tantal-Stickstoff Verbindungen bereits unter geringer Belastung durch ein elektrisches Feld durchbrechen, also teilweise elektrisch leitfähig werden können.

Die beschriebene Druckveränderung durch die Ver- und Entgiftung der Targetoberfläche

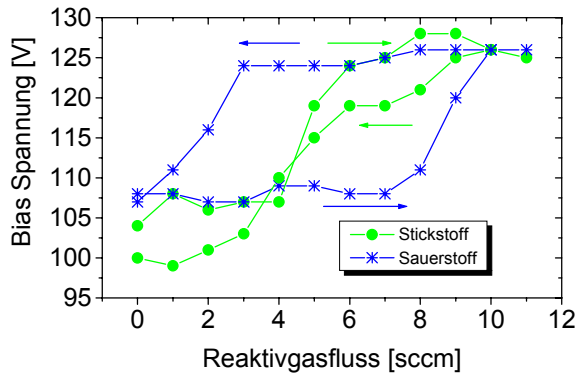


Abbildung 14 Zusammenhang zwischen Targetvergiftung und Bias Spannung.

Schichten, die im vergifteten Zustand abgeschieden werden, weisen glasartige Eigenschaften auf. Sie sind elektrisch isolierend und teilweise optisch transparent, während Schichten im unvergifteten Zustand metallische Eigenschaften aufweisen.

3.2 Zusammensetzung der Schichten

Mit zunehmendem Partialdruck des reaktiven Gases in der Prozesskammer steigt der Gehalt dieses Gases auch in den abgeschiedenen Schichten an. Erreicht der Partialdruck den zur Vergiftung notwendigen Wert, so sind die Schichten ab der Vergiftung des Targets mit Stickstoff bzw. Sauerstoff gesättigt. Eine weitere Erhöhung des Gasdruckes führt zu keinem weiteren nennenswerten Einbau von Stickstoff bzw. Sauerstoff in der abgeschiedenen Schicht.

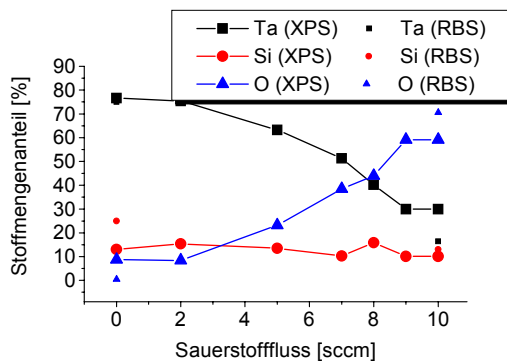


Abbildung 15 Stoffmengenanteil von reaktiv gesputterten Ta-Si-O Schichten.

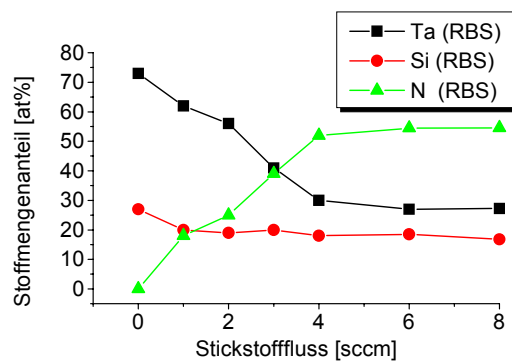


Abbildung 16 Stoffmengenanteil von reaktiv gesputterten Ta-Si-N Schichten.

Die in Abbildung 15 und 16 gezeigten Werte wurden mittels XPS und RBS ermittelt. Es wurde beobachtet, dass mit steigendem Stickstoff- bzw. Sauerstoffgehalt in der Schicht die Tantalkonzentration zurück geht, bis der Sättigungspunkt erreicht ist. Die Siliziumkonzentration bleibt über den gesamten Gasflussbereich nahezu konstant.

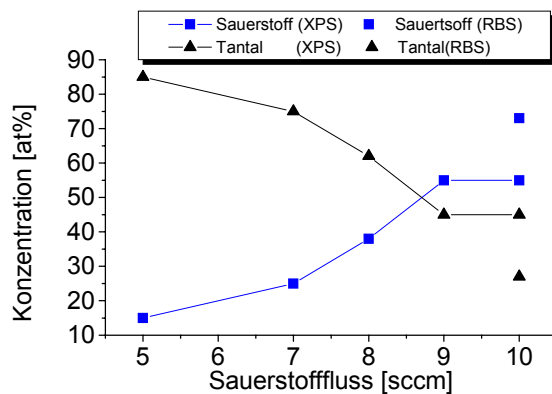


Abbildung 17 Atomare Zusammensetzung von reaktiv gesputterten Ta-O Schichten.

vergiftetem Bereich hauptsächlich Ta_2O_5 entsteht, muss die Zusammensetzung stöchiometrisch sein, also 71 at % Sauerstoff und 29 at % Tantal betragen. Da die Schichtabscheidung im vergifteten Fall unter hohem Sauerstoffüberschuss stattfindet, ist anzunehmen, dass neben einer Absättigung der chemischen Bindungen auch Sauerstoff interstitiell in die Schicht eingebaut wird. Ein überstöchiometrischer Sauerstoffgehalt ist demnach möglich.

	Tantal	Sauerstoff	Σ
Ta-O (RBS)	27 at %	73 at %	100 %
Ta₂O₅ (Ta fix)	27 at %	67,5 at %	94,5 %

Tabelle 2 Vergleich der Schichtzusammensetzung aus RBS Messung und Annahme, dass hauptsächlich Ta₂O₅ gebildet wird.

Der in Tabelle 2 durchgeführte Abgleich der RBS Messung mit der Annahme, dass während der Abscheidung ausschließlich Ta_2O_5 entsteht ergibt einen Sauerstoffüberschuss von 5,5 at %.

Ähnlich verhalten sich auch Ta-O Schichten, die ohne Silizium hergestellt wurden (Abbildung 17). Ab dem Punkt der Targetvergiftung sind auch reine Ta-O Schichten gesättigt. Der Unterschied zwischen den XPS und RBS Messungen aus Abbildung 15 tritt auch hier auf. In beiden Fällen, bei Ta-Si-O und bei Ta-O ergab die XPS Analyse ca. 15 at % mehr Tantal als die RBS Messung. Unter der Annahme, dass im Falle der Ta-O Abscheidung im

	Tantal	Silizium	Sauerstoff	Σ
Ta-Si-O (RBS)	16,4 at %	13,1 at %	70,5 at %	100 %
Ta₂O₅ (Ta fix)	16,4 at %	-	41,0 at %	57,4 %
SiO₂ (Si fix)	-	13,1 at %	26,2 at %	39,3 %
Σ Ta₂O₅ + SiO₂	16,4 at %	13,1 at %	67,2 at %	96,7 %

Tabelle 3 Vergleich der Ta-Si-O Schichtzusammensetzung aus RBS Messung und der Annahme, dass hauptsächlich Ta₂O₅ und SiO₂ gebildet wird.

In Tabelle 3 wird angenommen, dass bei der Ta-Si-O Abscheidung hauptsächlich die Komponenten Ta₂O₅ und SiO₂ entstehen. Bei Zugrundelegung dieser Annahme entsteht ein Sauerstoffüberschuss von 3,3%. Der im Vergleich zu gesättigten Ta-O Schichten geringere Sauerstoffüberschuss in gesättigten Ta-Si-O Schichten kann als eine Erklärung für das höhere Leckstromniveau elektrisch isolierender Ta-O Schichten im Vergleich zum Ta-Si-O herangezogen werden (Kapitel 3.5).

3.3 Bindungsverhältnisse der Ta-Si-N Variationen

Die Zusammensetzung und die chemischen Bindungszustände innerhalb des Ta-Si-N Gefüges wurden mit dem XPS-Verfahren untersucht. Aus der Lage und der Verschiebung der Photoelektronenpeaks können Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse der enthaltenen Elemente gezogen werden. Zu beachten sind Aufladungseffekte, die bei isolierenden Materialien auftreten. Beim Übergang zum Substratmaterial ändert sich die Gesamtladungsbilanz und signifikante Verschiebungen aller Peaks treten auf.

Bei der Auswertung der Spektren wurde die Lage des Kohlenstoff-1s-Peaks als Referenzenergie für die Definition der Bindungsenergien genutzt. Aufladungseffekte, die aufgrund einer fehlenden Kontaktierung des Probenellers auftraten und zeitweise zu Verschiebungen der Peaks um bis zu 5 eV führten, konnten somit kompensiert werden. Da Kohlenwasserstoffkontaminationen nur an der Oberfläche vorliegen, können mögliche Aufladungen während der Aufnahme der Tiefenprofile (zum Beispiel beim Erreichen der Grenzfläche) nicht berücksichtigt und somit spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Nach Kim [Kim97] wird die Ausbildung der Ta-N Bindung erstmalig bei einem Stickstoffgehalt von 28 at % nachgewiesen. Bei geringeren Gehalten wird die maximale Löslichkeit von Stickstoff noch nicht erreicht und die Atome liegen ähnlich einer

Verunreinigung in der Tantal- Silizium-Matrix vor. Im Vergleich zum elementaren Tantal weist der Tantal 4d5/2-Peak in der Tantal-Silizium Schicht eine um etwa 0,5 eV höhere Bindungsenergie auf (Abbildung 18). Dies entspricht den Angaben für die Ausbildung der Ta-Si-Bindung [Zie03].

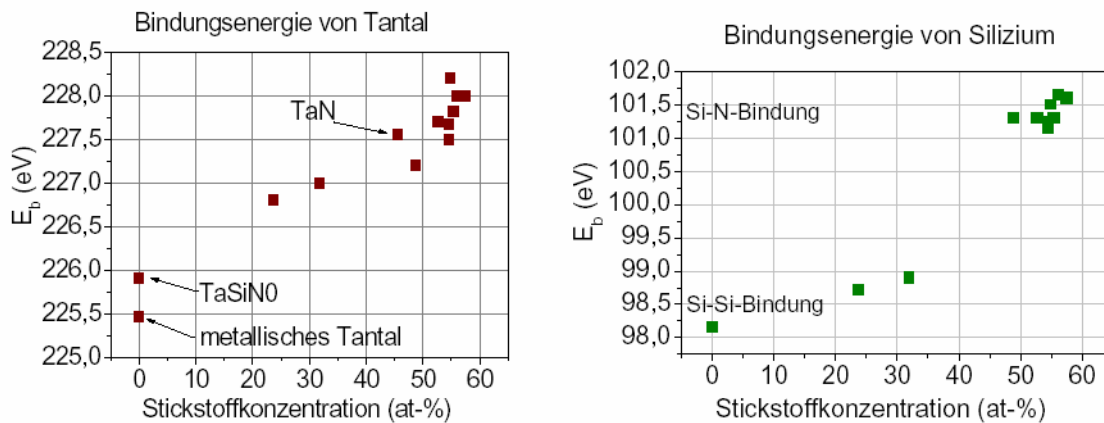


Abbildung 18 Bindungsenergie von Tantal (links) und Silizium (rechts) in der Ta-Si-N –Matrix als Funktion der Stickstoffkonzentration [Nöt03].

Der Silizium-2p-Übergang zeigt mit zunehmendem Stickstoffanteil signifikante Veränderungen der Peakstruktur. In der Ta-Si-N-Matrix können ab einem Stickstofffluss von 4 sccm, dies entspricht einer Elementkonzentration von $X(N) > 45$ at %, Si-N-Bindungen mit einer Bindungsenergie von 101,3 eV bis 101,6 eV nachgewiesen werden. Im Ta-Si-N 3 ($X(N) = 32$ at %) können geringe Anteile von Si-N-Bindungen angenommen werden, die jedoch aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses starken Schwankungen unterliegen. Bei geringen Stickstoffgehalten wird Stickstoff demnach vorzugsweise an Tantal gebunden. In allen Schichten kann anteilig elementares Silizium nachgewiesen werden, das teilweise mit einer möglichen Reduktion von Silizium durch den Energieeintrag der Sputterteilchen erklärbar ist. Für Stickstoff wird nur eine geringe Zunahme der Bindungsenergie in der stickstoffreichen Ta-Si-N-Matrix um 0,5 eV beobachtet. Die mittleren Bindungsenergien liegen bei $E_B = 397,2$ eV. Für TaN wurde eine höhere Bindungsenergie von 397,8 eV gefunden. Die anteilige Bindung des Stickstoffs an das Silizium führt zu einer Verschiebung des Peaks zu geringeren Bindungsenergien. Sauerstoff liegt in der Ta-Si-N-Schicht in metalloxidähnlicher Verbindung vor [Nöt03].

Bezug zum Phasendiagramm des ternären Systems Ta-Si-N

Der Anteil des in der Ta-Si-Matrix gebundenen Stickstoffs beträgt maximal 55 at %. Die Siliziumkonzentrationen liegen im Bereich um 17 at % bei einem Tantalgehalt von etwa 25 at %. In allen Schichten können geringe Anteile an Sauerstoff nachgewiesen werden. In der amorphen Matrix liegen Tantal und Silizium vorzugsweise in Verbindung mit Stickstoff vor. Entsprechend der ermittelten Zusammensetzung wurden Ta-Si-N Schichten mit 3 sccm, 4 sccm und 10 sccm Stickstofffluss in das ternäre Phasendiagramm bei 650°C nach Laurila [Lau01b] in Abbildung 19 eingezeichnet. Bei der Bewertung der Phasengrenzen ist zu beachten, dass sich diese in Abhängigkeit der Temperatur verschieben und andere Phasen gebildet können.

Zusammenhänge der experimentellen Ergebnisse mit den im Gleichgewicht vorliegenden Phasen bestehen hinsichtlich der Ausbildung der Si-N-Bindungen. In der Ta-Si-N Probe mit 3 sccm Stickstoff, die sich im Diagramm an der Phasengrenze befindet, konnte kein signifikanter Anteil des Si-N Bindungstyps nachgewiesen werden. Die beiden anderen Schichten weisen einen deutlichen Anteil der Si-N-Verbindung in der Ta-Si-N Matrix auf. Elementares Silizium sollte nach dem Phasendiagramm in den stickstoffreichen Schichten nicht vorliegen. Die mit XPS gefundenen Anteile an reinem Silizium resultieren wahrscheinlich aus der Reduktion von gebundenem Silizium durch den Energieeintrag beim Sputtern. Die prognostizierte $TaSi_2$ -Phase bildet sich erst bei Temperaturen über $550^\circ C$ [Lau01] und kann auch experimentell nicht mit Verschiebungen der Bindungsenergien von

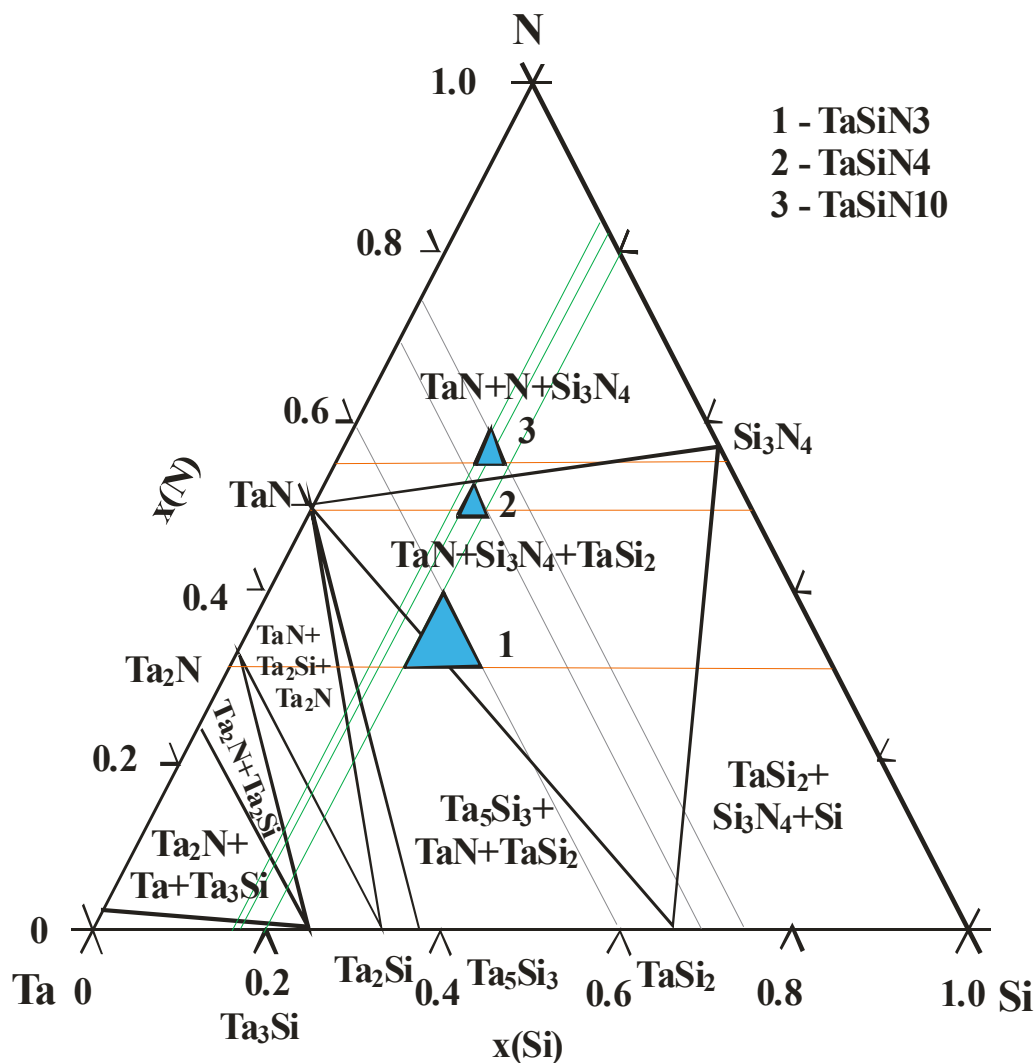


Abbildung 19 Phasendiagramm von Ta-Si-N nach [Lau01]. Eingezeichnet wurden die untersuchten Proben mit relativ hohem Stickstoffgehalt, Abweichungen ergeben sich durch den Sauerstoffgehalt (etwa 4 at %) in den Schichten.

Tantal und Silizium im Ta-Si-N-System korreliert werden. Nach dem Phasendiagramm sind Schichten mit einem Stickstoffgehalt von über 52 at-% gesättigt und anteilig liegt Stickstoff

ungebunden in der Matrix vor. Die Sättigung der Ta-Si-N Schichten mit 10 sccm Stickstofffluss an Stickstoff (max. Stickstoffgehalt 55 at %) konnte mit XPS nachgewiesen werden. Vergleicht man die aus der XPS Analyse gewonnenen Informationen mit der mittels RBS gemessenen stofflichen Zusammensetzung gesättigter Ta-Si-N Schichten, so ergibt sich ein Stickstoffüberschuss von 9%, der ungebunden in der Matrix vorliegt (Tabelle 4).

	Tantal	Silizium	Stickstoff	Σ
Ta-Si-N (RBS)	27 at %	18,5 at %	54 at%	100 %
TaN	27 at %		27 at %	54 %
SiN		18,5 at %	18,5 at %	37 %
Σ TaN+SiN	27 at %	18,5 at %	45,5 at%	91 at % (Δ 9 at %)

Tabelle 4 Vergleich der Ta-Si-N Schichtzusammensetzung aus RBS Messung und der Annahme, dass hauptsächlich TaN und SiN Bindungen gebildet werden.

3.4 Elektrische Eigenschaften

In Metallen erfolgt der Ladungstransport über freie Elektronen, die sich entsprechend dem angelegten elektrischen Feld im Metallgitter bewegen. Gitterschwingungen der Atome im Festkörper behindern die Bewegung der Elektronen. Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Streuprozessen definiert den elektrischen Widerstand, den das Material der Bewegung der Elektronen entgegensetzt. In amorphen Werkstoffen liegt keine geordnete Gitterstruktur vor. Der Ladungstransport erfolgt hier über Elektronensprünge zwischen den einzelnen Atomen der Matrix entsprechend dem angelegten elektrischen Feld. Einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit besitzt der Atomabstand, den die Elektronen überwinden müssen. In der amorphen Tantal-Silizium-Matrix wird die Elektronenleitung über die Tantalatome realisiert [Mur93]. Mit abnehmender Tantalkonzentration vergrößert sich der mittlere Abstand zwischen zwei Tantalatomen und die Wahrscheinlichkeit für Elektronensprünge verringert sich. Je nach Zusammensetzung verändert sich die Leitfähigkeit der Ta-Si-N_x Schichten zwischen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit. Für Stickstoffgehalte über 50 at % wird in zahlreichen Publikationen ein hochohmiges Verhalten dieser Schichten mit einem spezifischen elektrischen Widerstand $> 1 \Omega\text{m}$ beschrieben [Cab00, Gri99].

Der spezifische elektrische Widerstand von Ta-N Schichten bleibt bis zu einem Gasflussverhältnis N/Ar von 2,5/5 sccm bei ca. $250 \mu\Omega \text{ cm}$ konstant und steigt bei weiterer Erhöhung des Stickstoffflusses drastisch an (Abbildung 20 - 23). Ein ähnliches Verhalten gilt

für alle weiteren Ta-(Si)-N bzw. Ta-(Si)-O Verbindungen. Bis kurz vor Erreichen des Vergiftungspunktes werden elektrisch leitfähige Schichten gebildet. Im Bereich der Targetvergiftung steigt der elektrische Widerstand bei allen Systemen erheblich an [Dre99].

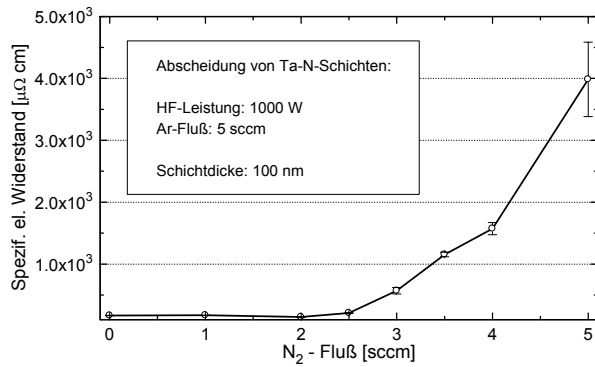


Abbildung 20 Spezifischer elektrischer Widerstand von Ta-N in Abhängigkeit vom Stickstofffluss.

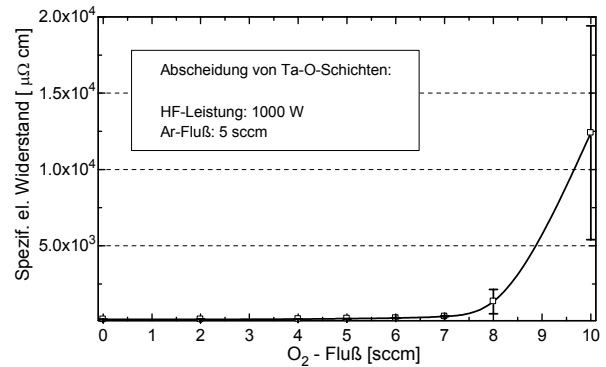


Abbildung 21 Spezifischer elektrischer Widerstand von Ta-O in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss.

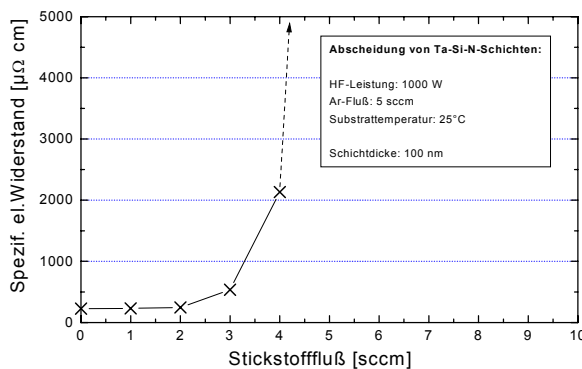


Abbildung 22 Spezifischer elektrischer Widerstand von Ta-Si-N in Abhängigkeit vom Stickstofffluss.

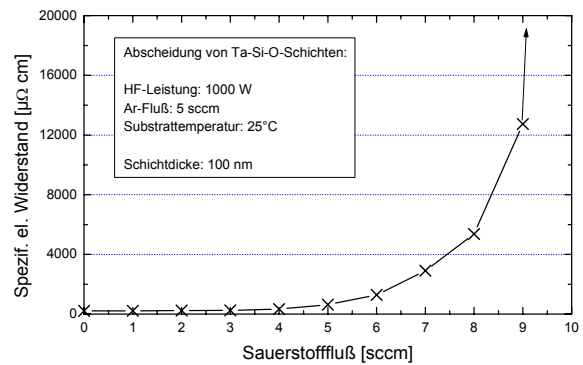


Abbildung 23 Spezifischer elektrischer Widerstand von Ta-Si-O in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss.

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von gesättigten Schichten diente eine Dünnschichtkondensatorstruktur, die auf Siliziumwafern erzeugt wurden (Kapitel 2.1).

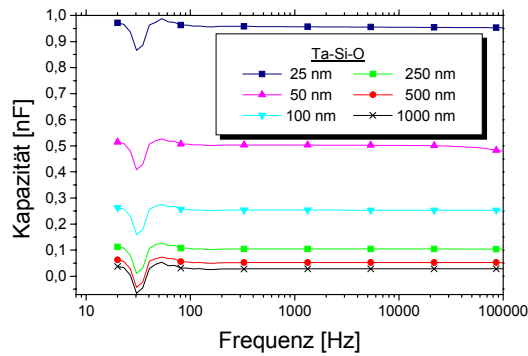


Abbildung 24 Kapazität eines Ta-Si-O Kondensators mit einer Fläche von $(500\mu\text{m})^2$ bei unterschiedlicher Isolatorstärke.

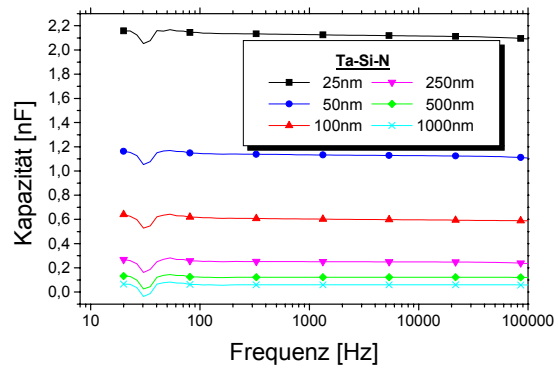


Abbildung 25 Kapazität eines Ta-O Kondensators mit einer Fläche von $(500\mu\text{m})^2$ bei unterschiedlicher Isolatorstärke.

Vergleicht man die Kondensatorkapazitäten in Abbildung 24 und Abbildung 25, so fällt die um Faktor zwei größere Kapazität der Ta-O Kondensatoren im Vergleich zu den Ta-Si-O Kondensatoren auf. Der Verlauf der Kapazität bleibt im gesamten Frequenzbereich von 20 Hz bis 100 kHz bei beiden Materialien konstant.

Aus den Kapazitäten ergibt sich für Ta-O eine relative Dielektrizitätszahl von 25 bis 27 und für Ta-Si-O eine Dielektrizitätszahl von 12 (Abbildung 26). Aus der Annahme über die entstehenden Verbindungen aus Tabelle 3 und dem Literaturwert für die Dielektrizitätszahl

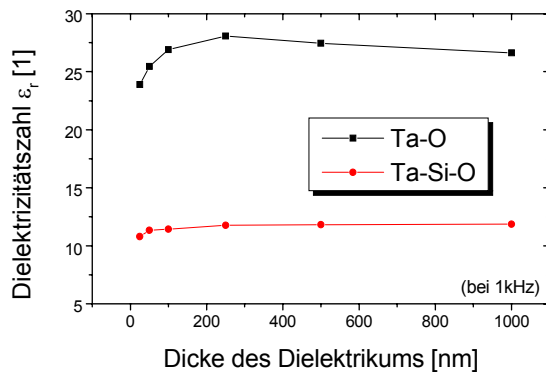


Abbildung 26 Dielektrizitätszahl von Ta-Si-O und Ta-O Schichten.

