

Analytische Charakterisierung der Ätزرückstände
nach dem Plasmaätzverfahren
in der Aluminium-Strukturierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

der Technischen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Maria Heidenblut

Kiel

2009

1. Gutachter: Prof. Dr. F. Faupel
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Lechner

Datum der mündlichen Prüfung: 23.07.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung	1
2	Grundlagen	6
2.1	Metallisierung	6
2.2	Sputtern	10
2.3	Fotolithographie	15
2.3.1	Verfahren	15
2.3.1.1	Belackern	15
2.3.1.2	Belichten	18
2.3.1.3	Entwickeln	20
2.3.2	Chemie des Fotolacks	21
2.3.2.1	Novolack-Harz (Phenol/Formaldehyd-Polymerisation)	22
2.3.2.2	Fotoaktive Komponente (Diazonaphthochinon)	27
2.4	Plasmaätzen	29
2.4.1	Die Boltzmann-Gleichung für Elektronen	30
2.4.2	Elektronenstoßprozesse im Gas	33
2.4.3	Atom-, Molekül- und Ionenreaktionen im Gas	36
2.4.4	Ionen- und Neutralteilchenbeschuß von Oberflächen	36
2.4.5	Plasmachemische Lackentfernung	39
2.5	Nasschemische Reinigung	40
2.6	Ätzrückstände – Stand der Literatur	42
3	Analytische Charakterisierungsmethoden	47
3.1	SEM und EDX	48
3.2	AES	51
3.3	TEM	53

3.4	XPS.....	54
3.5	ToF-SIMS	56
3.6	Raman und FTIR	57
4	Experimenteller Teil.....	63
4.1	AI-Strukturierung.....	63
4.1.1	DSQ-Prozessvarianten (Mod. DSQ und Std. DSQ).....	65
4.1.2	Proben-Übersicht.....	67
4.2	Ergebnisse der Probencharakterisierung.....	68
4.2.1	AES und SEM Untersuchungen.....	68
4.2.2	TEM Untersuchungen	85
4.2.3	XPS Untersuchungen	110
4.2.4	ToF-SIMS Untersuchungen	117
4.2.5	FT-IR und Raman Untersuchungen.....	127
5	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	145
6	Anhang	I
7	Literatur	XVIII

Danksagung

Abstract

The subject of this thesis is the characterization of post etch residues after a metal etch process with Cl_2/BCl_3 plasma etch gases. Plasma etching processes are important for the fabrication of integrated circuits because these processes have a great impact on the size and the quality of the semiconductors on the wafer. As the semiconductor industry continues to scale down the dimensions of the structures, a more and more precise control of the line shape profile of the etched features is required.

The post etch residues formed mainly, but not only, on the sidewalls of structures after the completed plasma etching are regarded as a reliability risk and, thus, have to be removed. The removal process can be run in many ways with different chemistries due to different characteristics of the post etch residues. One of the influence factors on the features of the post etch residues is the photo-resist removal process (DSQ). Depending on the DSQ process, the molecular structure of the residues will differ.

The chemical characteristics and changes in the molecular structure of the post etch residues were investigated, also, the cause of different solubility in the hydroxylamine-based solutions was subjected to analyses. Following analytical methods were used to characterize the residues: EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry), AES (Auger Electron Spectroscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), Raman-Spectroscopy and FT-IR-Spectroscopy. Different metallization systems and the two main photo-resist removal modes were used to find out about the relationship between the structures, concentration of the elements, cross-linking of the residues and the process flow in the metallization block.

The application of AES and EDX methods allowed the characterization of the surface of the post etch residues; by using TEM, structural information was obtained and the material characterization carried out; and by applying XPS, data about the concentration as well as the chemical and oxidation states of elements was collected; and the ToF-SIMS method provided specific molecular information. The results of the analytical methods verified the known facts about post etch residues consisting of aluminum, hydrogen, chlorine, carbon, titanium and other elements used in metallization systems. The chemical bonding of the elements was also investigated. Using FT-IR and Raman spectroscopy, organic and inorganic molecular groups of the photo-resist were characterized. The organic compounds of the post etch residues could be identified as the incompletely oxidized or decomposed photo-resist molecules.

By applying the Raman spectroscopy, it became evident that, depending on the DSQ mode, the cross-linking of the carbon-containing molecules in the post etch residues changes. A big impact on this effect can be ascribed to water that may be used in the first step of the DSQ photo-resist removal process. In the case of its application the tendency towards stronger cross-linking during the DSQ-process could be observed already after the first step of the process. As to the possible mechanisms of the cross-linking, various suggestions have been made.

1 Einleitung und Fragestellung

Produkte der Halbleiterindustrie sind heutzutage ein wesentlicher Bestandteil unseres modernen Lebens geworden. Hochintegrierte Schaltkreise, Mikroprozessoren, Speicherchips, Mikrosensoren und Mikrokontroller finden in jedem Industriezweig ihre Anwendung. Dynamischer Fortschritt in der Informationstechnologie, Kommunikationstechnologie, Medizinforschung und Diagnostik, Automobilindustrie und in anderen Industriegebieten fordert kontinuierliche Neuentwicklung und Optimierung der bestehenden Halbleiterindustrie-Produkte.

Die Bauteile müssen immer schneller, kleiner und leistungsfähiger sein. Das Moore'sche Gesetz sagt die Entwicklung von IC-Leistung und Integrationsdichte vorher (Abbildung 1). Das im Jahr 1965 formulierte Gesetz prognostiziert, dass sich die Packungsdichte der Transistoren auf einem Mikroprozessor alle 18 Monate verdoppelt [1]. Weitere Entwicklungstendenzen wie Preissenkung, Verbesserung der Ausbeute, Zunahme der Bauelemente pro Chip, Abnahme des Wiedergabeformates, Zunahme der Schaltungsgeschwindigkeit und der Effektivität der Schaltkreise sind für die Halbleiterindustrie maßgebend [2].

Die Halbleiterindustrie wird noch voraussichtlich einige Jahre dem Moore'schen Gesetz folgen können und weiter verkleinerte, integrierte Schaltkreise produzieren. Es wird allerdings erwartet, dass nach dem Jahr 2015 die Miniaturisierung wegen der physikalischen Grenzen immer schwieriger sein wird [3]. Unter einer bestimmten Größe (Miniaturisierungsgrad) fangen Quanteneffekte an zu wirken. Aus diesen Gründen suchen Wissenschaftler nach neuen Materialien und Technologien für zukünftige Halbleiterprodukte.

Die Herstellung und kontinuierliche Minimierung moderner, komplexer Bauteile lässt sich ohne Anwendung des Plasmaätzverfahrens nicht gewährleisten. Ein kostengünstigeres nasschemisches Ätzverfahren ist aufgrund seiner Isotropie besonders in Submikronbereich nicht mehr anwendbar. Zur Strukturierung der Metallschichten wird stattdessen ein reaktives Plasma-Ionenätzverfahren verwendet [16]. Dies weist eine moderate Selektivität und moderate Ätzraten bei hoher Anisotropie auf (Abbildung 2).

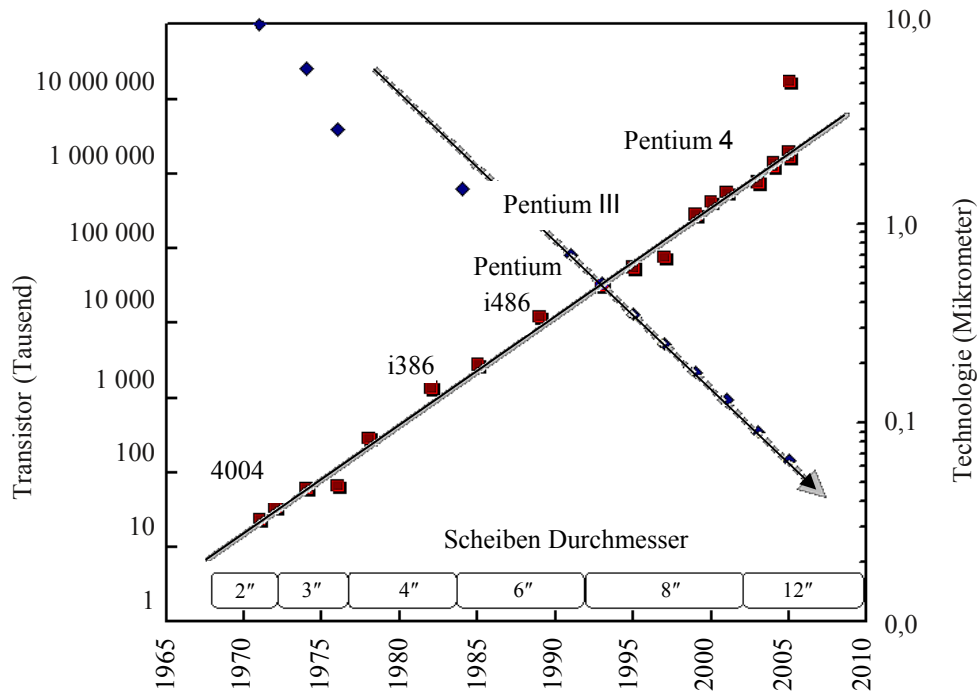


Abb. 1 Das Moore'sche Gesetz: die Leistungsfähigkeit und die Anzahl der Transistoren auf einem Chip verdoppeln sich innerhalb von 18 Monaten. Das Gesetz steht auch für sinkende Kosten. Während die Leistung der auf Silizium basierenden Komponenten und Plattformbestandteile wächst, sollen die Kosten für ihre Herstellung sinken [1].

Während des Plasmaätzprozesses erfolgt neben der Erzeugung des gewünschten Ätzprofils eine Passivierung der Seitenwände mit Ätzrückständen (Abbildung 3). Diese Schicht erhöht die notwendige Anisotropie des Plasmaätzprozesses und schützt die bereits geätzten Strukturen vor einer Korrosion durch die Ätzmedien während des weiter in die Tiefe der Metallschicht fortschreitenden Ätzvorganges.

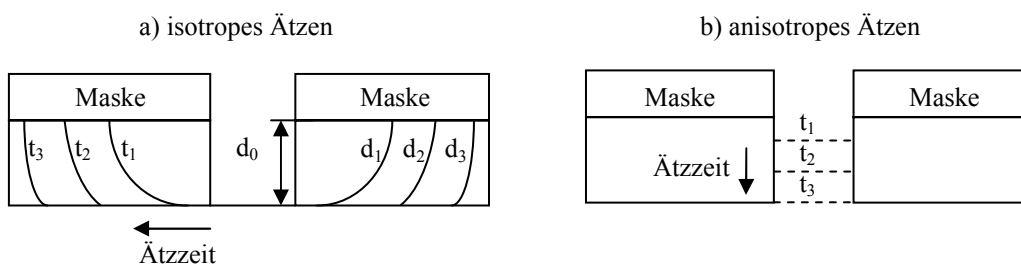


Abb. 2 Ätzen von maskierten Substraten a) isotropes Ätzen - isotropes chemisches Ätzen durch reaktive Ionen und Radikale; führt zu einer schüsselförmigen Ausbildung des Materialabtrags und einer Unterätzung der Fotomaske; die Kante der geätzten Struktur ist nicht gerade und senkrecht b) anisotropes Ätzen - anisotroper Abtrag durch Beschuss mit gerichteten Ionen (E-Feld); der Ätzangriff erfolgt nur nach unten; die kleinsten lateralen Abmessungen können erreicht werden.

Die Ätzrückstände stellen jedoch direkt nach dem beendeten Strukturierungsprozess eine unerwünschte Verunreinigung auf der Oberfläche dar. Die Ätzrückstände werden in der englischsprachigen Literatur oft als post etch residues (PER) bezeichnet.

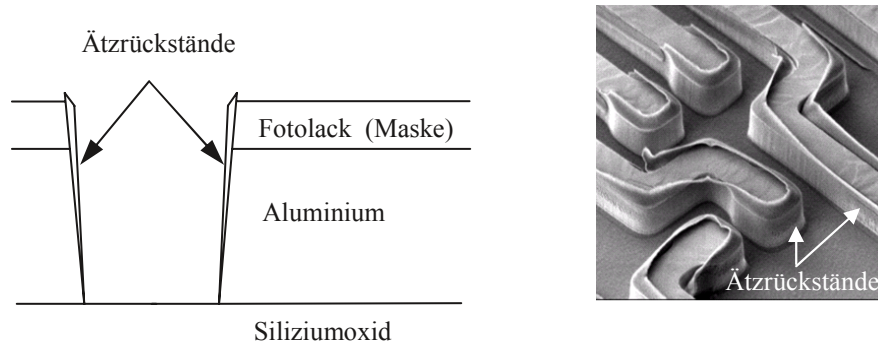


Abb. 3 Links - Schematische Darstellung der Ätzrückstände, rechts - SEM-Aufnahme der Ätzrückstände nachdem die Lackmaske entfernt wurde. Die Anisotropie des Ätzprozesses entsteht, weil die Seitenwände der Struktur durch die Bildung einer Schicht der Ätzrückstände vor dem chemischen Ätzangriff durch das Plasma geschützt werden. Die Ätzrückstände an dem Boden werden durch den Ionenstrom zerstört, so dass der Ätzprozess in die Tiefe fortgesetzt werden kann.

Diese Schicht soll mit nachfolgenden nasschemischen Reinigungsprozessen entfernt werden. Der Zustand der Oberfläche gehört in der Halbleitertechnologie zu den wichtigsten technologischen Parametern. Die Eigenschaften und die Qualität der Oberfläche spielen in den einzelnen technologischen Verfahrensprozessen eine entscheidende Rolle. Mit abnehmender Strukturgröße der elektronischen Bauteile wird die Bestimmung der Qualität und die Kontrolle der Oberflächeneigenschaften ein sehr wichtiger technologischer Parameter bleiben.

Eine Verbesserung der Qualität der Oberfläche hat eine bessere Adhäsion der Metallstrukturen, geringere Defektdichte und dadurch eine verbesserte Zuverlässigkeit der elektronischen Bauteile und der integrierten Schaltkreise zur Folge. Bei der Definition der Reinigungssequenz und der Prozessführung zum Erreichen der gewünschten Qualität der Oberfläche sollen mehrere Prozessanforderungen und Prozessparameter berücksichtigt werden: Zusammensetzung der Chemikalien, Wirksamkeitsgrad, Anlagentyp, Anlagenkonfiguration, Wirtschaftlichkeit und Umweltkompatibilität.

Eine entscheidende Rolle spielen sowohl charakteristische chemische und physikalische Eigenschaften wie Ätzraten, Selektivität, Toxizität, Viskosität, Neigung zu Schaumbildung als auch ein möglicher Einfluss auf nachfolgende Prozesse und abge-

schiedene Schichten. Von Bedeutung sind weitere Parameter wie ein breites Anwendungsgebiet, Qualität und Liefergarantie.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Einflussfaktoren auf die Entstehung und die Entfernung der Ätzrückstände untersucht werden. Die Ätzrückstände sollen mittels analytischer und optischer Methoden charakterisiert werden. Weiterhin ist der Einfluss der Prozessdurchführung auf die Eigenschaften dieser Schichten zu diskutieren. Schwerpunkt ist dabei die Beantwortung der Frage, wie diese Schichten während des Lackentfernungsprozesses modifiziert werden.

Die strukturanalytische Charakterisierung mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Untersuchungsmethoden ist aufgrund der hohen Komplexität der Plasmareaktionsprodukte und der hohen Zahl der Einflussfaktoren eingeschränkt [48]. Es war daher sinnvoll, für die Untersuchungen zur Charakterisierung der Ätzrückstände ein Testsystem mit definierter Prozessführung herzustellen. Bei der Entwicklung und Anwendung von Testverfahren zur Beurteilung der Ätzrückstände standen folgende Anforderungen im Vordergrund: kostengünstige und wenig zeitintensive Vorbereitung der Proben sowie Durchführung der Tests und Analysen unter Gewährleistung der experimentellen Sicherheit. Dabei sollten einerseits sichere Aussagen zur Analytik (spektroskopisch) gewonnen werden und andererseits die applikativ notwendigen Einflussfaktoren und geometrischen Strukturen erhalten bleiben. Als besonders geeignet erscheint hierfür ein System, bei dem die Prozessierung der Scheiben mit einer ZOx-Schicht beziehungsweise Metallschichten anfängt.

Die Ätzrückstände wurden mittels EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry), AES (Auger Electron Spectroscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), Raman- und FT-IR- Spektroskopie analysiert.

Übersicht über die Struktur dieser Arbeit

In Kapitel 2 werden die wichtigsten technologischen Prozesse in der Aluminium-Strukturierung dargestellt: die Metallabscheidung, die Fotolithographie, das Plasma-ätzen und anschließend die nasschemische Reinigung. Eine Literaturstudie bezüglich der Charakteristik der Ätزرückstände wird in Kapitel 2.6 vorgestellt.

In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen der in der Arbeit angewandten analytischen Charakterisierungsverfahren erläutert: SEM, EDX, AES, TEM, XPS, ToF-SIMS, Raman- und FT-IR-Spektroskopie.

Die Ergebnisse der analytischen Proben-Charakterisierung werden in Kapitel 4 vorgestellt. Mit der AES-Spektroskopie war es möglich, die Oberfläche der Proben zu untersuchen. Die TEM-Analyse lieferte Informationen bezüglich der Struktur und der Zusammensetzung der Ätزرückstände. Mit Ergebnissen der XPS-Analytik konnte bestätigt werden, dass die Prozesse in dem Strukturierungsblock die Ätزرückstände entscheidend modifizieren. Die ToF-SIMS lieferte molekulare Informationen über die Ätزرückstände. Die ToF-SIMS Ergebnisse bestätigten und ergänzten die Ergebnisse der AES-, TEM- und XPS-Analyse. Entscheidend für das Verständnis der Schicht-Modifikationen, die in dem Aluminium-Strukturierungsblock auftreten, waren die Ergebnisse der FT-IR- und Raman-Spektroskopie. Mit der FT-IR Spektroskopie wurde der Novolack charakterisiert und die Ätزرückstände untersucht. Mittels Raman- beziehungsweise Emissions-Spektroskopie konnten die Veränderungen in der Struktur der Ätزرückstände beobachtet und verfolgt werden. Ein Reaktionsmechanismus, der zu den entscheidenden Modifikationen der Ätزرückstände führt, wurde vorgeschlagen.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

Im Anhang (Kapitel 6) sind weitere, detaillierte Informationen bezüglich AES, XPS, ToF SIMS, Raman und FT-IR Spektroskopie zu finden.

In Kapitel 7 werden die verwendeten Literaturquellen genannt.

2 Grundlagen

2.1 Metallisierung

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von integrierten Schaltungen ist eine einkristalline Silizium-Scheibe, die mit 5- oder 3-wertigen Atomen dotiert ist. Im Laufe des Herstellungsprozesses unterliegt die Silizium-Scheibe mehreren aufeinanderfolgenden technologischen Einzelprozessen. Der Fertigungsablauf variiert in Abhängigkeit von der angewandten Technologie und der Komplexität des Produkts. Die Einzelprozesse lassen sich dabei den folgenden Hauptgruppen zuordnen: Schichttechnik, Lithographie, Ätztechnik, Dotiertechnik und Reinigungstechnik [4].

Nachdem mit Dotierungsprozessen die elektrisch wirksamen Zonen in der Scheiben-Oberfläche erstellt wurden, müssen diese Gebiete beziehungsweise Komponenten miteinander verdrahtet werden. Für die Verdrahtung werden in der Halbleitertechnologie Aluminium oder Kupfer verwendet.

Aluminium wird mit einem Sputter-Verfahren auf die Scheibe abgeschieden. Auf dieser Schicht wird nachfolgend eine Ätzmaske durch fotolithografische Strukturierung unter Verwendung eines Fotolacks erzeugt. Anschließend wird die Metallschicht durch die Ätzmaske mittels Plasmaätzverfahren strukturiert. Während des Plasmaätzprozesses werden gleichzeitig das Aluminium geätzt, die Ätzmaske erodiert und die Aluminium-Seitenwände durch Reaktionsprodukte passiviert. Wegen nicht ausreichender Selektivität des Ätzvorgangs gegenüber der Lack-Maske wird die Höhe der Metallschicht durch die Dicke der Lack-Maske mitbestimmt. Die Dicke der Lack-Maske wird durch das fotolithografische Prozessfenster begrenzt.

Aluminium ist für die Metallisierung in der Halbleiterindustrie aus folgenden Gründen besonders geeignet: Aluminium weist eine gute Haftung auf Silizium und Siliziumoxid, einen guten elektrischen Kontakt mit Silizium sowie einen niedrigen spezifischen Schichtwiderstand von $R = 2,82 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}$ auf [2]. Zu den Nachteilen gehören eine hohe Neigung zur Diffusion, Elektromigration und Korrosion.

Um die Elektromigrationseffekte zu reduzieren, wird in der Praxis allerdings statt reinem Aluminium eine Legierung von Aluminium mit 0,5 % Kupfer verwendet. Während

des Sinterschritts segregiert Kupfer an den Korngrenzen und bildet CuAl_2 , wodurch die Migration über Leerstellen und Korngrenzen erschwert wird. Als Elektromigration wird ein Materialtransport unter Stromfluss bezeichnet, der eine Veränderung des Leiterbahnquerschnitts oder des Kontaktwiderstands bewirkt und somit zum Ausfall von Bauelementen im Laufe der Zeit führt. Die Zuverlässigkeitsgrenze für Aluminium-Elektromigration liegt bei Stromdichten kleiner als 10^5 A/cm^2 . Durch Aluminium/Kupfer-Legierung wird zusätzlich das Fließverhalten reduziert [5]. Die Zugabe von Kupfer erfordert auf Grund der Schwermetallproblematik den Einbau von Barrieren zwischen Silizium und Aluminium [6].

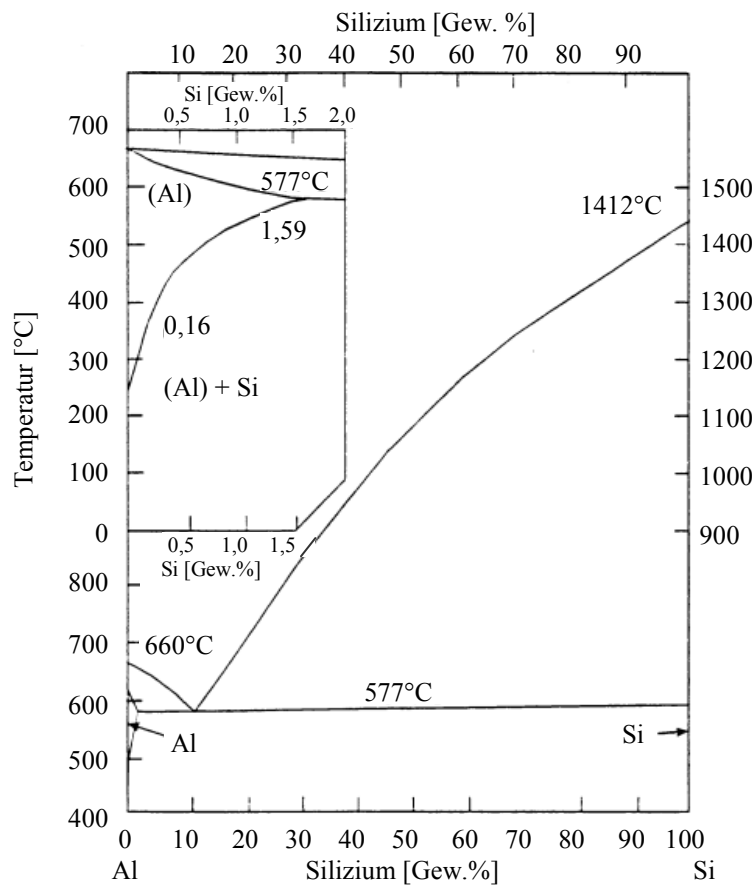


Abb. 4 Phasendiagramm Aluminium-Silizium. Aluminium löst maximal 1,5 at.% Silizium. Der eutektische Punkt liegt asymmetrisch auf der Aluminium-reichen Seite bei 12,2 at.% Silizium. Beispiel: bei der Temperatur 450 °C liegt die Löslichkeit des Siliziums im Aluminium bei 0,5 %. Die Löslichkeit des Siliziums im Aluminium kann das Entstehen von sogenannten Spikes zur Folge haben [6].

Die Löslichkeit des Siliziums aus dem Substrat im Aluminium (Abbildung 4) hat das Entstehen von sogenannten Spikes zur Folge. Als Spikes bezeichnet man die in den Siliziumkontakt hineinwachsenden Aluminiumspitzen (Abbildung 5). Um Spiking zu vermeiden, kann dem Aluminium zum Beispiel 1 % Silizium zugegeben werden. Dabei legiert das Aluminium mit in Aluminium vorhandenem Silizium anstelle vom Silizium aus der Scheibe. Somit ist der Sättigungszustand erreicht und das weitere Lösen des Siliziums in Aluminium kann reduziert werden. Eine andere Möglichkeit der Eliminierung dieser Problematik ist es, die Barrierschichten zwischen Aluminium und Silizium zu nutzen. Als ARC-Deckschicht für Aluminium (ARC, anti reflex coating) hat sich amorphes Silizium (a-Si), TiN und Ti/TiN bewährt. Die ARC-Schicht ist für fotolithografische Prozesse notwendig [5].