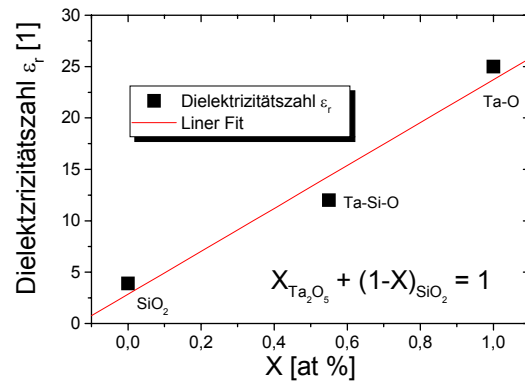


Abbildung 27 Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätszahl und der Zusammensetzung des Dielektrikums.

von SiO_2 von 3,9 ergibt sich der in Abbildung 27 dargestellte Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Schicht und der Dielektrizitätszahl.

Der dielektrische Verlustwinkel $\tan(\delta)$ unterscheidet sich für beide Schichtsysteme ebenfalls. Der Verlustfaktor von Ta-Si-O liegt bei 1 kHz zwischen 0,001 und 0,003. Reine Ta-O Schichten erzeugen geringfügig höhere Polarisationsverluste und weisen eine größere

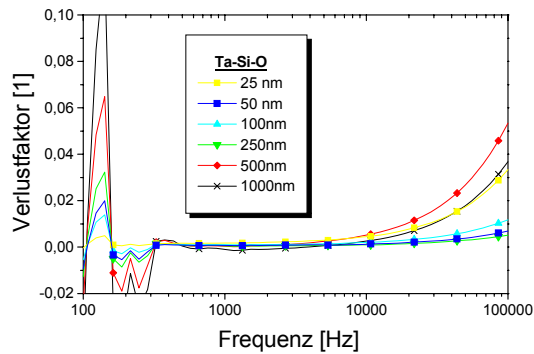


Abbildung 28 Verlustfaktor eines Ta-Si-O Kondensators mit einer Fläche von $(500\mu\text{m})^2$ bei unterschiedlicher Isolatorstärke.

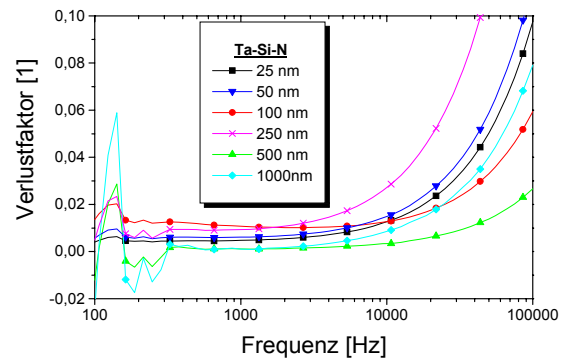


Abbildung 29 Verlustfaktor eines Ta-O Kondensators mit einer Fläche von $(500\mu\text{m})^2$ bei unterschiedlicher Isolatorstärke.

Streuung auf. Die Streuung im niederen Frequenzbereich (Abbildung 28 und Abbildung 29) sind auf Störungen im Messaufbau zurückzuführen. Vergleicht man die in Abbildung 28 und Abbildung 29 gezeigten Frequenzverläufe, so zeigt sich ein im Durchschnitt um knapp eine Größenordnung geringerer Verlustfaktor von Ta-Si-O im Vergleich zu Ta-O (Abbildung 30).

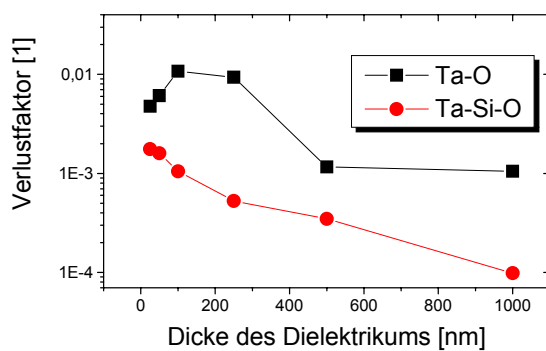


Abbildung 30 Dielektrischer Verlustfaktor von Ta-O und Ta-Si-O Schichten.

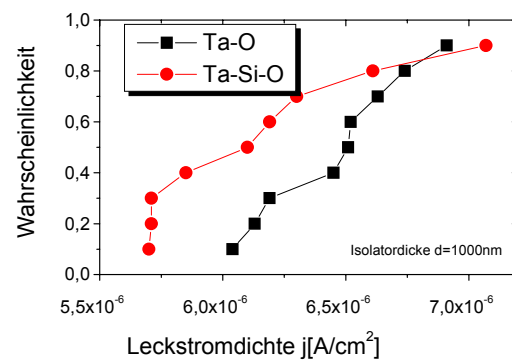


Abbildung 31 Leckstromdichte von Ta-O und Ta-Si-O bei 1000 nm Isolatorstärke.

Ta-O Schichten weisen nach Tabelle 2 einen Sauerstoffüberschuss von 5,5 at % auf, während bei Ta-Si-O Schichten der Sauerstoffgehalt nur um 3,3 at % über dem stöchiometrischen Wert liegt. Der Sauerstoffüberschuss in den Schichten kann eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Ta-O Schicht (Abbildung 31) bewirken. Im Vergleich zu Ta-Si-O, das bis zum elektrischen Durchbruch sehr geringe Leckstromdichten aufweist, zeigen Ta-Si-N Schichten eine schlechte elektrische Isolation auf und brechen bei sehr geringer Belastung durch ein elektrisches Feld durch. (Abbildung 32 und Abbildung 33). Die in Abbildung 33 für Ta-Si-N erkennbare Durchbruchschwelle von 1 bis 4 Volt ist wahrscheinlich auf dünne Oxidschichten innerhalb der Teststruktur zurückzuführen und keine intrinsische Materialeigenschaft von Ta-Si-N. Die

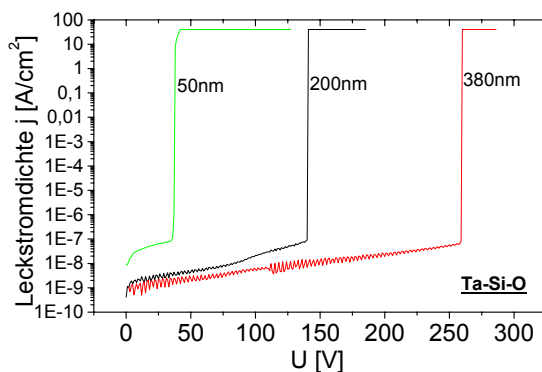


Abbildung 32 Leckströme und Durchbruchspannung von Ta-Si-O.

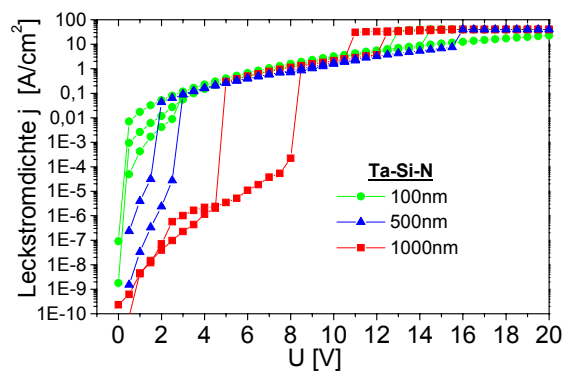


Abbildung 33 Elektrische Leitfähigkeit von stickstoffgesättigten Ta-Si-N Schichten.

Analyse der dielektrischen Eigenschaften von Ta-Si-N wie Dielektrizitätszahl und Verlustfaktor sind demzufolge nicht möglich bzw. nicht sinnvoll.

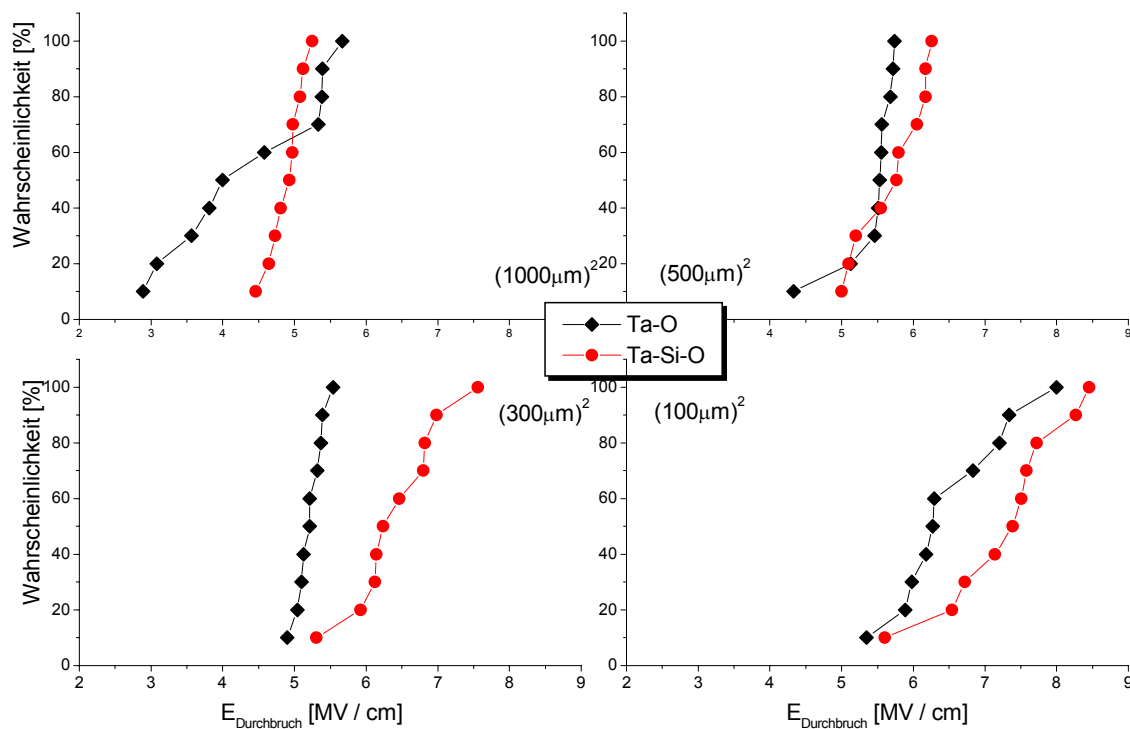


Abbildung 34 Statistische Verteilung der Durchbruchfeldstärken von Ta-O und Ta-Si-O bei 1000 nm Isolatorstärke und unterschiedlicher Elektrodenflächen.

Die Feldstärke, bei der die Teststruktur elektrisch versagt, ist zum einen von der intrinsischen Durchbruchfestigkeit des Materials und zum anderen von Schichtdefekten abhängig. Die maximale, also die intrinsische Durchbruchfestigkeit tritt nur bei einer Abwesenheit von Defekten auf. In realen Strukturen wird der elektrische Durchbruch immer vor Erreichen des intrinsischen Wertes auftreten. Unter der Annahme, dass die Anzahl und die Größe der Defekte in der Isolatorschicht über einem Testfeld gleichverteilt sind, sollte mit zunehmender Elektrodenfläche auch die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Defekten unter der Elektrodenfläche steigen. Daraus würde folgen, dass bei kleinen Elektrodenflächen im Durchschnitt eine höhere Durchbruchfestigkeit beobachtbar ist als bei größeren Elektroden. Die in Abbildung 34 gezeigten Messungen bestätigen diese Annahme. Die Durchbruchversuche wurden an vier quadratischen Messstrukturen mit 100, 300, 500 und 1000 µm Kantenlänge durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Breite der Streuung mit abnehmender Elektrodenfläche zunimmt und höhere Spitzenwerte erreicht werden (Abbildung 34). Je größer die Elektroden werden, desto geringer ist die Streuung bei insgesamt geringerer Durchbruchfestigkeit. In Abbildung 35 sind die Werte bei einer Durchbruchwahrscheinlichkeit von 50% aus Abbildung 34 herausgenommen und explizit dargestellt. Es ist zum einen die Abnahme der mittleren Durchbruchfeldstärke bei

zunehmender Elektrodenfläche und zum anderen eine um ca. 1 MV/cm geringere Durchbruchfeldstärke von Ta-O gegenüber Ta-Si-O Isolatorschichten zu beobachten.

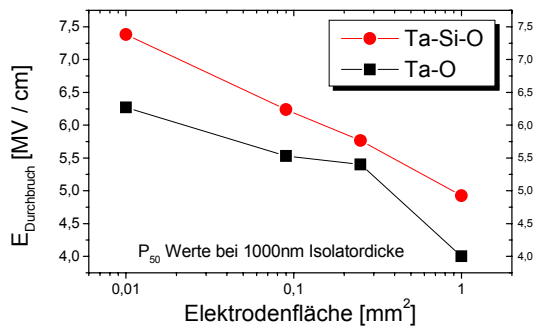


Abbildung 35 Abnahme der mittleren Durchbruchfeldstärke mit steigender Elektrodenfläche.

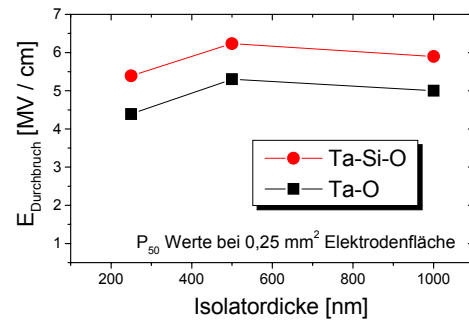


Abbildung 36 Abhängigkeit der Durchbruchfeldstärke von der Isolatorstärke.

Bei 500 nm beträgt die mittlere Durchbruchfeldstärke für Ta-O 5,3 MV/cm und für Ta-Si-O 6,2 MV/cm. In Abbildung 37 wurden die Werte für die Durchbruchstabilität der vier Testelektroden auf große Flächen approximiert. Unter der Annahme, dass die exponentielle Abnahme der Durchbruchstabilität sich weiter vortsetzt, ist bei 500 nm Isolatorstärke

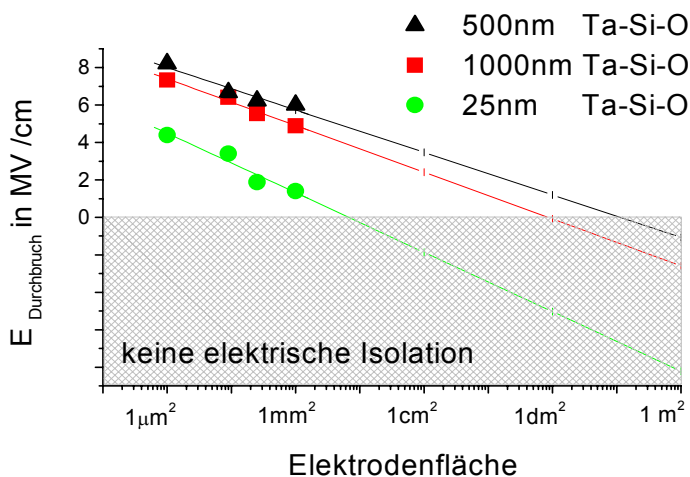


Abbildung 37 Abschätzung der erreichbaren mittleren Durchbruchfestigkeit bei Isolation von großen Flächen.

stets ohmsches Verhalten auf.

Das Doppelschichtsystem Ta-Si-O / Ta-Si-N

Für Anwendungen, in denen eine elektrisch isolierende Schicht mit einer möglichst hohen Barrierewirkung benötigt wird, kommt aufgrund der geringen Durchbruchfeldstärke der Ta-

spätestens ab 1 dm² Elektrodenfläche keine elektrische Isolation mehr zu erwarten. Das Ergebnis dieser Abschätzung deckt sich mit Beobachtungen an 4“ Silizium Wafern, die bis auf einen schmalen Rand komplett mit Ta-Si / Ta-Si-O / Ta-Si beschichten wurden. Dort konnte keine signifikante Durchbruchspannung ermittelt werden. Proben mit einer großflächigen Elektrode weisen

Si-N nur eine Ta-Si-O-Schicht in Frage. Wie in Kapitel 3.22 noch gezeigt werden wird, besitzt Ta-Si-N im Vergleich zu Ta-Si-O eine bessere Barrierewirkung. Eine Möglichkeit, die bessere Barrierewirkung von Ta-Si-N bei gleichzeitiger Erfüllung der Forderung nach einer elektrischen Isolation zu nutzen, ist die Verwendung eines Doppelschichtsystems aus gesättigtem Ta-Si-O und Ta-Si-N. In einem solchen Doppelschichtsystem können die elektrisch isolierenden Eigenschaften des Ta-Si-O mit der hohen Barrierewirkung des Ta-Si-N kombiniert werden. Ein solches Doppelschichtsystem wird ohne Unterbrechung des Abscheidungsprozesses hergestellt, indem nach einer definierten Beschichtungszeit der Sauerstoffzufluss unterbrochen und Stickstoff in die Kammer eingelassen wird. Aus technologischer Sicht ist ein solches Doppelschichtsystem sehr leicht realisierbar.

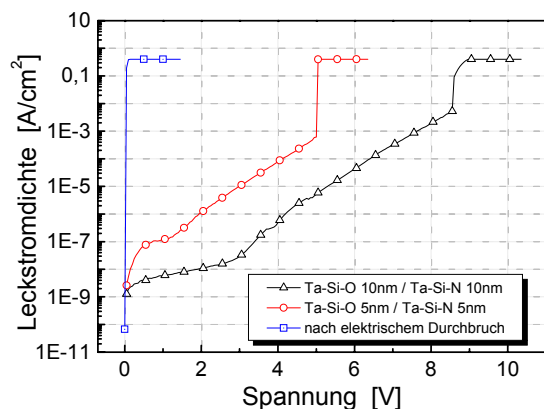


Abbildung 38 Leckstromdichte eines 10 nm und eines 20 nm dünnen Doppelschichtsystems.

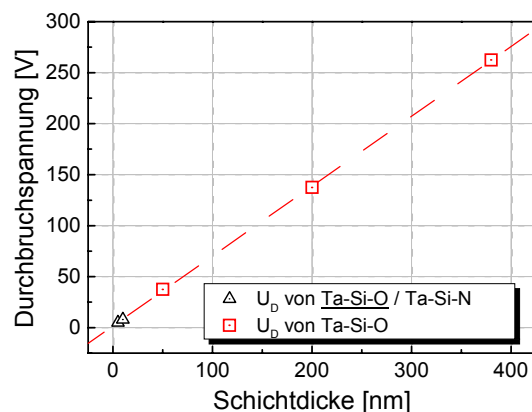


Abbildung 39 Durchbruchspannung des Doppelschichtsystems und einlagigem Ta-Si-O aufgetragen über der Ta-Si-O Schichtdicke.

Bereits ein sehr dünnes Doppelschichtsystem aus 5 nm Ta-Si-O und 5 nm Ta-Si-N weist eine Durchbruchfeldstärke von über 4 MV/cm auf (Abbildung 38). In Abbildung 39 sind die Durchbruchspannungen von unterschiedlich dicken Ta-Si-O-Schichten und die Durchbruchspannungen der dünnen Doppelschichtsysteme aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Durchbruchspannung des Doppelschichtsystems von der Ta-Si-O-Schicht aufgebaut wird. Die Ta-Si-N-Schicht bewirkt keine signifikante Änderung der Durchbruchspannung. In Abbildung 36 wird für dickere Ta-Si-O Schichten eine Durchbruchfeldstärke von 5,5 MV/cm bis 6,5 MV/cm angegeben. Bezieht man die Durchbruchspannung des Doppelschichtsystems nur auf die Ta-Si-O Dicke, so ergeben sich Durchbruchfeldstärken von ca. 9,5 MV/cm, während bei Zugrundelegung der gesamten Dicke die Durchbruchfeldstärke bei ca. 4MV/cm liegt. Wie später noch gezeigt werden wird, kommt es bei der Schichtabscheidung zu einer Vermischung der Grenzschicht von Ta-Si-O und Ta-Si-N. Die Grenzschicht zwischen Ta-Si-O und Ta-Si-N ist also nicht scharf, sondern weist einen weichen Übergangsbereich

auf. Diese, im AES Tiefenprofil (Abbildung 40) erkennbare Übergangsschicht enthält sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff und sollte demzufolge bessere isolierende Eigenschaften aufweisen als Ta-Si-N. In einer Ta-Si-O / Ta-Si-N-Doppelschicht von jeweils 10 nm Dicke ist demzufolge der effektive Bereich etwas dicker als die Abgeschiedene Ta-Si-O Schicht.

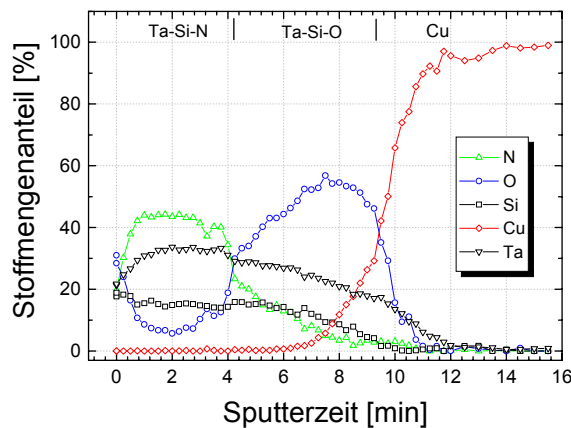


Abbildung 40 AES Tiefenprofil eines Ta-Si-O / Ta-Si-N Doppelschichtsystems mit jeweils 10 nm Dicke [Rei05].

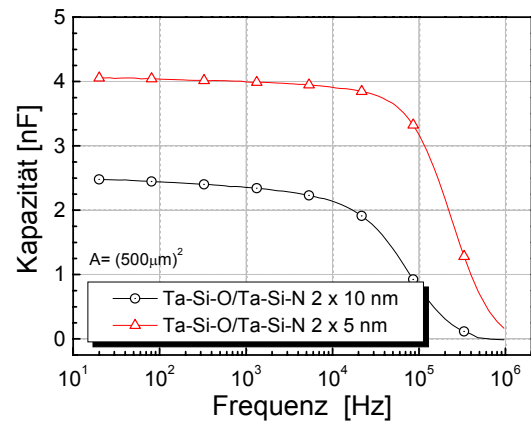


Abbildung 41 Kapazität zweier Kondensatoren mit einem Ta-Si-O / Ta-Si-N Doppelschichtsystem als Dielektrikum.

In Abbildung 41 ist die Kapazität des Doppelschichtsystems dargestellt. Die Kapazität einer 2 x 5 nm dicken Schicht beträgt ca. 4 nF bei 0,25 mm² Elektrodenfläche, bei doppelter Schichtdicke von 2 x 10 nm beträgt die Kapazität ca. 2,4 nF bei 0,25 mm². Theoretisch ist bei doppelter Schichtdicke eine halb so große Kapazität zu erwarten. Unter der Annahme, dass die bei der Schichtabscheidung auftretende Vermischung der Grenzschicht unabhängig von der Gesamtdicke, also konstant ist, kann die Abweichung erklärt werden. Demnach sollte hier eine ca. 2,8 nm dicke Mischschicht, die unabhängig von der Gesamtdicke ist, entstanden sein.

3.5 Struktur der Schichten

Während Ta-Si-Schichten amorph sind, weisen Tantal-Schichten ein polykristallines Gefüge auf. Mit Röntgenbeugung (XRD) kann eine Veränderung der Struktur der Schichten verdeutlicht werden. In Abbildung 42 ist das polykristalline Gefüge von Ta durch die charakteristischen Peaks gut zu erkennen. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wird die Intensität dieser Peaks geringer, bis sie ab 7sccm Sauerstofffluss gänzlich verschwinden und sie in ein breites amorphes Maximum übergehen. Die kristalline Struktur von Ta verliert sich also mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Die Intensität des amorphen Maximums der Ta-Si-O Schichten in Abbildung 43 nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ab, bis die Sättigung

der Schichten bei 10 sccm Sauerstofffluss erreicht ist. Dieser Effekt ist unter anderem durch die Abnahme des Tantalgehaltes und einer daraus resultierenden Verringerung der Dichte zu erklären.

Die Intensität der Röntgenbeugung hängt entscheidend von der Massenzahl der Atome in der untersuchten Schicht ab. Im gesättigten Fall ist der Gehalt an massereichem Tantal am geringsten, was sich in der deutlich geringeren Intensität für beide Schichten bei 10 sccm widerspiegelt. Der Peak bei $28,5^\circ$ in Abbildung 42 stammt von Substratreflexen, die in Abbildung 43 durch Messung bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlen vermieden wurden. Während Tantschichten mit der Zugabe von Sauerstoff ihr kristallines Gefüge verlieren und im sauerstoffgesättigten Fall amorph vorliegen, bleibt die Kristallinität bei Zugabe von Stickstoff erhalten. Mit Stickstoff gesättigte Ta-N Schichten zeigen im XRD Spektrum kristallines Verhalten auf. Das Vorliegen von einzelnen Kristalliten im Ta-N konnte ebenfalls in einer TEM Aufnahme bestätigt werden (Abbildung 44 a). Gesättigtes Ta-Si-N ist, vergleichbar mit gesättigtem Ta-Si-O, amorph. Die korrespondierende TEM Aufnahme in Abbildung 44(b) verdeutlicht diese Eigenschaft. Es ist keine Struktur im gesättigten Ta-Si-N erkennbar. Amorphe, mit Reaktivgas gesättigte Ta-O und Ta-Si-O Schichten unterscheiden sich in der Intensität des amorphen Maximums im XRD Spektrum. Die Analyse der stofflichen Zusammensetzung beider Schichten in Kapitel 2 ergab für Ta-O einen Tantalgehalt von 27 at % und für Ta-Si-O einen Tantalgehalt von 16,4 at %. Da Tantal als das

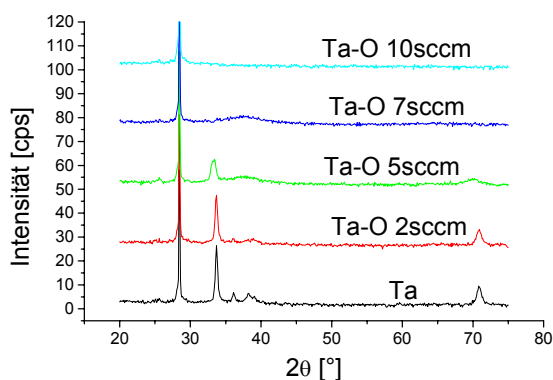


Abbildung 42 Untersuchung der inneren Struktur von Ta-O Schichten mit XRD.

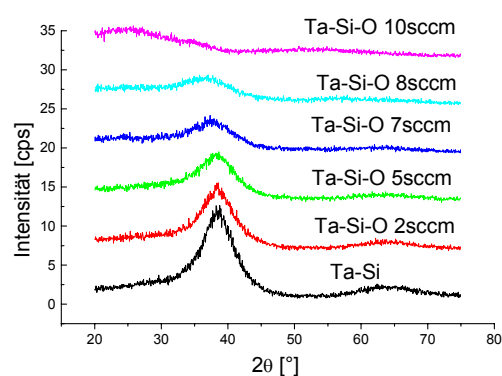
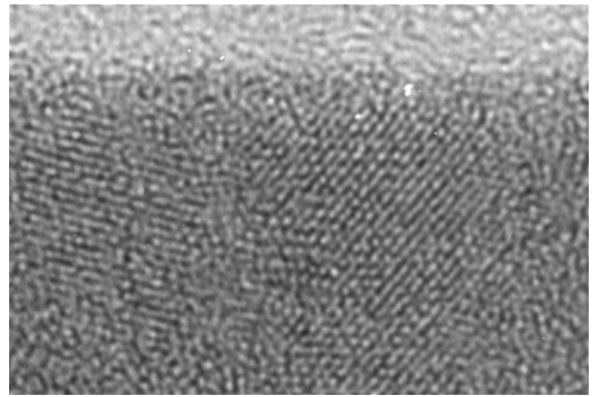
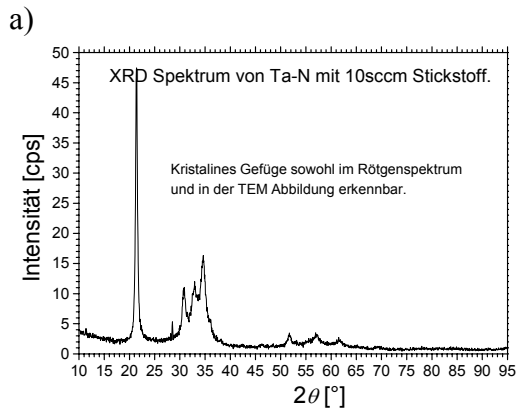
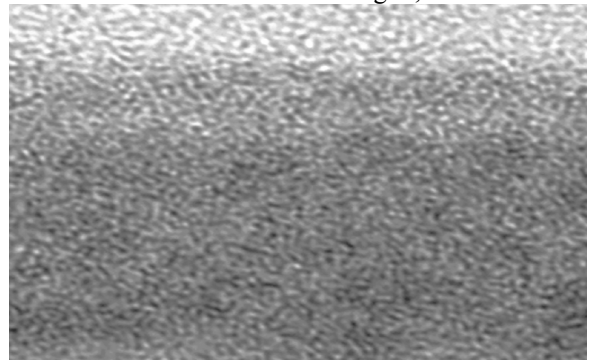
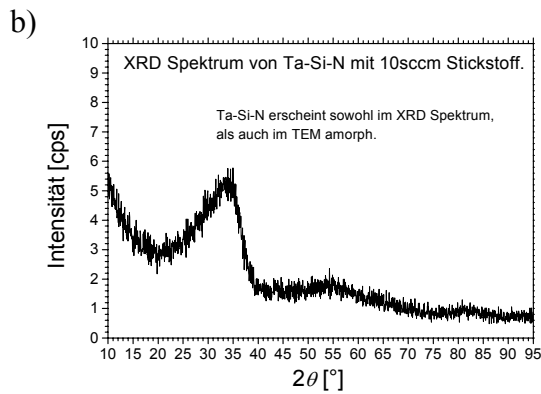


Abbildung 43 Untersuchung der inneren Struktur von Ta-Si-O Schichten mit XRD.

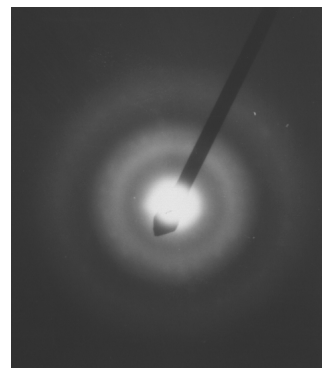
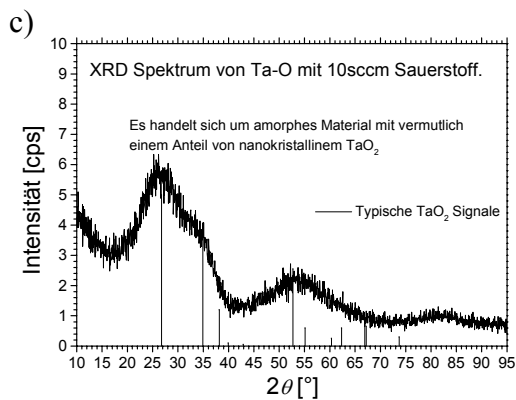
Element mit der größeren Ordnungszahl den größeren Einfluss auf die reflektierte Intensität der eingestrahnten Röntgenstrahlen hat, ist dieser Effekt durch unterschiedliche Tantalgehalte erklärbar. Die Elektronenbeugungsbilder in den Abbildung 44(c) und 44(d) bestätigen den amorphen Zustand von Ta-O und Ta-Si-O.



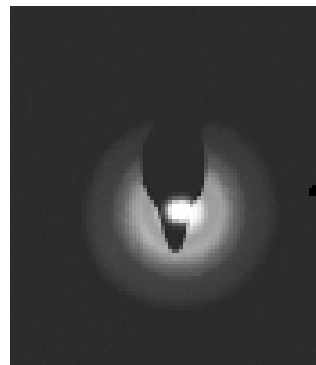
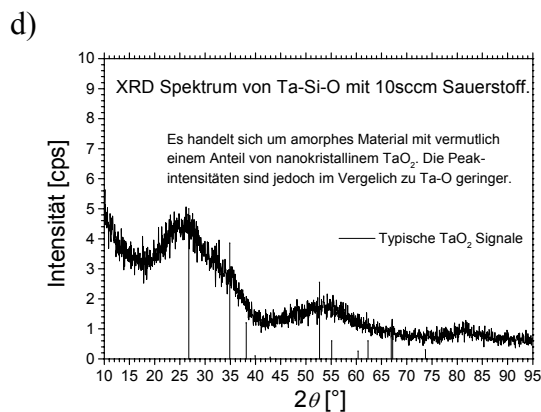
TEM Aufnahme von Ta-N zeigt kristallines Gefüge. Der Abstand der Gitterebene beträgt 0,24nm



TEM Aufnahme von Ta-Si-N zeigt keine kristallinen Bereiche.



Elektronenbeugungsbild von Ta-O



Elektronenbeugungsbild von Ta-Si-O

Abbildung 44 Untersuchung des Gefüges von reaktivgasgesättigten Ta-(Si)-N,O Schichten mit XRD und TEM [BarNet], [Heu05].

3.6 Schichtrauigkeit

Die Charakterisierung der Oberflächentopographie ist für die Einschätzung der Eignung der Schichten als Passivierungsschicht von Bedeutung. Am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der TU-Dresden wurden umfangreiche Untersuchungen an Ta-Si-N und Ta-Si-O Schichtsystemen durchgeführt [Dre99],[Stav99],[Diff04].

Rauigkeit stickstoffhaltiger Schichten

Die Untersuchungen der Oberflächenrauigkeit wurde mittels AFM und XRR durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 45 und in Tabelle 5 zusammengefasst. Aus Abbildung 45 ist zu entnehmen, dass die Schichtrauigkeit sehr gering ist und nahe an der Oxid-Unterlage liegt. Eine signifikante Abhängigkeit vom Stickstofffluss kann mittels AFM nicht gefunden werden. Ein qualitativ ähnliches Bild ergibt sich aus den XRR-Messungen. Allerdings wird hier eine Abhängigkeit der Schichtrauigkeit (Werte in der Spalte Ta-Si-N) vom Stickstofffluss und damit der Stickstoffkonzentration gefunden. Da die Rauigkeit der

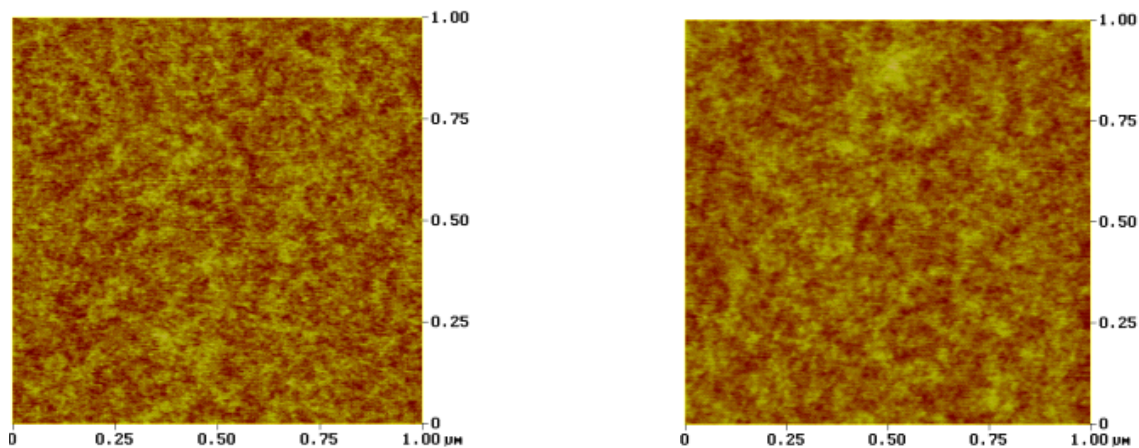


Abbildung 45 AFM-Aufnahmen von Ta-Si-N-Oberflächen: 0 sccm Stickstoff (links); 4 sccm Stickstoff (rechts).

sich an der Schichtoberfläche befindlichen und sich nach Belüftung der Beschichtungskammer bildenden Oxidschicht aber nahezu konstant bleibt, ist anzunehmen, dass die AFM-Messungen durch die Oxidschicht beeinflusst werden. Die absoluten Werte der Oxidrauigkeit und der mittels AFM gemessenen Oberflächenrauigkeit differieren um den Faktor drei. Interessant ist, dass die Oxidschichtdicke mit zunehmendem Stickstoffgehalt messbar abnimmt, aber trotz des hohen Stickstoffgehaltes noch einen Wert deutlich über 1,5 nm

besitzt. Dieses Ergebnis legt nahe, dass Sauerstoff in der Lage ist, Stickstoff zu substituieren. Die Oxidschichtdicke nimmt erst ab einem Stickstofffluss > 2 sccm deutlich ab.

Tabelle 5: Ergebnisse zur Schichtrauigkeit und -dicke von TaSiN-Schichten mittels XRR

N2 Gehalt	Silizium	TaSiN			Oxide		
	Interface-Rauigkeit [nm]	Dicke [nm]	Rauigkeit [nm]	Dichte [g/cm ³]	Dicke [nm]	Rauigkeit [nm]	Dichte [g/cm ³]
0 sccm	0,1121	10,3424	0,015 (?)	14,0648	1,9862	0,4661	7,3832
1 sccm	0,1367	9,7169	0,1699	14,4479	1,7134	0,5348	7,7074
2 sccm	0,2064	10,1654	0,2475	14,4455	1,8049	0,5255	7,6826
3 sccm	0,2759	10,0218	0,4038	11,7356	1,7516	0,4437	6,0295
4 sccm	0,2543	10,0766	0,4012	10,6744	1,6611	0,4118	6,507
10 sccm		8,3	0,16	7,594			

Bei Schichten mit gesättigtem Stickstoffgehalt konnte eine geringere Rauigkeit gefunden werden. Die AFM-Untersuchungen wurden am hochauflösenden AFM „Dimension TM 3100“ von Digital Instruments durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Tapping Mode. Die Berechnung der Rauigkeit erfolgte für die gesamte Scanfläche. Dabei wurden sowohl die RMS-Rauigkeit R_q als auch der arithmetische Mittenrauwert R_a der Oberflächen bestimmt. Die Probe DTSN05 entspricht Ta-Si-N mit 10 sccm N_2 und DTSN06 entspricht Ta-Si-N mit 50 sccm N_2 .

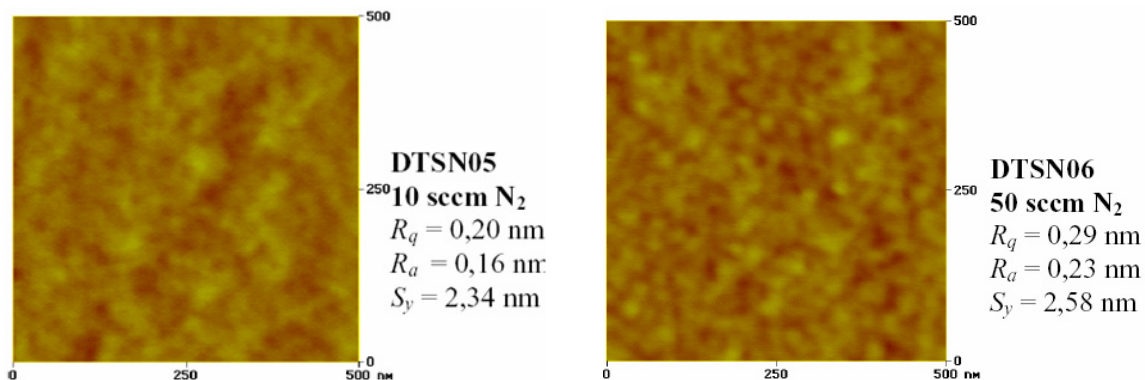


Abbildung 46 AFM-Topographieabbildung der reaktiv-gesputterten Ta-Si-N Schichten auf Siliziumoxid mit Ta-Si-N 10 (30 nm Schichtdicke, links) und Ta-Si-N 50 (50 nm Schichtdicke, rechts).

Die Oberfläche der Ta-Si-N10-Probe (Abbildung 46 links) ist sehr eben. Die Oberfläche der bei sehr hohem Stickstofffluss abgeschiedenen Schicht (Ta-Si-N 50 sccm) zeigt hingegen deutlich erste Anzeichen der Veränderung der Oberfläche mit Strukturgrößen im Bereich von etwa 30 nm (Abbildung 46 rechts). Die Zunahme der Rauigkeit sowie ein Vergleich der Höhenprofile verdeutlichen die Tendenz zu einer stärker strukturierten Oberfläche mit zunehmend erhöhtem Stickstofffluss. Dieser Effekt tritt allgemein bei der Erhöhung des

Arbeitsdruckes auf und wird für Ta-Si-N-Schichten, die mit Argonflüssen über 30 sccm abgeschieden wurden, bereits von [Dre99] beschrieben.

Rauigkeit sauerstoffhaltiger Schichten

Bei der Abscheidung von Ta-O Schichten führt ein zunehmender Sauerstoffgehalt zu einer strukturellen Umwandlung der Schichten. Während Tantalschichten ein kristallines Gefüge aufweisen, werden die Schichten mit steigendem Sauerstoffgehalt zunehmend amorph.

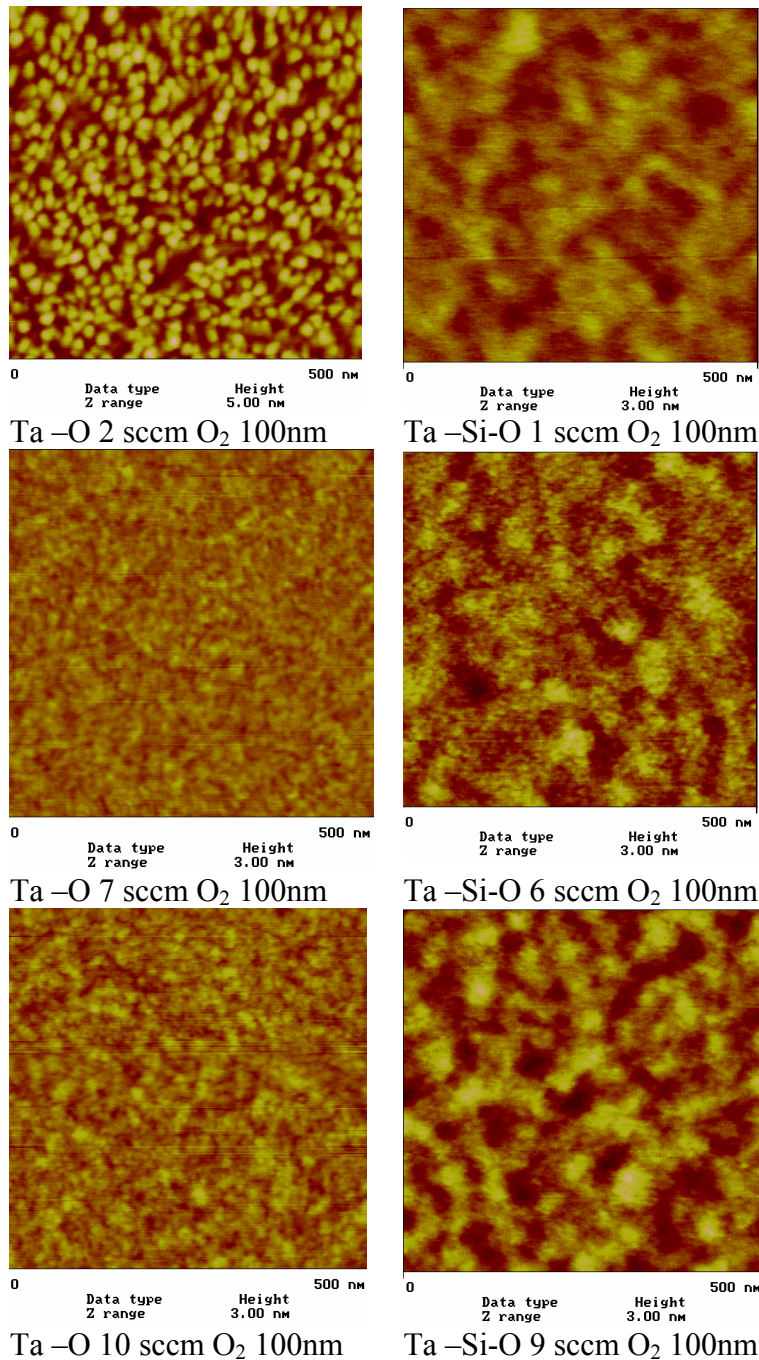


Abbildung 47 Untersuchung der Oberflächenstruktur von sauerstoffhaltigen Ta- und Ta-Si-Schichten [Dre99].

Schichten, welche im metallischen Modus abgeschieden werden, sinkt mit steigendem O₂-Anteil im Sputtergas und erreicht schließlich extrem kleine Werte von etwa 0,15 nm. Die Rauigkeit der im vergifteten Modus mit einem Sauerstofffluss von > 8 sccm erzeugten Schichten steigt wieder etwas an, bleibt mit etwa 0,2 nm aber ebenfalls sehr niedrig.

Höhere Sauerstoffgehalte im Sputtergas bewirken das Wachsen amorpher Ta-O-Schichten. Mit XRD konnten keine eindeutigen Tendenzen zur Ausbildung eines Kristallgitters festgestellt werden. Abbildung 47 gibt die AFM-Aufnahmen von drei mit verschiedenen Sauerstoffflüssen beim Sputtern erzeugten Ta-O-Schichten wieder. In der oberen linken Aufnahme einer Ta-O-Schicht mit niedrigem Sauerstoffgehalt sind noch deutlich die Strukturen von Körnern zu erkennen. Im metallischen Modus mit hohem Sauerstoffanteil im Sputtergas hergestellte Schichten hingegen lassen keinerlei Körner mehr erkennen (Abbildung 47–Mitte). Die Oberfläche der im vergifteten Modus abgeschiedenen Ta-O-Schicht

(unten links) unterscheidet sich dazu kaum. Die Oberflächenrauigkeit RMS von

3.7 Querschnittshomogenität ultradünner Schichten

Die Dicke einer abzuschneidenden Schicht wird über die Prozesszeit eingestellt. Dies setzt die exakte Kenntnis der Abscheideraten des Prozesses voraus. Zur Bestimmung der Abscheiderate wurde die Beschichtungszeit für die ca. 500 nm dicke Schicht abgeschätzt und anschließend die erreichte Schichtdicke durch Oberflächenprofilometrie oder REM ausgemessen. Aus der Annahme, dass die Dicke der abgeschiedenen Schicht linear von der Prozesszeit abhängig ist, können die Prozesszeiten für sehr dünne Schichten abgeschätzt werden. Aufgrund einer Erwärmung von Prozesskammer und Substrat bei der Beschichtung ist jedoch eine Nichtlinearität von Beschichtungszeit und abgeschiedener Dicke zu erwarten, so dass die Dicke sehr dünner Schichten unbedingt überprüft werden muss. Dies kann z.B. mittels Röntgenreflektometrie (XRR) oder TEM durchgeführt werden. Für dünne Ta-Si-O-10 sccm und Ta-Si-N-10 sccm Schichten, für die anhand einer 500 nm dicken Probe die Beschichtungszeit für 10 nm Schichtdicke linear abgeschätzt wurde, ergab die XRR (Abbildung 48 und 49) Messung folgende Werte [Rei05]:

Tabelle 6 Dicke und Dichte ultradünner Schichten.

	Solldicke	Dicke (XRR)	Dichte g/cm ³
Ta-Si-O 10 sccm	10 nm	9,83 nm	5,602
Ta-Si-N 10 sccm	10 nm	8,28 nm	7,594

Die Werte der Tabelle 6 zeigen, dass für sauerstoffhaltige Schichten die Abscheiderate sehr genau linear skaliert werden kann. Für stickstoffhaltige Schichten ergibt sich hier eine Abweichung von mehr als 1,7 nm vom angestrebten Wert.

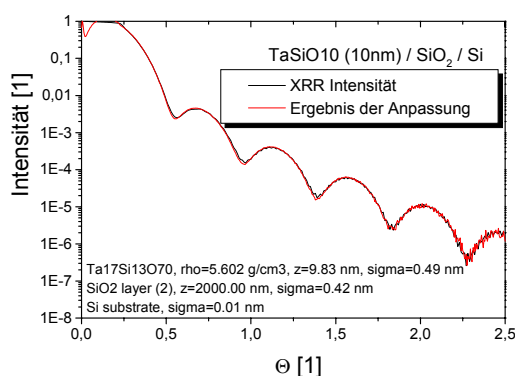


Abbildung 48 XRR an einer Ta-Si-O Schicht. Sehr gute Anpassung des Modells

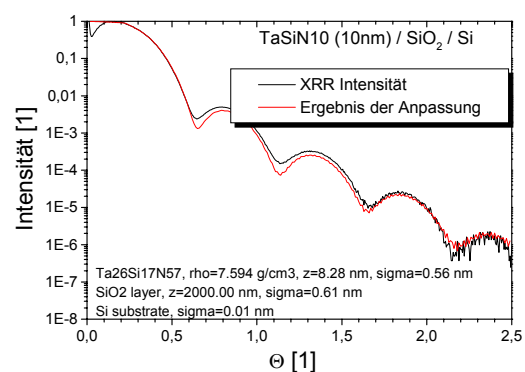


Abbildung 49 XRR an einer Ta-Si-N Schicht. Abweichungen vom Modell.

Vergleicht man die Genauigkeit der Anpassung des Schichtmodells an die XRR Intensitäten von Ta-Si-O und Ta-Si-N, fällt die größere Abweichung zwischen Messung und Modell für Ta-Si-N Schichten auf. In Tabelle 5 wurde bereits die Bildung einer dünnen Oxidschicht auf einer Ta-Si-N Oberfläche beschrieben. Die Dicke der Oxidschicht nimmt dabei mit dem Stickstoffgehalt der Schichten ab. Für gesättigte Ta-Si-N Schichten mit 10 sccm Stickstofffluss wird eine Oxiddicke zwischen 1,4 und 1,6 nm erwartet und wäre somit eine Erklärung für die größere Abweichung der Schichtdicke von Ta-Si-N im Vergleich zu Ta-Si-O Schichten, wobei aufgrund der Sauerstoffsättigung keine separate Oxidschicht gebildet werden kann.

Durch die Oxidation der Ta-Si-N Oberfläche wird ein unscharfer Übergangsbereich erzeugt, der die exakte Angabe einer Schichtdicke problematisch macht. In der TEM Aufnahme (Abbildung 50) ist dieser unscharfe Übergangsbereich sehr deutlich zu erkennen.

Von einer Ta-Si-N 10 sccm Probe wurde mit FIB (Focused Ion Beam) eine Querschnittsprobe präpariert und im TEM untersucht.

Nach den Intensitätsverteilungen (Abbildung 50, rechts) wurde die Schichtdicke im Mittel auf

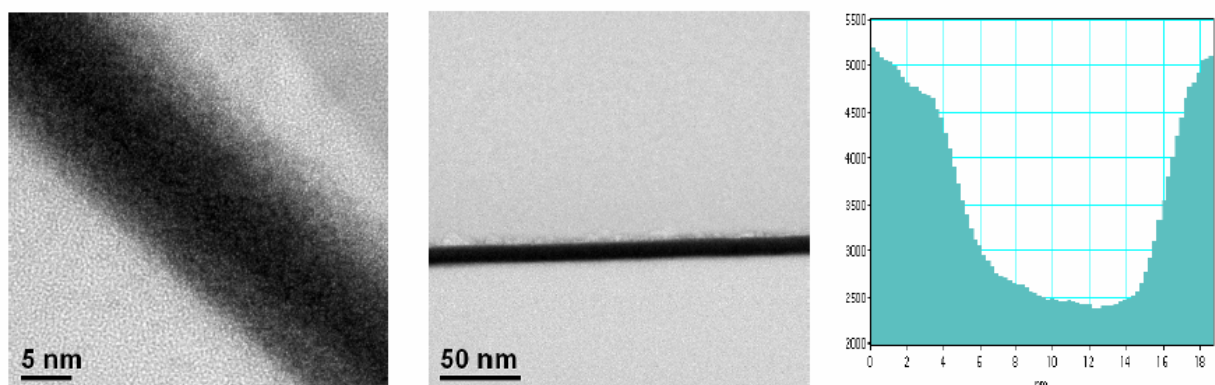


Abbildung 50 Streuabsorptionskontrastaufnahme im TEM (FIB präparierte Ta-Si-N 10 Probe, Dicke der Lamelle etwa 50 nm); im linken Bild ist der Querschnitt in atomarer Auflösung dargestellt, die Homogenität der Schichtdicke dokumentiert die mittlere Abbildung. Die Schichtdicke wurde aus den Intensitätsverteilungen ermittelt (rechts)

etwa $(12,6 \pm 1,7)$ nm bestimmt. Durch eine Verkippung der Probe im Strahlengang ist es möglich, eine größere Schichtdicke gegenüber der Nominalen zu ermitteln.

Die Ergebnisse aus der Schichtdickenbestimmung aus der XRR- und der TEM- Untersuchung verdeutlichen das Problem einer exakten Dickenangabe für sehr dünne Schichten. Aufgrund eines unscharfen Übergangsbereiches von ca. 1,5 nm für jede Grenzfläche sind Abweichungen von bis zu 3 nm für die Angabe einer Schichtdicke allein durch unscharfe Grenzflächen zu erwarten.

3.8 Intrinsische Schichtspannung

Die intrinsische mechanische Spannung der Schichten wurde mit dem Verfahren der Verwölbungsmessung bestimmt. Dazu wird die Verwölbung eines Siliziumwafers vor und nach der Schichtabscheidung vermessen. Aus der hervorgerufenen Verbiegung des Wafers durch eine mechanische Spannung innerhalb der abgeschiedenen Schicht kann auf die Art und die Größe des Schichtspannung geschlossen werden.