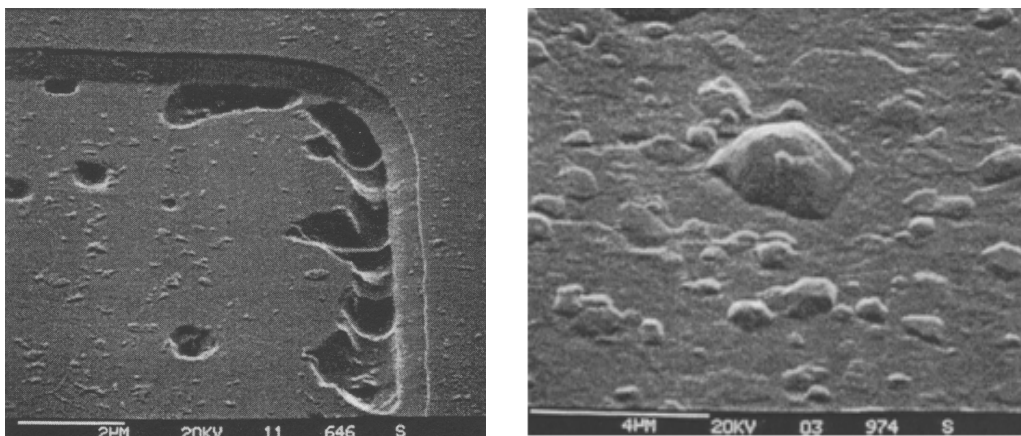


Abb. 5 Spikes and Hillocks. Spikes - in das Silizium hineinwachsende Aluminiumspitzen. Hillocks - hügelartige Auswüchse aus dem Aluminium mit einer Höhe und Ausdehnung von $1\mu\text{m}$ und mehr. Das Titan in der Barriere verbessert die Stressanpassung zwischen Aluminium und Siliziumoxidschicht und reduziert das Entstehen der Hillocks. Um Spikes zu vermeiden, werden Diffusionsbarrieren verwendet und dem Aluminium das Silizium zugegeben.

Als Barriere-Material wird oft eine Doppelschicht Titan/Titannitrid verwendet. Reaktiv gesputtertes TiN ergibt polykristallines und stöchiometrisches Titannitrid mit einem spezifischen Widerstand von $100\mu\Omega\text{cm}$. TiN ist chemisch inert gegen Aluminium und Siliziumoxid und verhindert das Eindiffundieren des Siliziums in das Aluminium. Das Titan reagiert mit Silizium, bildet ein Silizid (TiSi_2) und gewährleistet einen guten Kontaktwiderstand zu Silizium, eine gute Schichthftung und eine bessere Stressanpassung

zwischen Aluminium und Siliziumoxidschicht. Ein typischer Schichtaufbau ist in Abbildung 6 dargestellt.

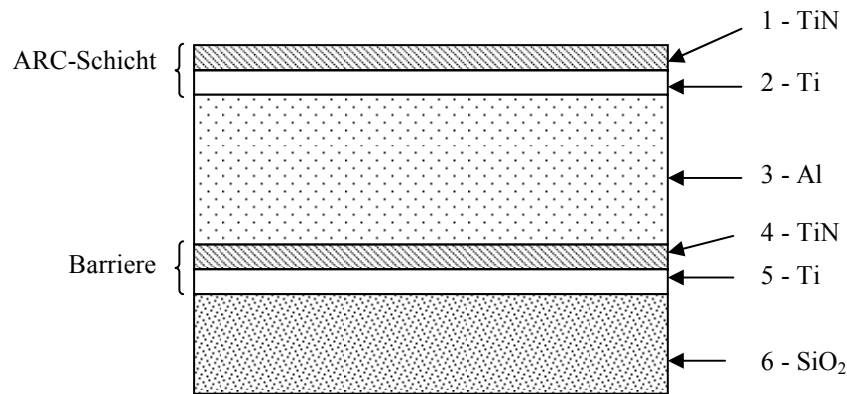


Abb. 6 Ein Metallisierungssystem schematisch dargestellt: 1 - Titannitrid-Schicht, 2 - Titan-Schicht, 3 - Aluminium-Schicht, 4 - Titannitrid-Schicht, 5 - Titan-Schicht, 6 - Siliziumoxid-Schicht. Das Titan gewährleistet eine gute Schichthaftung und einen guten Kontaktwiderstand. Das Titannitrid dient als Diffusionsbarriere zwischen Silizium und Aluminium. Die ARC-Schicht ist für fotolithographische Prozesse notwendig.

Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Aluminium ($\alpha = 25 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) und Silizium ($\alpha = 2,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) können sogenannten Hillocks beim Aufheizen und Risse (voids) beim Abkühlen entstehen. Unter Hillocks (Abbildung 5) versteht man hügelartige Auswüchse aus dem Aluminium mit einer Höhe und Ausdehnung von $1 \mu\text{m}$ und mehr. Materialien mit Werten $\alpha_{\text{Al}} < \alpha < \alpha_{\text{Si}}$, wie zum Beispiel Titan, können diese Differenzen ausgleichen und somit das Entstehen der Hillocks vermeiden.

2.2 Sputtern

PVD (physical vapor deposition) gehört neben CVD (chemical vapor deposition) und Oxidationsverfahren zu den wichtigsten Schichterzeugungsverfahren in der Siliziumtechnologie. Die PVD-Technik umfasst unter anderen das Sputter-Verfahren, das zum Erzeugen mehrerer Schichten dient: Al, Al/Si, Al/Si/Cu, Al/Cu, Ti und TiN. Abbildung 7 zeigt das Sputtern-Prinzip schematisch.

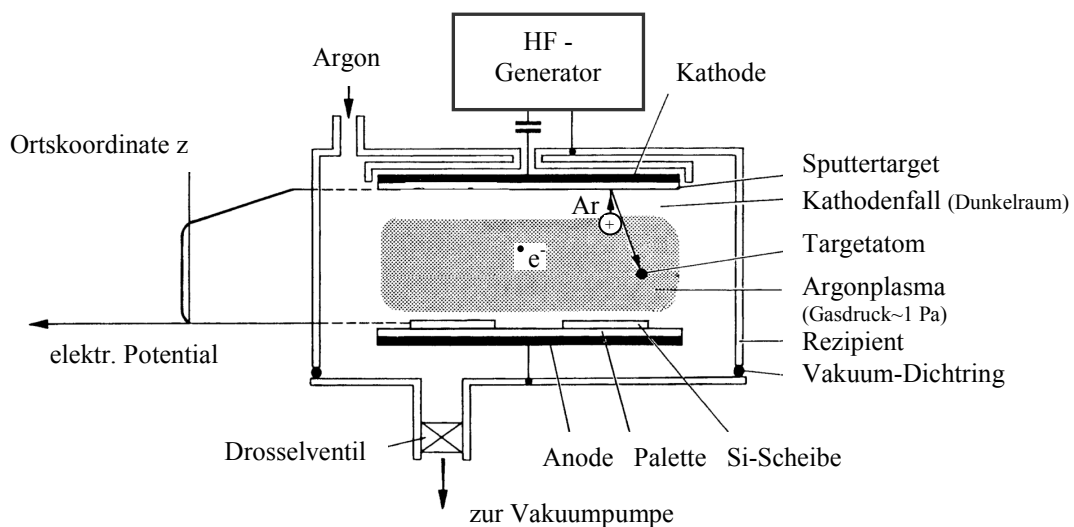


Abb. 7 Das Sputtern-Prinzip. Die Potenzialänderung der Argonionen ist links dargestellt. Rechts dargestellt ist das Prinzip des Sputterns und der Aufbau einer Sputteranlage. In einem Rezipienten wird zwischen zwei Elektroden ein Plasma gezündet. Die Argonionen werden beschleunigt. Beim Auftreffen auf das Target besitzen sie genügend Energie, um einzelne Atome beziehungsweise Moleküle herauszuschlagen. Die Energie der Atome ist gering und sie verlassen die Targetoberfläche in alle Richtungen, wobei eine Cosinus-Winkelverteilung angenommen werden kann [4].

In einer Vakuumkammer wird bei einem Druck zwischen 10^{-1} bis 10^{-3} mbar mittels einer Gleichspannung oder Hochfrequenzspannung zwischen zwei Elektroden ein Plasma gezündet. Als Entladungsgas wird Argon, dagegen viel seltener ein anderes Gas (Ne, Kr) oder ein Reaktivgas (O, N) benutzt [7].

Aus der negativ aufgeladenen Kathode werden Elektronen emittiert und in die Richtung der Anode beschleunigt. Diese Elektronen kollidieren mit Argonatomen und ionisieren das Gas. Ein Teil der Atome wird zum Leuchten angeregt (sogenannte Plasmaleuchtzone) [8].

Positiv geladene Argonionen werden in die Richtung der Kathode beschleunigt, wo sich das negativ geladene Target befindet. Nachdem die beschleunigten Argonionen auf die Targetoberfläche aufprallen, wird eine Kollisionskaskade hervorgerufen, die bei ausreichender kinetischer Energie zu einem Herausschlagen des Targetmaterials führt (1-2 atomare Schichten von der Oberfläche) [7]. Dabei wird der größte Teil der Energie in die Wärmeenergie umgewandelt (Target muss kontinuierlich gekühlt werden). Die gesputterten Atome beziehungsweise Moleküle verlassen die Targetoberfläche nach allen Richtungen. Die Winkelverteilung der austretenden Teilchen wird mit einer Cosinusfunktion genähert. Die Cosinus-Distribution bedeutet für alle Richtungen mit Ausnahme der Oberfläche-normale Richtung, dass der zur Oberfläche-normale Teilchenfluß durch die Cosinusfunktion der Winkel multipliziert werden soll. In der Praxis werden viele Abweichungen von der „Cosinus-Regel“ beobachtet. Bei niedrigeren Ion-Energien erwartet man eine flachere „unter-Cosinus“-Distribution, bei höheren Energien dagegen eine „über-Cosinus“-Verteilung. Man sieht auch Effekte, die auf eine Kristallstruktur des Materials zurückzuführen sind [9]. Die Optimierung der Eintrittsrichtung kann mit dem Einsetzen des Collimators erreicht werden, besonders in Fällen, bei denen die mittlere freie Weglänge viel größer ist als der Abstand zwischen Target und Substrat. Dadurch wird eine Optimierung der Bodenbedeckung möglich. Collimated Sputtern ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt.

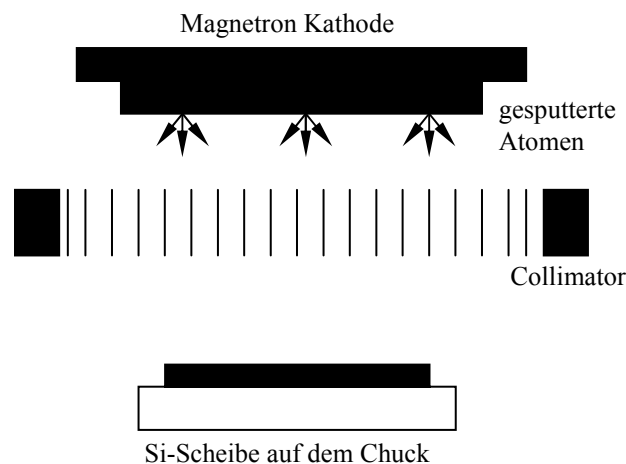


Abb. 8 Optimierung der Eintrittsrichtung mit Hilfe eines Collimators. Beim Einsatz des Collimators (RichtungsfILTER) wird eine homogene Bodenbedeckung erreicht (Via, Kontaktloch). Zu den Nachteilen gehören viel kleinere Sputterraten [7].

Der Colimator funktioniert hier als ein Richtungsfilter, wobei die Effektivität der Richtungsfilterung eine Funktion der Länge und des Zelldurchmessers des Colimators ist. Die Folge des Einsetzens des Colimators ist jedoch eine kleinere Sputterraterate.

Effektiveres Sputtern erreicht man mit dem DC-Bias-Sputtern, indem das Target mit dem negativen Teil eines Hochfrequenzgenerators verbunden wird. Der erforderliche Gasionisationszustand wird in der Nähe der Targetoberfläche hergestellt, ohne dass ein leitfähiges Target benötigt wird. Damit auf den Siliziumsubstraten eine Schicht aufwächst, wird die Hochfrequenzspannung und damit die negative Aufladung des Targets höher gewählt als diejenige der Substratelektrode. Bei Bias-Sputtern wird eine Hochfrequenzspannung (RF-Bias) oder eine negative Gleichspannung (DC-Bias) an der Substrat-Elektrode angelegt. Die Substrat-Elektrode hat jetzt eine verstärkte Kathodenfunktion. Die ionisierten Targetatome treffen auf die Substratoberfläche mit höherer Energie als neutrale Teilchen, sodass ein Sputter-Prozess auf der Substratoberfläche hervorgerufen werden kann (sogenanntes Rückspattern). Bias-Sputtern bietet deshalb auch die Möglichkeit, die Substratoberfläche durch geringfügiges Rückspattern zu reinigen. Zusätzlich kann durch höhere Ionenbeweglichkeit auf der Oberfläche die Substratschicht geglättet werden [4].

Unterschiedliche Beweglichkeiten der Elektronen und Ionen führen zu Entstehung der Raumladungszonen. Während die Elektronen im Plasma dank ihrer geringen Masse dem elektrischen Wechselfeld folgen können, sind die Argonionen zu träge. Wenn auf der Kathodenseite ein Hochfrequenzfeld kapazitiv eingekoppelt wird, lädt sich diese während der positiven Halbwelle negativ auf. Die mittlere negative Aufladung bewirkt einen permanenten Argonionenstrom zur Kathode. Eine genaue Potentialfeldverteilung im Plasma kann in [8] gefunden werden.

Substrate, die auf der Anode liegen, werden mit einer Schicht belegt, deren Zusammensetzung der Targetzusammensetzung entspricht. Es wird zwischen Sintertargets und Mosaiktargets unterschieden. Bei Sintertargets können die Legierungen zum Beispiel Al/Si, Al/Si/Cu und Al/Cu mit einem einzigen Target direkt aufgebracht werden. Bei Mosaiktargets wird die stöchiometrische Zusammensetzung durch geeignete Flächenverhältnisse der Einzelkomponenten erreicht. Im Fall des Sputterns aus mehreren Targets ergibt sich die Stöchiometrie über die Schichtdicken der einzelnen Komponenten. Anschließend ist ein Sinterschritt notwendig. Während des reaktiven Sputterns können

reaktive Gase in die Reaktionskammer eingelassen werden, wie zum Beispiel während des TiN-Sputterns. Dabei werden ein Ti-Target und ein N₂/Ar-Gasgemisch verwendet.

Die Sputterrate ist definiert als Ionenstromdichte multipliziert durch Sputterausbeute und dividiert durch den Abstand zwischen Target und Substrat (typischerweise 4-5 cm). Um die Sputterrate (Ionenstromdichte) zu erhöhen, sind Prozessanlagen häufig mit Permanent- oder Elektromagneten ausgerüstet, die hinter dem Target platziert sind. Aufgrund der Lorenzkraft bewegen sich die vom Target emittierten Sekundärelektronen auf Spiralbahnen. Dadurch erhöht sich die Stoßwahrscheinlichkeit für die Erzeugung zusätzlicher Ion-Elektronenpaare. Die für die Sputterrate verantwortliche Argonionenstromdichte kann um den Faktor 10 bis 100 und die Abscheidegeschwindigkeit um den Faktor 5 bis 10 gesteigert werden. Typische Abscheideraten liegen zwischen 0,1-1 µm/min [4,6].

Die Sputteranlagen arbeiten in einem Druckbereich von wenigen mTor. Die mittlere freie Weglänge der Teilchen in der Gasphase ist größer als der Abstand zwischen Target und Substrat. Die Stoßwahrscheinlichkeit steigt in diesem Druckbereich und die Atome verlieren ihre kinetische Energie durch Stöße mit anderen Gasteilchen (höhere Abscheideraten). Die Energie der freigesetzten Targetatome entspricht einer Equivalent-Gas-Temperatur von circa 1500 K [7]. Daher sind der Target-Substrat-Abstand und der Gasdruck sehr wichtige Prozessparameter für die Qualität der gesputterten Schichten. Da die hohe kinetische Energie in Wärme umgewandelt wird, erfolgt eine Erwärmung des Substrats. Dieses muss, ähnlich wie das Sputtertarget, während des Prozesses gekühlt werden. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Erhöhung der chemischen Aktivität und der Mobilität der einzelnen Atome (Oberflächendiffusion) und somit zur Reorganisation und Veränderung der Oberfläche. Zu den negativen Effekten gehören unter anderem Void-Formation, Agglomeration, Re-Evaporation und Interdiffusion in den benachbarten Schichten.

Typischerweise ist der Kathodendurchmesser 50 % größer als der Substratdurchmesser. Der Abstand zwischen Target und Substrat für 200 nm Siliziumscheiben beträgt 3 bis 10 cm, in der Regel 5 cm. Mit der Vergrößerung des Abstands verbessert sich die Bodenbedeckung, die Abscheiderate sinkt jedoch. In den meisten Anlagen sind die Siliziumscheiben horizontal platziert. Dies könnte zu einer Defektdichte-Verschlechterung

führen, wenn nicht die van-der-Waalsche Kräfte und Turbulenzen in der Gasphase eine größere Rolle spielen als die Gravitationskräfte [7].

Die negative Aufladung der Substrat-Elektrode verursacht weitere Effekte, wie Rückspatzen und Redeposition. Bei der Beschichtung stufenbehalteter Oberflächen erreicht man eine Kantenabschrägung und eine gewisse Einebnung. Beim Rückspatzen werden die nichthorizontalen Oberflächenbereiche stärker abgetragen als horizontale Oberflächenbereiche (Maximum liegt bei circa 60°). Die PVD-Technik wird in zwei Hauptanwendungsgebiete geteilt: zum einen die Abscheidung der ganzflächigen, planaren Metallschichten für spätere Plasmaätz-Prozesse, der TiN-Schicht als ARC-Schicht und zum anderen die Applikationen, bei denen Vias oder Trenches mit gesputterten Atomen gefüllt werden sollen. Zu den wichtigsten Qualitätsparametern bei planaren Metallschichten gehört die homogene Schichtdicke, die bei dem nachfolgenden fotolithographischen Prozessschritt entscheidend ist. Bei Via- und Trench-Prozessen ist das Erreichen der homogenen Bodenbedeckung von großer Bedeutung.

Mit der kontinuierlichen Minimierung der Strukturen wird besonders bei Via- und Trench-Prozessen ein I-PVD Verfahren (Ionized Deposition) an Bedeutung gewinnen. Bei diesem Verfahren werden absichtlich Metallionen aus der Evaporationsquelle in das Plasma hinzugefügt und in einem Winkel von 90° auf die Scheibenoberfläche beschleunigt. Eine nähere Beschreibung des I-PVD-Prozesses befindet sich in der [7,10,11].

2.3 Fotolithografie

2.3.1 Verfahren

Mit Hilfe von Lithographie können unterschiedliche Strukturen auf Substraten erzeugt werden. Auf der Oberfläche wird eine dünne Fotolack-Schicht aufgetragen, die in einem Belichtungsverfahren chemisch modifiziert wird. Die belichtete Probe wird entwickelt, wobei hier je nach verwendetem Lack entweder die belichteten oder die unbelichteten Stellen entfernt werden. Die entstandene Lackstruktur wird als Prozessmaske für die darauffolgenden Bearbeitungsprozesse benutzt. Schließlich wird der Fotolack entfernt.

2.3.1.1 Belacken

Vorheizen

Der erste Schritt des Fotolithografieverfahrens ist das Vorheizen. Dieser Prozess hat das Ziel, oberflächlich adsorbierte Wassermoleküle abzdampfen und auf der Scheibe eine hydrophobe Oberfläche herzustellen. Bei sauberen Substraten genügt zur Desorption von H₂O ein Ausheizen zwischen 120 °C und 140 °C für einige Minuten. Dabei spalten sich die auf oxidierten Substraten (Silizium, unedle Metalle) präsenten OH-Bindungen, welche eine Lack abstoßende, hydrophile Oberfläche bilden. Dadurch entsteht eine hydrophobe und für die Lackhaftung optimale Oberfläche. Der Lack soll in einen bestimmten Zeitrahmen aufgetragen werden, um eine erneute Wasseraufnahme zu verhindern.

Aufbringen einer Haftvermittlerschicht

Der nächste Schritt ist das Aufbringen einer Haftvermittlerschicht. Die nur wenige Atomlagen dicke Schicht verbessert die Haftung der Lack-Schicht auf der Unterlage. Als Haftvermittler wird meist Hexamethyldisilazan (HMDS, [(CH₃)₃Si]₂NH) verwendet. Die Wirksamkeit hängt von der Art der Oberschicht und ihrer Zusammensetzung ab. Die HMDS-Schicht bindet sich sowohl mit der Siliziumoberfläche als auch mit dem

Lack. Die meisten Schleudervorrichtungen für das Auftragen des Fotolacks enthalten dementsprechend ein System zum Auftragen der HMDS-Schicht. Die HMDS-Schicht kann auch aus der Gasphase auf das beheizte Substrat abgeschieden werden [4,6].

Im Fall des Aluminium-Substrats kann der Fotolack durch die OH-Gruppen des Phenols in die Wechselwirkung mit der Substratoberfläche treten (Abbildung 9):

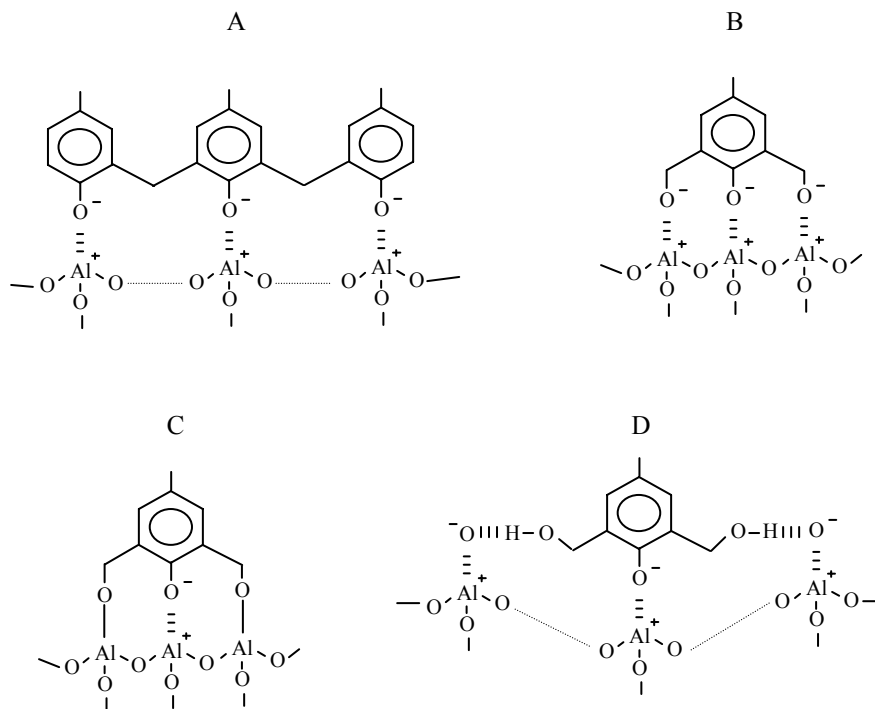


Abb. 9 Wechselwirkungen des Fotolacks mit der Al₂O₃-Substratoberfläche; A - elektrostatische Wechselwirkungen zwischen kationischer Al-Oberfläche und Phenolat-Ion; B - ionische Bindung; C - kovalente Bindung und D - Wasserstoff-Bindung mit anionischer Bindung mit der Oberfläche [13].

Aufschleudern des Fotolacks

Als nächster Schritt folgt das Aufschleudern des Fotolacks mit eventueller Rückseitebeziehungswise Randentlackung. Während des Aufschleuderverfahrens wird eine definierte Lackmenge auf die Scheibe gebracht und die überflüssige Menge unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft abgeschleudert und entfernt. Auf der Oberfläche bleibt eine gleichmäßige Lackschicht mit einer homogenen Dicke. Eine kleinere Lackmenge würde beim Schleudern auseinanderreißen, eine zu große bereitet Schwierigkeiten, wenn der Lack über den Scheibenrand hinaus abtropft. Die Dicke der Lackschicht hängt von der Viskosität des Fotolacks und der Endgeschwindigkeit beim Schleudern ab. Zu den wei-

teren wichtigen Lackparametern, die bei der Bestimmung der Prozessparameter berücksichtigt werden sollen, gehören die Oberflächenspannung und der Feststoffgehalt. Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Sprühlacks sind demnach die Entstehung des Sprühnebels (Tropfengrößenverteilung), der Tropfenflug selbst (Verdunstung) und der Trocknungsprozess während und nach dem Sprühen (zeitabhängige Oberflächenspannung und Viskosität) von Bedeutung [2,12].