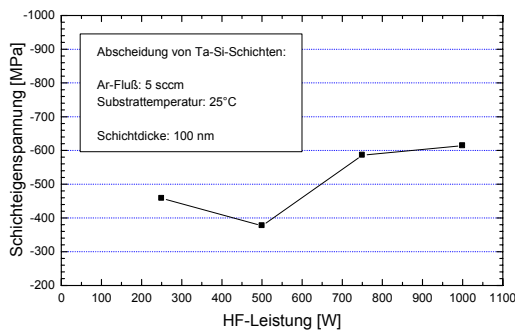


Abbildung 51 Schichteigenspannung von Ta-Si-Schichten in Abhängigkeit von der Sputterleistung

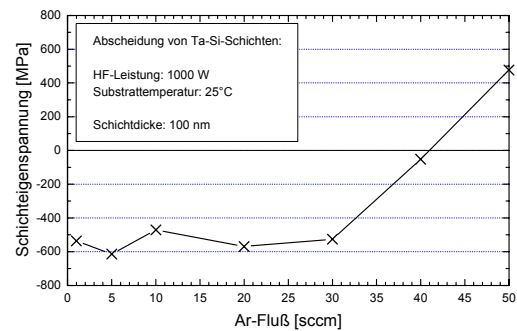


Abbildung 52 Schichteigenspannung von Ta-Si-Schichten in Abhängigkeit vom Argonfluß

Die Schichteigenspannungen von Ta-Si sind bei niedrigen Ar-Gasflüssen immer Druckspannungen, wobei die Sputterleistung nur einen geringen Einfluss zeigt (Abbildung 51). Mit deutlich zunehmendem Ar-Gasfluss und damit zunehmendem Arbeitsdruck während der Abscheidung sinken die Druckspannungen ab. Bei hohen Ar-Gasflüssen schließlich werden zugspannungsbehaftete Ta-Si-Schichten abgeschieden (Abbildung 52).

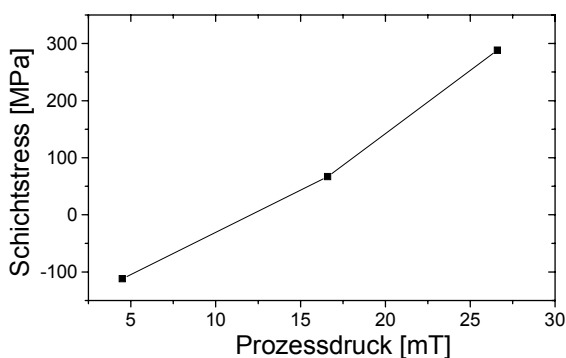


Abbildung 53 Schichtstress von Ta-Si-O 10 bei Variation des Argondruckes.

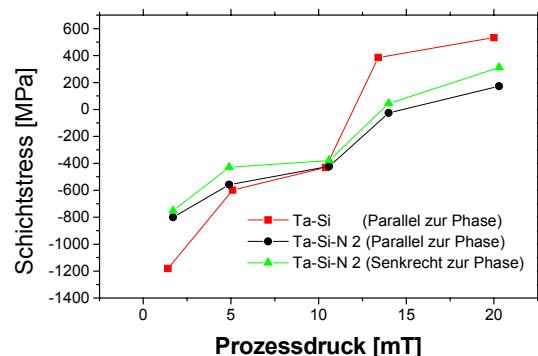


Abbildung 54 Abhängigkeit der intrinsischen Schichteigenspannung vom Argondruck während der Beschichtung für TaSi und Ta-Si-N (2 sccm)

Für die Schichten ohne Stickstoff verläuft der Übergang von Druck- zu Zugspannung steiler als bei stickstoffhaltigen Schichten (Abbildung 54). Für den gewählten Argonpartialdruck von 0,2 Pa bestätigen sich die geringen Unterschiede in den intrinsischen Schichtspannungen bei verschiedenen Stickstoffflüssen. Für sauerstoffgesättigte Ta-(Si)-O Schichten ergeben sich deutlich geringere Werte für die Schichteigenspannung. Auch konnte eine Abhängigkeit zwischen dem Argondruck und dem Schichtstress gefunden werden (Abbildung 53).

3.9 Schichtdefekte

Soll eine Barrierschicht eine Oberfläche vor dem Kontakt mit einem Medium schützen, so ist die Qualität des Schutzes von zwei Faktoren abhängig. Zum einen muss die Barrierschicht die Volumendiffusion des abzuhaltenden Stoffes durch die Barrierschicht hindurch unterbinden, zum anderen muss die Schicht frei von Löchern bzw. Defekten sein, die als schnelle Diffusionswege fungieren können. Der erste Faktor wird durch den Diffusionskoeffizienten des Barrierematerials für den abzuhaltenden Stoff bestimmt und stellt die obere Grenze der erreichbaren Barrierewirkung dar. Der zweite Faktor, das Vorhandensein sowie die Dichte von Defekten, ist u.a. von Bedingungen beim Beschichtungsprozess wie z.B. Partikelbelastung, Umgang mit den Proben, sowie deren Vorbehandlung und zum anderen ebenfalls von intrinsischen Eigenschaften wie Schichteigenspannung, Schichtwachstum sowie Ausbildung der Gefügestruktur abhängig. Hohe Schichteigenspannungen können zur Delamination bzw. zur Bildung von Mikrorissen in der Schicht führen, was zum lokal begrenzten Versagen der Diffusionsbarriere führt.

Lokale Defekte können durch eine Anätzung sichtbar gemacht werden. Hierzu wird auf einen polierten Siliziumwafer eine Schicht aus Kupfer abgeschieden, auf welche die zu untersuchende Barrierschicht aufgebracht wird.

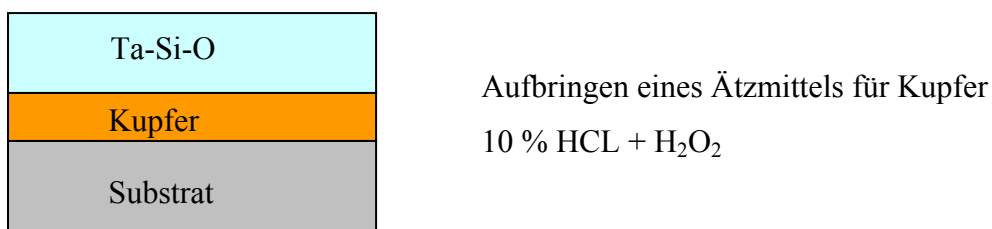


Abbildung 55 Aufbau eines Teststruktur zur Dekorierung von Schichtdefekten..

Wird auf die in Abbildung 55 gezeigte Teststruktur ein Ätzmittel für Kupfer gegeben, welches die Barrierschicht nicht angreift, beginnt eine heftige chemische Reaktion an defekten Barriestellen.

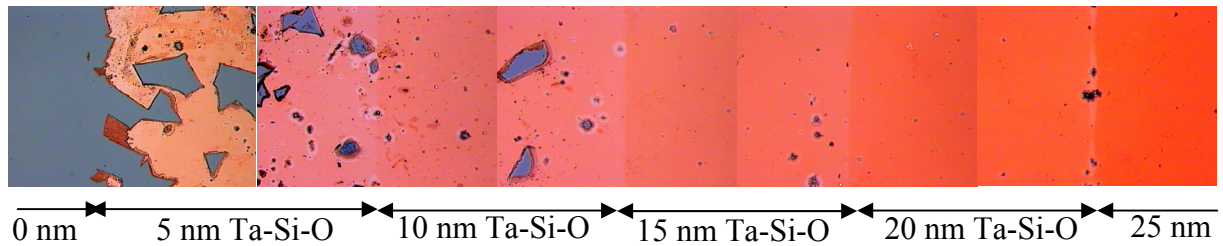


Abbildung 56 Sichtbarmachung von Ta-Si-O Schichtdefekten durch Angriff von Kupferätzmittel.

In Abbildung 56 ist das Ergebnis der durchgeführten Dekoration von Schichtdefekten dargestellt. Auf eine Kupferschicht wurde stufenweise Ta-Si-O aufgebracht. Am linken Rand lag die Kupferschicht frei. Bis zum rechten Rand der Abbildung wurde die Ta-Si-O Schicht jeweils in 5 nm Stufen erhöht. Es ist zu erkennen, dass an der barrierefreien Stelle das Kupfer vollständig geätzt wurde. Bei 5 nm Ta-Si-O Dicke ist rund 1/3 der Oberfläche geätzt. Die Barrierequalität nimmt mit zunehmender Ta-Si-O Dicke zu, bis bei 25 nm nur noch punktuell Ätzstellen zu beobachten sind. An Defektstellen dringt das Ätzmittel bis zum Kupfer vor. Die einsetzende heftige chemische Reaktion bewirkt eine Unterätzung der Defekte und führt durch entweichenden Wasserstoff zu einem Aufbrechen der Barriere. Dadurch werden vorhandene Defekte stark vergrößert und somit sichtbar.

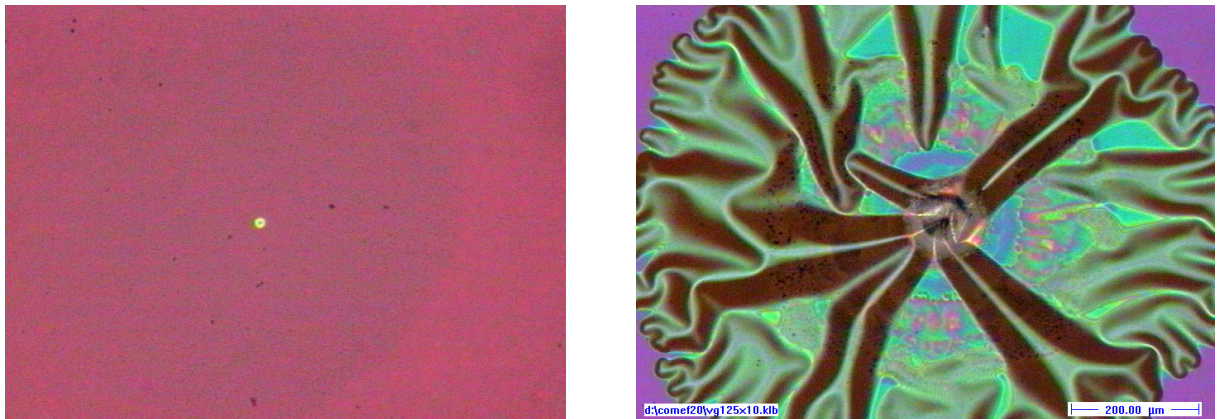


Abbildung 57 Sichtbarmachung eines Schichtdefektes einer 500 nm dicken Ta-Si-O Schicht durch Kupferätzung (links: Vergrößerung des Punktdéfektes).

Wird eine 500 nm dicke Ta-Si-O Schicht auf Kupfer eine Minute lang mit dem Ätzmittel benetzt, so sind innerhalb eines 5 cm x 5 cm großen Testfeldes keine Defekte sichtbar. Nach 10 min Kontakt mit dem Ätzmittel sind vereinzelt kleine Defektstellen zu erkennen. Abbildung 57 zeigt einen solchen Defekt in einer 500 nm dicken Ta-Si-O Schicht nach 10 min Ätzzeit. Mit dem Auge sind kleine Punkte zu erkennen. Aus der optischen Vergrößerung in Abbildung 57 geht hervor, dass das Barriereversagen an einem Punktdéfekt auftrat, wie er typischerweise durch ein Partikel zu erwarten ist, das in der Mitte des runden

Unterätzungsbebereiches vorlag. Flächendefekte, wie sie etwa durch Mikrorisse zu erwarten sind, konnten hier im Gegensatz zu den sehr dünnen Sichten nicht beobachtet werden. Ab einer Dicke von 15 nm sind die Ta-Si-O Barrierschichten geschlossen und weisen bis auf vereinzelt auftretende Partikel keine Flächendefekte auf.

3.10 Thermische Stabilität³

Die thermische Stabilität einer Diffusionsbarriere ist von großer Bedeutung, da je nach Einsatzfeld eine diffusionsinhibierende Wirkung der Barrierschichten auch bei hohen Temperaturen notwendig sein kann. Die thermische Belastung einer Diffusionsbarriere führt zu einer Beschleunigung von Diffusionsprozessen, da, wie in Abbildung 3 gezeigt wurde, der Diffusionskoeffizient eine temperaturabhängige Größe ist. Ein zweites Kriterium ist die Temperaturbeständigkeit der Barriere selber, da bei Erreichen einer kritischen Temperatur eine Umwandlung der Schicht, hervorgerufen durch eine Phasenbildung bzw. Kristallisation, einsetzt und damit ein Versagen der Barriere durch Korngrenzdiffusion einsetzen kann (Abbildung 2).

Thermische Stabilität leitfähiger Ta-Si-N Schichten

Die thermische Stabilität der Ta-Si-N Schichten wird maßgeblich vom Stickstoffgehalt beeinflusst. Zur Untersuchung der temperaturabhängigen Diffusion und Gefügeumwandlung

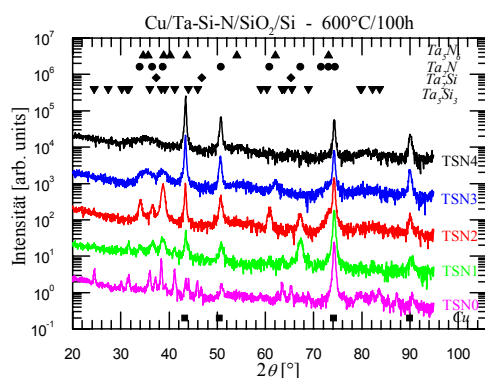


Abbildung 58 XRD-Messung von Ta-Si-N nach Temperaturbelastung zur Bestimmung der thermischen Stabilität.

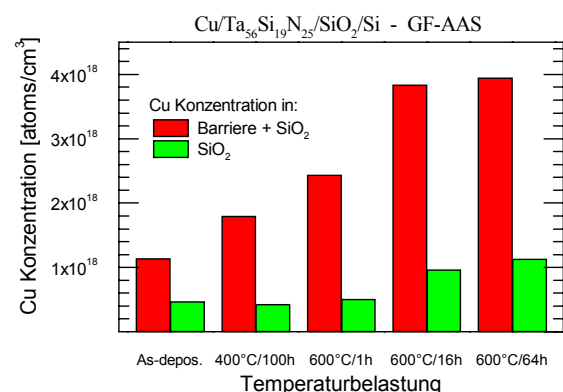


Abbildung 59 Messung der Kupferkonzentration in Ta-Si-N 2 Schichten bei Temperaturbelastung.

³ Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse entstammen einer Forschungskooperation zwischen der TU Dresden und dem IFW Dresden [Diff04], [Hüb05], [Rei05].

wurde auf eine SiO₂ Schicht zuerst Ta-Si-N und danach Kupfer abgeschieden. Ein solcher Schichtaufbau wird in dieser Form prinzipiell auch in der Halbleitertechnologie verwendet.

Die XRD-Untersuchungen (Abbildung 59) an metallischen Ta-Si-N Schichten ergaben eine steigende Kristallisationsbeständigkeit der Ta-Si-N Schichten mit steigendem Stickstoffgehalt. Bei einer Temperaturbelastung von 600 °C im Vakuum für 100 h zeigen Ta-Si-N Schichten, die bei Stickstoffflüssen zwischen 0 und 3 sccm abgeschieden wurden, deutliche Anzeichen einer Kristallisation. Ta-Si-N 4 Schichten hingegen weisen auch nach 100 h bei 600 °C ein amorphes Gefüge auf. Nach einer nasschemischen Entfernung der oberen Kupferschicht wurde mit Atom-Absorptions-Spektroskopie die Kupferkonzentration sowohl in der Barriere als auch in der SiO₂ Schicht bestimmt. In Abbildung 59 sind die so erhaltenen Kupferkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bereits im Ausgangszustand ohne Temperung konnte Kupfer sowohl in der Barrierschicht als auch im SiO₂ nachgewiesen werden. Der Kupfergehalt in der Barrierschicht steigt dabei mit zunehmender Temperatur deutlich an.

Sauerstoffdiffusion in Ta-Si-N Schichten

Werden ungesättigte Ta-Si-N Schichten in sauerstoffhaltiger Atmosphäre hohen Temperaturen ausgesetzt, so ist eine Oxidation der Schichten zu beobachten.

In den XPS Tiefenprofilen der Abbildung 60 ist die Substitution von Stickstoff durch Sauerstoff ab einer Temperung von 30 min bei 600°C zu erkennen. Nach einer Temperung von 30 min bei 500°C Sauerstoff wird Sauerstoff nur in der Oberfläche nachgewiesen. Bei 600°C ist Sauerstoff bis zu 30 nm tief in die Ta-Si-N Schicht eingedrungen. Eine Temperung bei 700°C für 30 min in Sauerstoff führt zu einer vollständigen Oxidation der Barrierschicht. Stickstoff ist in diesem Stadium nahezu vollständig durch Sauerstoff ersetzt worden.

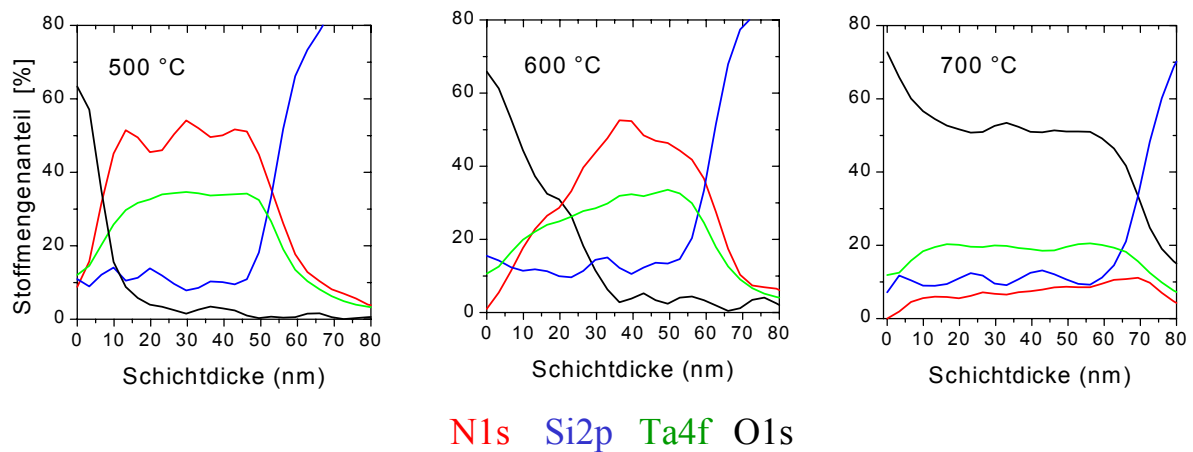


Abbildung 60 Oxidation einer Ta-Si-N (4sccm N₂) Barriere bei einer Temperung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (XPS-Tiefenprofil).

Durch die vollständige Oxidation der Barriere verliert die Ta-Si-N Schicht ihre elektrische Leitfähigkeit und verhält sich wie eine mit Sauerstoff gesättigte Ta-Si-O Schicht. Für einen Einsatz als Diffusionsbarriere gegen Sauerstoff sind elektrisch leitfähige Ta-Si-N Schichten demnach nur für Temperaturen bis maximal 500°C geeignet.

Thermische Stabilität des isolierenden Ta-Si-O / Ta-Si-N Doppelschichtsystems

Sehr dünne, mit Reaktivgas gesättigte Schichten sind im Vergleich mit den ungesättigten Schichten weniger temperaturstabil. Ein Doppelschichtsystem aus gesättigten 10 nm dicken Ta-Si-O und 10 nm dicken Ta-Si-N Schichten zeigt bereits bei einer Temperatur von 200 °C an Luft Veränderungen auf. In Abbildung 61 ist das AES-Tiefenprofil eines Ta-Si-N / Ta-Si-O Doppelschichtsystems auf einer Kupferoberfläche im Ausgangszustand dargestellt. Der Bereich der Ta-Si-N und der Ta-Si-O Schicht sowie die Grenzfläche zum Kupfer sind deutlich zu erkennen. Bei einer Temperung ist eine Anreicherung von Kupfer auf der Oberfläche zu erkennen. Des weiteren ist mit zunehmender Temperaturbelastung eine Verschiebung der Kupfergrenzfläche zu tieferen Regionen zu beobachten.

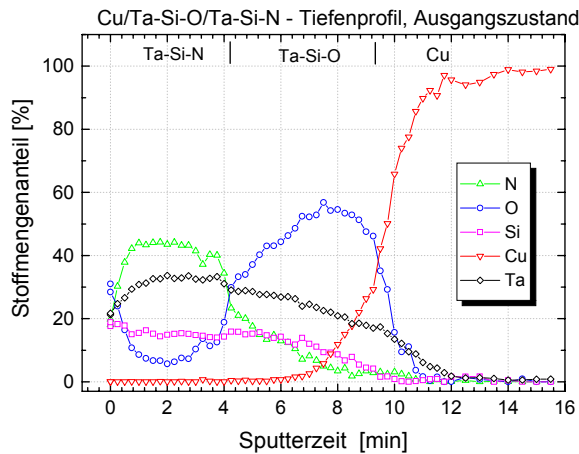


Abbildung 61 AES-Tiefenprofil einer Ta-Si-N / Ta-Si-O Doppelschicht auf Kupfer.

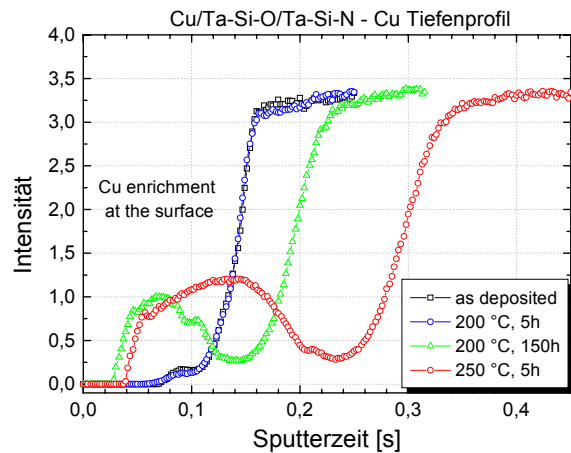


Abbildung 62 Das GDEOS-Tiefenprofil zeigt eine Anreicherung von Kupfer an der Oberfläche und die Ausbildung einer Cu-O Schicht.

In Abbildung 62 ist das Kupfer-Tiefenprofil des beschriebenen Schichtaufbaus bei unterschiedlichen Temperbedingungen dargestellt. Bei 200 °C für 5 h unter Luft ist im Vergleich zum Ausgangszustand keine Veränderung zu beobachten. Nach 150 h hat sich auf der Probenoberfläche Kupfer angereichert. Durch die Oxidation des Kupfers an der Oberfläche und dem darausfolgenden Schichtdickenzuwachs durch den Einbau von Sauerstoff verschiebt sich die Grenzfläche tiefer in die Kupferschicht hinein. Nach einer Temperung bei

300 °C für 2 h unter Luft ist das Doppelschichtsystem vollständig zerstört. Das AES-Tiefenprofil aus Abbildung 63 lässt keine Abgrenzung der Doppelschicht mehr zu. Auf der Probenoberfläche ist eine Kupferoxidschicht vorhanden. Die darunterliegende tantal- und siliziumhaltige Schicht ist vollständig oxidiert.

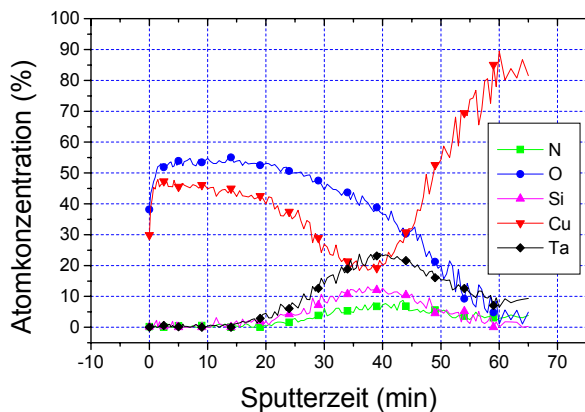


Abbildung 63 AES-Tiefenprofil des Doppelschichtsystems nach 300 °C für 2 h unter Luft.

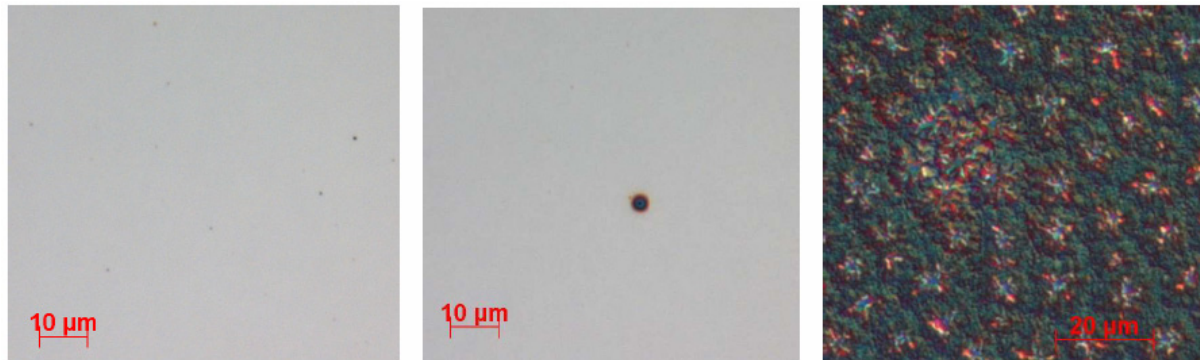


Abbildung 64 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von getemperten Ta-Si-N 10-Schichten, 10 nm, von li. - re. :je 5h 200°C, 300°C (beide Hellfeldabbildung), 400°C (Dicken-Interferenzkontrast)

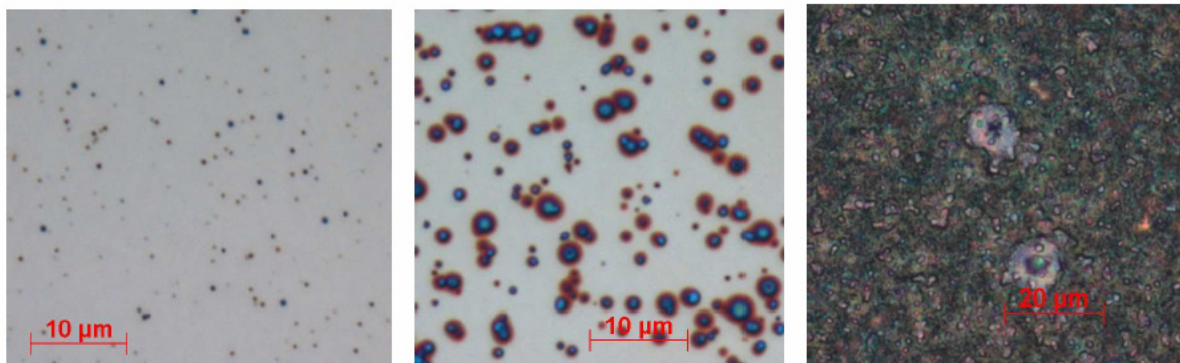


Abbildung 65 Lichtmikroskopische Aufnahmen, Hellfeldabbildung der Oberfläche der getemperten Ta-Si-N 50-Schicht 10 nm, von links nach rechts: 200°C, 300°C, 400°C

Die Zerstörung der Barrierschicht wird von zwei Mechanismen getrieben. Zum einen wird die Ta-Si-N Schicht oxidiert und Sauerstoff kann bis an das Kupfer gelangen. Der dann einsetzende mechanische Stress, welcher durch ein Aufquellen der oxidierenden Kupferschicht bewirkt wird, führt zur Bildung von Defekten in der Barrierschicht und begünstigt somit das weitere Eindringen von Sauerstoff.

Der zweite Mechanismus, der zu einer Anreicherung von Kupfer an der Oberfläche noch vor der Zerstörung der Barrierschicht führt, ist die Diffusion von Kupfer an Defektstellen in der Barrierschicht. Wie bereits mit der Dekorierung von Schichtdefekten durch eine Kupferätzung gezeigt wurde, weisen sehr dünne Schichten vereinzelt Schichtdefekte auf. An diesen Defektstellen kann Kupfer leicht durch die Barrierschicht an die Oberfläche gelangen und sich dort durch Oberflächendiffusionsprozesse verteilen. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Abbildung 64 und Abbildung 65 zeigen Schichtdefekte, die durch Kupfer auf der Oberfläche sichtbar werden. Für Ta-Si-N Schichten, die bei einem Stickstofffluss von 10 sccm abgeschieden wurden, sind bei 200°C für 5h nur vereinzelt sehr kleine Defekte zu erkennen. Bei 300 °C für 5h beginnen sich die Defektstellen deutlich zu vergrößern, bis bei 400 °C die Schicht vollständig zerstört ist. Ta-Si-N Schichten, die bei sehr hohem

Stickstoffdruck in der Kammer (50 sccm N₂, 1 Pa) abgeschieden wurden weisen bedeutend mehr Defekte und damit eine deutlich geringerer Barrierestabilität als Ta-Si-N 10 Schichten auf.

Kontamination der Barrierschichten

Bereits durch den Abscheidvorgang kann eine Kontamination der Barrierschicht mit unerwünschten Stoffen auftreten. Der in Abbildung 62 bei 0,1 s Sputterzeit auftretende Sattel

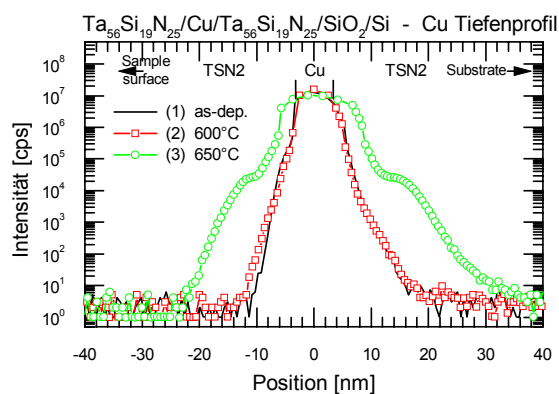


Abbildung 66 Durchmischung von Grenzflächen während des Abscheidprozesses und nach einer Temperung (SIMS).

des Kupfersignals im Ausgangszustand ist beispielsweise eine Folge der Durchmischung zweier Schichten während des Abscheidvorganges. Wird z.B. auf eine Kupferschicht in einem zweiten Prozessschritt eine Ta-Si-N Schicht aufgebracht, so ist die Kupferschicht vor dem Schließen der Ta-Si-N Schicht Argon und Ta-Si stößen ausgesetzt. Dies bewirkt einen

Abtrag von Kupfer und führt über eine anschließende Redeposition zu einer Kontamination der Ta-Si-N Schicht mit Kupfer. Mit einem Schichtstapel aus 50 nm Ta-Si-N₂ / 7nm Cu / 50nm Ta-Si-N₂, der auf einen Silizium Wafer abgeschieden wurde, wird der Effekt der Grenzschichtdurchmischung verdeutlicht. In Abbildung 66 fällt der asymmetrische Verlauf der Kupferkonzentration in der oberen und unteren Ta-Si-N Schicht auf. Die Grenzflächen sind nicht scharf voneinander getrennt, sondern durchmischt. Weiterhin ist zu beobachten, dass in die untere Ta-Si-N Schicht weitaus mehr Kupfer eingebaut wurde als in die obere Ta-Si-N Schicht. Dieses asymmetrische Konzentrationsprofil kann u.a. mit den verschiedenen Abscheidverfahren für Kupfer und Ta-Si-N erklärt werden. Die Biasspannung, die sich beim Ta-Si-N Sputtern mittels RF Plasma einstellt, liegt bei ca. 100V. Die Abscheidung des Kupfers erfolgt mit einem DC-Plasma bei einer Biasspannung von 650V. Dies bringt einen wesentlich höheren Energieeintrag während der Abscheidung von Kupfer auf Ta-Si-N als bei der Abscheidung von Ta-Si-N auf Kupfer. Die Energie der auf die zu beschichtende Oberfläche eintreffenden Teilchen bestimmt die Stärke des Abtrags vom Substrat und beeinflusst somit die Durchmischung der entstehenden Grenzfläche.

Eine Kontamination der abzuschneidenden Schicht bzw. die Kontamination des Substrates mit bestimmten Stoffen ist von weiteren Einflussgrößen abhängig. So ist beispielsweise die in Abbildung 59 gefundene Grundkontamination der SiO₂ Schicht auf eine Verunreinigung der Prozess- bzw. ICP-Reinigungskammer zurückzuführen und muss bei der Bewertung der Diffusionsstabilität der Diffusionsbarriere unbedingt berücksichtigt werden.

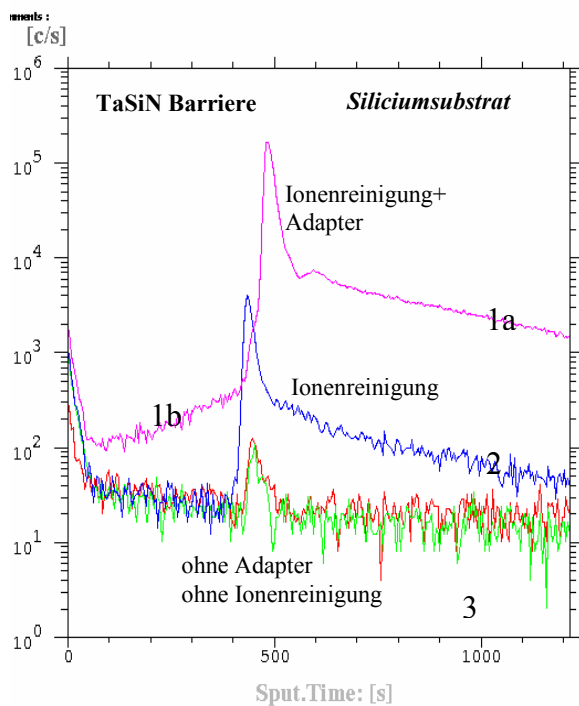


Abbildung 67 SIMS-Tiefenprofile von Kupfer für ausgewählte Prozessabfolgen (Adapter bedeutet einen zusätzlichen Probenträger für das zu beschichtende Substrat)

Die ionenphysikalische Vorbehandlung zu einem Abtrag von Kupfer vom Adapter und zu einem Eintrag von Kupfer in das Substrat geführt hat. Auch während der Abscheidung der Ta-Si-N Barriere wurde Kupfer in die Barriere eingebaut. Im Tiefenprofil 1b fällt das zur Barrierenoberfläche hin absinkende Kupfersignal auf. Dieser Effekt ist durch die zunehmende Versiegelung des Kupfers bei wachsender Barriere Dicke zu erklären. Bei Prozessbeginn ist das Kupfer ungeschützt dem Teilchenbeschuss ausgesetzt. Der demzufolge hohe Abtrag führt zur starken Kontamination der Barriere mit Kupfer. Mit zunehmender Barriere Dicke versiegt die Kupferquelle und die Kupferkontamination in der Barriere sinkt. Tiefenprofil 2 zeigt eine Probe, die genau wie Profil 1 prozessiert wurde, jedoch ohne die Verwendung eines Adapters. Es ist zu erkennen, dass in der Barriere das Kupfersignal innerhalb des Rauschens liegt, also sehr gering ist. Jedoch hat die ionenphysikalische Probenreinigung eine Kontamination des Siliziumsubstrates bewirkt. Diese Kontamination stammt von den Reaktorwänden der ICP

Die Abbildung 67 zeigt die Kupfersignale mehrerer Tiefenprofile bei einer unterschiedlichen Abfolge der Barrierenabscheidung. Auf einen mit Kupfer beschichteten 6“ Adapter aus Aluminium wurde ein blanker 4“ Siliziumwafer gelegt und anschließend der Ta-Si-N Beschichtungsprozess durchgeführt. Hierzu wird vor der Abscheidung in einer separaten ICP Kammer eine ionenphysikalische Reinigung und nachfolgend der PVD Prozess gestartet. Aus den SIMS Tiefenprofilen in Abbildung 67 ist die resultierende Kupferkontamination gut zu erkennen. Tiefenprofil 1 (blanker Si-Wafer auf Kupfersubstrat) zeigt, dass die

Prozesskammer und ist von der unmittelbaren Vorgeschichte der Prozesskammer abhängig. Wurden dort im Vorfeld der Probenbehandlung kupferhaltige Substrate gereinigt, führten diese zu einer Kontamination der Reaktorwände. Tiefenprofil 3 stammt von Proben, die ohne Adapter und ohne ionenphysikalische Vorbehandlung abgeschieden wurden. Sie enthalten erwartungsgemäß die geringste Kontamination.

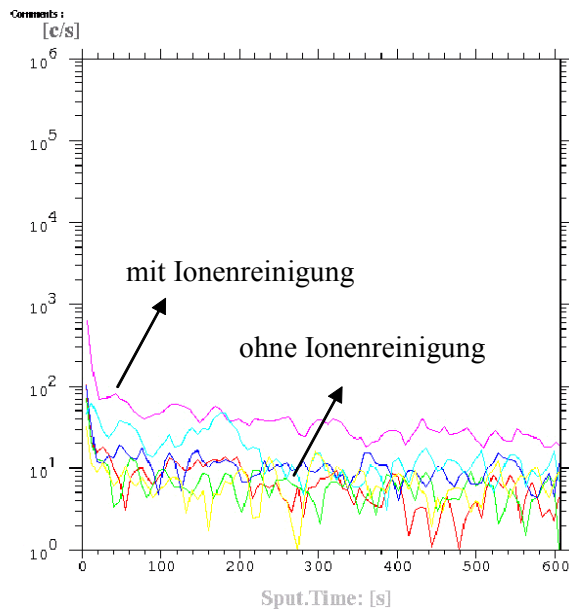


Abbildung 68 SIMS-Tiefenprofile von Cu für zwei verschiedene Prozessabfolgen.

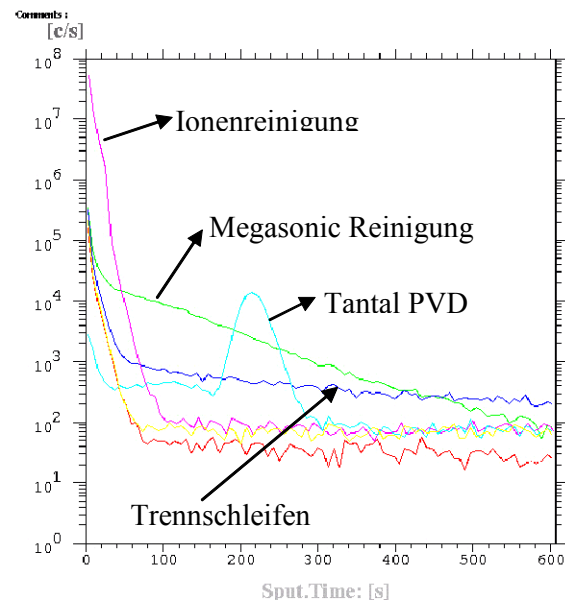


Abbildung 69 SIMS-Tiefenprofile für Al und verschiedene Prozesse bzw. -abfolgen

Das Problem der Kontamination während des Reinigungsschrittes kann durch eine mechanische Kammerreinigung, eine in-situ Kammerwandbeschichtung mit dem jeweiligen Targetmaterial oder durch einen Ausschluss von kupferhaltigen Proben in der Kammer weitgehend beseitigt werden. In Abbildung 68 sind SIMS-Tiefenprofile von blanken Siliziumwafern dargestellt, die nach einer mechanischen Reinigung der ICP-Kammer durch Glaskugelstrahlen der physikalischen Ionenreinigung unterzogen wurden. Es ist zu erkennen, dass die Kupferkontamination reduziert werden kann. Bei der Kammerreinigung trat jedoch ein Nebeneffekt auf. Es wurde eine Aluminiumkontamination gefunden. Da die Reaktorwände aus Aluminium sind, ist bei frisch gereinigter Kammer eine merkliche Wechselwirkung mit den Wänden nicht auszuschließen. Zusätzlich dazu konnten noch die nass-chemische Waferreinigung (Megasonic), die Ta-PVD und das Trennschleifen der Wafer zur Vereinzelung als Al-Kontaminationsquellen identifiziert werden. Abbildung 69 illustriert diesen Sachverhalt. Es muss angemerkt werden, dass die Messwerte keine quantitativen Aussagen zulassen. Abschätzungen für die Kupferkontaminationen ergeben Werte zwischen 10^{19} und 10^{16} Atome/cm³.

Während die Verunreinigungen aus der Prozesskammer und von verwendeten Adaptern etc. durch eine sorgfältige Prozessüberwachung vermieden werden können, sind die Grenzschichtdurchmischungen auf einem Substrat ein grundsätzliches Problem der physikalischen Schichtabscheidung. Die Vermischung kann nur durch eine Reduzierung der Energie der auf das Substrat einfallenden Teilchen minimiert werden.

4 Barrieren gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff

4.1 Flexible Dünnschichtsolarzellen

Es existieren verschiedene Konzepte zum Aufbau und zur Realisierung von Solarzellen. Dies sind zum einen die seit langem bekannten, auf massiven Siliziumsubstraten basierenden Solarzellen und zum anderen Dünnschichtsolarzellen. In der erstgenannten Technologie fungiert ein p-n-Übergang in einem speziell dotierten Silizium-Wafer als photoaktive Schicht. In der Dünnschichttechnologie hingegen wird die aktive Absorberschicht auf ein beliebiges Substrat aufgebracht. Als absorbierende Schicht in Dünnschichtsolarzellen dienen Materialsysteme wie beispielsweise CIS (Copper-Indium-Diselenide).

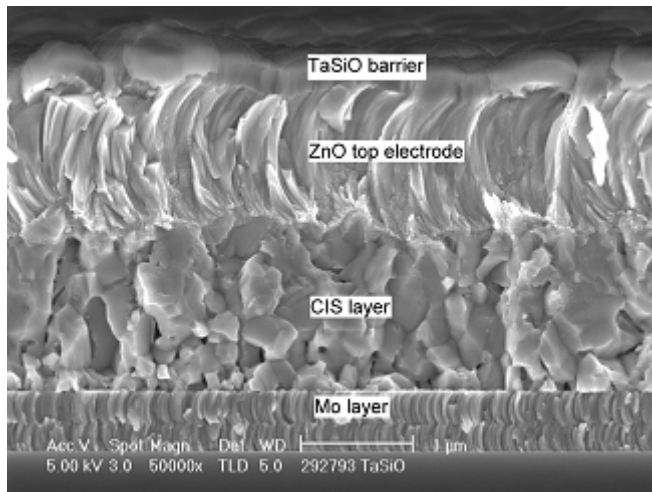


Abbildung 70 Querschnitt einer CIS Dünnschichtsolarzelle (REM)

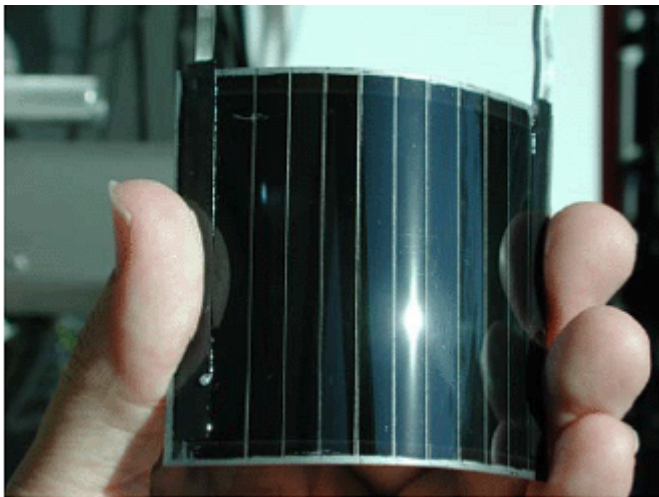
Abbildung 70 zeigt eine mögliche Realisierung einer Dünnschichtsolarzelle auf Basis eines CIS-Absorbers. Auf ein geeignetes Substrat wird eine leitfähige Schicht aufgebracht. Im hier dargestellten Fall dient Molybdän als Grundelektrode. Auf der Grundelektrode befindet sich der Absorber. Die zweite, obere Elektrode wird direkt auf die Absorberschicht aufgebracht und dient zusammen mit der Grundelektrode zum Abführen des Fotostromes. Die obere

Elektrode muss für das einfallende Sonnenlicht durchlässig, also transparent sein. Zinkoxid (ZnO) ist eines der wenigen Materialien, die zum einen elektrisch leitfähig und gleichzeitig

optisch transparent sind. Wie in Abbildung 70 zu erkennen ist, liegt ZnO hier in grobkristalliner, poröser Struktur vor.

Solarzellen werden ihrer Nutzung entsprechend Umwelteinflüssen ausgesetzt. Neben mechanischen Beanspruchungen z.B. durch Hagel, Schnee oder Sandstürme sind die Solarzellen einer feuchten, sauerstoffhaltigen und bisweilen leicht sauren Umgebung ausgesetzt. Um die Solarzelle vor diesen Einflüssen zu schützen, wird das Bauelement mit massiven Glasplatten verkapselt. Die im Handel erhältlichen Solarmodule sind aufgrund der Glasverkapselung unflexible Plattenmodule. Vergleicht man die Dicke der funktionalen Schichten einer Dünnschichtsolarzelle, die insgesamt weniger als 10 μm beträgt, mit dem rund 7 mm dicken, fertig verkapselten Produkt, wird der Vorteil eines Ersatzes der massiven Glasverkapselung durch dünnere Alternativen deutlich.

Neben dem Vorteil der Material und somit Gewichtsersparnis kommt ein weiterer Vorteil zum tragen. Dünne Schichten sind zu einem bestimmten Grad biegsam, d.h. flexibel. Gelingt



(c) ZSW Stuttgart

Abbildung 71 Prototyp einer flexiblen Dünnschichtsolarzelle

es, die Solarzellen mit einem dünnen Material zu verkapseln, so besteht die Möglichkeit, eine flexible Solarzelle zu fertigen. Voraussetzung dafür ist die Verwendung von ebenfalls flexiblen Substraten. Abbildung 71 zeigt einen Prototypen für eine flexible Dünnschichtsolarzelle. Das abgebildete Modell wurde auf einer biegsamen Metallfolie aufgebaut, verschaltet und mit einer Dünnschichtbarriere verkapselt. Die sichtbaren Streifen auf der Oberfläche sind Strukturierungsgräben mit denen die einzelnen Zellen monolithisch verschaltet werden, um die geforderte Modulspannung einzustellen.

es, die Solarzellen mit einem dünnen Material zu verkapseln, so besteht die Möglichkeit, eine flexible Solarzelle zu fertigen. Voraussetzung dafür ist die Verwendung von ebenfalls flexiblen Substraten. Abbildung 71 zeigt einen Prototypen für eine flexible Dünnschichtsolarzelle. Das abgebildete Modell wurde auf einer biegsamen Metallfolie aufgebaut, verschaltet und mit einer Dünnschichtbarriere verkapselt.

Die sichtbaren Streifen auf der Oberfläche sind Strukturierungs-

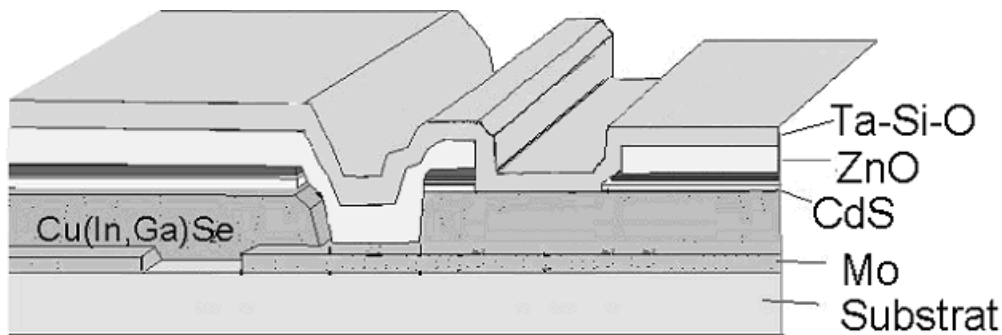


Abbildung 72 Schema einer monolithisch verschalteten Dünnschichtsolarzelle

In Abbildung 72 ist eine mögliche elektrische Verschaltung zweier Zellen zu einem Dünnschichtsolarmodul dargestellt. Im gezeigten Fall dient eine elektrisch isolierende Ta-Si-O Schicht dem Schutz der Solarzelle vor der Eindiffusion von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Die Verkapselung muss ganzflächig auf das Modul aufgebracht werden, da nur so ein effektiver und vollständiger Schutz gewährleistet werden kann. Da die zur Verkapselung dienende Schicht nicht durch eine Strukturierung unterbrochen werden darf, muss die Barrierschicht elektrisch isolierend sein. Eine elektrisch leitfähige Barrierschicht würde die strukturierte ZnO Elektrode kurzschließen und die Solarzelle folglich unbrauchbar machen. Aus dieser Tatsache leitet sich neben einer möglichst guten optischen Transparenz der Barrierschicht auch die Forderung nach einer elektrisch isolierenden Barriere ab.

4.2 Optische Anpassung Tantal-basierter Systeme

Diffusionsbarrieren müssen das auf die Solarzelle einfallende Sonnenlicht in dem für den Absorber relevanten Spektralbereich möglichst verlustfrei transmittieren. Der Spektralbereich, in dem ein CIS-Dünnschichtabsorber die Energie der einfallende Photonen absorbieren und in einen Photostrom umwandeln kann, wird als Quanteneffizienz bezeichnet. In Abbildung 73 wird die Quanteneffizienz eines CIS-Absorbers mit den Transmissionsspektren gesättigter Ta-Si-O und Ta-Si-N Schichten verglichen. Die Transmissionskennlinie einer Ta-Si-O Schicht deckt den gesamten Wirkungsbereich des CIS-Absorbers ab, während eine vergleichbar dicke Ta-Si-N Schicht einen Teil des Wirkungsbereiches der Solarzelle maskiert. Würde eine 100 nm dicke Ta-Si-N Schicht zur Verkapselung Verwendung finden, so würde von vornherein die Effizienz der Solarzelle reduziert werden.

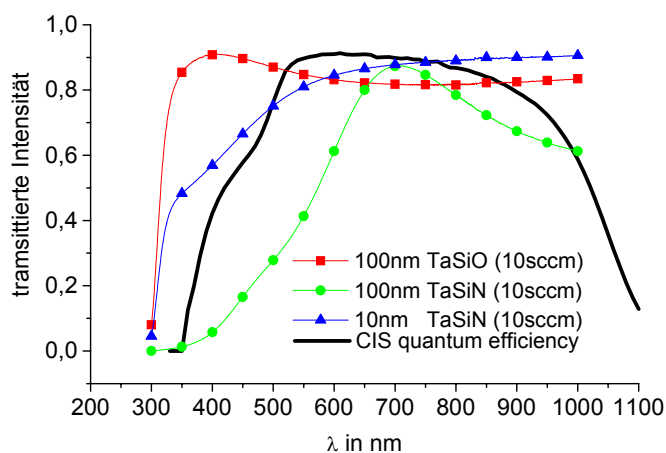


Abbildung 73 Quantenausbeute eines CIS Moduls verglichen mit der Transmission sauerstoff- bzw. stickstoffgesättigter Ta-Si(N,O) Barrieren.

durchdringenden Schichtdicke. Nach dem *Bouguer-Lambert-Gesetz* nimmt in einem absorbierenden Material die Intensität einer Welle exponentiell zu ihrer Eindringtiefe ab. Die Absorptionsverluste können also nur durch eine Reduzierung der Schichtdicke verringert werden. Eine 10 nm dicke Ta-Si-N Schicht weist eine dem Spektrum der CIS Quanteneffizienz vergleichbare Transmission auf (Abbildung 73).

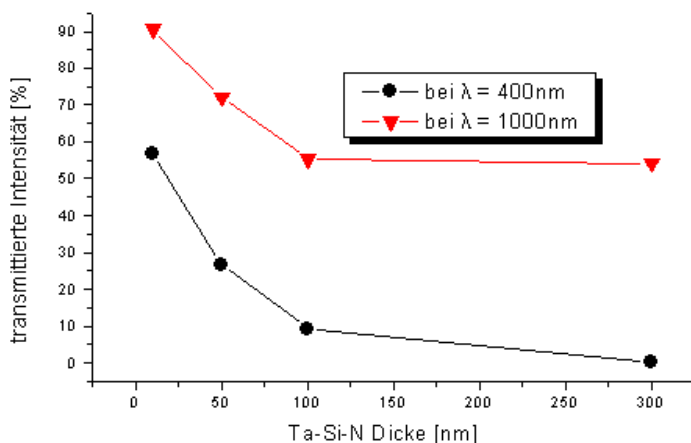


Abbildung 74 Exponentieller Abfall der transmittierten Intensität in Ta-Si-N 10 Schichten.

Bezüglich der Verkapselung von Solarzellen gilt es, ein Optimierungsproblem zu lösen. Auf der einen Seite ist anzunehmen, dass die Schutzwirkung der Barriere mit zunehmender Schichtdicke steigt, auf der anderen Seite müssen die optischen Verluste an der Barrierschicht minimiert werden. Der in Abbildung 69 dargestellte exponentielle

Während die optischen Verluste an den sauerstoffhaltigen Schichten primär durch Reflexion und Interferenzerscheinungen bestimmt werden, treten bei stickstoffhaltigen Schichten Absorptionsverluste innerhalb der Barrierschicht in den Vordergrund. Die Absorption von Photonen in einem Festkörper ist dabei direkt abhängig von der zu

In Abbildung 74 ist der exponentielle Verlauf der schichtdickenabhängigen Absorption in gesättigten Ta-Si-N Schichten dargestellt. Im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 550 nm tritt besonders starke Absorption auf. Im darüber liegenden Bereich sind die Verluste deutlich geringer, der Grad der Transparenz also höher.

Intensitätsabfall an Ta-Si-N Schichten limitiert die Ta-Si-N Barrieredicke auf einen Bereich bis maximal 30 nm Barrieredicke.

Wird eine dünne Schicht als Barriere auf eine Solarzelle gebracht, so sind Interferenzeffekte, hervorgerufen durch Grenzschichtreflexion zu beachten. Ein Teil des einfallenden Lichtes wird an der Oberfläche, also der Grenzfläche Luft / Barriere reflektiert. Ein weiterer Anteil wird an der ersten inneren Grenzfläche Barriere / Zinkoxid reflektiert. Die reflektierten Anteile werden teilweise nochmals an der ersten Grenzfläche reflektiert und treffen wiederholt auf die ZnO Grenzfläche. Durch die Überlagerung reflektierter Anteile kommt es innerhalb der Barriere zu Interferenzeffekten. Die Art der Interferenz (Superior, Inferior) hängt von der Phase der überlagerten Wellen ab, die wiederum durch den optischen Weg, den das Licht in der Barriere zurückzulegen hat, bestimmt wird. Die optische Weglänge ist das Produkt aus zurückgelegter Strecke, also der doppelten Schichtdicke, und der Brechzahl n . Interferenzeffekte treten dann verstärkt hervor, wenn die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes im Bereich der optischen Weglänge der Barrierschicht liegt. Berücksichtigt man die auf 30 nm limitierte Ta-Si-N Schichtdicke, so liegt die optische Weglänge im Bereich von ca. 100 nm. Dies bedeutet, dass an der Ta-Si-N Schicht Interferenzdefekte vernachlässigt werden können.

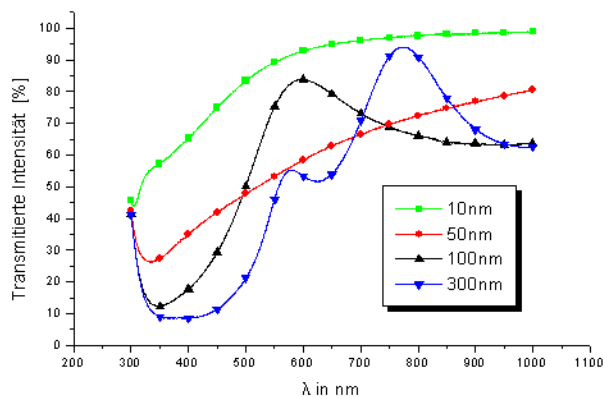


Abbildung 75 Interferenzen an dünnen Ta-Si-N Schichten.