Ausheizen (softbake)

Nachdem der Lack auf die Oberfläche aufgetragen wurde, wird anschließend auf einer Heizplatte ein Teil des Lösungsmittels ausgetrieben und der Lack gehärtet. Typische mittlere Restlösemittelkonzentrationen in der Lackschicht liegen in Abhängigkeit vom Aufschleudern und je nach Schichtdicke zwischen 20 % und 40 %.

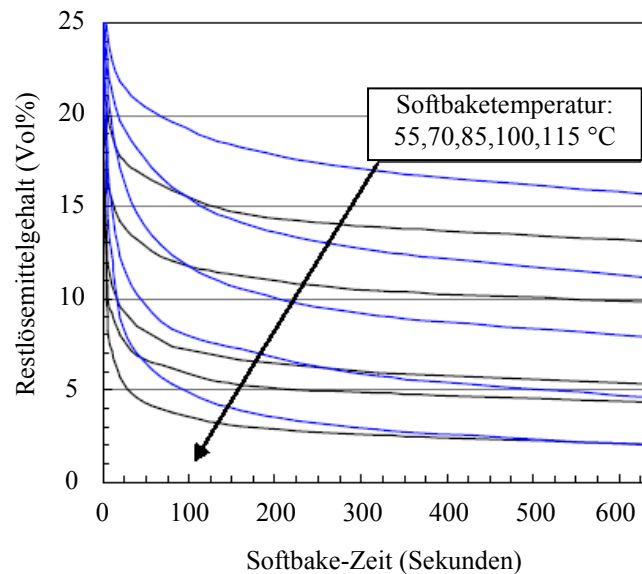


Abb. 10 Der gemessene zeitliche Verlauf der mittleren Lösemittelkonzentrationen zweier unterschiedlich dicker Lackschichten bei verschiedenen Temperaturen. Bei blauen Linien liegt die Restlösemittelkonzentration bei 26 %, bei schwarzen Linien bei 21 %. Die einzelnen Linien wurden für unterschiedliche Softbaketemperaturen eingetragen [12].

Das Ausheizen (softbake) reduziert diesen Anteil durch Lösemitteldiffusion aus dem Lackvolumen und Verdampfung (Abbildung 10). Die Verdunstungsrate sinkt aus zwei Gründen: von einer lösemittelverarmten Oberfläche dampft weniger Lösemittel ab und die Diffusionsrate aus tieferen Lackschichten sinkt durch die lösemittelarmen oberen

Bereiche. Dieser Prozessschritt ist aus zwei Gründen wichtig. Zum einen würden Lösungsmittelrückstände beim Belichten stören, zum anderen wird durch den Prozess des Ausheizens die Haftfähigkeit des Lacks verbessert. Kritische Temperaturen für den Prozess sind die Glastemperatur und die Zersetzungstemperatur der Komponenten. Unzureichend gebackene Fotolackschichten zeigen beim Entwickeln einen nicht tolerierbaren Dunkelabtrag, fehlende Strukturabbildung und ein verrundetes Lackprofil. Der Fotolack verliert beim softbake-Schritt zusätzlich Wasser, welches bei nachfolgender Belichtung für die Fotoreaktion in einer Mindestmenge notwendig ist, um eine ausreichend hohe Entwicklungsrate und einen hohen Kontrast zu gewährleisten. Eine definierte Wartezeit zwischen softbake und Belichtung könnte zur Rehydrierung, das heißt Wasseraufnahme aus der Luft, führen.

2.3.1.2 *Belichten*

Als nächster Prozessschritt folgt das Justieren und Belichten [4,12]. Die bereits auf der Scheibe vorhandenen speziellen Strukturen ermöglichen das Justieren.

Bei nachfolgenden Belichtungsverfahren stehen folgende Techniken zur Verfügung: Fotolithografie, Röntgenlithografie, Elektronenlithografie, Laserlithografie und Ionenlithografie. Das aus wirtschaftlichen Gründen dominierende Verfahren ist die Fotolithografie. Es wird zwischen Kontaktbelichtung, Proximitybelichtung, Projektionsbelichtung und Immersionslithografie unterschieden. Bei der Kontaktbelichtung wird die Fotomaske in direkten Kontakt mit der Scheibe gebracht. Der Vorteil ist ein gutes Auflösungsvermögen. Zu den großen Nachteilen gehört eine hohe Defektanfälligkeit. Bei der Proximitybelichtung wird die Maske mit einem Abstand von circa 10 bis 50µm über dem Fotolack positioniert. Dieser Abstand hilft, Resist und Maske vor Beschädigung zu schützen. Nachteil ist, dass durch Beugungseffekte das Auflösungsvermögen sinkt. Aufgrund der beschriebenen Nachteile der Kontakt- und Proximitybelichtung wird industriell die Projektionsbelichtung verwendet, bei der die Maske durch ein Linsensystem auf dem Fotolack abgebildet wird. Durch die Verwendung des Linsensystems kann die Abbildung der Maske verkleinert werden.

Projektionsbelichtung

Die Projektionsbelichtung erfolgt in einem Waferstepper, dessen schematischer Aufbau in der Abbildung 11 dargestellt ist. Die sich wiederholende Übertragung des Motivs erfolgt durch hochauflösende Linse- und Spiegelobjektive [4].

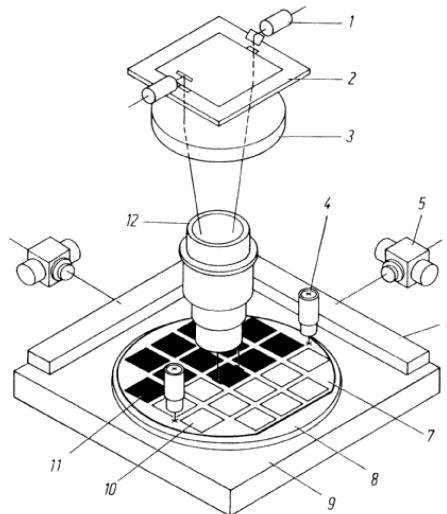


Abb. 11 Das Schema eines Wafersteppers. 1 - Justieroptik, 2 - Retikel, 3 - Linse, 4 - Vorjustieroptik, 5 - Laser-Interferometer, 6 - Spiegelfläche, 7 - Wafer, 8 - Waferchuck, 9 - x-y-Tisch, 10 - belichtetes Bildfeld, 11 - noch nicht belichtetes Feld, 12 - Objektiv [4].

Die minimale Strukturgröße bei der Projektionsbelichtung ist durch das Auflösungsvermögen des Linsensystems beschränkt und beträgt $MFS = 0,61 \cdot \lambda / NA$, wobei λ die Wellenlänge und NA die numerische Apertur des Objektivs bedeutet.

Die Immersionslithografie unterscheidet sich von dem Verfahren der Projektionsbelichtung nur darin, dass zwischen Projektionslinie und Fotolack ein brechendes Medium, wie zum Beispiel Reinstwasser gebracht wird, um die Grenzen der Abbildungsgenauigkeit durch die erhöhte Brechzahl des Medium zu verbessern.

Ausheizen (*post exposure bake*)

Die belichteten Scheiben werden im nächsten Schritt (sogenannten *post exposure bake*) ausgeheizt, um das Verlaufen der Interferenzstrukturen und das Austreiben der Wassermoleküle zu erreichen. Ein nahe dem Erweichungspunkt des Fotolacks durchgeführ-

ter post exposure bake verringert zusätzlich mechanische Spannungen in der Lackschicht, welche während Softbake und Belichtung (Bildung von N_2) aufgebaut werden. Zum einen verbessert sich dadurch die Lackhaftung, zum anderen verringert sich das Ausmaß des Unterätzens bei nachfolgenden nasschemischen Ätzen. Allerdings muss eine gewisse Wartezeit zwischen Belichtung und post exposure bake eingehalten werden, um den entstandenen Stickstoff ausgasen zu lassen.

2.3.1.3 Entwickeln

Im Anschluss wird der Lack entwickelt. Die Belichtung des positiven Lacks bewirkt, dass sich die belichteten Zonen im Entwickler schneller lösen als die unbelichteten Bereiche. Im Fall von dem negativen Lack werden die unbelichteten Bereiche mit Negativentwickler entfernt. Nach Ablauf der vorgegebenen Entwicklungszeit wird der Entwickler mit Wasser abgespült und das Wasser wird durch das Zentrifugieren abgeschleudert. Das Meyerhofer-Diagramm (Abbildung 12) stellt die alkalische Löslichkeit unbelichteter und vollständig belichteter Fotolacke als Funktion der Fotoinitiator-Konzentration dar [13]. Vor der Belichtung verringert der Inhibitor DNQ-Sulfonat (DNQ, Diazo-Naphto-Quinon) die Entwicklungsrate um etwa das gleiche Verhältnis, wie sie durch das erwünschte Produkt der Fotoreaktion, die Indenkarbonsäure, erhöht wird. Ab einer bestimmten Lichtdosis ist der Fotoinitiator komplett umgewandelt und die Entwicklungsrate bleibt auf einem konstanten Niveau. Unterhalb einer Mindestdosis ist die Lackschicht nicht vollständig durchbelichtet und damit nicht entwickelbar.

Ausbackschritt

Ein weiterer Ausbackschritt auf einer Heizplatte dient der vollständigen Austrocknung des Fotolacks sowie der Erhöhung der chemischen, thermischen und physikalischen Stabilität. Der unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen Fotolack und Substrat kann jedoch zu Spannungsrissen in der Lackschicht führen. Kann die Prozess-Temperatur nicht gesenkt werden, lässt sich die Rissbildung durch langsames Abkühlen der Schicht unterdrücken.

Die Temperatur muss unterhalb der Grenze für plastisches Verfließen liegen. Alternativ kann auch mit UV-Licht gehärtet werden [14].

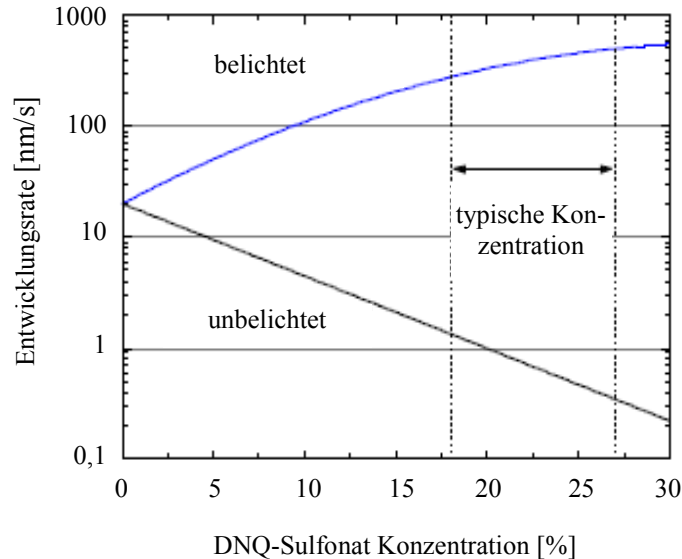


Abb. 12 Das Meyerhofer-Diagramm: die alkalische Löslichkeit unbelichteter und belichteter Fotolacke als Funktion der Fotoinitiator-Konzentration. Vor der Belichtung verringert der Inhibitor DNQ-Sulfonat die Entwicklungsrate um etwa das gleiche Verhältnis, wie sie durch das Produkt der Fotoreaktion, die Indenkarbonsäure, erhöht wird [26].

2.3.2 Chemie des Fotolacks

Fotolacke enthalten drei wesentliche Bestandteile: erstens das Novolack-Harz, das als Bindematerial die mechanischen Eigenschaften des Lacks bestimmt, zweitens eine fotoaktive Komponente, sowie drittens Lösungsmittel (PGMEA 2-Methoxy-1-methylethylacetat, EGMEA, Etyllactat, N-Butylacetat etc.) und andere Zusatzstoffe wie Farbstoffe, Netzmittel und Phenole [71].

2.3.2.1 Novolack-Harz (Phenol/Formaldehyd-Polymerisation)

Das Harz des Novolacks ist ein Reaktionsprodukt der Polymerisation des Formaldehyds und des Phenols (Abbildung 13):

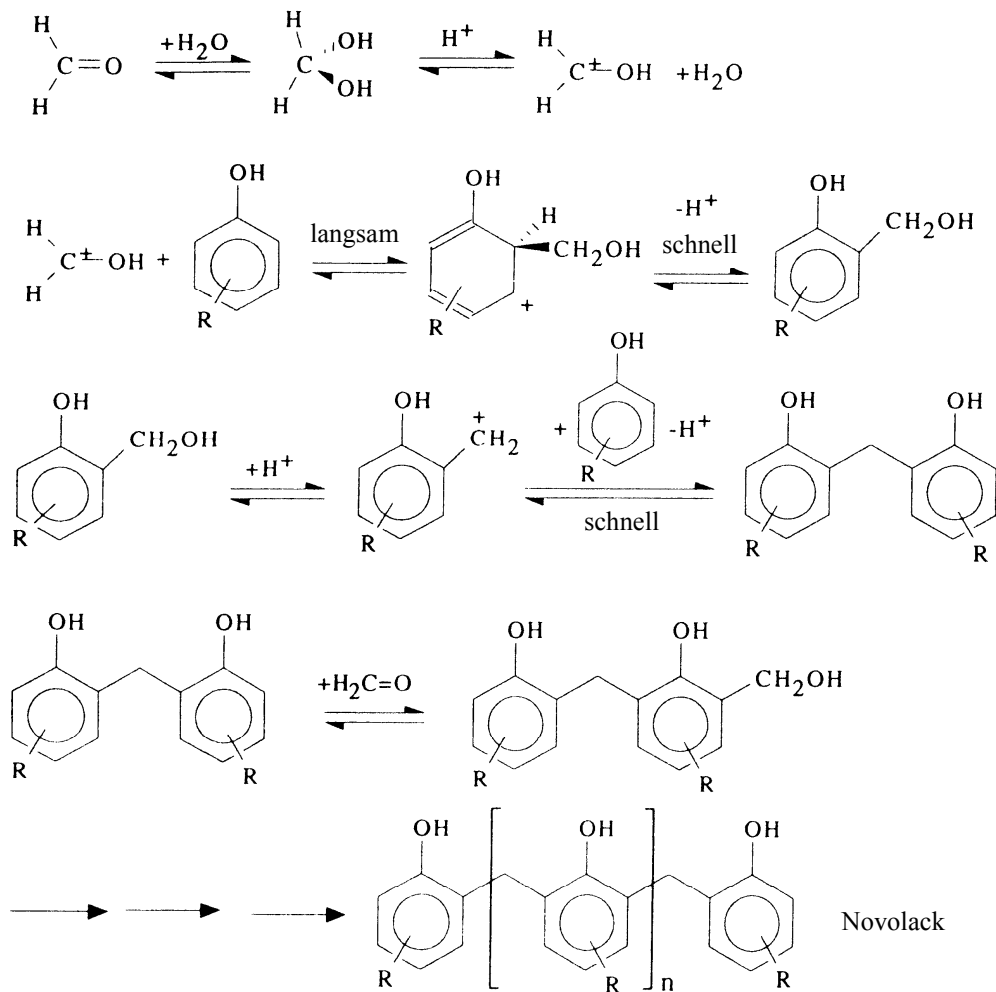


Abb. 13 Synthese des Novolacks. In Anwesenheit eines Katalysators (basisch oder sauer) findet die Additionsreaktion des Formaldehyds zu Phenol statt. Die Reaktionen sind am Beispiel von o-Kresol dargestellt. Das Hydroxymethylkresol reagiert mit einem weiteren Phenol-Molekül zu einer 2-Ringe-Verbindung mit einer CH_2 -Brücke. Dieser Prozess setzt sich fort und die Polymerisationsreaktion führt zu einem räumlich vernetzten Novolack-Harz [13].

Wird das Phenol beziehungsweise das Kresol in Gegenwart von Säuren oder Basen mit Formaldehyd umgesetzt, so entsteht ein hochmolekularer Phenol-Formaldehyd-Harz (Novolack). Zuerst reagiert das Phenol mit Formaldehyd zu ortho- oder para-Hydroxymethylkresol. Unter Wasserabspaltung reagiert das Hydroxymethylkresol dann weiter mit einem nächsten Phenolmolekül zu einer Verbindung, in der zwei Ringe über eine CH_2 -Brücke verbunden sind. Dieser Polymerisationsprozess setzt sich fort und führt zu einem hochvernetzten Novolack-Harz [87].

Die erste Hauptreaktion in der Synthese des Novolacks ist die Additionsreaktion des Formaldehyds zu Phenol. Die Reaktion kann entweder durch Basen oder durch Säure katalysiert werden. Basen katalysieren die Reaktion, indem sie das Phenol in das reaktive Phenolat-Ion umwandeln. Die katalytische Wirkung von Säuren lässt sich auf die Protonierung des Formaldehyds zurückführen (Abbildung 14).

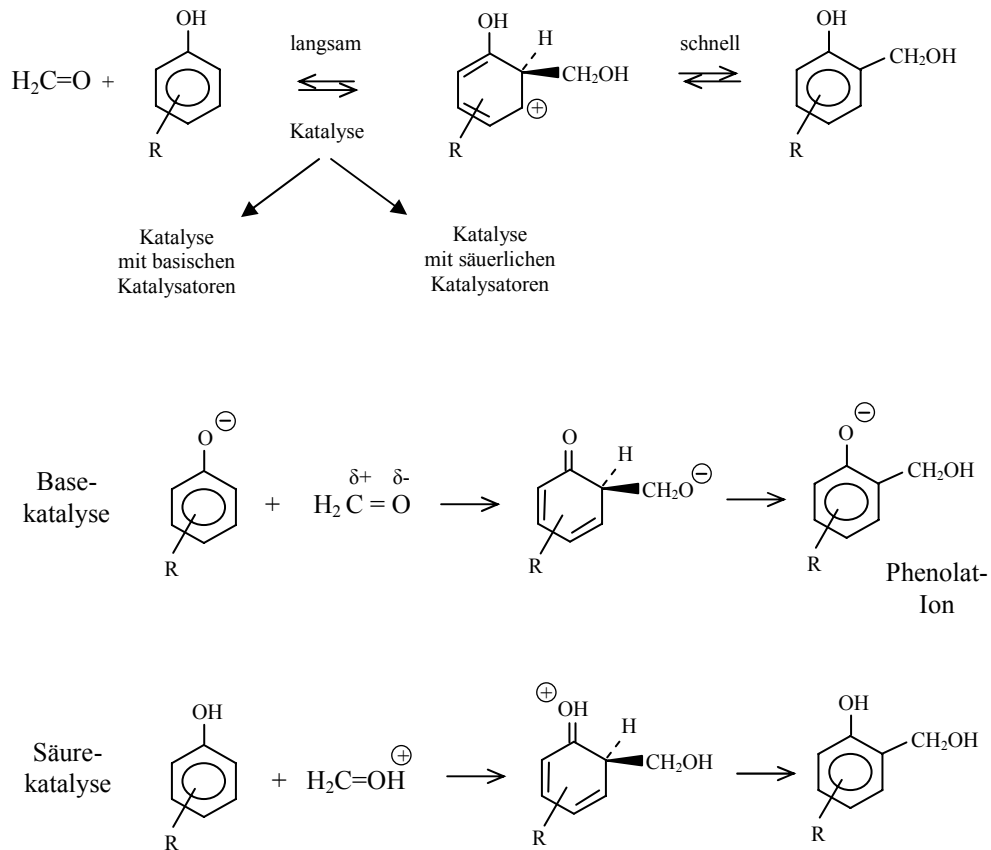


Abb. 14 Katalytische Reaktion des Formaldehyds mit Phenol. Die Reaktion kann entweder durch Basen oder Säuren katalysiert werden. Basen katalysieren die Reaktion, indem sie das Phenol in das reaktive Phenolat-Ion umwandeln. Die Säuren katalysieren durch Erhöhung des Elektronendefizits am Carbonylkohlenstoff (die Protonierung des Formaldehyds) [87].

Weil der Sauerstoff basisch ist, kann er mehr als ein Elektronenpaar mit dem Ring teilen.

Dies verdeutlichen die in der Abbildung 15 dargestellten Resonanzstrukturen:

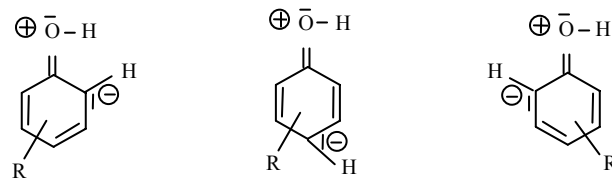


Abb. 15 Resonanzstrukturen (Mesomerie) des Phenol. Ähnliche Strukturen können für das Phenolat-Ion abgeleitet werden. Die Resonanz stabilisiert das Molekül und zeigt drei bevorzugte Angriffspositionen (ortho und para) [87].

Da dem Angriff an dem Phenolmolekül drei verschiedenen Positionen zur Verfügung stehen, enthält das Produkt viele Querverbindungen (Abbildung 16) und besitzt eine starre dreidimensionale Struktur, wie zum Beispiel die in der Abbildung 17 dargestellte Calix(n)arene.

Die Kettenlänge bestimmt maßgebliche Eigenschaften des Fotolacks. Eine hohe Kettenlänge erhöht die thermische Stabilität (Fließpunkt, Glastemperatur), reduziert den Dunklenabtrag aber auch die Entwicklungsrate des Lacks. Kurze Ketten erhöhen die Haftung zum Substrat, weshalb Fotolacke je nach ihren gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften eine entsprechende Kettenlänge beinhalten. Die wichtigsten Parameter bei der Novolack-Synthese sind stöchiometrische Verhältnisse zwischen Phenol und Formaldehyd, Reaktionstemperatur und Reaktionszeit.

Bei der Synthese wird in der Regel als Ausgangssubstrat ein m-Kresol verwendet. Die mittlere molekulare Massenzahl des Novolacks liegt zwischen 1000 und 3000, was 8 bis 20 Monomereinheiten entspricht. Die Zahl aller möglichen stereochemischen Verbindungen in einer einfachen linearen m-Kresol-Novolack-Kette wächst sehr schnell: man kann 6 mögliche Dimere, 14 Trimere und circa 40 unterschiedliche Tetramere finden. In einer Studie über Phenol-Formaldehyd-Verbindungen haben Kamide und Miyakawa 35 Möglichkeiten für eine einfache, nicht verzweigte Kette von 11 Monomeren gefunden und 2842 mögliche verzweigte Elf-Mere [15].

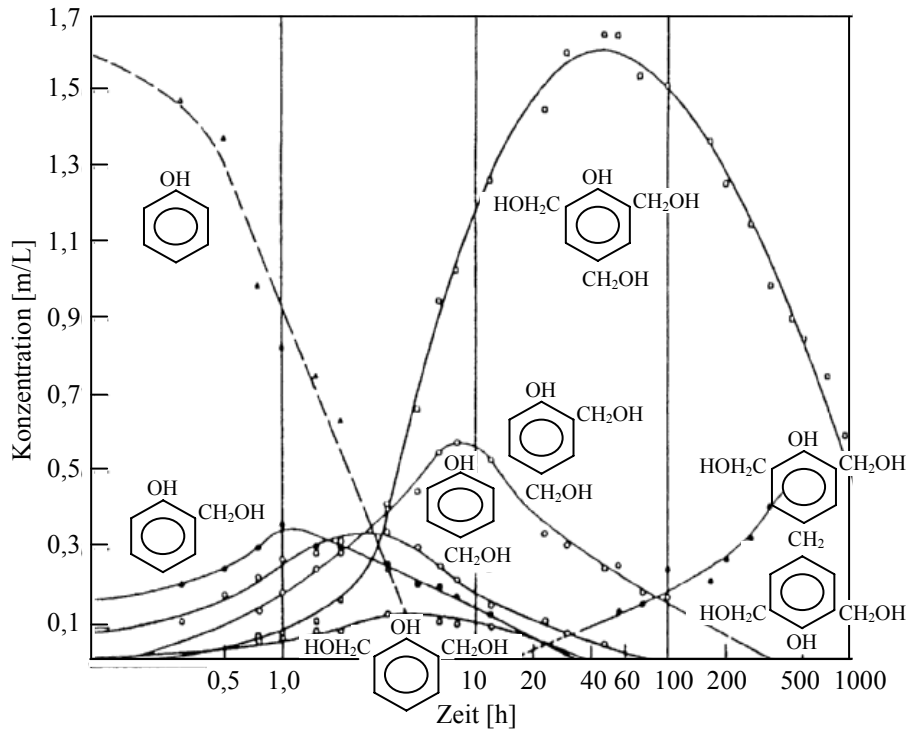


Abb. 16 Konzentrationsabläufe der Reaktionszwischenprodukte und Reaktionsprodukte in der Additionsreaktion des Formaldehyds mit Phenol (Katalysator NaOH bei 30 °C). Bei einer Säure-Katalyse ist die Addition 10-mal langsamer als die nächste Reaktion in der Synthesekette des Novolacks [13].

Die hoch-ortho-Novolacke können im Gegensatz zum ortho- und para-Novolack intermolekulare zyklische oder hemizyklische Wasserstoff-Bindungen zwischen OH-Gruppen des Phenols formen [13].

In manchen Fällen können zwei der Tetramer-Novolack-Moleküle eine Form des zyklischen Ringes bilden, der durch intramolekulare Wasserstoffbindungen zusammengehalten wird. Diese Form ist als Calixarene bekannt und in der Abbildung 17 gezeigt. Der p-Kresol-Novolack hat eine hoch geordnete kristallische Struktur und ist dementsprechend sowohl in organischen als auch in anorganischen Lösemitteln schlecht löslich. Er hat einen der höchsten Schmelzpunkte der organischen Verbindungen, hohe Gitterenergie im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen und weist eine starke Tendenz zur Komplex-Bildung mit metallischen Ionen auf.

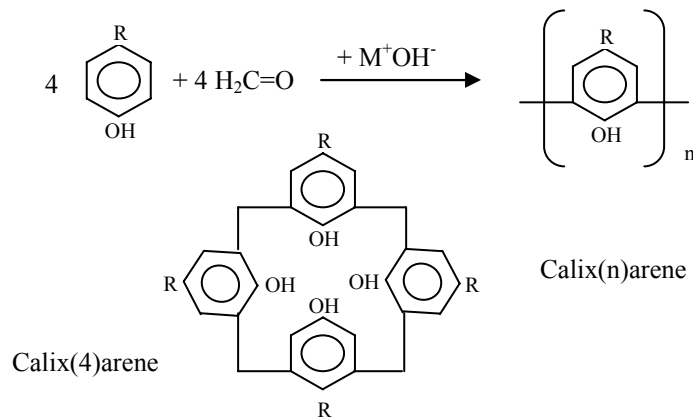


Abb. 17 Geordnete Struktur des p-Kresol-Novolacks - sogenannte Hemi-Calixarene. Die Hemi-Calixarenes weisen eine Tendenz zur Bildung von Komplexverbindungen mit metallischen Ionen auf. Die Wasserstoffbrücken stabilisieren die Struktur der Calix(4)arene. Bei spin-coated Lacks sind solche Strukturen seltener zu finden [13].

Bei den IR-Spektren der Calixarenes kann eine Rotverschiebung der Banden der OH-Gruppen beobachtet werden, was auf Wasserstoffbrückenbindungen hinweist (Tabelle 1). Allerdings sind die hoch geordneten Calixarene-Strukturen bei den spin-coated Lacks eher seltener zu erwarten.

	acyclic		cyclic				
	2	3	4	5	6	7	8
Monomers							
	3606 3470	3596 3294	3150 3215	3280 3200	3150 3190	3155	3230
Dimers							
			3260		3220		

Tab. 1 Räumliche Anordnung der OH-Gruppen in Calixarenes und ν_{OH} für Calixarene-Monomere und -Dimere; IR-Verschiebung der OH-Banden in Abhängigkeit von der Zahl der OH-Gruppen und der Zahl der Wasserstoffbrücken. In der Tabelle sind die IR-Banden dargestellt, die für die cyclische und nicht cyclische Monomere und Dimere in der Calix(n)arene-Struktur charakteristisch sind [13].

2.3.2.2 Fotoaktive Komponente (Diazonaphthochinon)

Die am häufigsten verwendete fotoaktive Verbindung ist Diazonaphthochinon (DNQ, Diazo-Naphto-Quinon) (Abbildung 18):

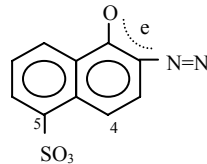


Abb. 18 Fotoaktive Komponente (PAC) des Novolacks. Der chemische Grundaufbau eines DNQ-Moleküls besteht aus einer lichtempfindlichen, funktionellen Gruppe von Diazoverbindung und aus einer aromatischen Naphtoverbindung. Durch die Substitution der funktionellen Sulfonatgruppe $-SO_3R$ an verschiedenen Stellen des DNQ-Moleküls, an der Stelle 4 (nur i-line) oder 5 (g- und i-line), verschieben sich die Absorptionsbanden ($i=365\text{nm}$, $g=436\text{nm}$).

Das Lösungsmittel wird nach dem Auftragen des Lacks durch Aufheizen ausgetrieben. Während das Kunstharz bei der anschließenden Belichtung unbeeinflusst bleibt, reagiert die fotoaktive Komponente mit den Photonen. Diese Reaktion hängt von der Energie der Photonen ab, was die unterschiedliche Empfindlichkeit des Lacks in Abhängigkeit von der Wellenlänge erklärt.

Bei der Belichtung findet unter N_2 -Abspaltung und H_2O -Aufnahme eine fotochemische Transformation des Diazonaphthochinon-Sulfonats (DNQ-Sulfonats) in ein polares, hydrophiles Produkt eine Indenkarbonsäure statt (Abbildung 19) [13]:

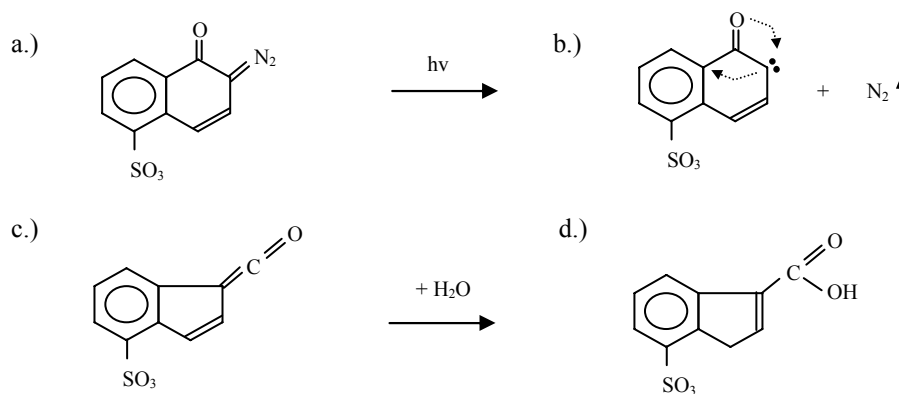


Abb. 19 Umwandlung des (DNQ-)Sulfonats in Indenkarbonsäure in der fotochemischen Reaktion. Die aromatische Verbindung besitzt delokalisierte Elektronensysteme, die die Eigenschaft haben, sichtbares Licht zu absorbieren. Bei der Fotoreaktion bildet sich ein Radikal unter Abspaltung von Stickstoff (Reaktion a) nach b)), das durch Umlagerung der Verbindung zu Indenketten (c) reagiert. Nach der Reaktion von a) nach c) muß ein Wassermolekül vorhanden sein, damit die Verbindung c) nach d) zu Indenkarbonsäure umgesetzt werden kann.

Um die Löslichkeit des Fotoinitiators im Lack und die thermische Stabilität des Lacks zu erhöhen, als auch dessen Eigenschaften als Inhibitor (verringertes Dunkelabtrag) zu verstärken, sind jeweils mehrere DNQ-Sulfonatmoleküle an ein sogenanntes backbone-Molekül gebunden. Fehlt in der Lackschicht eine Mindestmenge an Wasser (unzureichende Rehydrierung), können Zwischenprodukte der Fotoreaktion (Ketone) verschiedene Nebenreaktionen eingehen. Zwischen der fotoaktiven Komponente (DNQ) und dem Novolack treten folgende Wechselwirkungen auf (Abbildung 20):

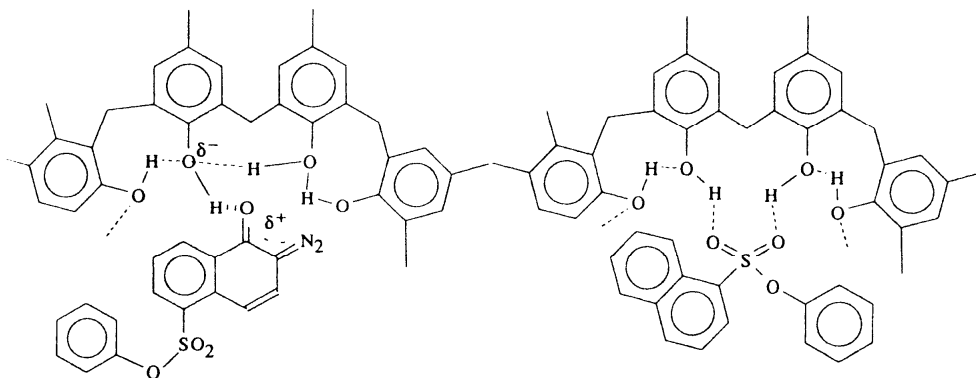


Abb. 20 Wechselwirkungen zwischen PAC und Novolack. Die Interaktionen finden durch Wasserstoffbrücken statt. Rechts - Wechselwirkungen der Sulfonatgruppe mit den Novolack-Harz-Molekülen [13].

2.4 Plasmaätzen

Der nächste Schritt bei der Strukturierung ist ein Ätzverfahren. Dabei handelt es sich um ein Strukturierungsverfahren, welches physikalisch (Sputterätzen), chemisch (Nassätzen) oder physikalisch-chemisch (Trockenätzen) ablaufen kann. Als Trockenätzen werden alle Verfahren bezeichnet, die den Materialabtrag durch ein gasförmiges Ätzmedium erzielen. Die während des Plasmaätzens verwendeten Plasmen werden als kalte Plasmen bezeichnet, da zu ihrer Bildung Elektronen und Ionen elektronisch angeregt werden und keine thermische Energie (mindestens 4000 °C) zugeführt wird. Unter einem idealen Plasma versteht man einen gasartigen Zustand der Materie mit einem Anteil freier Ladungsträger, gekennzeichnet durch:

- den Ionisierungsgrad $x_k = n_k/n_0$ (n_k - Dichte k-fach geladener Teilchen, n_0 - Gasdichte)
- elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen
- Quasineutralität: $\Sigma \sigma^+ = \Sigma \sigma^-$

Für die im Strukturierungsprozess verwendeten Plasmen treffen nur näherungsweise die Charakteristika idealer Plasmen zu. Sie besitzen niedrigere Ionisierungsgrade $x < 10^{-4}$, so dass die Neutralteilchen wesentliche Eigenschaften des teilweise ionisierten Gases bestimmen. Die Coulombschen Kräfte zwischen den Ladungsträgern kompensieren sich im ungestörten Plasma. Alle Teilchen innerhalb des Plasmas sind in ständiger Wechselwirkung miteinander, die wiederum von Druck und Temperatur zusätzlich beeinflusst werden können. Mit Hilfe einer Gasentladung (HF-Wechselfeld) werden freie Elektronen beschleunigt und kollidieren mit den neutral geladenen Gasmolekülen. Dabei kommt es zur Dissoziation, Ionisation oder Anregung der Teilchen. Die entstehenden reaktiven geladenen Teilchen werden in Richtung der Oberfläche beschleunigt. Die Erzeugung von kalten Plasmen erfolgt bei Drücken zwischen 10^{-1} bis 10^2 Pa. Die mittlere freie Weglänge beträgt wenige Millimeter bis Zentimeter. Freie Elektronen sind in der Lage, den Schwankungen des angelegten elektrischen Wechselfeldes bei Frequenzen zwischen 1 MHz und 100 MHz zu folgen. Dabei können sie Energien erreichen, die abhängig von der eingebrachten Leistung mehrere 100 eV betragen. Durch die Beschleunigung der Elektronen kommt es zur erhöhten Kollision dieser mit der Reaktorwand und den Elektroden, die dabei negativ geladen werden. Im Vergleich dazu blei-

ben schwerere Ionen fast unbeeinflusst. Am Anfang beziehen die Ionen ihre Energie (~ 10 meV) komplett aus der thermischen Energie ihrer Umgebung. Abhängig von der Gleichstromspannung wird die Energie der positiv geladenen Ionen erhöht und sie werden senkrecht zur Elektrode beschleunigt. Die mittleren Geschwindigkeiten von Elektronen sowie Ionen und Neutralteilchen unterscheiden sich merklich als Folge der unterschiedlichen Energieaufnahme der Ladungsträger im Feld und vor allem als Folge des Energieverlusts bei Stößen. Im Plasma besteht ein Gleichgewicht zwischen Ionisierung und Rekombination, Anregung und Zerfall angeregter Zustände [16]. Die Vorgänge im Reaktor und damit die Einwirkung auf das Substrat werden durch folgende fundamentale Prozesse bestimmt:

- Elektronenstoßaktivierung: die Bildung von Atomen und Radikalen, die Rotations-, Schwingungs- und Elektronenanregung von Molekülen beziehungsweise Atomen sowie die Bildung positiver und negativer Ionen und Elektronen
- Transport und Gasphasenreaktionen der chemisch aktivierten Teilchen und Reaktionsprodukten
- Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption aktivierter Teilchen und Reaktionsprodukten an Substratoberfläche und Reaktorwand
- Beschuss der das Plasma begrenzenden Oberflächen mit hochenergetischen Teilchen, der mit einer Zerstäubung, Erwärmung, Oberflächenmodifizierung, Aktivierung chemischer Reaktionen sowie Veränderungen des Schichtwachstums verbunden sein kann [16].

2.4.1 Die Boltzmann-Gleichung für Elektronen

Zum Verständnis der komplizierten und miteinander gekoppelten Wechselwirkungen bemüht man sich um eine Modellierung der physikalischen und chemischen Vorgänge. Die Berücksichtigung einer großen Anzahl von Teilchen und ihrer Wechselwirkungen erfordert statistische Methoden. Grundlage bildet die Verteilungsfunktion $f_k(\vec{r}, \vec{v}, t)$, die angibt, wie viele Teilchen der Sorte k (Elektronen, Ionen, Radikale, Moleküle beziehungsweise Atome) sich im sechsdimensionalen Orts- und Geschwindigkeitsraumelement befinden. Die Verteilungsfunktionen f_k , $k = 1 \dots n$, ergeben sich aus einem System

von Bilanzgleichungen. In dem Fall von Niederdruckgasentladungen wird die Energieverteilungsdichte $f_k(\vec{r}, \vec{v}, t)$ des Systems von Boltzmann-Gleichungen gebildet [16]:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}} + \mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{v}} = \left(\frac{df_k}{dt} \right)_{\text{Stoß}} . \quad (1.1)$$

$f_k(\vec{r}, \vec{v}, t)$ - Energieverteilungsdichte

k - Sorte der Teilchen

\vec{v} - Geschwindigkeit

\vec{r} - Raumkoordinaten

t - Zeit

Die Boltzmann-Gleichungen beschreiben den Transport von Stoffmengen, Ladungen und Energien. Für die Elektronen muss neben der räumlichen Verteilung auch die Verteilung der Geschwindigkeit beziehungsweise der Energie beachtet werden. Hierfür müssen die Stöße von Elektronen untereinander und die der Elektronen mit Schwerteilchen berücksichtigt werden.

Die Verteilungsdichte $f_k(\vec{r}, \vec{v}, t)$ der Elektronen beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit zur Zeit t sich ein Elektron, dessen Geschwindigkeit zwischen \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$ liegt, sich im Ortsraum aufhält, welcher durch die Koordinaten \vec{r} und $\vec{r} + d\vec{r}$ beschrieben wird. Dabei werden Geschwindigkeitsvariablen und Ortsvariablen als voneinander unabhängig betrachtet. Zur Zeit t beinhaltet das Volumen $dR = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ genau $f_k dR$ Teilchen. Die Anzahl der Teilchen im differentiellen Phasenvolumen ändert sich mit der Zeit $\frac{\partial f}{\partial t}$ aufgrund von Teilchen, die durch die Phasenfläche der Ortskoordinaten mit der Geschwindigkeit \vec{v} fliegen oder wegen Teilchen, die durch die Phasenfläche der Geschwindigkeit mit der Beschleunigung \vec{a} beschleunigt werden. Der Term

$\left(\frac{df_k}{dt} \right)_{\text{Stoß}}$ umfasst die Teilchenzahländerung durch Stoßprozesse. Elastische und unelastische Stöße sind ebenfalls Ursache für die Zunahme oder Abnahme von Teilchen im Phasenraum. Werden Elektronen durch ein elektromagnetisches Feld beschleunigt, ergibt sich folgende Gleichung für die Beschleunigung [17]:

$$\vec{a} = -\frac{e\vec{E}}{m_e}. \quad (1.2)$$

\vec{a} - Beschleunigung

\vec{E} - elektrische Feldstärke

e - Elementarladung

m_e - Elektronenmasse

Durch die elektrische Feldstärke \vec{E} ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \text{grad} f - \frac{e\vec{E}}{m_e} \text{grad}_v f = \left(\frac{df_k}{dt} \right)_{\text{Sto\ss}}. \quad (1.3)$$

Die Lorenzkraft wurde hier vernachlässigt, weil sie im Vergleich zu \vec{E} klein ist.

Für die Boltzmann-Gleichung ist keine exakte Lösung bekannt, deswegen versucht man eine Näherungslösung zu finden. In der Literatur wird häufig mit folgendem Ansatz gearbeitet [17]:

$$f(t, \vec{v}) = f_0(t, w) + \frac{\vec{v}}{w} \vec{f}_1(t, w). \quad (1.4)$$

Der erste Term f_0 beschreibt den isotropen Anteil, welcher nur von der Geschwindigkeit $w = |\vec{v}|$ abhängt. Der zweite Term \vec{f}_1 ist ein Vektor, der eine kleine Störung bewirkt und das anisotrope Verhalten der Funktion f verursacht. Die Gleichung (1.4) kann auch über das Skalarprodukt aus \vec{v} und \vec{f}_1 ausgedrückt werden:

$$f(t, w, \varphi) = f_0(t, w) + \cos(\varphi) f_1(t, w). \quad (1.5)$$

Die Vektoren \vec{v} und \vec{f}_1 schließen den Winkel φ ein, und f_1 ist der Betrag von \vec{f}_1 .

Der Lösungsweg des Systems der Boltzmann-Gleichungen ist in Abbildung 21 erklärt:

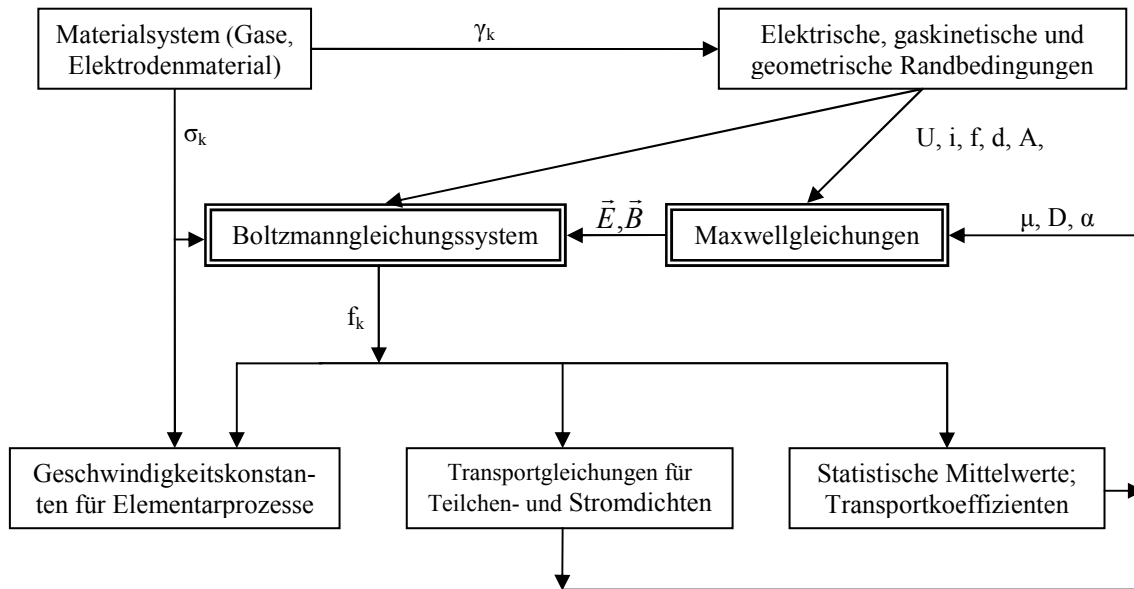


Abb. 21 Ein Lösungsweg für das System von Boltzmann-Gleichungen [16]. Die Parameter der elektrischen und magnetischen Felder, die Materialgrößen und Randbedingungen sind für die Berechnung der Verteilungsfunktionen notwendig. Daraus sind Mittelwerte und Transportkoeffizienten berechenbar, die dann in die Maxwellgleichungen eingehen. Wenn die Ausgangswerte E und B berechnet werden können, gilt die Lösung als richtig (Selbstkonsistenz).

Die Verteilungsfunktionen werden unter Vorgabe der elektrischen und magnetischen Felder sowie der Materialgrößen und Randbedingungen bestimmt. Daraus sind Mittelwerte (kinetische Energie und die Driftgeschwindigkeit) und schließlich die Transportkoeffizienten berechenbar. Letztere gehen in die Maxwell'schen Gleichungen ein, die die elektrischen und magnetischen Feldgrößen liefern. Aufgrund der Kompliziertheit des Boltzmann-Gleichungssystems sowie des Umstandes, dass die Plasmen stets von idealen Plasmen abweichen, ist eine exakte statistische Beschreibung auf dieser Basis derzeit nicht zufriedenstellend möglich. Es gibt zahlreiche Modelle, mit denen Plasma und Raumladungszonen getrennt beschrieben werden [16].

2.4.2 Elektronenstoßprozesse im Gas

Elastische Stöße

Elastische Stöße von Elektronen mit Atomen sind darstellbar in der Form:



A - Atom

e^{-} - elektron

Sie bewirken mit der Impulsänderung eine Einstellung der Driftgeschwindigkeit durch ein Gleichgewicht zwischen Energieaufnahme und Energieabgabe und eine Bahnänderung der Elektronen.

Ionisierung

Ionisierende Stöße der Art:



A^{+} - Ion

Sie sind bestimmend für die Aufrechterhaltung der Trägerdichte und damit für die Stationarität der Entladung durch Trägervervielfachung im elektrischen Feld (Lawineneffekt).

Anregung

In einem atomaren Gas besteht die Anregung aus dem Elektronenübergang auf höhere Zustände durch quantisierte Energieabsorption. Diese Anregung wird formal mit Stern gekennzeichnet:



A^{*} - angeregter Zustand

Die angeregten Zustände unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Lebensdauer und der Abgabe der absorbierten Energie. Von den sogenannten Resonanzniveaus erfolgt bereits nach sehr kurzer Zeit (10^{-8} s) ein Übergang in den Grundzustand unter Emission optischer Strahlung. Metastabile Zustände haben eine Lebensdauer bis in den Sekundenbereich. Sie spielen eine wichtige Rolle bei Anregung, Ionisation oder Dissoziation anderer Teilchen durch Zerfall des metastabilen Zustandes bei Stoßprozessen. Bei Molekü-

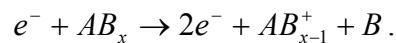
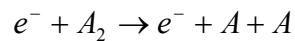
len bestehen neben der Elektronenanregung noch zwei weitere Möglichkeit der Energieaufnahme:

- Rotationsanregung entsprechend der Rotation des gesamten Moleküls um irgendeine Achse
- Schwingungsanregung, die die Bewegung der Atomkerne gegeneinander (Molekülschwingungen) charakterisiert.

Die Energiebeträge zur Rotation- und Schwingungsanregung sind gequantelt (h - Plancksche Wirkungsquantum) und die Gesamtanregungsenergie ist näherungsweise als Summe von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsanregung darstellbar, wobei der Anteil an der Gesamtenergie in der angegebenen Reihenfolge stark abfällt.

Dissoziation

In Molekülgasentladungen bewirken Elektronenstöße zusätzlich Dissoziationen der Art:



A, B - Atome

A₂, AB_x - Moleküle

das heißt das Aufbrechen von Bindungen zwischen Atomen, die mit einer Ionisation und Druckänderung verbunden sein kann. Die Dissoziation ist mit einer Erhöhung der Reaktivität des Gases verbunden und ermöglicht die niedrige Prozesstemperatur bei der plasmagestützten Oberflächenbearbeitung.

Elektronenanlagerung

Eine Reaktion des Types:



also eine Vereinigung eines Neutralteilchens mit einem Elektron zu einem negativen Ion, wird als Elektronenanlagerung bezeichnet. Aufgrund der elektronischen Struktur besitzen Edelgase eine geringe, hohlenhaltige Gase eine starke Neigung (Elektronenaffinität) zur Elektronenanlagerung [16].