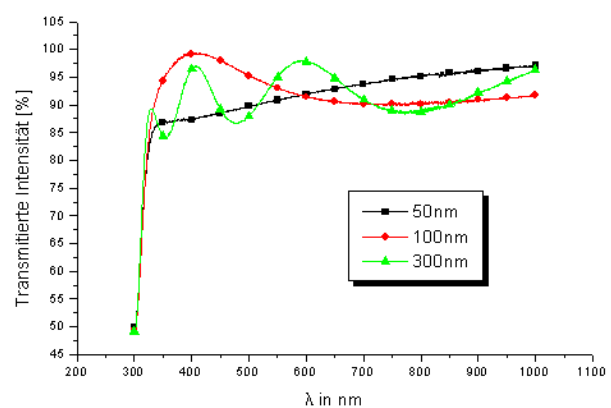


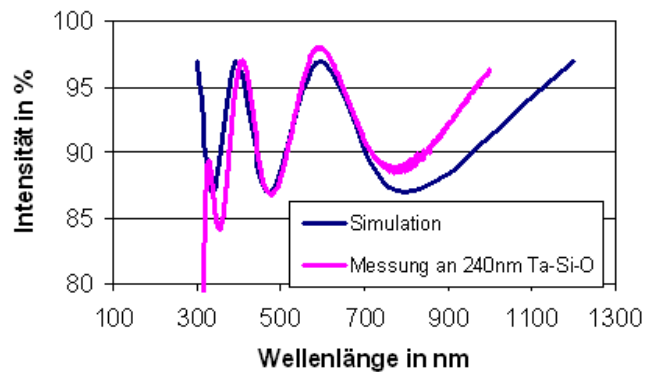
Abbildung 76 Interferenzen an dünnen Ta-Si-O Schichten.

Wie in Abbildung 75 und Abbildung 76 zu erkennen ist, kann die durch Interferenzen verursachte Änderung der transmittierten Intensität bis zu 15 % für eine bestimmte Wellenlänge betragen. Das Optimierungsproblem besteht darin, über die Schichtdicke der Barriere die optische Weglänge derart zu beeinflussen, dass eine maximale Intensität dort auftritt, wo die Solarzelle am effizientesten arbeitet.

Wird der Wert für $2dn(\gamma) / \gamma_n$ ganzzahlig, ist der optische Weg in der dünnen Schicht gleich dem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge. Es tritt superiore Interferenz auf, d.h. es kommt zur Ausbildung von Intensitätsmaxima. Wird der Wert für $2dn(\gamma) / \gamma_n + 1/2$ ganzzahlig, so treten Intensitätsminima auf. Für Ta-Si-O Schichten kann die Brechzahl n mit Cauchy Parametern a_n, b_n, c_n der Form:

$$n(\gamma) = a_n + \frac{b_n}{\lambda^2} + \frac{c_n}{\lambda^4}$$

dargestellt werden. Anhand des Transmissionsspektrums einer Probe, deren Schichtdicke genau bekannt ist, kann auf die Cauchy-Parameter geschlossen werden, indem das simulierte Spektrum mit der gemessenen Transmission in Übereinstimmung gebracht wird.



Aus der in Abbildung 77 durchgeführten Simulation ergeben sich für Ta-Si-O die folgenden Cauchy-Parameter:

$$a_n = 2,478$$

$$b_n = 0,009$$

$$c_n = 0$$

Abbildung 77 Bestimmung der optischen Brechzahl n von Ta-Si-O.

Über die so ermittelten Parameter kann das Transmissionsspektrum für beliebige Schichtdicken d berechnet werden. Ziel der Optimierung ist, durch die Variation der Barrieredicke eine maximale Intensität im Bereich der Quantenabsorption der Solarzelle zu erreichen.

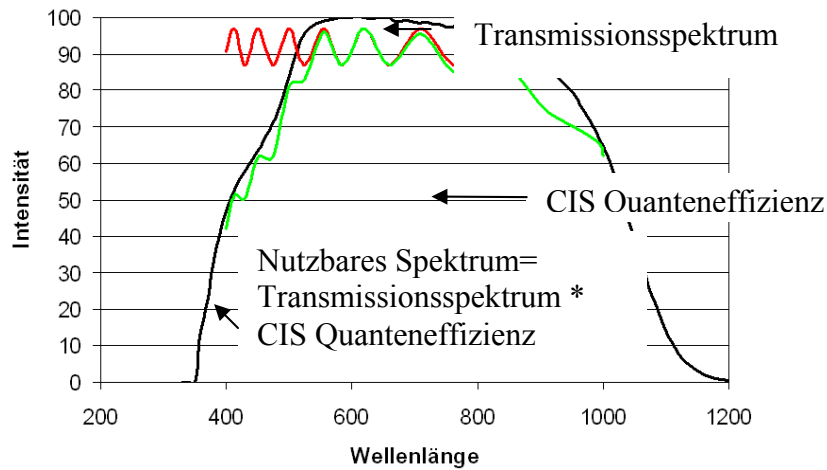
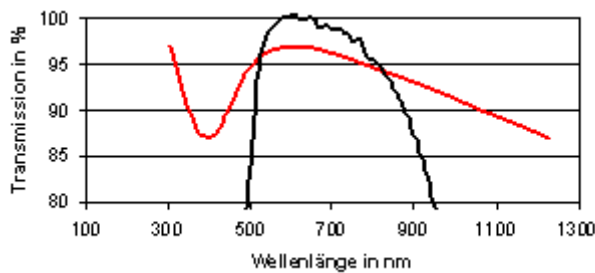


Abbildung 78 Anpassung des Interferenzspektrums zur Maximierung der Solarzelleneffizienz.

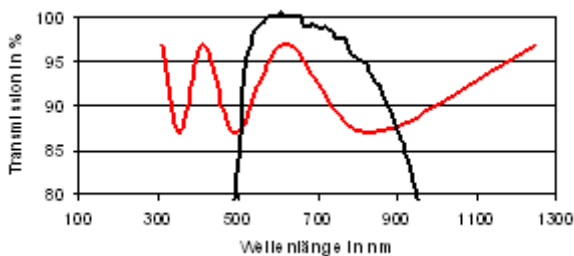
Hierfür wird das Transmissionsspektrum mit der Quanteneffizienz gewichtet (Abbildung 78) und durch Integration die Fläche unterhalb der gewichteten Transmissionsfunktion bestimmt. Der prozentuale Anteil des nutzbaren Spektrums von der Quanteneffizienz, also der Grad der Deckung der gewichteten Transmissionsfunktion mit der Quanteneffizienz der Solarzelle dient als das zu maximierende Kriterium.

Beispielhaft sind in Abbildung 79 die Deckungsgrade für drei verschiedene Schichtdicken angegeben.



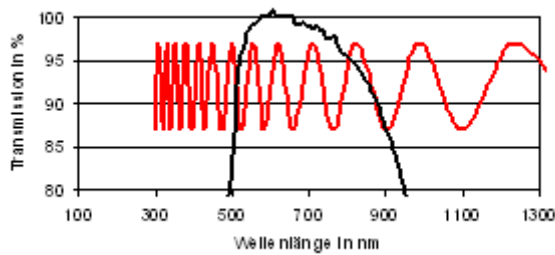
Interferenzspektrum einer 120nm dicken Ta-Si-O Schicht.

Deckungsgrad = 92,3%



Interferenzspektrum einer 250nm dicken Ta-Si-O Schicht.

Deckungsgrad = 91,7%



Interferenzspektrum einer 1000nm dicken Ta-Si-O Schicht.

Deckungsgrad = 91,6%

Abbildung 79 Typische Interferenzspektren von Ta-Si-O im Vergleich zur CIS Quantenabsorption.

Die Simulation mit der hier beschriebenen Methode ergibt für eine 125 nm dicke Ta-Si-O Schicht einen maximalen Deckungsgrad von 92,4%.

4.3 Solarzellenverkapselung

Mit gesättigtem Ta-Si-O steht ein Material zur Verfügung, das aufgrund seiner sehr guten elektrisch isolierenden Eigenschaften und der hohen optischen Transparenz direkt auf die ZnO-Kontaktschicht eines Solarmoduls aufgebracht werden kann.

Abbildung 80 zeigt eine REM-Aufnahme eines mit Ta-Si-O verkapselten Solarmoduls. Die Ta-Si-O Barriere kann entweder direkt auf den ZnO-Kontakt aufgebracht werden oder auf eine zur Einebnung der senkrechten Seitenwände der Strukturierungsgräben aufgebrachten SiO₂ Ausgleichsschicht. Diese wird durch Tauchbeschichtung und anschließender Aushärtung erzeugt, so dass, wie in Abbildung 81 dargestellt, eine gute Glättung erreicht werden kann.

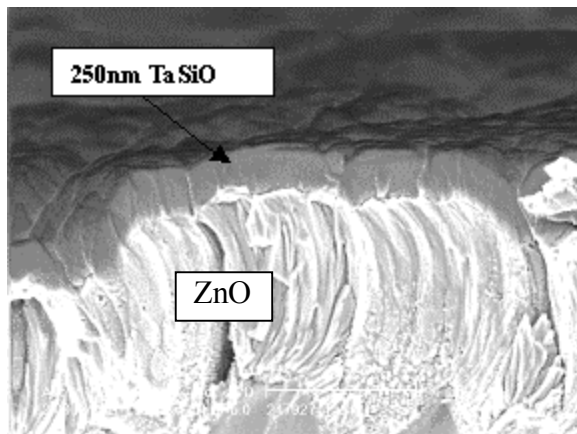


Abbildung 80 Durch reaktives RF Magnetron Sputtern auf den ZnO Kontakt aufgebraachte Barriere.

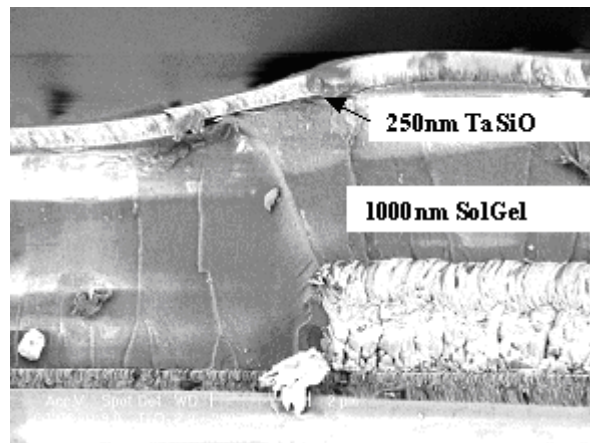


Abbildung 81 Verwendung einer Sol-Gel Ausgleichsschicht zur Glättung von Strukturierungsgräben

Wird anstatt auf Ta-Si-O Schichten, Ta-O auf die grob kristalline Oberfläche aufgebracht, so ist eine deutliche Zunahme von Strukturdefekten innerhalb der Barriere zu beobachten.

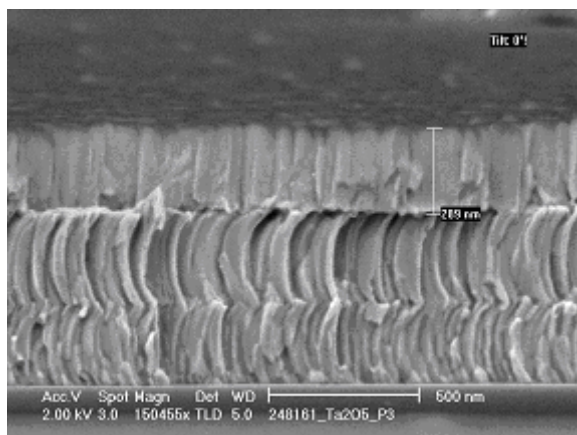


Abbildung 82 Bildung von Strukturdefekten von Ta-O auf kristallinem Untergrund.

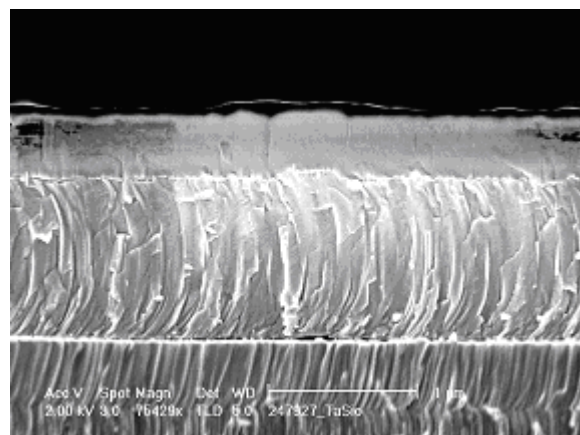


Abbildung 83 Defektarmes Aufwachsen von Ta-Si-O auf kristallinem Untergrund.

Abbildung 82 zeigt, wie eine Ta-O Schicht die kristalline Struktur des Untergrundes aufnimmt und zu kolumnarem Wachstum neigt, wohingegen Ta-Si-O (Abbildung 83) weniger Strukturdefekte aufweist.

4.4 Untersuchung der Barrierewirkung

Durch eine Auslagerung des Moduls bei einer Luftfeuchtigkeit von 85 % und einer Temperatur von 85°C soll der Alterungsprozess unter natürlichen Bedingungen beschleunigt

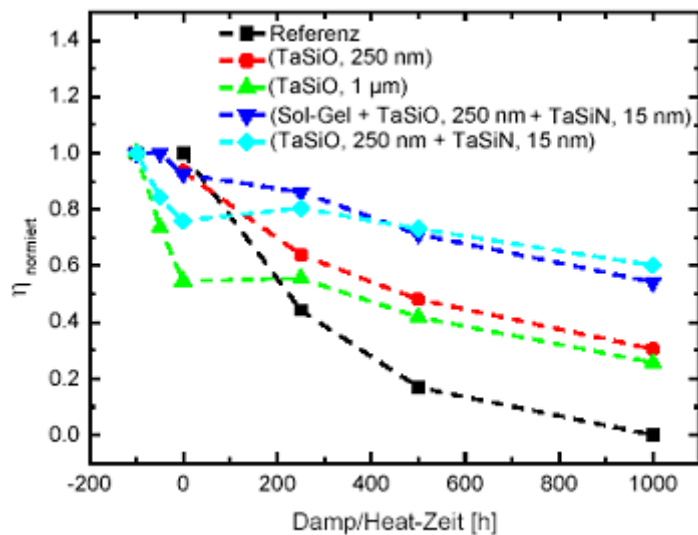


Abbildung 84 Entwicklung der Solarmoduleffizienz während des Alterungstests mit unterschiedlichen Verkapselungen.

werden. Zur Bewertung der Barrierewirkung der Verkapselung wird während des beschleunigten Alterungstests der verbleibende Wirkungsgrad des Moduls gemessen. In Abbildung 84 sind einige typische Verläufe des verbleibenden Wirkungsgrades von CIS-Modulen im beschleunigten Alterungstest dargestellt. Der Wirkungsgrad vor der Barriereabscheidung wird auf 1 normiert. Eine unverkapselte Referenzprobe ist nach 1000 h vollständig zerstört, d.h. es ist kein Photostrom mehr messbar. Eine Barrierschicht aus 250 nm oder 1000 nm Ta-Si-O schützt das Solarmodul bedingt vor der Eindiffusion von Sauerstoff und Feuchtigkeit, so dass nach 1000 h ein verbleibender Wirkungsgrad von ca. 30 % vom Ausgangswert erreicht wird. Doppellagige Barriersysteme aus 250 nm Ta-Si-O mit und ohne Sol-Gel Ausgleichsschicht erreichen nach 1000h Testzeit einen Wirkungsgrad von über 60 % vom Ausgangswert. Die Barrierewirkung zwischen 250 nm Ta-Si-O und 1000 nm Ta-Si-O unterscheidet sich nur geringfügig. Auch der Einfluss der Sol-Gel Ausgleichsschicht auf die Barriestabilität ist sehr gering.

Betrachtet man ein Solarmodul mit einer Verkapselung von 250 nm Ta-Si-O + 15 nm Ta-Si-N ohne Sol-Gel Ausgleichsschicht nach 1000 Stunden beschleunigter Alterung (Abbildung 85), so sind an den Strukturierungslinien Verfärbungen zu erkennen. Hier konnte an den senkrechten Grabenwänden keine oder nur eine sehr dünne Barriere abgeschieden werden, so dass sich das Modul hier, getrieben durch das Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff, chemisch verändert hat. Der Anteil der betroffenen Fläche ist im Vergleich zur Modulfläche gering, so dass ebenfalls die Auswirkung auf den Wirkungsgrad der Solarzelle gering ausfällt.

werden. Zur Bewertung der Barrierewirkung der Verkapselung wird während des beschleunigten Alterungstests der verbleibende Wirkungsgrad des Moduls gemessen. In Abbildung 84 sind einige typische Verläufe des verbleibenden Wirkungsgrades von CIS-Modulen im beschleunigten Alterungstest dargestellt. Der Wirkungsgrad vor der Barriereabscheidung wird auf 1

In Abbildung 86 ist der Wirkungsgrad verschiedener Dünnschicht-Verkapselungen nach

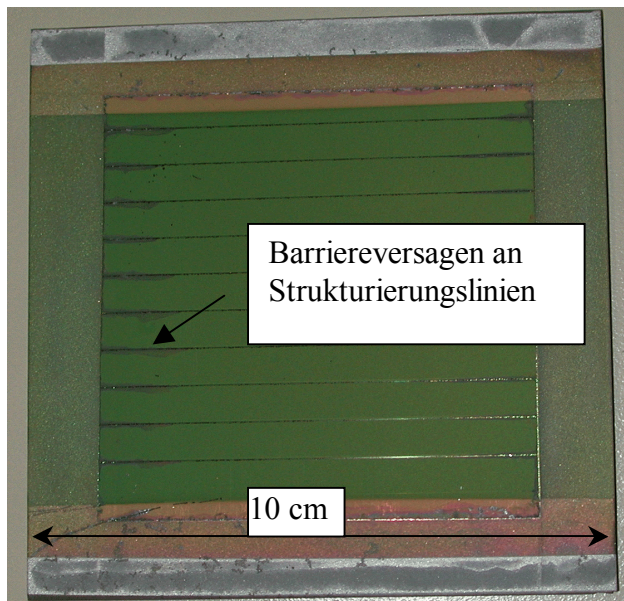


Abbildung 85 Fotografie eines CIS Solarmoduls mit einer Verkapselung aus 250 nm Ta-Si-O und 15 nm Ta-Si-N nach 1000 h beschleunigter Alterung.

Ablauf von 1000 h beschleunigter Alterung dargestellt. Der Unterschied zwischen den Modulen [A] und [B] ist eine 15 nm Ta-Si-N Schicht, die auf eine 250 nm Ta-Si-O Schicht aufgebracht wurde. Die nur 15 nm dünne Ta-Si-N Schicht verbessert die Barrierewirkung signifikant, so dass ein verbleibender Wirkungsgrad nach der beschleunigten Alterung von 30 % ohne Ta-Si-N auf über 70 % mit Ta-Si-N gesteigert werden kann. Die Verkapselung von Modul C entspricht in Schichtfolge und Schichtdicke der von Modul B, jedoch ohne Siliziumanteil. Die Barrierewirkung von reinen Ta-O und Ta-N Schichtsystemen fällt geringer aus als mit Siliziumanteil in der Barriere. Eine Erklärung für diesen Effekt ist die hohe Dichte von Strukturdefekten (siehe Abbildung 82 und 83), die beim Wachstum siliziumfreier Barrierschichten auf kristallinem Untergrund beobachtet wurde.

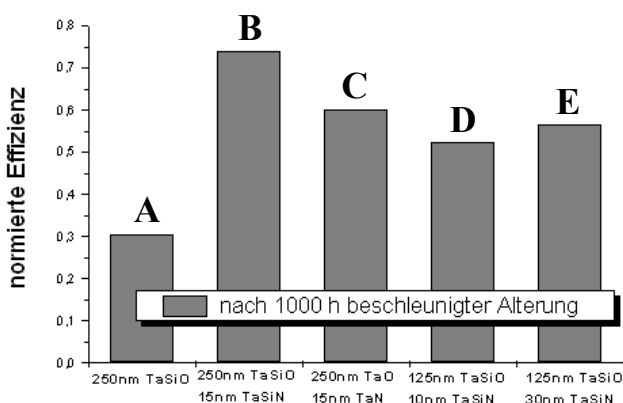


Abbildung 86 Normierter Wirkungsgrad nach 1000 h beschleunigter Alterung in Abhängigkeit vom Verkapselungssystem.

Die Module D und E wurden mit einer optisch optimierten Ta-Si-O Barrierschicht versehen und anschließend mit 10 nm bzw. 30 nm Ta-Si-N beschichtet. Die Moduleffizienz nach beschleunigter Alterung fällt deutlich geringer aus, als bei Modul B mit 250 nm Ta-Si-O. Dies ist wahrscheinlich auf die Struktur der Oberfläche zurückzuführen. Es bedarf einer Mindestdicke, um die Oberfläche des Solarmoduls vollständig zu beschichten und somit eine ganzflächig geschlossene Verkapselung zu erreichen. Zwischen Modul D und Modul E ist weiterhin die Auswirkung von unterschiedlich dicken Ta-Si-N

Schichten zu erkennen. Der Unterschied des verbleibenden Wirkungsgrades nach beschleunigter Alterung zwischen Modul D und Modul E von ca. 4% ist auf eine um 20 nm dickere Ta-Si-N Schicht zurückzuführen.

5 Strukturkonforme Schichtabscheidung

5.1 Problematik

Das Problem der Mindestdicke einer Diffusionsbarriere zur Erreichung einer optimalen Verkapselung wirft die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Topografie der zu beschichtenden Oberfläche und der mit dem Beschichtungsverfahren erreichbaren Strukturkonformität auf.

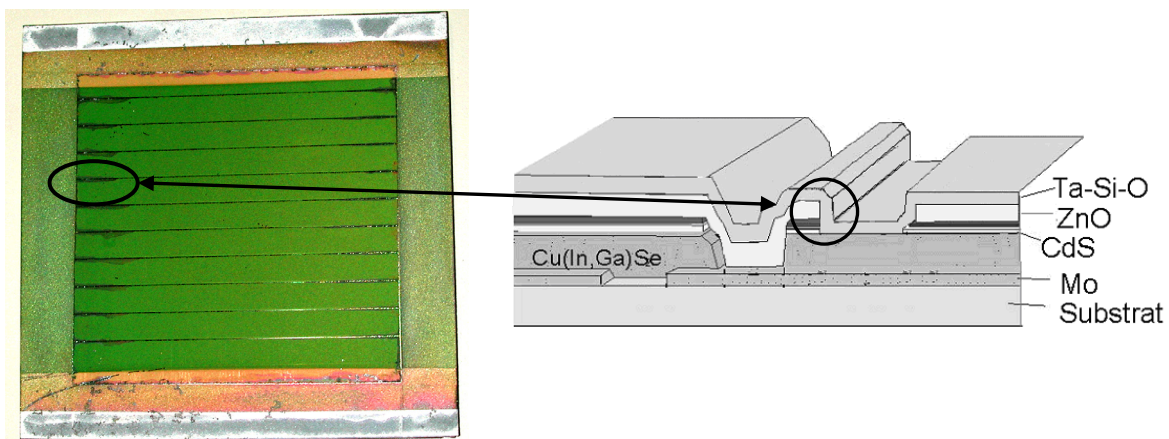


Abbildung 87 Veränderung der Solarzelle nach 1000 h beschleunigter Alterung an den senkrechten Wänden der Ritzgräben.

Wie im vorhergehenden Kapitel erläutert wurde, beginnt die Alterung einer Solarzelle an den zur Strukturierung eingefügten Ritzgräben. Es hat sich gezeigt, dass der Ritzgraben zur Strukturierung des ZnO-Kontaktes der häufigste Ausgangspunkt für eine Alterung der Solarzelle war. An dieser Stelle versagt die Diffusionsbarriere, so dass Feuchtigkeit und Sauerstoff in die Solarzelle eindringen können und somit eine chemische Veränderung der einzelnen Schichten verursacht wird. Der Grund für das Versagen der Diffusionsbarriere ist

eine unzureichende Beschichtung der senkrechten Flanke der Strukturierungslinie mit Barrierematerial (Abbildung 87).

Elektrische Isolation rauher Metallfolien

Das Schema der Solarzellenverschaltung in Abbildung 87 gilt für einen Aufbau der Solarzelle auf einem elektrisch isolierenden Substrat wie z.B. Glas. Nur so wird die zur monolithischen Verschaltung der Solarzelle notwendige Unterbrechung der als Grundelektrode fungierenden Molybdänschicht wirksam. Zur Realisierung flexibler Solarzellen muss das starre Glas durch ein flexibles Substratmaterial ersetzt werden. Die Verwendung von Metallfolien ist aus technologischer Sicht am günstigsten, da sie neben einer für Bandbeschichtungsprozesse notwendigen mechanischen Reißfestigkeit auch ein Abstimmen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schichtstapel der Solarzelle ermöglicht. Die Verwendung elektrisch leitfähiger Metallfolien als Substratmaterial macht demnach eine elektrische Isolationsschicht zwischen Metallfolie und Molybdänkontakt notwendig. Desweiteren muss die Isolationsschicht eine Diffusion von Substratmaterialien wie z.B. Eisen in die Absorberschicht verhindern [BarNet].

Als elektrische Isolationsschicht kommt ebenfalls mit Sauerstoff gesättigtes Ta-Si-O in Frage. Aus technologischer Sicht ist der Einsatz von Ta-Si-O ebenfalls interessant, da bei einer zukünftigen großtechnischen Produktion flexibler Dünnschichtsolarzellen die Substratisolation und die Verkapselungsschicht grundsätzlich in der selben Prozesskammer aufgebracht werden können.

Im Gegensatz zu polierten Siliziumwafern, wie sie in der Mikroelektronik eingesetzt werden, weisen industriell hergestellte Metallfolien eine starke Oberflächenrauigkeit auf. Abbildung 88 zeigt die Oberfläche von drei Metallfolien, die für einen Einsatz als flexibles Substratmaterial favorisiert wurden [BarNet]. Neben den mechanischen Eigenschaften müssen die Substratmaterialien wirtschaftlichen Kriterien genügen. Dies bedeutet, dass die Metallfolien in industriellem Maßstab hergestellt werden müssen und aufwendige Schritte zum Polieren der Oberfläche nach Möglichkeit vermieden werden sollten.