2.4.3 Atom-, Molekül- und Ionenreaktionen im Gas

Zu den zwei wichtigsten Wechselwirkungen in Niederdruckplasmen gehören elastische Stöße und Umladung. Elastische Stöße von Ionen und einschließlich die Umladung der Ionen führen dazu, dass folgende Reaktionen stattfinden können:



Im elektrischen Feld beschleunigte Ionen können auf diese Weise ihre Ladung abgeben, so dass Neutralteilchen mit hoher kinetischer Energie entstehen. Auch die umgekehrte Reaktion ist möglich [16].

2.4.4 Ionen- und Neutralteilchenbeschuß von Oberflächen

Die Energie der auftreffenden Teilchen ist zum größten Teil dafür ausschlaggebend, welche prinzipiellen Vorgänge dominieren: Abstäubung von Targetteilchen (Sputterätzen, SIMS), Emission von Elektronen (Aufrechterhaltung von Gasentladungen), Reflexion, Oberflächenmodifizierung (Vor- und Nachbehandlung), chemische Reaktion und Desorption von Reaktionsprodukten (Plasmaätzen), Abscheidung (Kondensation, Adsorption, Chemisorption, Modifizierung des Schichtwachstums, Plasma-CVD), Einbau von Teilchen (Ionenimplantation), Strukturveränderung (Strahlenschaden, Zersetzung/Vernetzung organischer Stoffe) und Erwärmung.

Bei Niederdruckgasentladungen liegt die Energie unter 5 keV, so dass eine Ionenimplantation nicht erfolgt. Eine Zerstäubung der Oberfläche wird bei Energien größer als 50 eV merklich. Der Energiebereich von 100 bis 1000 eV wird auch zur Modifizierung der Oberfläche, vor allem vor Beschichtungen, genutzt.

Überlagert man der chemischen Reaktion einen senkrecht zur Oberfläche gerichteten Ionenbeschuss, so tritt der Materialabtrag bevorzugt in Richtung des Ionenbeschusses auf. Im Bereich der Wände kann es zu Ionenreflexion kommen, die in Abhängigkeit von der Strukturbreite zu Profilveränderungen führt. Die freie Weglänge der Ionen ist unter üblichen Plasmabedingungen (5-500 Pa) mit 20 bis 10^4 μm groß. Die sich ergebenden Strukturen sind im Idealfall durch senkrechte Wände gekennzeichnet. Das Maskenprofil verändert sich ebenso während des Plasmaätzprozesses. Eine Reihe von Elementen reagiert spontan mit den Molekülen Cl_2 oder F_2 . Dazu gehören Si (mit F_2 , Cl_2) und Al (Cl_2). Der Oberflächenmechanismus des Ablösens von Atomen über flüchtige Verbindungen wurde für Si besonders eingehend untersucht. Mit jeder F-Anlagerung erfolgt eine weitere Lockerung des Si im Gerüst bis hin zu einer Ablösung des flüchtigen Endprodukts SiF_4 in die Gasphase. Der Beschuss der Oberfläche mit Ionen hat einen gestörten Oberflächenbereich zur Folge, wobei durch das Eindringen der Ionen über eine Tiefe von einigen Monolagen Bindungsbrücken und ionenaktivierte Strukturwandlung erzeugt werden. Darüber hinaus findet unter den Bedingungen des Plasmaätzens eine erhebliche Readsorption des abgetragenen Oberflächenmaterials statt (amorphisierte Oberflächenschicht) [16].

Von den Aluminiumhalogeniden sind nur AlCl_3 über die Dimerisierung zu Al_2Cl_6 und AlBr_3 bei Raumtemperatur für Ätzprozesse hinreichend flüchtig. Der Ätzprozess des Aluminiums läuft mit Cl-haltigen Ätzgasen über die Bruttoreaktion:



wobei in der Gasphase AlCl_3 und Al_2Cl_6 im Gleichgewicht vorliegen. Reines Aluminium wird von Chlor spontan angegriffen. Dadurch sollte ein isotroper Ätzangriff erwartet werden. Dieser Angriff wird durch den früher beschriebenen Mechanismus der Seitenwandpassivierung eingeschränkt und ist so steuerbar. Um die Anisotropie zu gewährleisten, werden dem Gas zusätzlich Inhibitoren beigefügt. Dies wird zum Beispiel durch Zugabe von N_2 (ergibt BN, AlN), kohlenstoffhaltigen Gasen (CH_4 , CF_4), durch Erosion des Fotolacks, oder durch BCl_3 erreicht. Während BCl_3 stark reduzierend wirkt und damit O_2 und Feuchtigkeitsspuren im Reaktor bindet, besitzt CCl_4 diese Wirkung erst in Form der im Plasma gebildeten CCl_x -Radikale. Die hohe Neigung des AlCl_3 zur Bil-

dung von Komplexverbindungen schließt nicht aus, dass die Ätzreaktion zur Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte in Form von Komplexverbindungen führt. Bei Verwendung von Al-Si- und Al-Si-Cu-Legierungen stellt Si kein prinzipielles Problem dar, da es über die Bildung von SiCl_4 ebenfalls abgetragen wird. Ein Problem könnte die circa 5nm dicke Al_2O_3 -Schicht sein, die sich auf der Al-Oberfläche bildet und nicht mit Cl reagiert. Dieses Oxid wird fast ausschließlich durch Ionenbeschuß aus dem Plasma (Ionenätzen) entfernt.

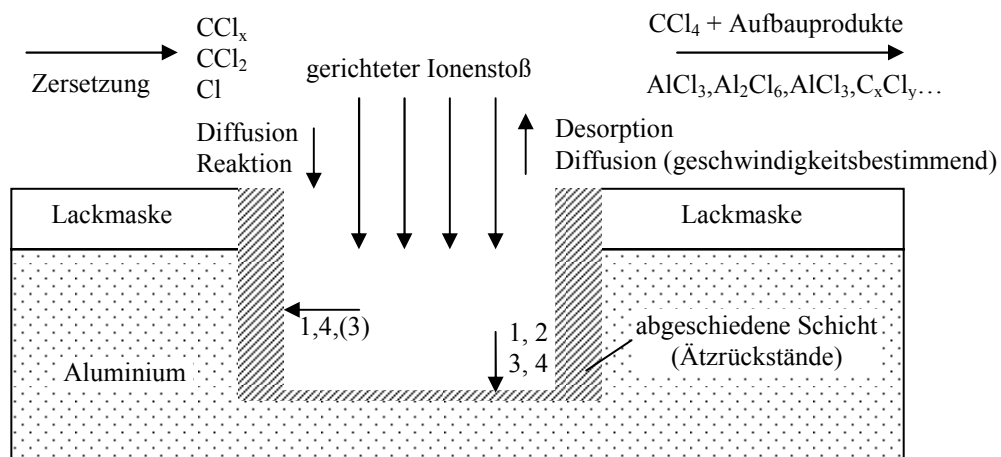


Abb.22 Schematische Darstellung der anisotropen Al-Ätzung und der Schicht der Ätzrückstände; 1 - Schichtabscheidung durch Rekombination (isotrop), 2 - Schichtabtrag durch Sputtern (anisotrop), 3 - Schichtabtrag durch Reaktion mit Ätzprodukten (Anisotropieverstärkung), 4 - Schichtabtrag durch Reaktion mit der Gasphase (isotrop). Während des Prozesses werden reaktive Radikale erzeugt, die dann zur Oberfläche diffundieren. Die Radikale werden an der Oberfläche adsorbiert und diffundieren dann bis zum Ätzreaktionsort. Nach der Ätzreaktion desorbieren die Reaktionsprodukte von der Oberfläche, diffundieren in den gasdurchströmten Bereich und werden durch ein Vakuumsystem abtransportiert.

Das Ätzprodukt AlCl_3 führt in Kopplung mit dem Ionenbeschuß zu einem starken Angriff des Fotolacks. Nach dem Ätzprozess stellt Korrosion bei Vorhandensein von Feuchte ein ernsthaftes Problem dar. Folgendes Reaktionsschema ergibt sich zwischen dem restlichen Chlor und Al bei Gegenwart von Feuchte:



Dies bedeutet, dass eine katalytische Reaktion vorliegt, da das entstehende HCl erneut mit Al reagiert. Außerdem genügt bereits das Vorhandensein von H₂O, um mit dem Reaktionsprodukt Al₂Cl₆ den Korrosionsprozess zu starten [6,16,18].

2.4.5 Plasmachemische Lackentfernung

Für den Lackabtrag lassen sich zwei Mechanismen unterscheiden. Bei dem ersten chemisch determinierten Mechanismus ist die Bereitstellung aktiven Sauerstoffes für die Ätzrate bestimmend. Demzufolge sind die Sauerstoffdissoziationsraten und die Diffusion zur Lackoberfläche entscheidend. Dabei kann man von einem weitgehend oxydativen Abbau des Fotolacks zu CO, CO₂ und H₂O ausgehen. Die Abtragsrate $R_{\bar{A}}$ wird in diesem Fall stark von der Polymerstruktur bestimmt:

$$R_{\bar{A}} \sim \frac{N}{N_C - N_O} \quad (1.14)$$

$R_{\bar{A}}$ - Abtragsrate

N - die Zahl der Atome/Monomereinheit

N_C - die Zahl der C-Atome/Monomereinheit

N_O - die Zahl der O-Atome/Monomereinheit

Allgemein werden für aromatische Kohlenwasserstoffe niedrigere Ätzraten als für aliphatische Strukturen erwartet. Bei Erhöhung des Ionenstromes und der Ionenenergie bewirkt die zunehmende physikalische Komponente eine stärkere Aktivierung der Oberfläche. Dies ist verbunden mit dem Abtrag von Polymerbruchstücken, die partiell oxydiert sein können und in der Gasphase zu CO, CO₂ und H₂O weiteroxydiert werden. In dem Fall ist die Ätzrate der Stromdichte (und damit der Plasmaleistung) proportional, wobei eine geringere Strukturabhängigkeit zu erwarten ist.

Parallel zu den oben beschriebenen Prozessen findet während des Lackentfernungsprozesses in den Ätzrückständen ein Austausch der Cl-Atome gegen die O-Atome statt.

2.5 Nasschemische Reinigung

Nachdem der Aluminium-Plasma-Ätzprozess abgeschlossen ist, müssen vor der Fortsetzung des Herstellungsprozesses die auf den Seitenwänden entstandenen Ätzrückstände vollständig entfernt werden. Die Reinigung soll so ablaufen, dass die Aluminiumleiterbahnstrukturen nicht angegriffen oder beschädigt werden [86].

Die Entfernung der Ätzrückstände geschieht nach üblichen Verfahren durch einen Nassreinigungsschritt mittels einer Lösung, die als Stripper oder Stripperlösung bezeichnet wird.

Die auf dem Markt kommerziell eingesetzten Stripper enthalten hauptsächlich einen Komplexbildner, einen Korrosionsinhibitor und ein polares Lösungsmittel. In dem Stripper EKC265 (Fa. DuPont) sind das dementsprechend Hydroxylamine, Diglykolamine (2-(2-aminoethoxy)-ethanol), Katechol (1,2-Dihydroxybenzol) und Wasser (Abbildung 23):

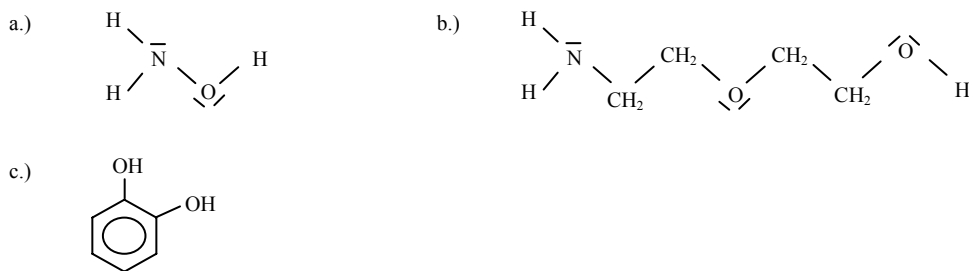


Abb. 23 Chemische Struktur a.) Hydroxylamine, b.) Diglykolamine (2-(2-aminoethoxy)-ethanol), c.) Katechol (1,2-Dihydroxybenzol).

Das Entfernen der Ätzrückstände erfolgt durch das Eindringen des Strippers in die Ätzrückstände, nucleophiler Angriff, ausgelöste Redoxreaktionen, Bildung der Chelatkomplexen und das Auflösen und Abtransportieren der entstandenen Komponente.

Die Amine lösen nicht nur die eingebauten Lackmoleküle sondern auch die Bestandteile der Ätzrückstände, die einen sauren Charakter aufweisen.

Der Wasser-Anteil ermöglicht das Entfernen der anorganischen Reste und Komplexverbindungen und das polare organische Lösemittel unterstützt das Auflösen der organischen Bestandteile.

Die Reinigungslösungen für metallisierte Halbleiterscheiben wie EKC265 oder ACT935 sind Lösungen, deren pH-Wert im basischen Bereich liegt.

Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten der EKC265 betragen circa 15 Gewichtsprozent Wasser, 15 Gewichtsprozent Hydroxylamin, 5 Gewichtsprozent Katechol und 65 Gewichtsprozent eines Diglykolamins [19].

Um das Korrosionsverhalten (Leitfähigkeit) des Strippers zu optimieren, werden den zu gut elektrisch leitenden Flüssigkeiten (Lösungen auf der wässrigen Basis) schlecht elektrisch leitende Flüssigkeiten (organische Substanzen) zugemischt. Typische Prozesstemperatur liegt im Bereich 70-80 °C und Prozesszeit im Bereich zwischen 10-30 min.

Es können aber auch rein anorganische Stripper eingesetzt werden zum Beispiel basierend auf verdünnten Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Lösungen. Die DSP Lösungen (DSP, diluted sulfuric acid peroxid mixture) enthalten neben den Hauptkomponenten auch bestimmte Additive zum Beispiel geringe Mengen Flusssäure im Konzentrationsbereich von 10 bis 100 mg/kg. Im Fall von Tankanlagen liegt die HF Konzentration in der Regel bei 10 mg/kg. Bei der Nutzung der Stripperlösung auf Spinetchern werden üblicherweise HF Konzentration bei 100 mg/kg eingesetzt. Ein Nachteil der Flusssäure als ätzendes Additiv besteht darin, dass Flusssäure eine leichte Ätzrate auf Aluminium und Aluminium/Kupferlegierungen aufweist. Das Risiko der eventuellen Korrosion der Metallstrukturen ist in dem Fall größer als beim Einsatz von EKC-Stripper. Zu den Vorteilen gehören niedrige Herstellungskosten und kurze Prozesszeiten (bis 5 min). Die Ätzrückstände trennen sich von der Metalloberfläche teilweise durch das Unterätzen ab und werden durch die Flüssigkeit fortgespült (lift-off). Die freigelegte Aluminiumoberfläche wird anschließend durch das Wasserstoffperoxid und die entstehende Aluminiumoxid-Schicht wieder passiviert [20].

Die HF-Konzentration muss sehr genau eingehalten und kontrolliert werden. Eine zu hohe Konzentration führt zum Angriff auf die Metalloberfläche, bei einer zu niedrigeren Konzentration wird ausreichende Reinigungswirkung nicht mehr gewährleistet. Eine entsprechende Kontrolle ist mit einer Anlage-Online-Analytik und einem entsprechendem Dosiersystem möglich.

2.6 Ätزرückstände - Stand der Literatur

In den Artikeln von Li [21], Proost [22] und Czuprynski [23,24] wurden die Ätزرückstände mittels XPS-Analytik untersucht. Li [21] und Proost [22] benutzten die analytische Methode, um den Einfluss von einzelnen Prozessschritten in der Reinigungssequenz des Metallstrukturierungsblocks auf die Zusammensetzung der Ätزرückstände zu untersuchen (Tabelle 2). Die XPS-Analyse wurde ex-situ durchgeführt.

Die nach dem Lackentfernen erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die meisten organischen Verbindungen und die Cl-Atome mit dem Schritt entfernt werden konnten. Die C-Konzentration sank von 53,3% auf 20,3% beziehungsweise auf 14,8% je nach der Prozessführung. Die Al-Konzentration stieg gleichzeitig von 3,8% auf 20,0%.

Die meisten Cl-Atome (19,8%) wurden durch O-Atome ersetzt. Die Cl-Endkonzentration lag bei 3,3%. Dementsprechend stieg die O-Konzentration von 20,6% auf 50,0% im Fall des DSQ-Prozesses ohne CF₄-Anteil und auf 23,5% mit CF₄-Anteil. Durch die Zugabe des CF₄-Gases im DSQ-Prozess wurde eine bessere Löslichkeit der Ätزرückstände in dem nachfolgenden Wasser-Reinigungsschritt erreicht.

Nach dem Wasser-Reinigungsschritt sank die F-Konzentration von 40,3% auf 24,6% und die O-Konzentration stieg von 23,5% auf 32,7%. Li [21] beobachtete zusätzlich Cu-Anreicherungs effekte bis zu 1%.

	Al	C	Cl	F	O	Ti	Cu
RIE 20 nm Ti/80 nm TiN/ 500 nm Al (0,2 % Cu)/ 10 nm Ti/ 60 nm TiN	3,8%	53,3%	19,8%	1,0%	20,6%	0,0%	0,1%
RIE+DSQ (DSQ w/ H ₂ O) 20 nm Ti/80 nm TiN/ 500 nm Al (0,2 % Cu)/ 10 nm Ti/ 60 nm TiN	20,0%	20,3%	3,3%	2,6%	50,0%	1,8%	0,6%
RIE+DSQ (DSQ w/ H ₂ O und CF ₄) 20 nm Ti/80 nm TiN/ 500 nm Al (0,2 % Cu)/ 10 nm Ti/ 60 nm TiN	18,0%	14,8%	0,0%	40,3%	23,5%	1,9%	0,2%
RIE+DSQ (DSQ w/ H ₂ O und CF ₄) + DI-Water 20 nm Ti/80 nm TiN/ 500 nm Al (0,2 % Cu)/ 10 nm Ti/ 60 nm TiN	20,3%	17,5%	0,7%	24,6%	32,7%	1,9%	0,3%
Al-RIE 300 nm SiO ₂ / 1µm Al-Film (0,2 % Cu)	22,9%	15,5%	9,6%	1,0%	48,5%	n.a	1,1%
Al-RIE 300 nm SiO ₂ / 1µm Al-Film (0,2 % Cu) + DI-Water Rinse	25,3%	17,4%	4,6%	0,6%	49,7%	n.a	1,5%

Tab. 2 Zusammenfassung der ex-situ XPS-Ergebnisse; (n.a.- keine Angabe) [21,22].

Czuprynski [23,24] untersuchte Unterschiede in der Zusammensetzung der Ätzrückstände in Abhängigkeit von der Geometrie der Metallstrukturen und der Prozessführung mit Hilfe von in-situ XPS-Analytik (Tabelle 3 und 4). Die Konzentrationen der einzelnen Elemente wurden auf der Lackoberfläche, auf dem Substrat (Al-Oberfläche, SiO₂-Oberfläche), auf der strukturierten Scheibenoberfläche (mit einem Prozess-Stopp in Aluminium- beziehungsweise SiO₂-Schicht), auf der Seite der Lackmaske, auf der Oberfläche der Lackmaske und auf den Seitenwandschichten untersucht. Schematisch wurden die Messstellen in Abbildung 24 gezeigt:

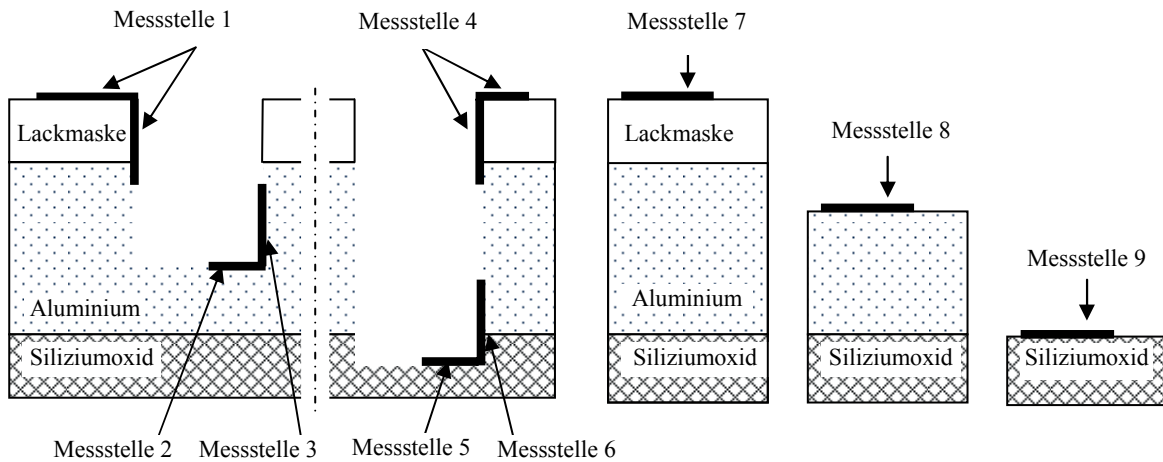


Abb. 24 Schematische Darstellung der Messstellen für XPS-Analytik aus der Tabelle 3 und Tabelle 4.

In Tabelle 3 sind Konzentrationen nach dem Prozessstopp in der SiO_2 -Schicht dargestellt.

Elementkonzentrationen nach RIE (Cl_2/BCl_3)/ gestoppt in SiO_2 Schicht	AlCl_xO_y	Cl	C	O
Photolack	11,0%	25,0%	52,0%	12,0%
Substrat	4,0%	17,0%	4,0%	34,0%
Overetchschicht (SiO_2)	7,0%	16,0%	8,0%	40,0%
Photolack Seite und Lackoberfläche	12,0%	23,0%	60,0%	13,0%
Al Seitenwand	12,0%	50,0%	28,0%	10,0%

Tab. 3 Elementkonzentrationen bei Prozessstopp in der SiO_2 -Overetch-Schicht [23,24].

Al-Cl-O-Verbindungen wurden nach dem Lackentfernungsprozess in allen untersuchten Bereichen gefunden. Ein Cl-reicher Kohlenstofffilm wuchs während des Plasmaätzprozesses verstärkt an den Seitenwänden, war aber auch auf den zu ätzenden Al-Bereichen

zu finden. Cl-Atome diffundierten durch diesen C-Film, um den Ätzprozess aufrechtzuerhalten. Die Aluminium-Seitenwände sind durch die Ätzrückstände gut geschützt.

Elementkonzentrationen nach RIE (Cl ₂ /BCl ₃)/ gestoppt in Al Schicht	Al	AlCl _x O _y	Cl	C	O
Photolack	n. a.	10,0%	34,0%	46,0%	10,0%
Substrat Al	18,0%	22,0%	34,0%	21,0%	4,0%
Overetchschicht Al	15,0%	17,0%	43,0%	21,0%	4,0%
Lack Seitenwand und Lackoberfläche	n. a.	12,0%	29,0%	47,0%	12,0%
Al Seitenwand	13,0%	25,0%	29,0%	29,0%	5,0%

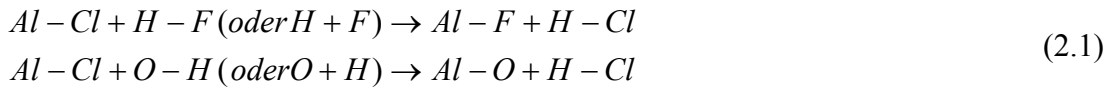
Tab. 4 Elementkonzentrationen bei Prozessstopp in der Al-Schicht; (n.a. - keine Angabe) [23,24].

Die im Fall von Plasmaätzprozessabbruch in der Al-Schicht gemessenen Konzentrationen sind in Tabelle 4 zu finden.

Die Unterschiede zu den in Tabelle 3 dargestellten Werten wurden dadurch verursacht, dass der Plasmaätzprozess nicht in der SiO₂-Schicht beendet wurde, sondern bereits in der Al-Schicht. Das Aluminium in Form von Al_xO_yCl_z wurde in allen Bereichen gefunden, das heißt auf der Lackoberfläche, auf der SiO₂- und Al-Oberfläche und in den Ätzrückständen. Beide Elemente, O und Cl, konnten bei allen Prozessvarianten und in jeder Schicht nachgewiesen werden. In den Seitenwandschichten wurde mehr Cl als auf der Substratoberfläche gemessen. Nachdem der Plasmaätzprozess in die SiO₂-Schicht fortgesetzt wurde, stieg die C-Konzentration in den Ätzrückständen eindeutig. Nach dem vollständig beendeten Ätzprozess bestanden die Ätzrückstände aus Al_xO_yCl_z-, Cl- und C-Verbindungen.

Ergebnisse der Untersuchung der Ätzrückstände nach Al-Plasmaätzen mit Cl-Gasen und nach Lackentfernen mit F und H₂O sowie Korrosions-Mechanismen wurden in dem Artikel von Jimbo [26] dargestellt. Die Schichten wurden ähnlich, wie bei [21,22,23,24], mit XPS analysiert. Die nach Lackentfernen gemessene Al-Konzentration lag bei einem 10 mal höheren Wert als die Konzentration vor dem Lackentfernen.

Im Lackentfernungsprozess mit einem F-Anteil erfolgte eine Umwandlung der AlCl_3 -Moleküle zu wasserlöslichen AlF_3 -Verbindungen, die im nachfolgenden Rinse-Step mit Hilfe von Wasser entfernt werden konnten. Wenn folgender Mechanismus angenommen wird (2.1):



dann sinkt die Cl-Konzentration in den Ätzrückständen und damit auch das Risiko der Al-Korrosion, die durch eingeschlossene Cl-Atome verursacht wird.

In [27] wurden gasförmige Plasmaätzprodukte mit in-situ FT-IR analysiert. Cleland [27] stellte die Anwesenheit des Dimers Al_2Cl_6 und gleichzeitig seine partielle Defragmentierung während des Plasmaätzprozesses fest. Es wurden gleiche Ergebnisse bei niedrigerer (50°C) und höherer (120°C) Proben-Temperatur erzielt. In der Gas-Atmosphäre wurde vor allem die Anwesenheit des Dimers festgestellt.

Über ähnliche Ergebnisse berichtete Teraoka in [28]. Nach dem Überwinden der 4 kcal/mol betragenden energetischen Barriere adsorbierten Cl_2 -Moleküle auf der Aluminium-Oberfläche. Die Aktivationsenergie der Al-Cl-Verbindungen liegt bei 22 kcal/mol. Die Cl-Atome bleiben bevorzugt in der Nähe der Oberfläche und diffundieren nicht in die Tiefe der Schicht. Die Cl-Verbindungen können die Oberfläche in Form von Al_2Cl_6 (bei Raumtemperatur) oder AlCl_3 (bei höheren Temperaturen) verlassen. Es wurde beobachtet, dass sich die AlCl_x -Schichtdicke während des Plasmaätzprozesses nicht ändert.

3 Analytische Charakterisierungsmethoden

Ein Überblick über die analytischen Verfahren bietet Abbildung 25:

analytisches Verfahren	Auflösung	Nachweisgrenze		
				at/cm ²
XPS	10 µm	SEM/EDX	100 at%	
SIMS	20 µm	Auger	10 at%	
FTIR	15 µm	ESCA/XPS	1 at%	
Raman	1 µm	FTIR	0,1 at%	
SEM/EDX	0,5 µm	Raman		
TOF-SIMS	2000 Å	SIMS	10 ppm	
Auger	1000 Å		100 ppb	
			10 ppb	
			1 ppb	
			2e9 TOF-SIMS	

Abb. 25 Analytische Verfahren mit seiner geometrischen Auflösungs- und Nachweisgrenze [29].

Um sowohl qualitative als auch quantitative Informationen über die Ätزرückstände zu bekommen, wurden in der vorliegenden Arbeit folgende Methoden angewendet:

SEM mit EDX - Scanning Electron Microscopy mit Energy Dispersive X-Ray Spectrometry

AES - Auger Electron Spectroscopy

TEM - Transmission Electron Microscopy

XPS/ESCA - X-Ray Photoelectron Spectroscopy/Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

ToF-SIMS - Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

Raman - Raman Spectroscopy

FT IR - Micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

In Abbildung 26 können unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und der angeregten Probe gefunden werden. Die Wechselwirkungen sind eine Basis für unterschiedliche analytische Verfahren, die die Charakterisierung der Proben ermöglichen [30].

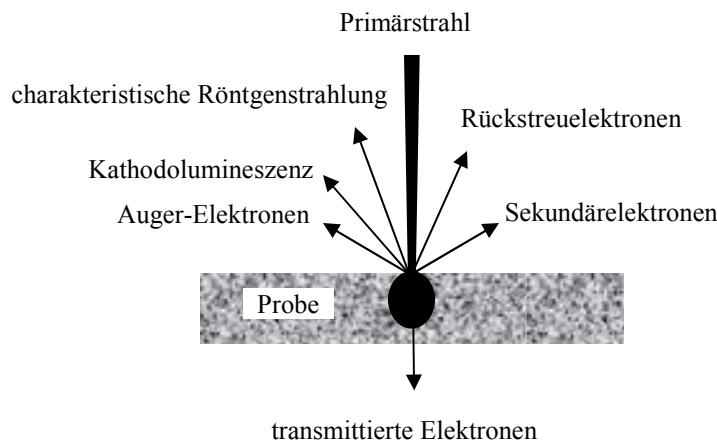


Abb. 26 Wechselwirkungsprozesse bei der Anregung der Probe mit einem Elektronenstrahl (Primärstrahl): Rückstreuielektronen, Sekundärelektronen, transmittierte Elektronen, Auger-Elektronen, Kathodolumineszenz und Röntgenstrahlung.

3.1 Scanning Electron Microscopy mit Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (SEM mit EDX)

Das Prinzip der SEM-Analyse ist in Abbildung 27 dargestellt:

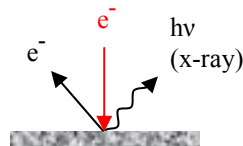


Abb. 27 Das SEM-Prinzip. Das Bild der Probe entsteht durch Wechselwirkungen zwischen Primär- und Sekundärelektronen. Die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen wird gemessen und angezeigt.

Das SEM-Bild ist ein synthetisches Bild, erzeugt durch Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen und Sekundärelektronen. Im Laufe einer Analyse erfolgt die Abrastung der Probe mit einem gebündelten Elektronenstrahl. Die Bilderzeugung erfolgt, indem die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen gemessen und angezeigt wird [42]. Ein schematischer Aufbau eines SEM-Mikroskops ist in Abbildung 28 dargestellt:

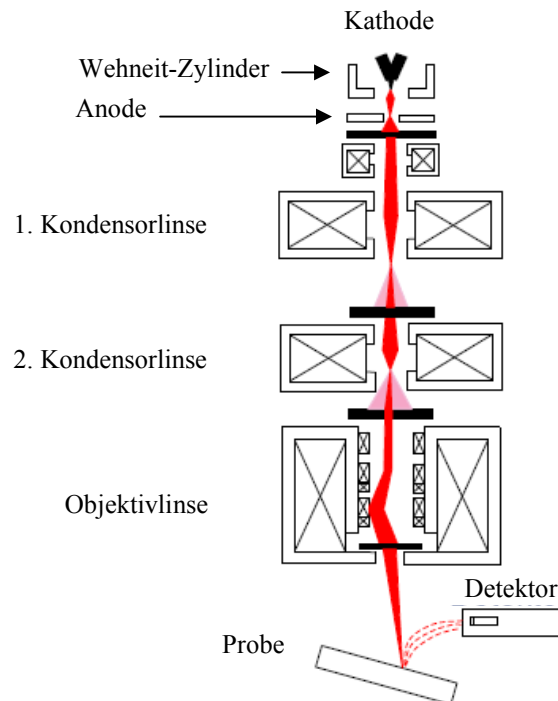


Abb. 28 Schematischer Aufbau eines SEM-Mikroskops: auf der Elektronenstrecke zwischen der Elektronenquelle und der Probe befinden sich eine Kathode, eine Anode, ein Wehneitzylinder, zwei Kondensorlinsen und eine Objektivlinse [30].

Eine Hochvakuumapparatur erstellt das im System notwendige Vakuum. Der Elektronenstrahl wird in einer Strahlenquelle erzeugt, durch Kondensorlinsen verkleinert und mit einer Objektivlinse auf der Probenoberfläche fokussiert. Der Detektor registriert Sekundärsignale und erstellt ein Bild. Als Strahlenquellen werden sehr oft Glühkathoden aus W oder LaB_6 oder Feldemissionskathoden verwendet [31].

Zur Materialanalyse mit EDX-Verfahren ist charakteristische Röntgenstrahlung genutzt. Beim photoelektrischen Effekt werden Elektronen aus dem Atomverband herausgeschlagen. Ein Atom mit einem fehlenden inneren Elektron befindet sich in einem angeregten Zustand. Nach einer typischen Zeit von 10^{-8} Sekunden geht es unter Energieabstrahlung wieder in den Grundzustand über. Hierbei sind zwei Mechanismen möglich: Röntgenfluoreszenz und Auger-Effekt. Wird die Beschleunigungsspannung der Primärelektronen so hoch gewählt, dass diese in der Lage sind ein kernnahes Elektron anzuregen, wird eine charakteristische Röntgenstrahlung emittiert (Abbildung 29).

Ein Elektron aus einer höheren Schale fällt beim Übergang in den Grundzustand in die durch den photoelektrischen Effekt entstandene Lücke. Die Energiedifferenz

$\Delta E = h \cdot \nu$ kann vollständig als Röntgenstrahlung abgegeben werden. Die Wellenlänge kann jedem Element zugeordnet werden [32].

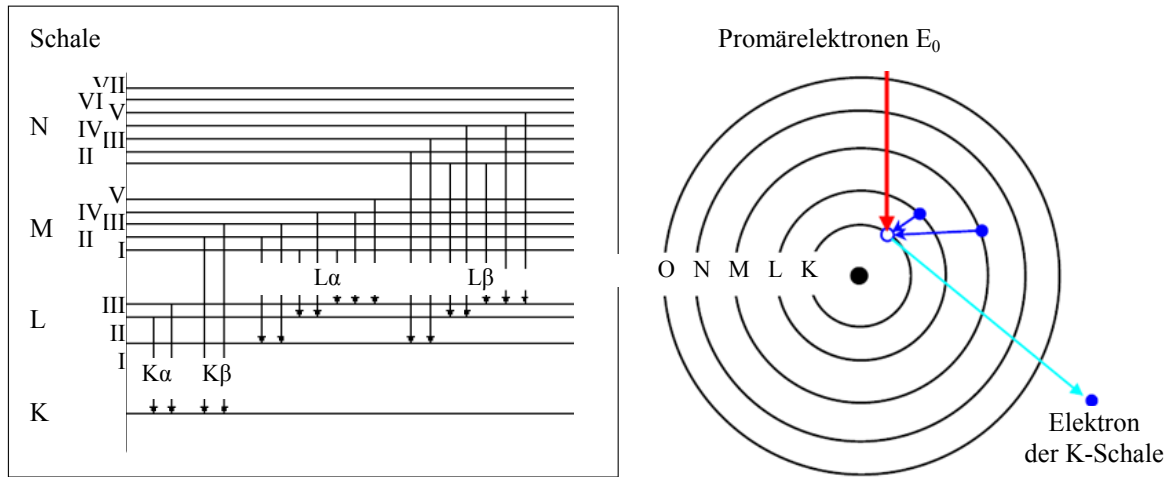


Abb. 29 Die Entstehung von elementenspezifischer Röntgenstrahlung während der EDX-Analyse. Bei genügend großer Beschleunigungsspannung der Primärelektronen wird ein kernnahes Elektron angeregt und eine charakteristische Röntgenstrahlung emittiert (Elektronen aus höheren Schalen füllen Elektronenlücken unter charakteristischer Energieabgabe) [32].

Werden Elektronen im Inneren des Materials durch eine Wechselwirkung mit der Atomhülle abgebremst, so wird die Energie in Form einer Bremsstrahlung abgegeben. Die Abhängigkeit der Röntgenquantenausbeute von der Ordnungszahl ist in Abbildung 30 dargestellt:

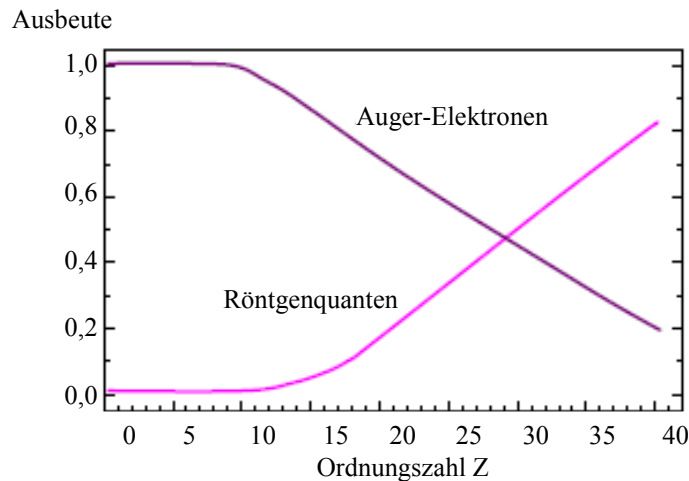


Abb. 30 Die Röntgenquantenausbeute und die Auger-Elektronen-Ausbeute in Abhängigkeit der Ordnungszahl der Elemente. Das Diagramm zeigt, wie sich die relative Ausbeute der Auger-Elektronen mit steigender Ordnungszahl zu Gunsten der Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung verringert [30].

Zu den Vorteilen dieser analytischen Methoden gehören eine gute spektrale Auflösung (ΔE 10 eV) und günstigere Nachweisgrenzen für Elemente mit niedriger Ordnungszahl. Nachteile der EDX-Analyse sind eine starke Geometrieabhängigkeit und eine eventuelle Schädigung der Probe durch Strahlstrom [33].

3.2 Auger Electron Spectroscopy (AES)

Das Prinzip der AES-Analyse ist in Abbildung 31 dargestellt:

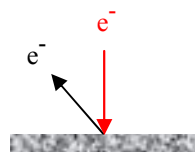


Abb.31 Das Prinzip der AES-Analyse. Ein Elektron wird aus der inneren Schale entfernt. Die freie Stelle wird von einem Elektron aus der äußeren Schale besetzt. Die dabei frei werdende Energie wird auf ein anderes Elektron übertragen und dieses wird emittiert und analysiert.

Beim Auger-Effekt wird zum Beispiel ein K-Elektron durch Röntgenstrahlung aus dem Atom entfernt (Photoelektron). In Folge dessen springt ein Elektron aus der L-Schale in die unbesetzte Stelle der K-Schale. Die frei werdende Energie wird auf ein anderes Elektron übertragen. Dieses Elektron aus einer höheren Schale verlässt auf-

grund der Energieaufnahme die Atomhülle. Das Atom ist zweifach ionisiert. Dieser Prozess wird Auger-Effekt, strahlungsloser Übergang oder interne Konversion genannt.

Der Röntgenprozess und der Auger-Prozess konkurrieren miteinander: bei leichten Atomen überwiegt der Auger-Prozess, da deren innere Elektronen weniger stark gebunden sind, bei schwereren Atomen der Röntgen-Prozess (Abbildung 30). Die Analyse der kinetischen Energie der Auger-Elektronen wird als AES bezeichnet [36].

Der schematische Geräteaufbau ist in Abbildung 32 gezeigt:

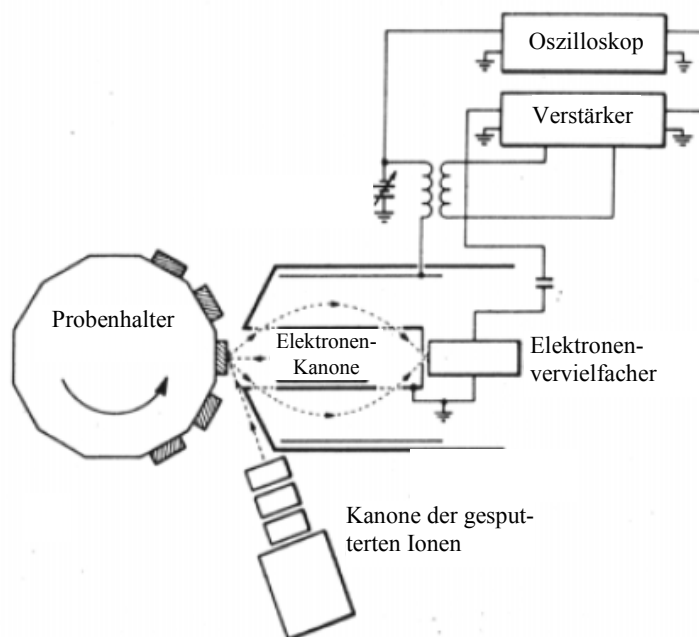


Abb. 32 Schematischer Aufbau eines AES-Spektrometers. Zu dem wichtigsten Anlagen-Teilen gehören: Probenhalter, Elektronen-Kanone, Kanone der gesputterten Ionen, Elektronenvervielfacher, Oszilloskop und Verstärker [35].

Die AES-Analytik kann sowohl für die Analyse der äußersten Oberfläche als auch zur Erstellung der Tiefenprofile verwendet werden. Die Oberflächensensitivität der Methode ist durch die maximale Austrittstiefe der Auger-Elektronen gegeben. Die maximale Austrittstiefe lässt sich mit der Universalkurve für die mittlere freie Weglänge bestimmen. Im Mittel beträgt sie zwischen 5 Å und 30 Å (Ausdringtiefe der Auger-Elektronen). Sowohl die hohe Oberflächenempfindlichkeit als auch das erreichbare laterale Auflösungsvermögen charakterisieren die AES als ein mikroanalytisches Verfahren. Durch die Kombination mit Ionenätzung/Sputtern wird die Messung der räumlichen

Elementenverteilung ermöglicht. Die Anwendung des Rasterprinzips erlaubt die flächenhafte Auger-Abbildung von Elementverteilungen an den Oberflächen [37].

3.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

Bei der TEM-Analyse wird eine sehr dünne Probe mit einem Elektronenstrahl durchgestrahlt. Das Prinzip ist in Abbildung 33 dargestellt:

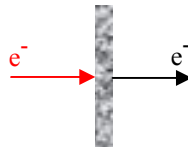


Abb. 33 Das Prinzip der TEM-Analyse. Die Probe wird mit einem Elektronenstrahl durchgestrahlt. Der elementare Wechselwirkungsprozess beim TEM ist die Streuung der einfallenden Elektronen an den Atomen der zu durchstrahlenden Probe. Dabei ändern sich in der Regel Amplitude und Phase des Elektronenstrahls.

In der TEM-Analyse durchstrahlt der Elektronenstrahl eine Probe, die in Form einer Lamelle in einer speziellen Befestigung platziert ist. Voraussetzung für die Transmission von Elektronen ist, daß die untersuchte Probe sehr dünn ist (0,1-0,3 μm dick) [40]. Aus diesem Grund ist die Präparation der zu untersuchenden Proben bei der Transmissionselektronenmikroskopie im Vergleich zu anderen Verfahren in der Regel sehr aufwendig. Ein entstandenes Bild wird durch eine Kamera aufgenommen und dann untersucht. Durch lokale Dichteunterschiede entsteht ein Phasenkontrast, der dann analysiert werden kann. Mit energiegefilterten Aufnahmen kann eine qualitative Analyse durchgeführt werden [38].

Der schematische Aufbau eines TEM-Mikroskops ist dem Aufbau eines SEM-Mikroskops sehr ähnlich (Abbildung 34):

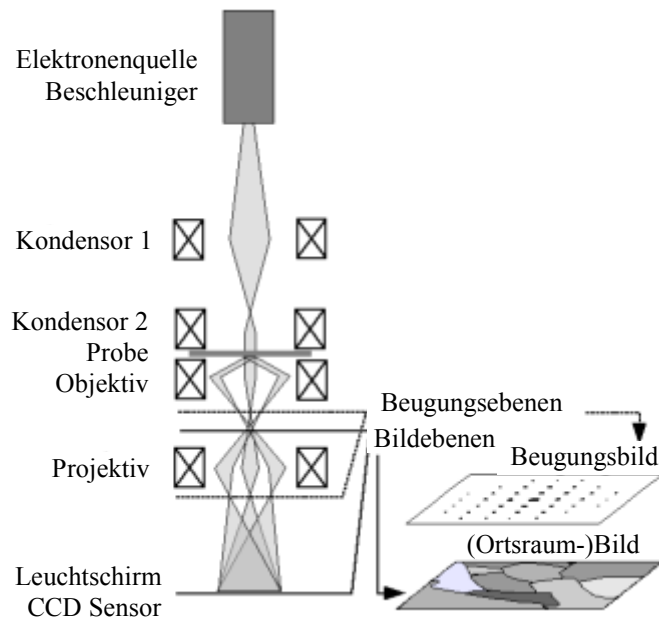


Abb. 34 Aufbau eines TEM-Mikroskopes: Elektronenquelle und Beschleuniger, Kondensator 1 und Kondensator 2, Probehalter, Objektiv-Linsen, Projektiv-Linsen, Leuchtschirm, CCD Sensor und ein System zur Bildaufnahme. Die TEM-Abbildung stellt ein zweidimensionales Mapping der Elektronenintensität in der Bildebene dar [84].

3.4 Electron Microscopy X-Ray Photoelectron Spectroscopy/Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (XPS/ESCA)

Werden Elektronen durch energiereiches Licht aus einem Material herausgeschlagen (Photoelektronen), so gilt $E_{\max} = h\nu - w$, wobei E_{\max} für die Elektronenenergie, $h\nu$ für die Lichtenergie und w für die Bindungsenergie des Elektrons steht (Abbildung 35):

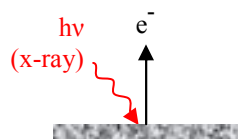


Abb.35 Das XPS-Prinzip. Die durch das Licht herausgeschlagenen Elektronen werden durch einen Detektor registriert, gezählt und analysiert. Die Detektor-Zählrate wird als Funktion der Energieeinstellung des Analysators aufgetragen. Ein Elektronenspektrum wird erhalten.

Ein Photoelektronenspektrometer ist prinzipiell wie folgt aufgebaut (Abbildung 36):

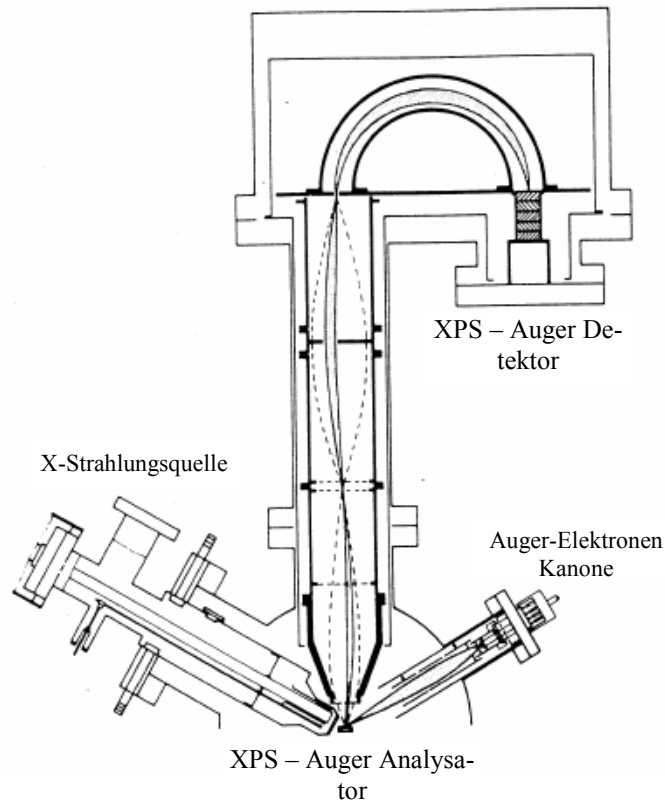


Abb. 36 XPS-Spektrometer mit Hauptbestandteilen: Auger-Elektronen-Kanone, XPS-Auger Detektor, X-Strahlungsquelle, XPS-Auger Analysator. Die Probe wird mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und die emittierten Elektronen werden mittels eines elektronischen Linsensystems auf einem Eingangsspalt fokussiert.

Von dort durchlaufen sie einen Energieanalysator, der so eingestellt wird, dass nur Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit (Energie) auf einem Ausgangsspalt fokussiert und schließlich registriert werden. Trägt man die Detektor-Zählrate als Funktion der Energieeinstellung des Analysators auf, so wird ein Elektronenspektrum erhalten [38].

Entscheidend für die Oberflächenempfindlichkeit ist die mittlere freie Weglänge λ der photogenerierten Elektronen im Material. Diese hängt stark von der kinetischen Energie der Elektronen ab und variiert nur wenig zwischen verschiedenen Materialien. Die mittlere freie Weglänge besitzt ein Minimum von circa $\lambda = 5 \text{ \AA}$ bei einer kinetischen Energie der Elektronen zwischen 50 und 70 eV. Für kinetische Energien bis 2000 eV, wie sie bei XPS vorkommen, steigt die freie Weglänge bis auf Werte von 10 bis 20 \AA an [89].

3.5 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)

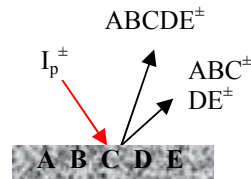


Abb.37 Prinzip der ToF-SIMS. Die durch Primärionen gesputterten Sekundärionen werden beschleunigt und je nach Masse durch ein Detektorsystem nachgewiesen.