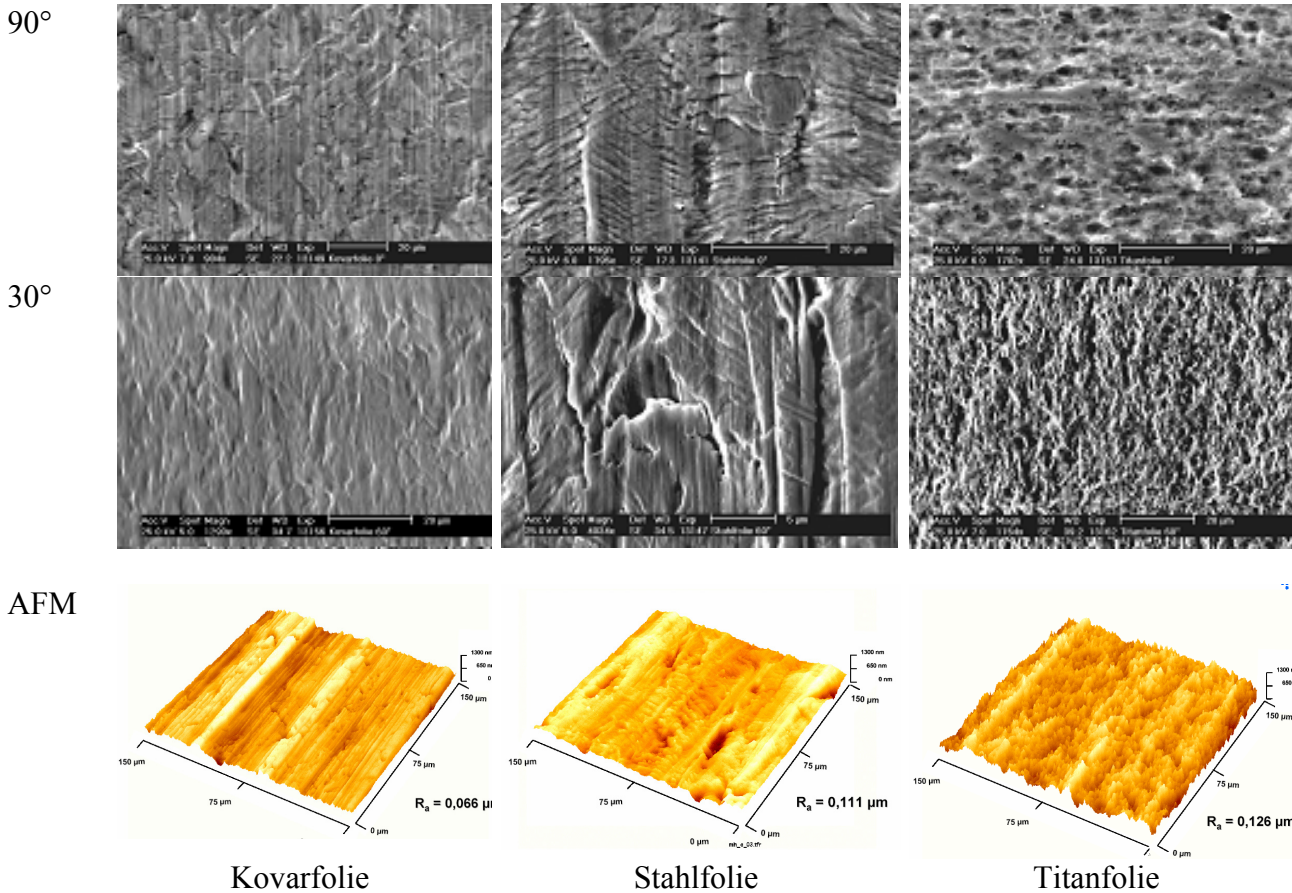


Abbildung 88 Oberflächentopografie industriell hergestellter Metallfolien. Oben REM Aufnahmen der Oberfläche bei senkrechtem (90°) und geneigtem (30°) Einfall. Unten AFM Topografieaufnahmen der jeweiligen Proben.

Ähnlich der Problematik der Beschichtung von Strukturierungslinien muss der Ta-Si-O Beschichtungsprozess auf die Oberflächenrauigkeit der Substratfolien abgestimmt werden, so dass die gesamte Fläche mit scharfen Spitzen und Einritzen vollständig mit der Isolationsschicht bedeckt werden.

5.2 Barriereabscheidung auf rauen Oberflächen

Metallfolien, wie sie beispielsweise als flexibles Substrat für biegsame Solarzellen Verwendung finden können, zeichnen sich durch eine sehr inhomogen beschaffene Oberfläche aus. Diese Inhomogenitäten resultieren aus den jeweiligen Herstellungsverfahren und den gewählten Prozessparametern.

Abbildung 88 zeigt die typische Struktur der Oberflächen einiger ausgewählter Metallfolien. Tiefe Walzspuren, poröse Oberflächen und Einkerbungen zeigen diese großtechnisch hergestellten Folien auf. Um auf diesen elektrisch leitfähigen Folien eine monolithisch

verschaltete Dünnschichtsolarzelle aufbauen zu können, muss eine Isolationsschicht zwischen Substrat und unterer Metallelektrode realisiert werden. Die Anforderungen an die Fehlerfreiheit dieser Isolationsschicht sind sehr hoch, da bereits zwei Isolationsdefekte ausreichen, um eine monolithisch verschaltete Solarzelle über das Substrat kurzschließen zu können.

Soll die Isolation mit einer PVD-abgeschiedenen Schicht realisiert werden, so muss eine Isolationsschichtdicke gewählt werden, die alle Ausprägungen der Oberflächenstruktur derart abdeckt, dass eine ausreichend hohe elektrische Durchbruchstabilität erreicht wird.

Da aufgrund zunehmender Dicke der aufgetragenen Schichten die mechanische Beanspruchung zunimmt, muss die Schichtdicke dennoch so dünn wie möglich gehalten werden.

Aus den Grundlagenuntersuchungen (Kapitel 4) ist die Durchbruchfeldstärke von Ta-Si-O auf nahezu defektfreier Siliziumoberfläche bekannt. Es wird angenommen, dass der elektrische Durchbruch einer Kondensatorstruktur auf einer rauen Oberfläche am Ort der minimalen Flankenbedeckung einer Metallfolie mit dem Ta-Si-O Isolator erfolgt.

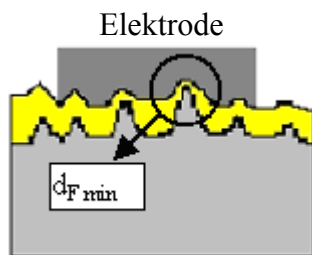


Abbildung 89 Teststruktur zur Ermittlung der Flankenbedeckung durch Ermittlung der Durchbruchfeldstärke.

Durch Messung des Stromes, hervorgerufen durch eine Spannungsrampe (1 V/0,2 s) wird die Spannung U_{Durch} ermittelt, bei der die Teststruktur elektrisch durchbricht. Aus der Kenntnis der schichtdickenabhängigen Durchbruch-

$$d_{F \min} = \frac{U_{\text{Durch}}}{E_{\text{TaSiO}}(d_B)}$$

feldstärke $E_{\text{Ta-Si-O}}(D_B)$ von keramischem Ta-Si-O kann auf die minimale Flankenbedeckung $d_{F \min}$ von rauen Substraten geschlossen werden.

Die Oberfläche eines Siliziumeinkristalls wird dabei als Referenz genutzt. Dort ist

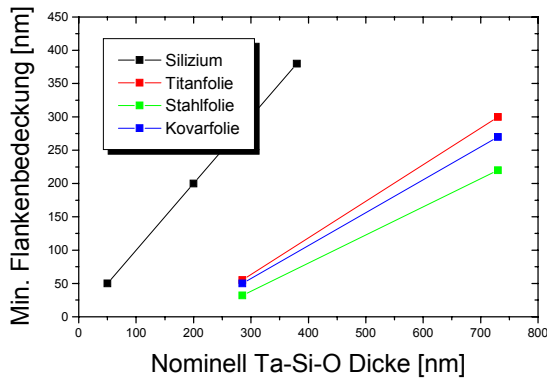


Abbildung 90 Minimale Kantenbedeckung bei PVD Schichtabscheidung auf rauen Substraten.

Flanken nach einer Mindestschichtdicke von ca. 200nm ähnlich wie auf ideal glattem Silizium. Dies bedeutet, dass nach der Abscheidung von ca. 200

nm Ta-Si-O die Oberfläche geschlossen bzw. geglättet wurde, so dass das bei weiter wachsender Dicke die aufwachsende Schicht gleich der nominell abgeschiedenen Materialmenge ist. Die AFM Aufnahmen in Abbildung 88 zeigen eine sehr raue, jedoch feingliedrige Oberflächenstruktur der Titanfolie. Die weiterhin dargestellten Stahl- und Kovarfolien weisen zwar lokal eine geringere Rauigkeit auf, jedoch sind die Oberflächen durch den Herstellungsprozess mit Walz und Polierspuren durchzogen. Die so erzeugten Oberflächenstrukturen lassen sich mit der PVD-Sputterabscheidung nur unzulänglich beschichten. Scharfe Grate und Einritzungen lassen sich schwerer schließen bzw. glätten als bei Titanfolie.

Ein weiteres Verfahren zur Beurteilung der Oberflächenstruktur mit einem elektrischen Messverfahren ist die Messung der Kapazität eines Dünnschichtkondensators auf verschiedenen Substraten.

die nominell abgeschiedene Schichtdicke gleich der minimalen Flankenbedeckung.

So ergeben sich die in Abbildung 90 dargestellten Werte für die Durchbruchstabilität für verschiedene Substrate. Die Funktion der Durchbruchfeldstärke von Ta-Si-O auf Silizium hat definitionsgemäß einen Anstieg von 1. Wird eine Isolationsschicht auf die beschriebene Titanfolie aufgebracht, erfolgt das Schichtwachstum an kritischen

Wird der Kondensator auf einer ideal glatten Oberfläche aufgebaut, so ist die Fläche A die Fläche der verwendeten Elektroden und die Dicke d die Dicke des Dielektrikums. Ist das Substrat sehr rau, so erhöht sich zum einen die aktive Kondensatorfläche, zum anderen ist die

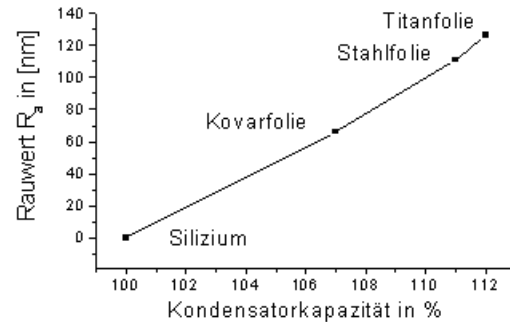
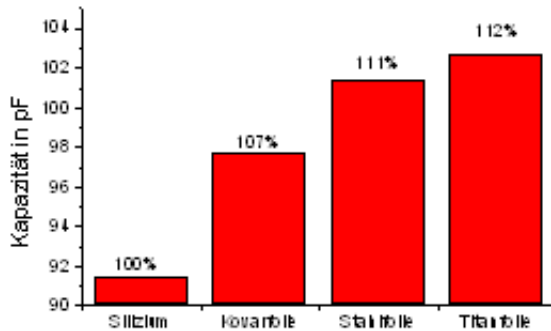


Abbildung 91 Einfluss der Substratraugigkeit auf die Kondensatorkapazität (bei 280 nm Ta-Si-O).

Abbildung 92 Zusammenhang zwischen Rauwert R_a und Kapazität eines Dünnschichtkondensators.

Dicke d im Mittelwert geringer als auf glatter Oberfläche. Beide Effekte führen dazu, dass bei Vorhandensein von Substratraugigkeit die Kondensatorkapazität ansteigt (Abbildung 91). Über den statistischen arithmetischen Mittelwert R_a für die Rauigkeit einer Oberfläche lässt sich der Zusammenhang zwischen Rauigkeit und Kapazitätzunahme am deutlichsten darstellen. Die Rauigkeit von Silizium wird mit 0 angenommen, die Kapazität eines Kondensators auf Silizium wird auf 100% normiert. Der Einfluss der durch R_a beschriebenen Oberflächenstruktur auf die Kapazitätsänderung weist nahezu lineares Verhalten auf (Abbildung 92).

5.3 *Barriereabscheidung an senkrechten Flanken*

Die Problematik der Beschichtung senkrechter Flanken von Strukturierungslinien sowie das Aufzeigen von Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung des Abscheideprozesses zur Erhöhung der Flankenbedeckung soll anhand der Beschichtung von Kontaktlöchern in aktuellen Mikroprozessoren beschrieben werden. In höchstintegrierten Halbleiterschaltkreisen wird zunehmend Kupfer als Material zur elektrischen Verschaltung der Bauelemente auf einem Chip eingesetzt. Hierzu werden auf verschiedenen Ebenen planare Leitbahnen aus Kupfer erzeugt, die durch Kontaktlöcher, sogenannten Vias, untereinander verschaltet werden. Die Kontaktierung der funktionalen Bauelemente, z.B. der Transistoren, wird ebenfalls durch mit Kupfer gefüllte Vias erreicht.

Abbildung 93 zeigt einen Querschnitt eines mit Kupfer verschalteten Mikroprozessors. Das kristallin vorliegende Kupfer ist gut zu erkennen. Um die Eindiffusion von Kupfer in die Zwischenebenenisolatoren und ins Silizium zu verhindern, wird vor der Kupferabscheidung eine Diffusionsbarriere aufgebracht.

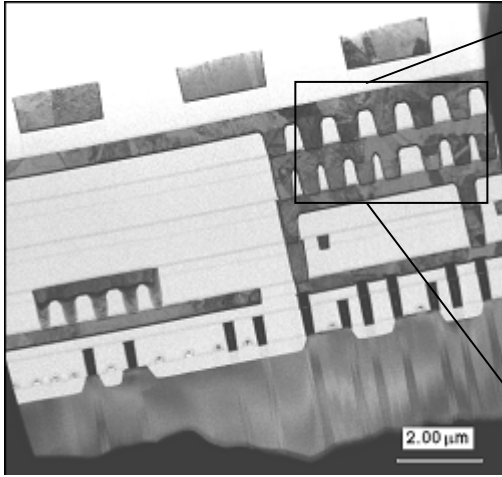


Abbildung 93 Querschnitt durch einen integrierten Schaltkreis mit mehreren Leitbahnebenen.

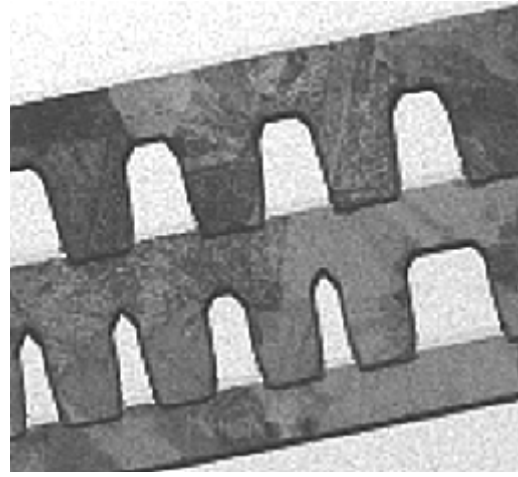


Abbildung 94 Mit Kupfer gefüllte Kontaktlöcher. Die Diffusionsbarriere ist deutlich zu erkennen.

In Abbildung 94 sind die mit Kupfer gefüllten Kontaktlöcher vergrößert dargestellt. Die das Kupfer umgebende Diffusionsbarriere ist als dünne dunkle Umrandung des Kupfers zu erkennen. Bedingt durch die Abfolge der Beschichtungs- und Strukturierungsprozesse befindet sich auch Barrierematerial an der Kontaktstelle am Lochboden zur unterliegenden Leitbahn.

Die Erhöhung der Integrationsdichte auf einem Schaltkreis ist u. a. von der Prozessierbarkeit der dargestellten Kontaktstrukturen abhängig. Neben dem Abbilden und Ätzen der Kontaktlöcher muss die Abscheidung der Barriere für stets kleiner werdende Strukturen angepasst werden. Wie bei der Beschichtung rauer Oberflächen mit einer Diffusionsbarriere tritt auch hier das Problem der Schichtabscheidung an steilen Flanken auf. Die Abbildungen 95 und 96 zeigen die zur Überprüfung der Strukturkonformität verwendete Teststruktur.

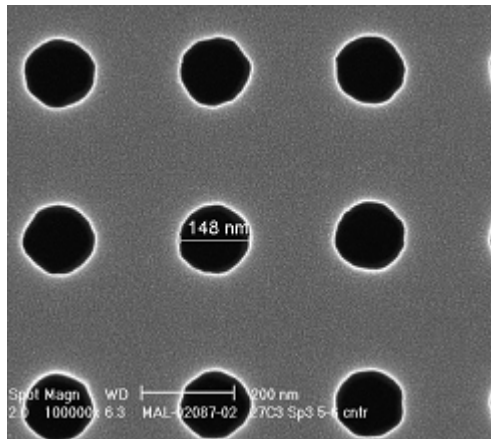


Abbildung 95 Kontaktlöcher zur Verschaltung von zwei Leitbahnebenen (Draufsicht).

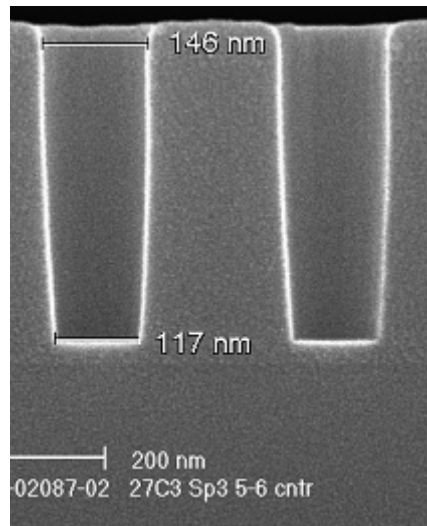


Abbildung 96 Schnitt durch ein Kontaktloch mit einem Aspektverhältnis von 2,5.

Um eine Eindiffusion in umliegende Strukturen zu verhindern, muss die Kontaktlochwand vollständig mit einer Diffusionsbarriere verkleidet sein. Am Boden des Kontaktloches selber ist keine Diffusionsbarriere notwendig, sogar ungünstig, da hier der elektrische Kontakt

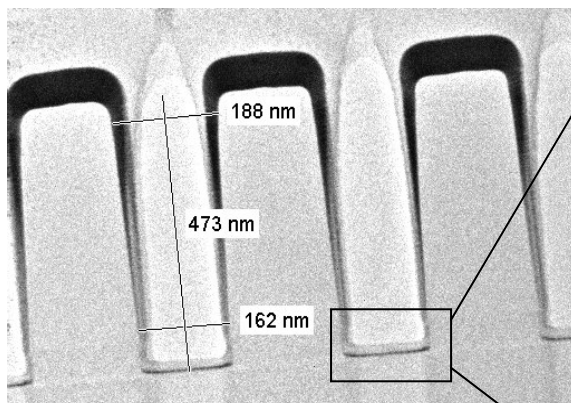
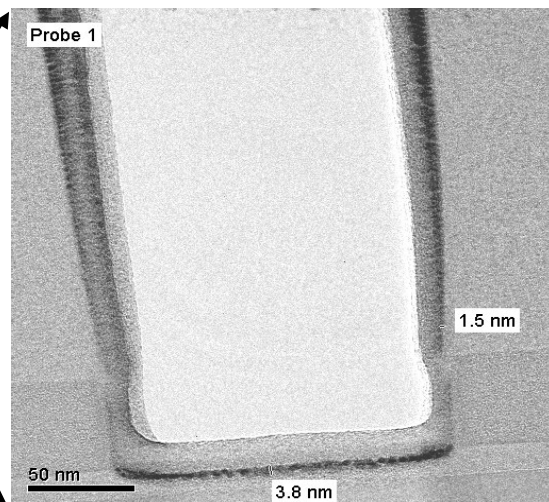


Abbildung 97 Beschichtungsergebnis bei 50 nm nominell abgeschiedener Ta-Si-N 2 Schicht bei breiter Winkelverteilung



realisiert wird. Befindet sich Barrierematerial zwischen zwei Kupferleitbahnen, so steigt der elektrische Kontaktwiderstand an.

Das Beschichtungsergebnis hängt von der Winkelverteilung der auf die Struktur treffenden gesputterten Teilchen ab.

Ist die Winkelverteilung derart ausgebildet, dass ein Grossteil der eintreffenden Teilchen in flachem Winkel auf das Substrat auftrifft, so wird im oberen Kontaktlochbereich mehr

Material abgeschieden als in tiefer liegenden Regionen. Im Beispiel aus Abbildung 97 führt die vorliegende Winkelverteilung dazu, dass im unteren Kontaktlochbereich kein Material mehr abgeschieden wurde. Die erreichte Bodenbedeckung resultiert zum einen aus nahezu senkrecht einfallenden Teilchen und zum anderen aus an den Kontaktlochwänden gestreuten Teilchen. Das in Abbildung 97 dargestellte Beschichtungsergebnis ist aufgrund der fehlenden Barriere am unteren Kontaktlochrand für die Verwendung in einem integrierten Schaltkreis nicht geeignet.

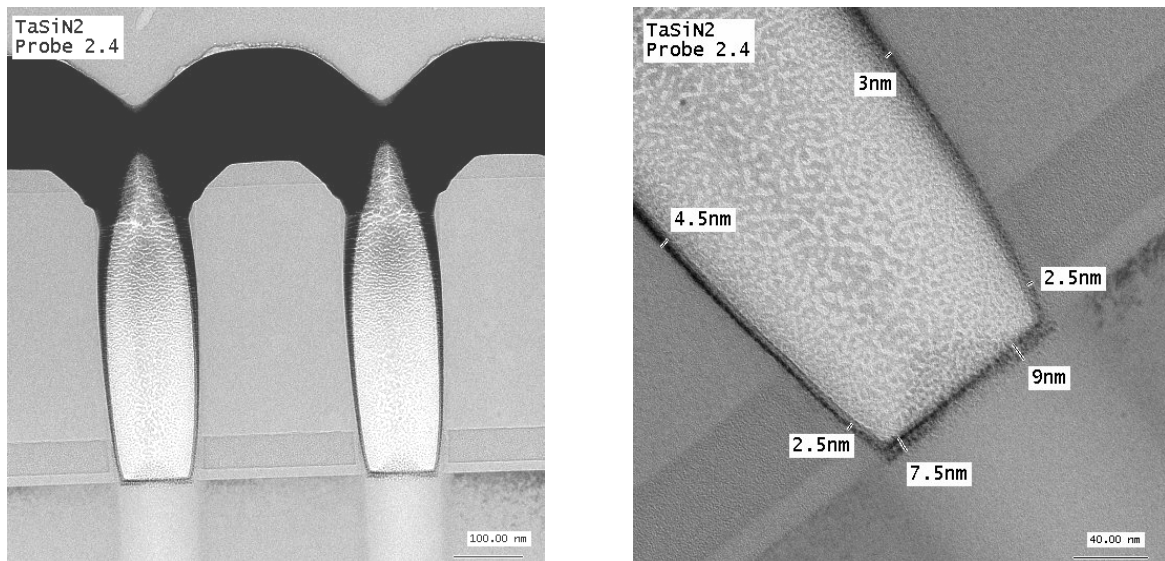


Abbildung 98 Beschichtungsergebnis bei 150 nm nominell abgeschiedener Ta-Si-N 2 Schicht bei breiter Winkelverteilung.

Eine drastische Erhöhung der nominell abzuschneidenden Schicht bringt eine vergleichbar bessere Bedeckung im Kontaktloch mit sich, führt jedoch zu einem Zuwachsen der Kontaktlochöffnung wie in Abbildung 98 dargestellt.

Es muss demzufolge ein Abscheidungsprozess Verwendung finden, mit dem sich eine möglichst strukturkonforme Barrierschicht erzeugen lässt. Im Idealfall soll sich auf der Oberfläche genauso viel Barrierematerial befinden wie an den Kontaktlochwandungen. Am Kontaktlochboden hingegen soll die Barrierschicht möglichst dünn bzw. nicht vorhanden sein, um die Übergangswiderstände in den Leitbahnebenen gering zu halten.

HCA-Beschichtung mit Nachspattern

Ein weiteres Verfahren zur strukturkonformen Barriereabscheidung bietet die sogenannte High-Current-Arc (HCA) Beschichtung. Im Gegensatz zu klassischen PVD Verfahren, die auf der Verdampfung des Materials mit einem Elektronenstrahl oder auf der Zerstäubung einer

Kathode (Target) durch Argonbeschuss beruhen, wird bei der HCA Beschichtung mit einem Lichtbogen Material aus einem Target herausgelöst.

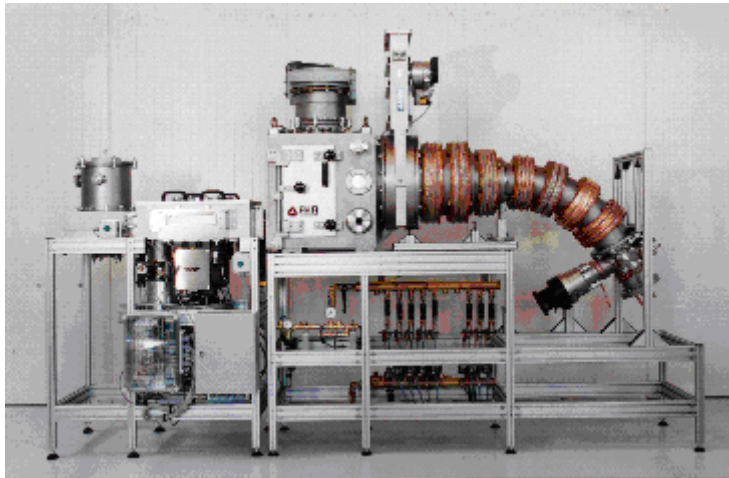


Abbildung 99 Prototyp einer HCA Beschichtungsanlage der Firma FHR.

Abbildung 99 zeigt die Beschichtungsanlage für die HCA-Abscheidung.

Rechts am Ende des Bogens befindet sich der Verdampfer, der einen vollständig ionisierten Teilchenstrom und neutrale Atomcluster (Droplets) erzeugt. Die Droplets werden durch einen 60°-Magnetfilter vom ionisierten Teilchenstrom getrennt, der dann

parallel auf die Substratoberfläche trifft. Ein Substratbias ermöglicht die Nachbeschleunigung der Ionen und damit in Abhängigkeit von den Spezies die Beeinflussung des Abscheide- und Rückspalterprozesses.

Für die Beschichtung von Kontaktlöchern wurde zunächst versucht, im Vergleich zur Sputterbeschichtung möglichst viel Barrierematerial im unteren Kontaktlochbereich (Boden- und Seitenwandbereiche) zu deponieren. Dazu wurde neben der Abscheideoptimierung des HCA-Prozesses insbesondere der Einfluss der Substratbias untersucht. Abbildung 100 zeigt die Seitenwandschichtdicke in Abhängigkeit von der Strukturtiefe im Vergleich zwischen LTS und HCA mit einer zusätzlichen gepulsten Substratbias von -450V . Es ist sehr deutlich zu sehen, wie bei der HCA-Abscheidung bei den ca. 450 nm tiefen Strukturen etwa ab der Mitte die Schichtdicke wieder deutlich ansteigt, während die Dicke der gesputterten Schicht fast linear auf Null abfällt. Trotz der deutlichen Steigerung der Schichtdicke an der Seitenwand ist beim HCA-Verfahren auch noch sehr viel Barrierematerial am Kontaktlochboden vorhanden. Abbildung 100 illustriert diese Aussage. Die nominelle Schichtdicke beträgt hier 42 nm, die Bodenbedeckung 22 nm, was einem Bedeckungsgrad von $> 50\%$ entspricht. Die große Schichtdicke ist nicht erforderlich, im Gegenteil, sie müsste minimiert oder gar beseitigt werden, wenn das Kontaktloch zu einer darunter liegenden Leitbahnebene die Verbindung realisieren soll.

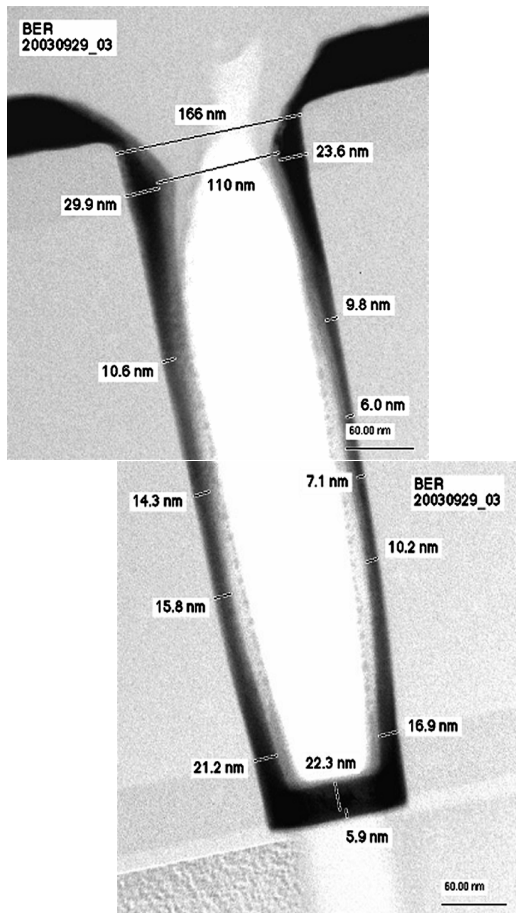


Abbildung 100 Ein durch HfC mit Tantal beschichtetes Kontaktloch.