Bei der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie werden durch ultra kurze Primärionenpulse Sekundärionen von dem zu analysierenden Oberflächenbereich ausgelöst. Die gesputterten und beschleunigten Sekundärionen laufen mit je nach Masse für die verschiedenen Sekundärionenarten unterschiedlichen Geschwindigkeiten eine Driftstrecke durch. Diese Sekundärionen werden mit hoher Zeitauflösung durch ein Detektorsystem nachgewiesen. Aus der jeweils gemessenen Flugzeit wird dann die zugehörige Masse des nachgewiesenen Sekundärions bestimmt. Wird der Primärionenstrahl über die Targetoberfläche gerastert, können Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung bis unter $1\mu\text{m}$ abgebildet werden. Im dynamischen Betrieb ist durch die Erhöhung der Primärionenstromdichte ein sukzessiver Abtrag des Probenmaterials möglich. Durch den quasisimultanen Probenabtrag mit der Spektrenaufnahme lassen sich Tiefenverteilungen von Sekundärionen mit einer Tiefenauflösung bis zu 1 nm darstellen.

Der schematische Aufbau eines ToF-SIMS Spektrometers ist in Abbildung 38 dargestellt.

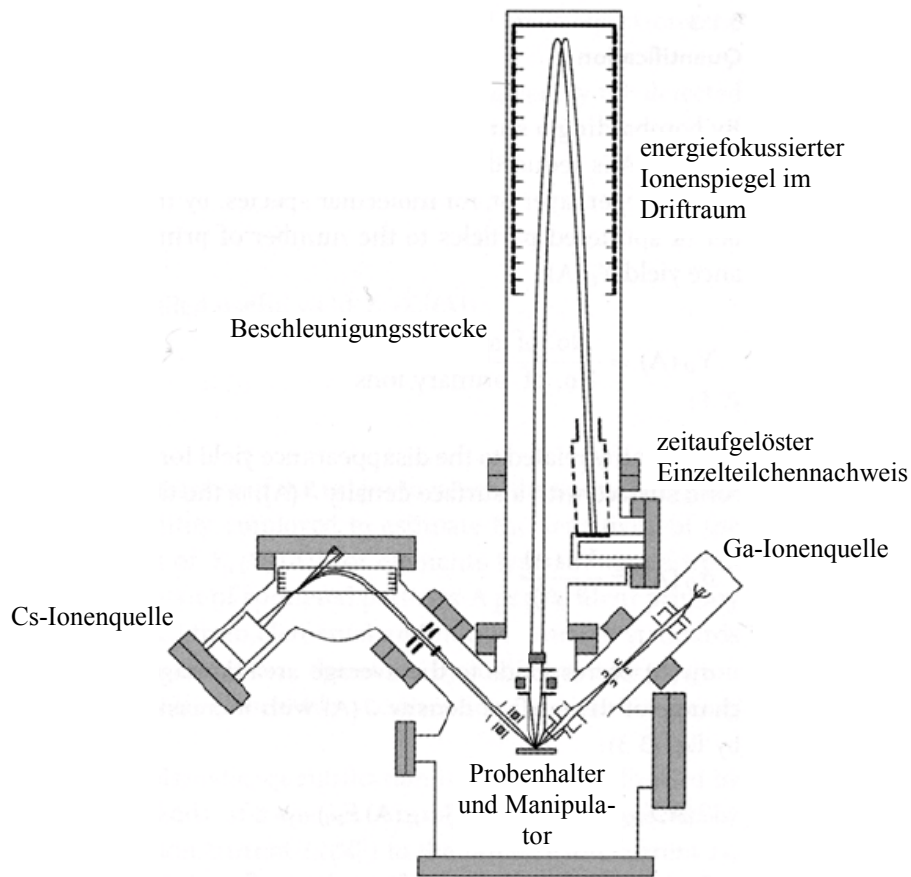


Abb. 38 Der schematische Aufbau eines ToF-SIMS Spektrometers mit Energiefokussierter Ionenspiegel im Driftraum, Beschleunigungsstrecke, Zeitaufgelöster Einzelteilchennachweis, Ga-Ionenquelle, Cs-Ionenquelle, Probenhalter und Manipulator [88].

3.6 Raman und FTIR Spectroscopy

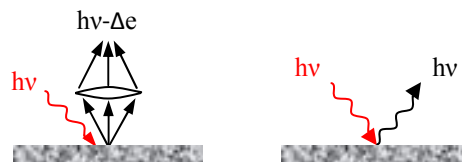


Abb. 39 Das Raman- und FTIR-Prinzip. Bei der Bestrahlung einer Probe mit monochromatischem Licht werden Lichtquanten absorbiert. Bei Raman wird die sogenannte Raman-Verschiebung und bei FTIR die Lichtabsorption gemessen.

Während Atome ausschließlich elektronische Energieniveaus haben und Spektrallinien zeigen, können Moleküle zusätzlich Schwingungs- und Rotationsenergie aufnehmen.

Die Schwingung lässt sich annähernd durch die parabolische Potenzialkurve des harmonischen Oszillators beschreiben. Die Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator liefert die diskreten Energiewerte für die Potenzialkurve (Abbildung 40):

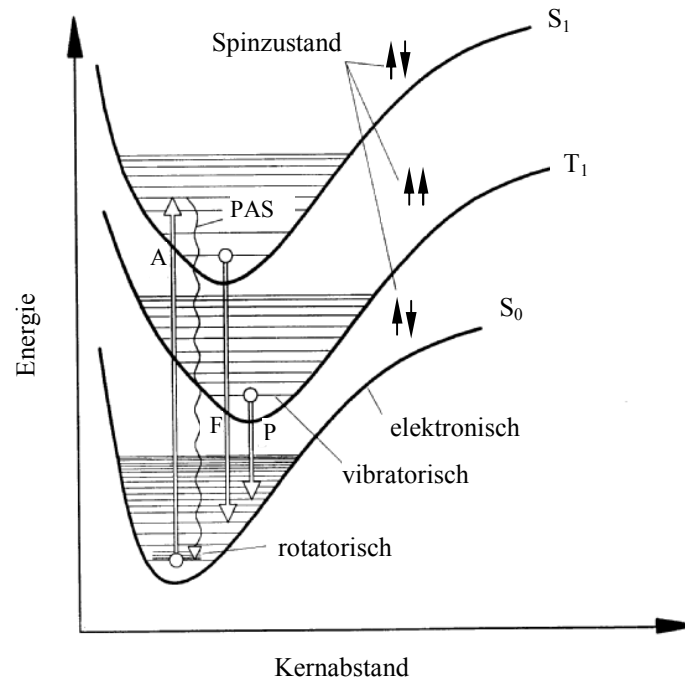


Abb. 40 Das Potenzialdiagramm eines zweiatomigen Moleküls. Angeregte Zustände zeigen einen größeren Kernabstand (Singulett S_1 , Triplett T_1). Die Gesamtenergie ist die Summe der elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Beiträge. Die der Absorption (A), Fluoreszenz (F), Phosphoreszenz (P) und Photoakustik (PAS) entsprechenden Übergänge sind eingezeichnet [38].

Aufgrund der Potenzialdiagramme (Abbildung 40) lassen sich Energie-Diagramme (Jablonski-Diagramme) und daraus die Spektren für die Anregung und Fluoreszenz-emission erstellen. Nach Anregung relaxieren die Moleküle schnell und strahlungslos mittels interner Konversion unter Wärmeabgabe stets bis zum vibratorischen Grundzustand des S_1 . Von dort aus wird schließlich der elektronische Grundzustand S_0 erreicht. Allerdings wird Fluoreszenz nur dann zu beobachten sein, wenn der S_1 -Zustand nicht viel schneller erreicht wird als die intrinsische Lebensdauer τ ist. Aus Abbildung 41 kann abgelesen werden, warum Absorptions- ($S_0 \rightarrow S_1$) und Emissionsspektren ($S_1 \rightarrow S_0$) Spiegelcharakter haben. Bei elektronischen Übergängen werden die entsprechenden vibratorischen Niveaus in umgekehrter Reihenfolge erreicht. Fluoreszenzbanden sind gegenüber den entsprechenden Absorptionsbanden stets zur größeren Wellenlänge hin

verschoben, ausgedrückt als Stokessche Verschiebung. Die Stokessche Verschiebung ist die immer auftretende Differenz der Wellenlängemaxima von Anregung und Emission, die charakteristisch für das individuelle Molekül ist [38].

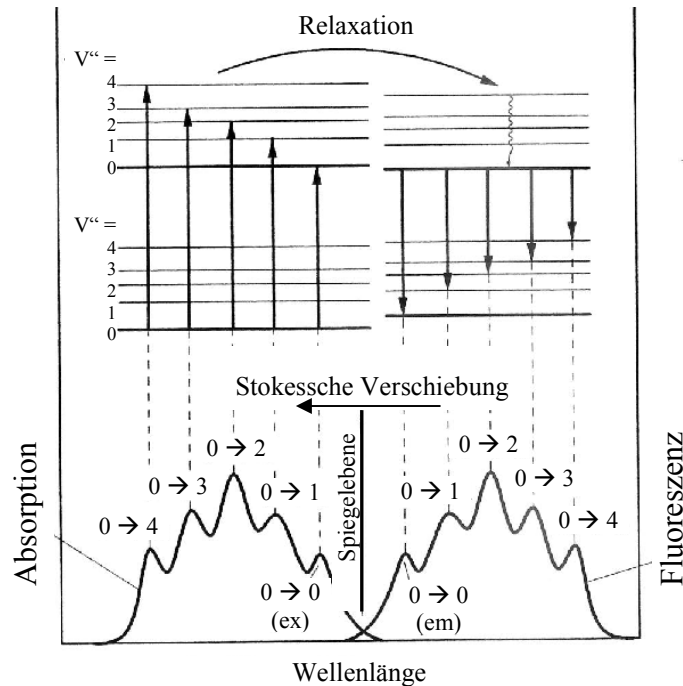


Abb. 41 Schematische Herleitung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren aus dem Energie-Diagramm. Unter einer Stokessche-Verschiebung versteht man die Wellenlängendifferenz maximalen Signalhöhe von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum [38].

Werden Moleküle mit monochromatischem Licht bestrahlt, zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie (Rayleigh- bzw. elastische Streuung) weitere, wesentlich schwächere Spektrallinien (Raman- bzw. inelastische Streuung), wie in Abbildung 42 zu erkennen:

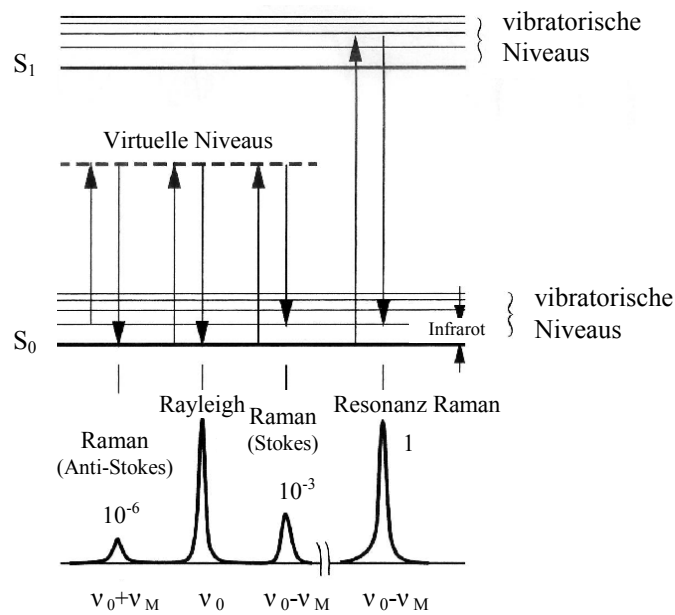


Abb. 42 Rayleigh-Peak bei der Frequenz ν_0 (Energiediagramm mit „virtuellen Niveaus“). Das untere Seitenband entspricht der Stokesschen, das obere der Antistokesschen Ramanlinie. Resonanz-Ramanlinien treten auf, wenn das gestreute Licht gerade einen elektronischen Übergang induziert (Absorption) [38].

Bei der Rayleigh-Streuung weist emittiertes Licht die gleiche Wellenlänge auf wie vor der Anregung.

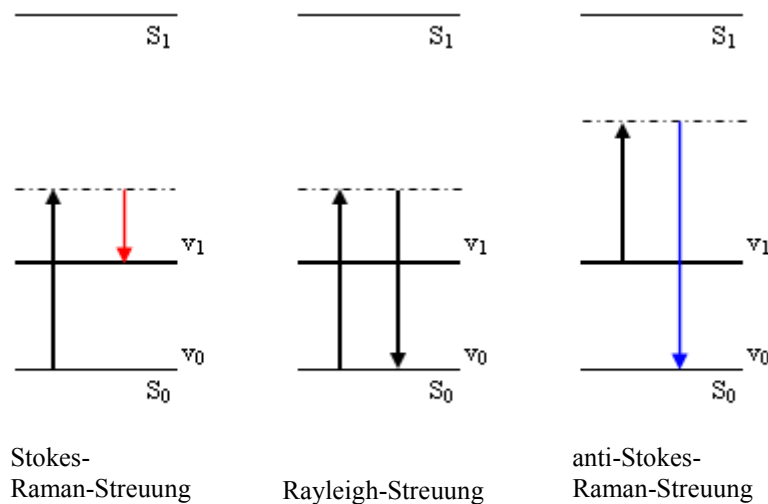


Abb. 43 Die schematisch dargestellte intensive Spektrallinie (Rayleigh- bzw. elastische Streuung) und weitere wesentlich schwächere Spektrallinien (Raman- oder inelastische Streuung); S_0 : elektronischer bzw. Schwingungsgrundzustand; S_1 : elektronischer- bzw. schwingungs-angeregter Zustand [43].

Im Gegensatz zur elastischen Streuung ändert sich bei der Raman-Streuung (unelastische Streuung) die Wellenlänge des Lichts [47]. Diese Wellenlängenänderung des Streulichts resultiert aus einer Wechselwirkung der einfallenden Strahlung (Photon) mit Schwingungsquanten des betreffenden Moleküls. Entweder besitzt das Molekül nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie, was einem energieärmeren Streulicht (roter Pfeil) entspricht (sogenannte Stokes-Linie) oder das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie, was einer höheren Energie des gestreuten Lichts (blauer Pfeil) entspricht (sogenannte Anti-Stokes-Linien). Ein Überblick bietet Abbildung 43 [44].

Anhand von Auswahlregeln kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen Infrarot-bzw. Raman-aktiv sind. Für ein Molekül mit Symmetriezentrum gilt, dass alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum sind, im IR-Spektrum verboten sind. Alle antisymmetrischen Schwingungen sind im Raman-Spektrum verboten (Alternativ-Verbot). Veranschaulicht wird dies in Abbildung 44.

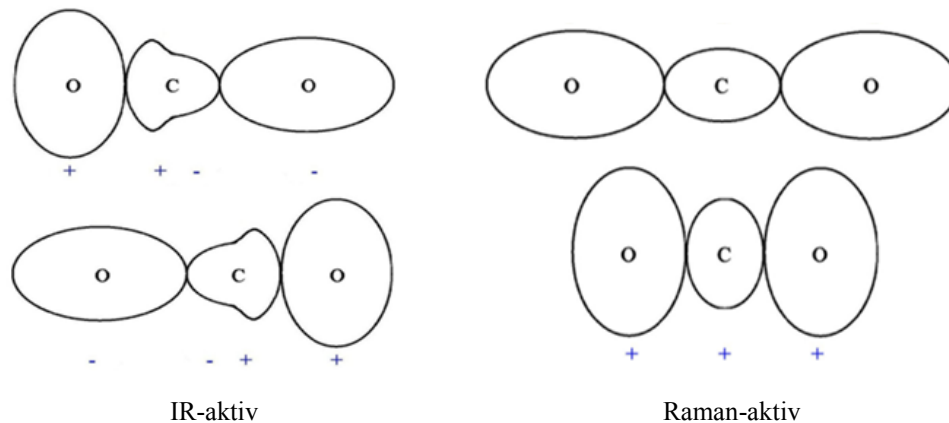


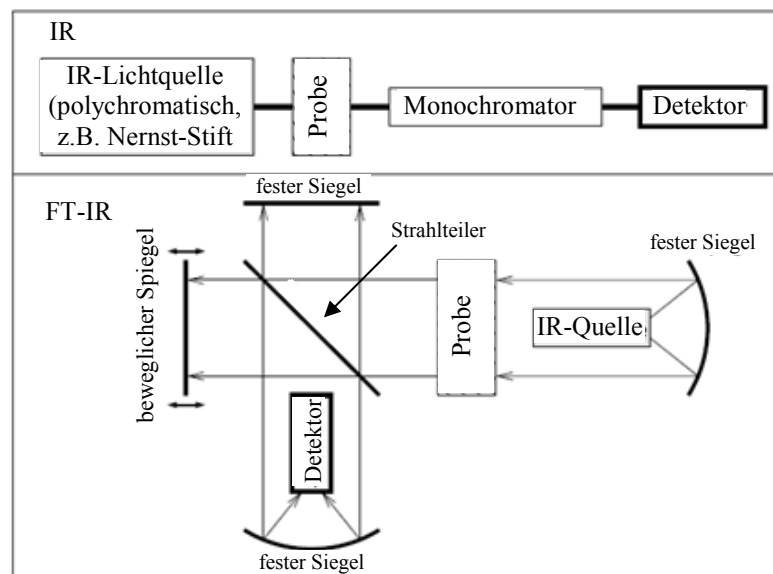
Abb. 44 IR-aktiv: Asymmetrische Schwingung; Polarisierbarkeit des Moleküls bleibt während der Schwingung im Mittel gleich und es ergibt sich keine Raman-Aktivität, Raman-aktiv: Symmetrische Schwingung [85].

Die Infrarot- und Raman-Spektroskopie ergänzen sich in ihrem Informationsgehalt. Asymmetrische Schwingungen führen zur Änderung des Dipolmoments und sind daher IR-aktiv und treten im Ramanspektrum nicht auf. Symmetrische Schwingungen führen

zur Änderung der Polarisierbarkeit, sie sind daher Raman-aktiv und treten im IR-Spektrum nicht auf [36].

Typische Anwendungen der Raman- und IR-Spektroskopie sind die Strukturbestimmung, die qualitative Analyse von Mehrkomponentensystemen und die quantitative Analyse. Ein schematischer Aufbau des FTIR- und Raman-Spektrometers ist in der Abbildung 45 dargestellt:

a.)



b.)

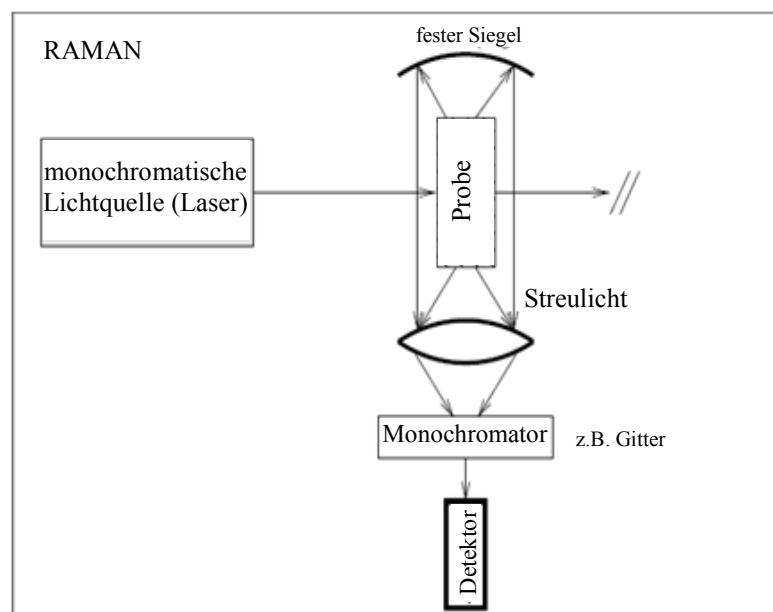


Abb. 45 a.) Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers : IR-Quelle, Probehälter, Strahlteiler, Detektor und ein Spiegel-System b.) Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers: monochromatische Lichtquelle (Laser), Probehälter, fester Spiegel, Monochromator und Detektor [45].

4 Experimenteller Teil

4.1 Al-Strukturierung

Zur Untersuchung der Eigenschaften der Ätzrückstände wurde der in Abbildung 46 dargestellte Prozessierungsblock gewählt:

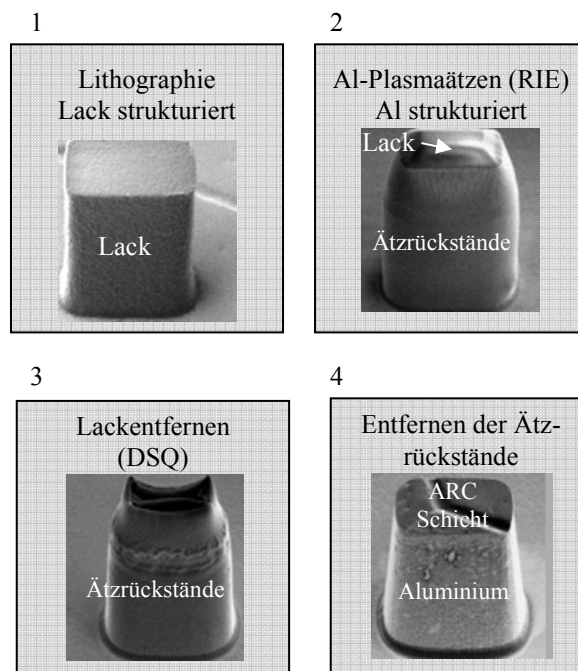


Abb. 46 Prozessablauf bei der Al-Strukturierung: 1.) Lithographie, 2.) Al-Plasmaätzen (RIE) mit dem 3.) DSQ-Lackentfernen-Prozess und 4.) nasschemisches Entfernen der Ätzrückstände.

Mit Hilfe einer definierten Lack-Maske wurden die Strukturen auf die Metallschicht übertragen. Während des RIE-Prozesses wurden die ungeschützten Al-Bereiche abgetragen und während des nachfolgenden DSQ-Prozesses (Down Stream Quartz) wurde die Lack-Maske zu CO_2 und H_2O oxidiert. Anschließend wurden die Ätzrückstände in einem nasschemischen Reinigungsschritt entfernt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Teststrukturen wurde der Gesamtablauf der Herstellung auf die in der Abbildung 46 genannten Prozesse beschränkt. Auf eine Si-Scheibe wurde mit Hilfe der PECVD-Technik eine 900nm dicke SiO_2 -Schicht abge-

schieden. In dieser Schicht wird bei der Standard-Prozessführung der Al-Ätzprozess automatisch gestoppt.

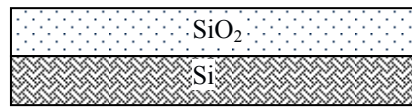


Abb. 47 Schematischer Aufbau der Schichtfolge nach SiO_2 -Abscheidung. Auf dem Siliziumsubstrat wurde eine SiO_2 -Schicht abgeschieden.

Als nächster Schritt wurde eine definierte Metallschicht aufgebracht. Der Aufbau der einzelnen Metallschichten ist technologiespezifisch. Drei Beispiele sind in Abbildung 48 dargestellt:

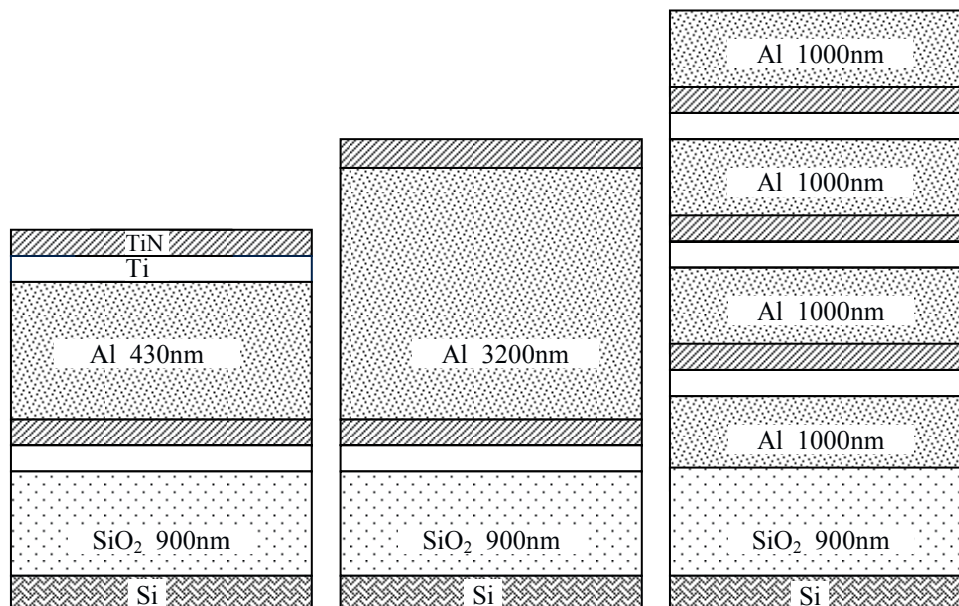


Abb. 48 Schematischer Aufbau der Schichtfolge nach SiO_2 - und Metall-Abscheidung bei drei unterschiedlichen Proben. links - Aluminiumschichtdicke 430nm; Mitte – Aluminiumschichtdicke 3200nm; rechts - ein Mehrschichten-System: 4 Aluminium-Schichten je 1000nm.