Interessant ist, dass im oberen Bereich des Kontaktloches ein für PVD-Beschichtungen untypischer Kantenverlauf auftritt. Die Ursache hierfür ist in der wesentlich höheren kinetischen Energie der Ta-Ionen (Messungen ergeben eine kinetische Energie von bis zu 150 eV in Abhängigkeit von der Ionenart) zu sehen. Die Folge ist, dass bei entsprechender Parameterwahl und insbesondere bei vorwiegend parallelem Teilcheneinfall nur ein kleiner Überhang am Lochrand gebildet wird.

Soll der Kontaktlochboden ohne Barrierematerial ausgestattet sein, gibt es zwei Möglichkeiten. Zunächst muss genügend Barrierematerial mittels HfC in den Bodenbereich gebracht werden. Dabei darf die Ionenenergie nicht zu hoch gewählt werden, um einerseits den Kantenschutz zu gewährleisten und andererseits auch im Bodenbereich keine Störungen zu erzeugen.

Danach kann mit erhöhter Substratbias der Bodenbereich „frei geschossen“ werden oder es wird weiter Barrierematerial mittels LTS und einer relativ hohen HF-Substratbias abgeschieden.

Das Nachputtern mit hoher HF-Substratbias auf einer, mit HfC Tantal beschichteten Struktur führt zu Rücksputtereffekten, die durch Nachbeschleunigung ionisierter Teilchen erfolgt. Das Auftreffen der hochenergetischen Teilchen auf den Kontaktlochboden bewirkt einen Abtrag der dort vorliegenden Schicht. Die so ausgelösten Teilchen werden zurückgeworfen und scheiden sich hauptsächlich an der tiefliegenden Kontaktlochwand ab. Somit führt das Nachputtern zu der gewünschten Verdünnung der Barrierschicht am Kontaktlochboden und zu einer Verstärkung der Barrierschicht an der Kontaktlochwand.

Abbildung 101 zeigt beispielhaft die Wirkung des Nachputterns mit einer Substrat HF Bias von 50 W. In beiden Abbildungen wurden 50 nm Ta-Si-N₂ auf eine Struktur mit einem geringen Aspektverhältnis von ca. 1 abgeschieden. Im rechten Bild beträgt die Bodenbedeckung, hervorgerufen durch das HF Bias weniger als 50% vom Ausgangswert ohne HF Bias im linken Bild.

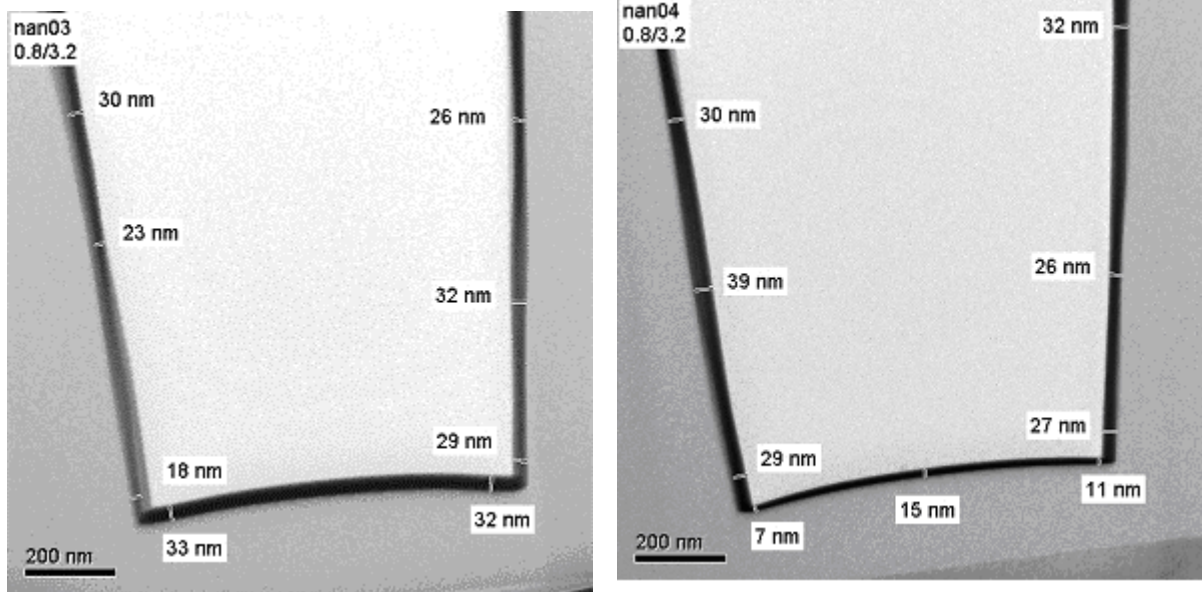


Abbildung 101 Kanten- und Bodenbedeckung einer 50 nm dicken Ta-Si-N –2 Schicht ohne (links) und mit (rechts) einer 50 W Substratbias.

Wird eine zuvor mit HCA beschichtete Struktur einem solchen HF Bias Nachspalterprozess unterzogen, kann eine nahezu ideale Bedeckung des Kontaktloches mit Barrierematerial erreicht werden (Abbildung 102).

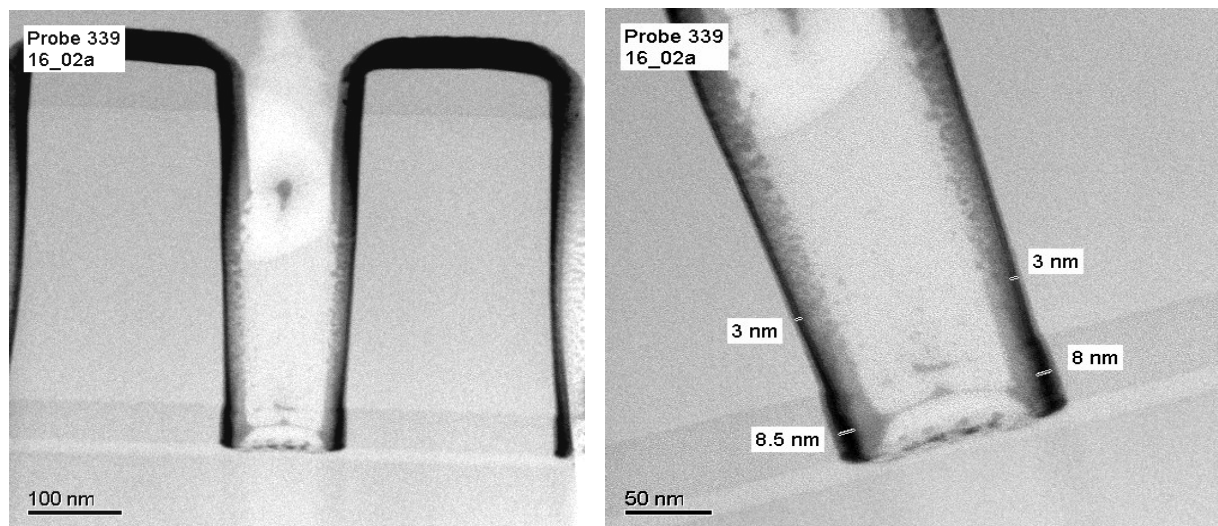


Abbildung 102 Kontaktloch, beschichtet mittels HCA (nominell 15 nm) und nachfolgend mittels LTS und HF-Substratbias (nominell 10 nm)

Die summarische nominelle Schichtdicke beträgt in diesem Fall 25 nm. Damit wurde für den unteren Wandbereich des Vias ein Bedeckungsgrad von ca. 30 % und ein nahezu barrierefreier Boden erreicht.

Zurückkommend auf die Problematik der Verkapselung von Dunnschichtsolarzellen bietet die Beschichtung mit anschließendem Bias- Rückspalter eine Möglichkeit zur Verbesserung

der Barrierewirkung der Verkapselung. Es ist denkbar, mit einem solchen Prozess, also durch die Nutzung von Rücksputtereffekten, die Dicke der Barriere an den senkrechten Bereichen der Strukturierungsgräben zu erhöhen.

Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorgestellten Dissertation wurden die Eigenschaften von Ta-N, Ta-Si-N, Ta-O und Ta-Si-O Schichten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Gehalt von Silizium die Bildung einer Mikrostruktur in den Schichten verhindert. Mit Zugabe von Sauerstoff oder Stickstoff kann der elektrische Widerstand der Schichten eingestellt werden, bis im gesättigten Zustand die Schichten hochohmig bzw. elektrisch isolierend vorliegen. Sauerstoffhaltige Schichten erreichen im gesättigten Zustand eine mittlere elektrische Durchbruchfeldstärke von 6,5 MV / cm. Bereits sehr dünne Ta-Si-O Schichten von 5 bzw. 10 nm Dicke weisen eine entsprechende Durchbruchfeldstärke auf. Sauerstoffgesättigte Ta-Si-O Schichten zeigen dabei eine höhere und weniger gestreute elektrische Durchbruchstabilität als Ta-O Schichten. Die intrinsische Schichteigenspannung gesättigter Schichten liegt im Bereich weniger 100 MPa und ist somit für physikalisch abgeschiedene Schichten sehr gering.

In Hinsicht auf die Korngrenzendiffusion in kristallinen Schichten verfügen siliziumhaltige und mit Sauerstoff gesättigte Schichten aufgrund ihres amorphen Gefüges über eine bessere Wirkung als Diffusionsbarriere als kristalline Ta-N Schichten.

Das Doppelschichtsystem Ta-Si-O / Ta-Si-N stellt eine geeignete Diffusionsbarriere zur Verkapselung von Dünnschichtsolarzellen dar. Anhand voll funktionsfähiger CIS Dünnschichtsolarzellen wurde der positive Einfluss eines Siliziumanteils auf die Schutzwirkung der Barriere nachgewiesen. Es ist anzunehmen, dass die Ausbildung einer Mikrostruktur in Ta-(N,O) Schichten ohne Siliziumanteil zu einer schnelleren Diffusion von Feuchtigkeit und Sauerstoff in die Solarzelle führt.

Die höhere Tantalkonzentration in Ta-Si-N Schichten im Vergleich zu Ta-Si-O und eine damit verbundene höhere Dichte dieser Schichten erklärt die im Vergleich zum Ta-Si-O bessere Schutzwirkung von Ta-Si-N. Die nicht strukturkonforme Barriereabscheidung an Gräben mit steilen Flanken, wie sie die Strukturierung des Zinkoxids mit sich bringt, führt zu einer Degradation der Solarzelle während einer beschleunigten Alterung.

Anhand der Beschichtung von Kontaktlöchern für hochintegrierte Schaltkreise mit einer Diffusionsbarriere wurde die Problematik einer strukturkonformen Barriereabscheidung evaluiert. Durch die Verwendung einer Substratbias während des Beschichtungsvorganges kann ein Rückspütern von horizontalen Strukturbereichen bewirkt und somit durch

Redeposition eine Erhöhung der Barrieredicke an vergrabenden vertikalen Strukturbereichen erzeugt werden.

Die hohe thermische Stabilität und die amorphe Struktur von leitfähigen Ta-Si-N Schichten führt zu einer hoch effizienten Verhinderung einer Kupferdiffusion in den Zwischenebenenisolator. Die gute Haftfestigkeit und die sehr geringen mechanischen Eigenspannungen sind weitere positive Eigenschaften Ta-Si basierter Systeme.

Das vorgestellte Doppelschichtsystem aus gesättigten Ta-Si-O und Ta-Si-N Schichten wurde von der Technischen Universität Dresden zusammen mit dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung in Stuttgart sowie dem Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden beim Deutschen Patentamt zur Patentierung angemeldet [Heu04a]. Der Neuigkeitswert dieser Erfindung wurde von einem unabhängigen Gremium der TU Dresden bestätigt, so dass eine entgeltliche Erteilung des Patentes bis zum März 2006 aussichtsreich erscheint und somit eine wirtschaftliche Verwertung der vorgestellten Erfindung gewährleistet werden kann. Des weiteren wurde das Doppelschichtsystem durch eine Reihe wissenschaftlicher Veröffentlichungen dem Fachpublikum vorgestellt [Heu04b] [Heu05][Zah04] und wird auch in Zukunft, besonders auf dem Gebiet der SAW Filter, Gegenstand weiterer Forschung sein [Rei05].

Auf dem Gebiet der elektrisch leitfähigen Diffusionsbarrieren aus Ta-Si-N für die Kupfer-Leitbahnmetallisierung sind am IFW in enger Zusammenarbeit mit dem IHM im Zeitraum dieser Arbeit einige wissenschaftliche Veröffentlichungen entstanden, die den Einfluss des Stickstoffgehalts auf die Ta-Si-N Barrierestabilität [Hüb04] und die Versagensmechanismen dieser Diffusionsbarrieren zum Gegenstand haben [Hüb05].

Aufgrund der guten dielektrischen Eigenschaften der gesättigten Ta-Si-O Schichten wurden diese für einen Einsatz als Gatedielektrikum für organische Feldeffekttransistoren untersucht und die ersten Ergebnisse bereits dem Fachpublikum vorgestellt [Plö04].

Quellenverzeichnis

- [Baio88] F. A. Baiocchi, N. Lifshitz, T. T. Sheng, S. P. Murarka, *Equilibration of nonstoichiometric Ta-Si deposits on polycrystalline silicon at high temperatures*, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6490-6495.
- [BarNet] Abschlussbericht *Netzwerk zur Entwicklung von Diffusionsbarrieren* ZSW Stuttgart 2004
- [Bau03] S. Baunack, S. Menzel, M. Pekarciková, H. Schmidt, M. Albert, K. Wetzig: *AES and SIMS investigation of diffusion barriers for copper metallization in power-SAW devices*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol. 7, 891-895, 2003
- [Beh91] R. Behrisch, K. Wittmaack, (Herausg.), *Topics in Applied Physics*, Vol. 64, *Sputtering by Particle Bombardment III*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1ff. (1991)
- [Bek99] *Diffusion in Semiconductors*, Landolt-Börnstein, Group III Condensed Matter, Volume 33, Subvolume B1, Springer-Verlag, Heidelberg (1999)1-23.
- [Ber87] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, C. Nender, J. Vac. Sci. Technol. A 5(2), 202-207 (1987)
- [Bur02] P. E. Burrows et al, *Plastic organic light emitting displays*, MRS spring meeting, April 2002
- [Cab00] C. Cabral, Jr. , K. L. Saenger, D. E. Kotecki, J. M. E. Harper, *Optimization of Ta-Si-N thin films for use as oxidation-resistant diffusion barriers*, J. Mater. Res., Vol. 15, 194 – 198, 2000
- [Chang] Chang/Sze, „ULSI Technology”, S.378-387
- [Chu78] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press (1978)
- [Cri85]. R. v.Criegern, I. Weitzel, H. Rehme, *Analyse der Tiefenverteilung von Dotierstoffen mit der Sekundär-Massenspektrometrie (SIMS)*, Siemens Forsch.- u. Entwickl.-Ber. Bd.14(4) 208- 215 (1985)
- [Die96] Dietrich/Widmann/Mader, „*Technologie hochintegrierter Schaltungen*“, Springer Verlag 1996, 2.Auflage,S.30-34
- [Diff04] Abschlussbericht *Ultradünne nanostrukturierte Diffusionsbarrieren* BMBF Förderkennzeichen 03 N 1067 E. Zschech, H. J. Engelmann, C. Wenzel, H.Heuer, R. Ecke, S. Zimmermann, M. Hecker, R. Hübner, 2004

- [Dre99] K. Drescher, J. Schreiber, *Mikrostrukturelle Charakterisierung zur funktionellen Optimierung nanokristalliner Diffusionsbarrieren im Si-Cu-Dünnschichtsystem*, Technische Universität Dresden, Fraunhofer-Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren, Abschlußbericht zum Förderprojekt der VW-Stiftung FKZ01M2972C, 1999
- [Fis00] D. Fischer, T. Scherg, J.G. Bauer, H.-J. Schulze, C. Wenzel, *Study of Ta-Si-N-thinfilms for use as barrier layer in copper metallizations*, Microelectronic Engineering, Vol. 50, 459 – 464, 2000
- [Fis98] D. Fischer, M. Stavrev, N. Urbansky, C. Wenzel, E. Neubauer, J. G. Bauer, T. Scherg, H.-J. Schulze, *Barrier and contact behavior of tantalum-based thin films for use in copper metallization scheme*, in: G. S. Sandhu, H. Koerner, M. Murakami, Y. Yasuda, N. Kobayashi (Eds.), *Advanced Metallization Conference 1998*, Colorado Springs, U.S.A., October 6-8, 1998, Materials Research Society Conference Proceedings (1999) 337-344.
- [Fisc01] Zusammenstellung teilweise aus “ Herstellung und Charakterisierung von Cu – Diffusionsbarrieren auf Basis von TaSiX” Studienarbeit von Daniel Fischer 2001 IHM TU Dresden
- [Ger97] C. Gerthsen, *Gerthsen Physik*, Springer Verlag, Berlin, 19. Aufl., 226 (1997)
- [Gjo73] N. A. Gjostein, *Short circuit diffusion*, in: *Diffusion*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1973) 241.
- [Gri99]. A. Grill, C. Jahnes, C. Cabral, Jr., *Layered Ta-Si-N as an oxidation resistant electrically conductive barrier*, J. Materials Research, Vol. 14, 1604 – 1609, 1999
- [Gro52], W.R. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. London 142, 87 (1852)
- [Gro53] W.R. Grove, Philos, Mag. 5, 203 (1853)
- [Heu04a] H. Heuer, Ch. Wenzel, D. Herrmann, S. Menzel, D. Reitz „*Barriereschichten zur zuverlässigen Verkapselung von funktionellen Elementen*“ Patentschrift, angemeldet beim Deutschen Patentamt am 16.11.2004 unter Akz. 10 2004 055 333.5
- [Heu04b] H. Heuer, Ch. Wenzel, J. W. Bartha „*Untersuchungen an dünnen, transparenten Tantal-Silizium basierten Diffusionsbarrieren für die Solarzellenverkapselung*“ Konferenzbeitrag zur AOFA 13 am 14.-17.9 2004
- [Heu05] H. Heuer, Ch. Wenzel, D. Herrmann, Z. Zhang, R. Hübner, J.W. Bartha „*Thin Ta-Si-O /Ta-Si-N films as high efficiency humidity diffusion barriers for solar cell encapsulation*” zur Veröffentlichung eingereicht bei Thin Solid Films
- [Hüb04] R. Hübner, M. Hecker, N. Mattern, A. Voß, J. Acker, V. Hoffmann, K. Wetzig, H.-J. Engelmann, E. Zschech, H. Heuer, Ch. Wenzel; „Influence of N content

on the Crystallization behaviour of thin Ta-Si-N diffusion barriers”; Thin Solid Films 468 (2004) 183-192

- [Hüb05] R. Hübner, M. Hecker, N. Mattern, V. Hoffmann, K. Wetzig, H. Heuer, Ch. Wenzel, H.-J. Engelmann, D. Gehre, E. Zschech, „*Influence of N content on the degradation mechanisms of thin Ta-Si-N diffusion barriers for Cu interconnects* zur Veröffentlichung eingereicht bei Thin Solid Films
- [Hüb05a] R. Hübner, M. Hecker, J. Acker, V. Hoffmann, N. Mattern, K. Wetzig, H. Heuer, Ch. Wenzel, J. Bartha, H.-J. Engelmann, D. Gehre, E. Zschech “Thermal stability and degradation mechanisms of thin Ta-Si-N diffusion barriers for Cu interconnects“ MAM 2005
- [Kim97] D. J. Kim, Y. T. Kim, J.-W. Park, *Nanostructured Ta-Si-N diffusion barriers for Cu metallization*, J. Appl. Phys., Vol. 82, 4847 – 4851, 1997
- [Kus90] E. Kusano, D.M. Goulart, Thin Solid Films 193/194, 84-91 (1990)
- [Lau01a] T. Laurila, *Tantalum-based Diffusion Barriers for Copper Metallization*, Helsinki University of Technology, Dissertation, 2001
- [Lau01b] T. Laurila, K. Zeng, J.K. Kivilahti, J. Molarius, T. Riekkinen, I. Suni, *Tantalum Carbide and Nitride Diffusion Barriers for Cu Metallization*, Microelectronics Engineering, Vol. 60, 71-80, 2001
- [Lew03] Lewis, J.S.; Weaver, M.S., *Thin Film Permeation Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices*, Journal of Selected Topics in Quantum Electronics – 7/03 Page(s): 45- 57
- [Mur80] S. P. Murarka, D. B. Fraser, *Silicide formation in thin cosputtered (tantalum – silicon) films on polycrystalline silicon and SiO₂*, J. Appl. Phys. 51 (1980) 593-1598.
- [Mur93] S. P. Murarka, *Metallization: theory and practice for VLSI and ULSI*, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993
- [Mur93]. S. P. Murarka, *Metallization: theory and practice for VLSI and ULSI*, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993
- [Nic95] M.-A. Nicolet, *Ternary amorphous metallic thin films as diffusion barriers for Cu metallization*, Appl. Surf. Sci. 91 (1995) 269-276.
- [Nico78] M.-A. Nicolet, “*Diffusion Barriers in Thin Films*”, Thin Solid Films, 52 (1978) S.415-443

- [Nöt03] Diplomarbeit K. Nötzold „Charakterisierung isolierender Passivierungsschichten - XPS-Tiefenprofiluntersuchungen am Materialsystem TaSiNx Westsächsische Hochschule Zwickau (FH) 28.11.2003
- [Oka86] A. Okamoto, T. Serikawa, *Thin Solid Films* 137, 143-151 (1986)
- [Plö04] M. Plötner, S. Richter, P.-T. Ngyen, H. Heuer, W.-J. Fischer „*Study of organic field effect transistors from Poly-3-Octylthiophene solutions on different gate dielectrics*” 206th Meeting of The Electrochemical Society, Inc;
- [Rei05] D. Reitz, H. Heuer, S. Baunack, S. Menzel, K. Wetzig „Investigations on Ta-Si-N / Ta-Si-O bilayer barrier system for SAW Cu damacene technique” Angenommene Beitragsmeldung zur MAM Konferenz im Frühjahr
- [Ros89] S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes, Park Ridge, 233 (1989)
- [Ros98] S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes, Park Ridge, 233 (1989)
- [Schott] Barrier coating for packaging: A touch of glass
http://www.schott.com/coated_components/english/download/productdatasheetbarrier_e.pdf
- [Smi58] F.M. Smits, *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*, Bell System Technical Journal, 711 (1958)
- [Smi95] D.A. Smith, *Thin Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw-Hill, New York, (1995)
- [Stav97] M. Stavrev, D. Fischer, C. Wenzel, K. Drescher, N. Mattern, *Crystallographic and morphological characterization of reactively sputtered Ta, Ta-N and Ta-N-O thin films*, *Thin Solid Films* 307 (1997) 79-88
- [Tho74] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 666 (1974)
- [Tho75] J.A. Thornton *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 830 (1975)
- [Tri96] J.-M. Triscone, L. Frauchiger, M. Decroux, L. Miéville, O. Fischer, C. Beeli, P. Stadelmann, G.-A. Racine, *J. Appl. Phys.* 79(8), 4298 (1996)
- [Tse01] J.H. Tseng, T.B. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 78(12), 1721 (2001)
- [Wen01] C. Wenzel, H.-J. Engelmann: *Moderne Barriersysteme für die Kupfermetallisierung höchstintegrierter Halbleiterbauelemente*; *Vakuum in Forschung und Praxis* (2001), Nr. 1, 20-28

- [Wes89]. W.D. Westwood, *Handbook of plasma processing technology*, S.M. Rossnagel,
- [Will96] D.B. Williams, C.B. Carter (eds.): 'Transmission Electron Microscopy', Plenum Press, New York, 1996
- [Win91] H. Windischmann, J. Vac. Sci. Technol. A 9(4), 2431 (1991)
- [Zahn05] W. Zahn, D. Hildebrand, S. Menzel, S. Oswald, H. Heuer; „*Characterization of thin Ta-Si-N_x layers of different nitrogen content using XPS, UPS and STM*” zur Veröffentlichung eingereicht bei Applied Surface Films
- [Zhu98] S. Zhu, F. Wang, W. Wu, J. Appl. Phys. 84(11), 6399-6408 (1998)
- [Zie03] M. Zier, S. Oswald, R. Reiche, K. Wetzig, *XPS investigations of thin tantalum films on silicon surface*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol. 375, 902 – 905, 2003

Erklärung

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

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2002 bis Februar 2005 am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der TU Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. J. W. Bartha (Institutsdirektor) und Herrn Dr. rer. nat Ch. Wenzel (IHM TU Dresden) angefertigt.

Es haben zuvor keine erfolglosen Promotionsversuche stattgefunden.

Hiermit erkläre ich, dass ich die bestehende Prüfungsordnung der Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen der Brandenburgischen Technischen Universität in Cottbus anerkenne.

Dresden, 27. Juli 2006



Dipl.-Wirtsch.-Ing.
Henning Heuer

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen Personen bedanken, die direkt oder indirekt zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Für die technische und finanzielle Unterstützung danke ich dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Dresden sowie dem Bundesministerium für Bildung und Forschung.

Herrn Prof. Dr. J. W. Bartha danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl für Halbleitertechnik und Herrn Prof. Dr. Falter vom Lehrstuhl für Mikroelektronik der BTU Cottbus für die freundliche Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Wenzel vom IHM, der mir als wissenschaftlicher Betreuer und Mentor immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Die fruchtbare und stets freundliche Zusammenarbeit mit vielen Partnern war eine notwendige Voraussetzung für die Entstehung dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt hierbei:

- Frau Dr. B. Adolphi vom IHM für XPS Untersuchungen
- Herrn Dr. M. Albert und Herrn E. Kellner vom IHM
- Herrn Dr. D. Herrmann vom ZSW Stuttgart für die hervorragende Zusammenarbeit insbesondere der Präparation und Auswertung der Solarzellen
- Herrn Dr. R. Hübner vom IFW Dresden für die Mikrostrukturuntersuchungen (XRD)
- Herrn Dr. E. Zschech und Herrn Dr. H. J. Engelmann von AMD für die TEM-Untersuchungen an Kontaktlöchern
- Herrn Dr. S. Menzel und Dipl.- Ing. D. Reitz für die Zusammenarbeit im Bereich der SAW Bauelemente
- Herrn Dr. K. Melzer vom IHM für die Unterstützung bei den elektrischen Messungen
- Frau M. Bendlin und Andreas Jahn vom IHM für die fotolithographische Präparation der Kondensatorstrukturen
- Herrn Dr. Z. Zhang vom MPI Stuttgart für die TEM Untersuchungen
- Frau Dipl.- Ing. (FH) Katja Nötzold, die als Diplomandin wertvolle Arbeit zur Untersuchung der Barrierschichten auf Kupfer mit XPS geleistet hat
- Herrn Dipl.- Phys. D. Gehre von AMD für die Kontaminationsuntersuchungen mit SIMS

und Herrn Mario Wiegel vom IHM, der einfach alles reparieren bzw. besorgen kann.