Beim Al-Strukturierungsprozess wird eine Lack-Maske benutzt, die die Definition der Strukturen ermöglicht. Für den Plasmaätzprozess werden BCl_3 und Cl_2 Gase benutzt.

Nach beendetem Al-Ätzprozess werden die Proben der Wirkung des $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Plasma ausgesetzt, um die Lackmaske restlos zu entfernen (Abbildung 49). Das Lackstrippen (DSQ-Prozess) wird in einer separaten Kammer in der gleichen Anlage durchgeführt.

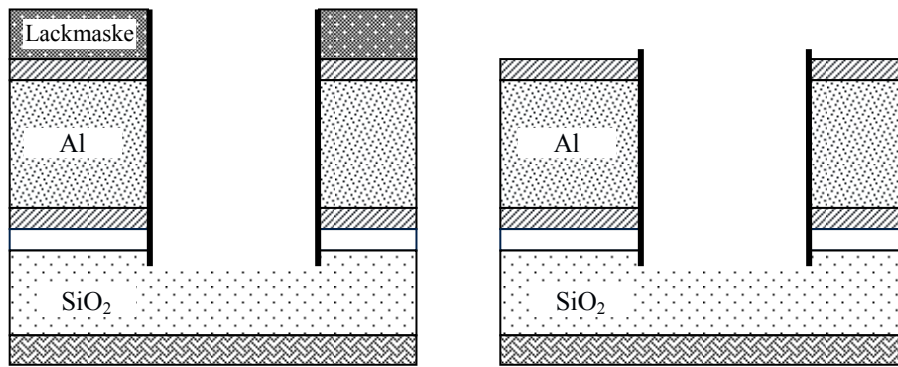


Abb. 49 Schematischer Aufbau der Schichtfolge: links - nach Al-Plasmaätzen, rechts - nach dem DSQ-Prozess (Entfernen der Lackmaske). Die Ätztückstände sind mit einer schwarzen Linie markiert. Der Lackentfernungsprozess modifiziert die Ätztückstände so, dass nach unterschiedlichen DSQ-Prozessen Unterschiede in der Entfernbarekeit der Ätztückstände auftreten können.

In dem DSQ-Prozess werden alle organischen Verbindungen oxidiert, die Lack-Maske entfernt und die Ätztückstände modifiziert (Kapitel 4.2).

4.1.1 DSQ - Prozessvarianten (Mod. DSQ und Std. DSQ)

Bei unterschiedlichen Prozessvarianten können entweder Lackreste, Reste der Ätztückstände oder im ungünstigsten Fall sogar beide Arten der Reste auf den Proben bleiben. Um die Ursache für diese Probleme zu analysieren, wurden zwei Prozessvarianten bei dem DSQ-Prozess verwendet: Standard DSQ-Prozess (Std. DSQ) und Modifizierter DSQ-Prozess (Mod. DSQ). Bei dem Standard DSQ-Prozess wird im ersten Stabilisierungsschritt H_2O in die Prozesskammer eingeleitet, bei der modifizierten DSQ-Führung wird dagegen auf das Wasser verzichtet. Beide Prozessvarianten sind schematisch in der Abbildung 50 dargestellt:

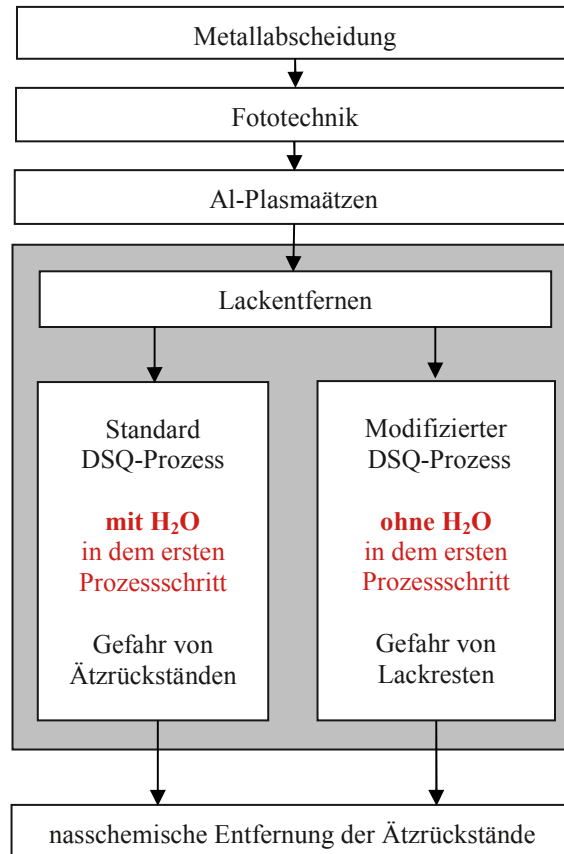


Abb. 50 Unterschiede zwischen den Prozessvarianten Standard DSQ- und Modifizierter DSQ-Prozess. In dem Standard DSQ-Prozess wird in dem ersten Prozessschritt das H_2O verwendet. In dem Modifizierten DSQ-Prozess wird in dem ersten Prozessschritt kein H_2O verwendet. Außer diesem Unterschied verlaufen die beiden Prozesse gleich.

Es wurde herausgefunden, dass die Zugabe von H_2O in dem ersten Prozessschritt Lackreste vermeiden lässt, dagegen aber schwerlösliche Ätzrückstände hinterlassen kann. Unter Verwendung des Modifizierten DSQ-Prozesses lassen sich die Ätzrückstände vollständig entfernen, es können jedoch Lackreste bleiben (Abbildung 51):

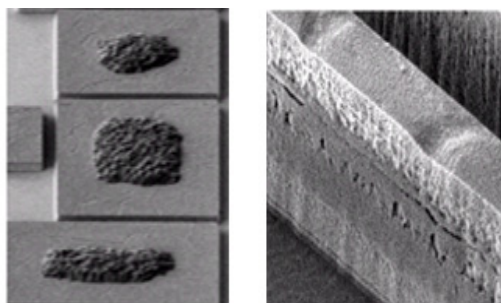


Abb. 51 Links - Lackreste bei dem Mod. DSQ-Prozess; rechts - Reste der Ätzrückstände nach dem Std. DSQ-Prozess. Beide Bilder wurden nach dem nasschemischen Entfernen der Ätzrückstände aufgenommen.

4.1.2 Proben-Übersicht

Um die Ätzrückstände zu charakterisieren, den Einfluss der einzelnen Prozessschritte in dem Metallisierungsblock zu untersuchen und um die Unterschiede zwischen dem Standard DSQ- und Modifizierten DSQ-Prozess zu verstehen, wurden folgende Proben analysiert (Tabelle 5):

Probe - Nr.	Metallabscheidung Schichtreihenfolge und -Dicke in nm	Plasmaätzen Stoppschicht	Lackentfernen DSQ-Prozess
1.1	AlCu 200	ohne Ätzen	ohne DSQ
1.2 1.3 1.4 1.5	AlCu 430	W W SiO ₂ SiO ₂	ohne DSQ Std. DSQ Std. DSQ Mod. DSQ
2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 430 / Ti 5 / TiN 40	SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ AlCu	Std. DSQ Mod. DSQ Std. DSQ gestoppt nach 1. Schritt Mod. DSQ gestoppt nach 1. Schritt ohne DSQ ohne DSQ
3.1	AlSiCu 750 / aSi	SiO ₂	Std. DSQ
4.1	Ta 40 / TaN 10 / AlCu 800 / Ta 40 / TaN 10	SiO ₂	Std. DSQ
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 3200 / TiN 45	ohne Ätzen SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ AlCu SiO ₂ AlCu	ohne DSQ Mod. DSQ Std. DSQ Mod. DSQ gestoppt nach 1. Schritt Std. DSQ gestoppt nach 1. Schritt Std. DSQ ohne DSQ ohne DSQ
6.1 6.2 6.3 6.4	Mehrschichten-System: 4xAlCu 1000nm AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000	SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ AlCu	Std. DSQ Mod. DSQ ohne DSQ ohne DSQ

Tab. 5 Probenbezeichnung und deren Schichtreihenfolge, Schichtdicke, Plasmaätzen-Stoppschicht und DSQ-Prozess.

4.2 Ergebnisse der Probencharakterisierung

Für vergleichende spektroskopische Untersuchungen verschiedener Ätzrückstände war es sinnvoll die Proben ab der ersten Metallisierungsebene, unter Beibehaltung aller wichtigen Prozessparameter zu prozessieren.

Die AES-Analysen wurden in Zusammenarbeit und mit der Unterstützung der Firma Infineon Technologies in Regensburg durchgeführt.

4.2.1 AES und SEM Untersuchungen

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Reichweite von Elektronen im relevanten Energiebereich eine sehr oberflächenspezifische Methode. Die analysierte Materialschicht umfasst typischerweise nur die obersten zehn Atomlagen. Für die Erstellung eines Tiefenprofils muss die Probenoberfläche schichtweise durch Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuss (Sputtern) entfernt und dann gemessen werden [46]. Bei der qualitativen Analyse werden die im Auger-Spektrum auftretenden Auger-Linien nach ihrer energetischen Lage und ihrer Linienform mit Standardspektren der reinen Elemente verglichen. Auf diese Weise ist die Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche möglich. Zur quantitativen Analyse existieren mehrere verschieden genaue Methoden. Eine dieser Methoden, die sogenannte halbquantitative Analyse, benutzt matrixunabhängige relative Empfindlichkeitsfaktoren zur Bestimmung der Atomkonzentrationen eines Elements bei Anwesenheit anderer Elemente. Diese einfache Methode liefert leider nur Oberflächenkonzentrationen, die mit einem Fehler von $\pm 20\%$ behaftet sind. Basierend auf der Auger-Spektroskopie werden deswegen nur qualitative Informationen diskutiert.

Folgende Proben wurden mit der Auger-Spektroskopie untersucht (Tabelle 6):

Probe - Nr.	Metallabscheidung Schichtreihenfolge und -Dicke in nm	Plasmaätzen Stoppschicht	Lackentfernen DSQ-Prozess
2.1 2.2	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 430 / Ti 5 / TiN 40	SiO ₂ SiO ₂	Std. DSQ Mod. DSQ
3.1	AlSiCu 750 / aSi	SiO ₂	Std. DSQ
4.1	Ta 40 / TaN 10 / AlCu 800 / Ta 40 / TaN 10	SiO ₂	Std. DSQ
5.3 5.6	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 3200 / TiN 45	SiO ₂ AlCu	Std. DSQ Std. DSQ
6.2 6.3	Mehrschichten-System: 4xAlCu 1000nm AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000	SiO ₂ SiO ₂	Mod. DSQ ohne DSQ

Tab. 6 Probenbezeichnungen, Art der Metallisierung, Plasmaätzen-Stoppschicht und DSQ-Prozess der mit Auger-Spektroskopie analysierten Proben.

4.2.1.1 Analyse der Proben-Oberfläche - Proben 2.2, 3.1, 4.1 und 6.2

Um die Informationen über einen Einfluss der abgeschiedenen Metallschichten und des Lackentfernungsprozesses auf die Zusammensetzung der Ätzrückstände zu erhalten, wurden Auger-Spektren der Proben 2.2, 3.1, 4.1 und 6.2 verglichen:

In Abbildung 52 sind die Messstellen der oben genannten Proben gezeigt:

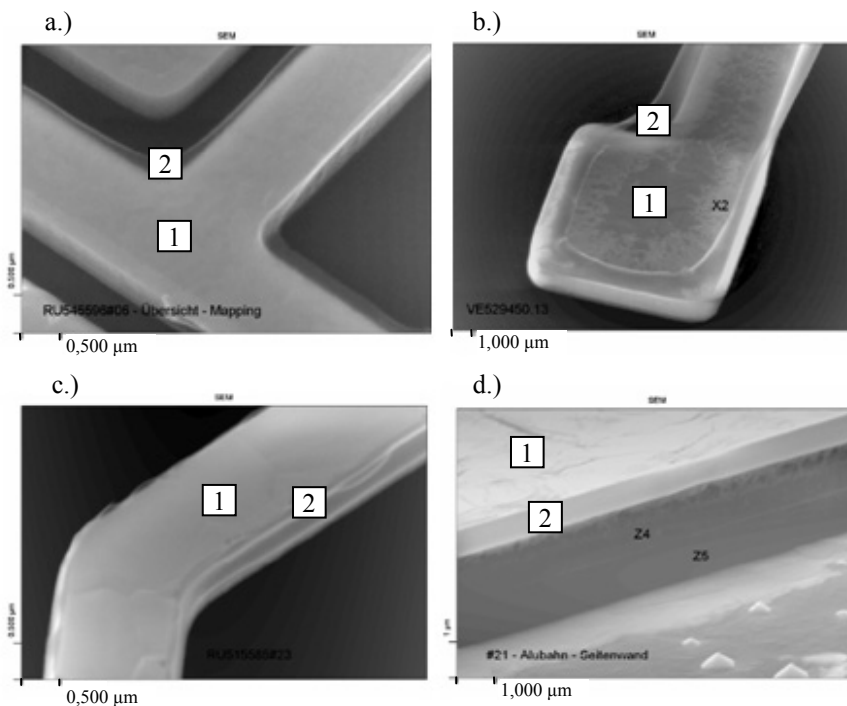


Abb. 52 Messstellen der AES-Analyse: Messstelle Nr. 1 - Oberfläche der Proben frei von Ätzrückständen, Messstelle Nr. 2 - Oberfläche der Ätzrückstände; a) Probe 2.2 b) Probe 3.1 c) Probe 4.1 d) Probe 6.2.

In Abbildung 53 sind die Auger-Spektren dargestellt, die in den Messstellen Nr.1 der Proben 2.2, 3.1, 4.1 und 6.2 aufgenommen wurden:

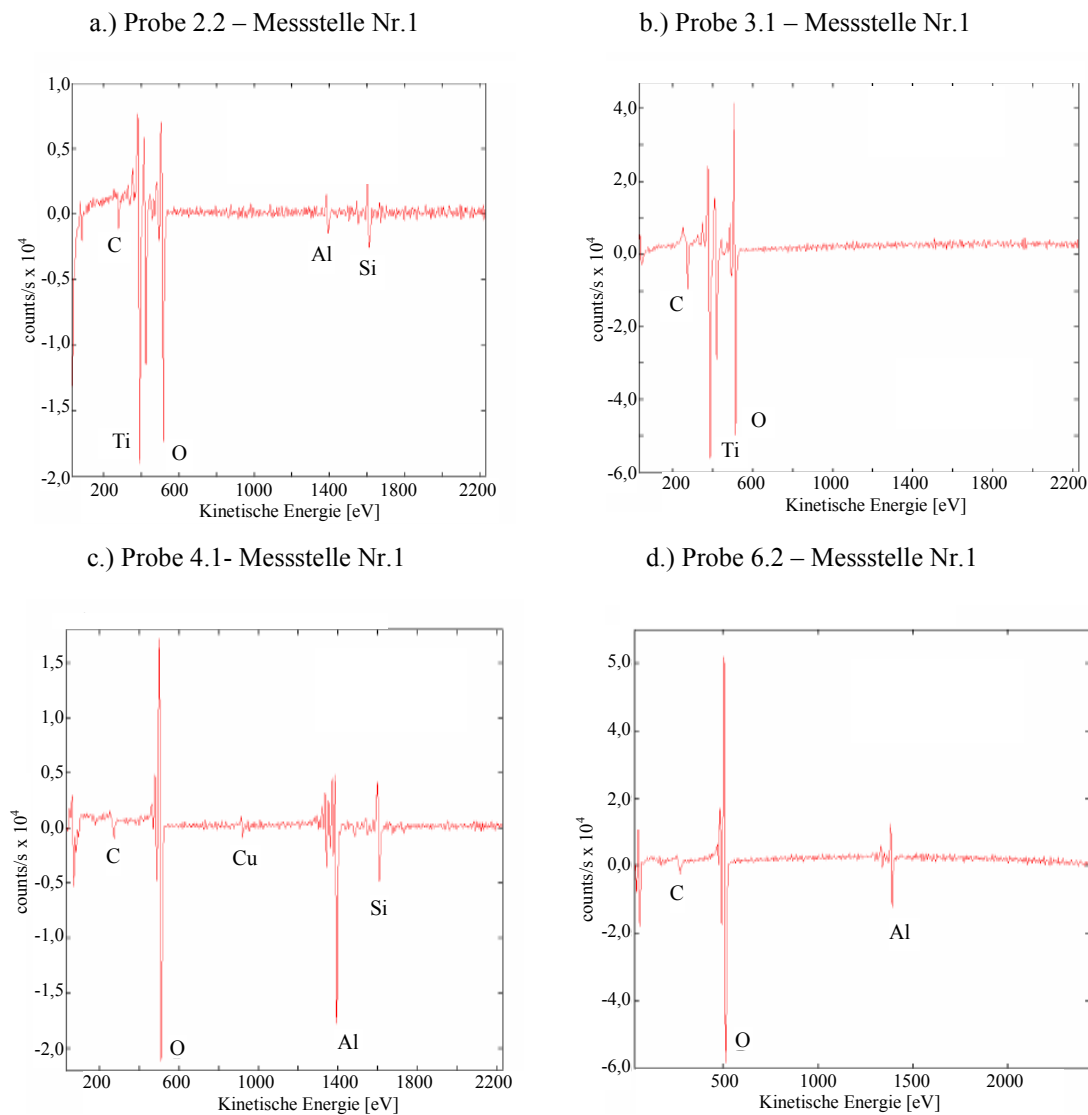


Abb. 53 Auger-Spektren aufgenommen auf der Leiterbahn-Oberfläche. Die Oberfläche der Proben war frei von den Ätzrückständen a.) Probe 2.2, b.) Probe 3.1, c.) Probe 4.1 und d.) Probe 6.2. Folgende Signale wurden registriert: Aluminium, Sauerstoff, Kohlenstoff, Kupfer, Silizium und Titan.

Bei der Aufnahme von Auger-Spektren auf der Leiterbahn-Oberfläche (Abbildung 53) wurden bei allen 4 Proben die Sauerstoffpeaks und Kohlenstoffpeaks registriert. Die Oberflächenkontamination mit Sauerstoff und Kohlenstoff wird sowohl durch die Reinraum-Umgebung der Probe (Luftkontamination) als auch durch die Lack-Maske hervorgerufen, die sich bis zum DSQ-Prozess auf dieser Oberfläche befindet. Mit Ausnahme von Probe 3.1 wurde bei allen anderen Proben eine Aluminium-Bande gefunden.

Bei der Probe 4.1 wurde zusätzlich ein Kupfer-Peak aufgenommen, was ein Hinweis auf einen Kupfer-Anreicherungseffekt in den Ätzrückständen liefert. Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass in Abhängigkeit von dem Material-System die angewendeten Elemente/Verbindungen auf der Oberfläche gefunden werden konnten. Es ist jedoch mit stärkeren lokalen Konzentrationsunterschieden zu rechnen.

4.2.1.2 Analyse der Ätzrückstände - Proben 2.2, 3.1, 4.1 und 6.2

In Abbildung 54 sind Auger-Spektren dargestellt, die auf der Oberfläche der Ätzrückstände in der Messstelle Nr.2 der Proben 2.2, 3.1, 4.1 und 6.2 aufgenommen wurden:

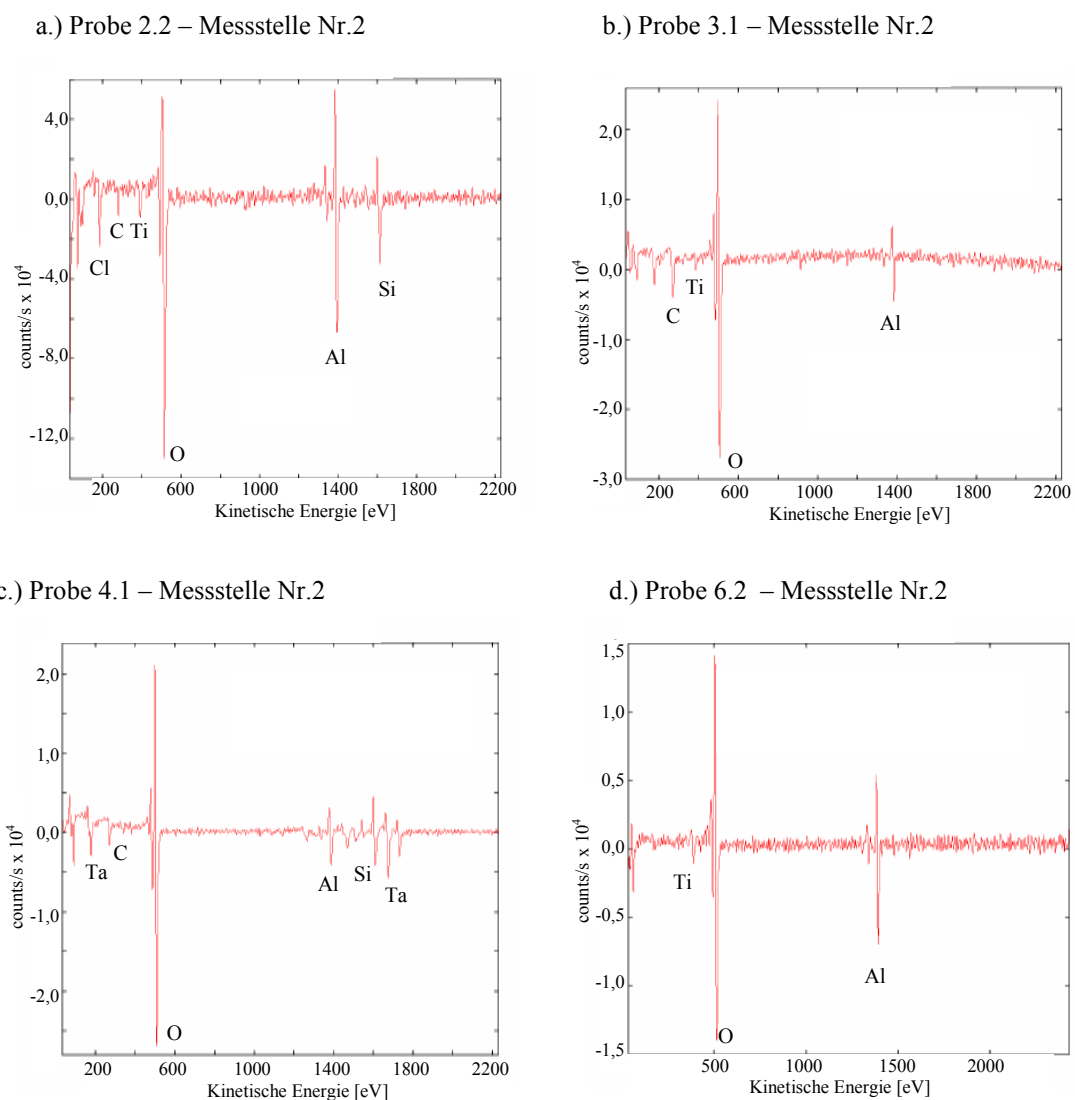


Abb. 54 Auger-Spektren aufgenommen auf der Ätzrückstände-Oberfläche in den Messstellen Nr. 2: a.) Probe 2.2, b.) Probe 3.1, c.) Probe 4.1 und d.) Probe 6.2. Folgende Elemente wurden identifiziert: Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium, Titanium, Tantal, Silizium, Chlor und Bor.

Die auf der Ätzrückstände-Oberfläche aufgenommenen Auger-Spektren der Proben 2.2, 3.1, 4.1 und 6.2 (Abbildung 54) wiesen in allen 4 Fällen Sauerstoff- und Aluminium-Banden auf. Mit Ausnahme der Probe 6.2 wurde ein Kohlenstoff-Signal nachgewiesen. Im Fall der Probe 2.2 wurde außerdem Chlor-Peak registriert. Ein schwaches Titan-Signal bei der Probe 3.1 ist ein Zeichen für eine Querkontamination der Proben während der eigentlichen Prozessierung. In die Ätzrückstände können neben dem Kohlenstoff und Sauerstoff aus der Lack-Maske alle anderen Elemente eingebaut werden, die für die Metallisierung oder bei Plasma-Ätzreaktionen verwendet werden: Aluminium, Titanium, Tantal, Silizium und Chlor.

4.2.1.3 Analyse der Ätzrückstände und Analyse der Proben-Oberfläche - - Proben 2.1 und 2.2

Um den Einfluß des DSQ-Prozesses auf die Ätzrückstände zu untersuchen, wurden die Auger-Spektren der Probe 2.1 (Std. DSQ) und der Probe 2.2 (Mod. DSQ) verglichen (Abbildung 55):

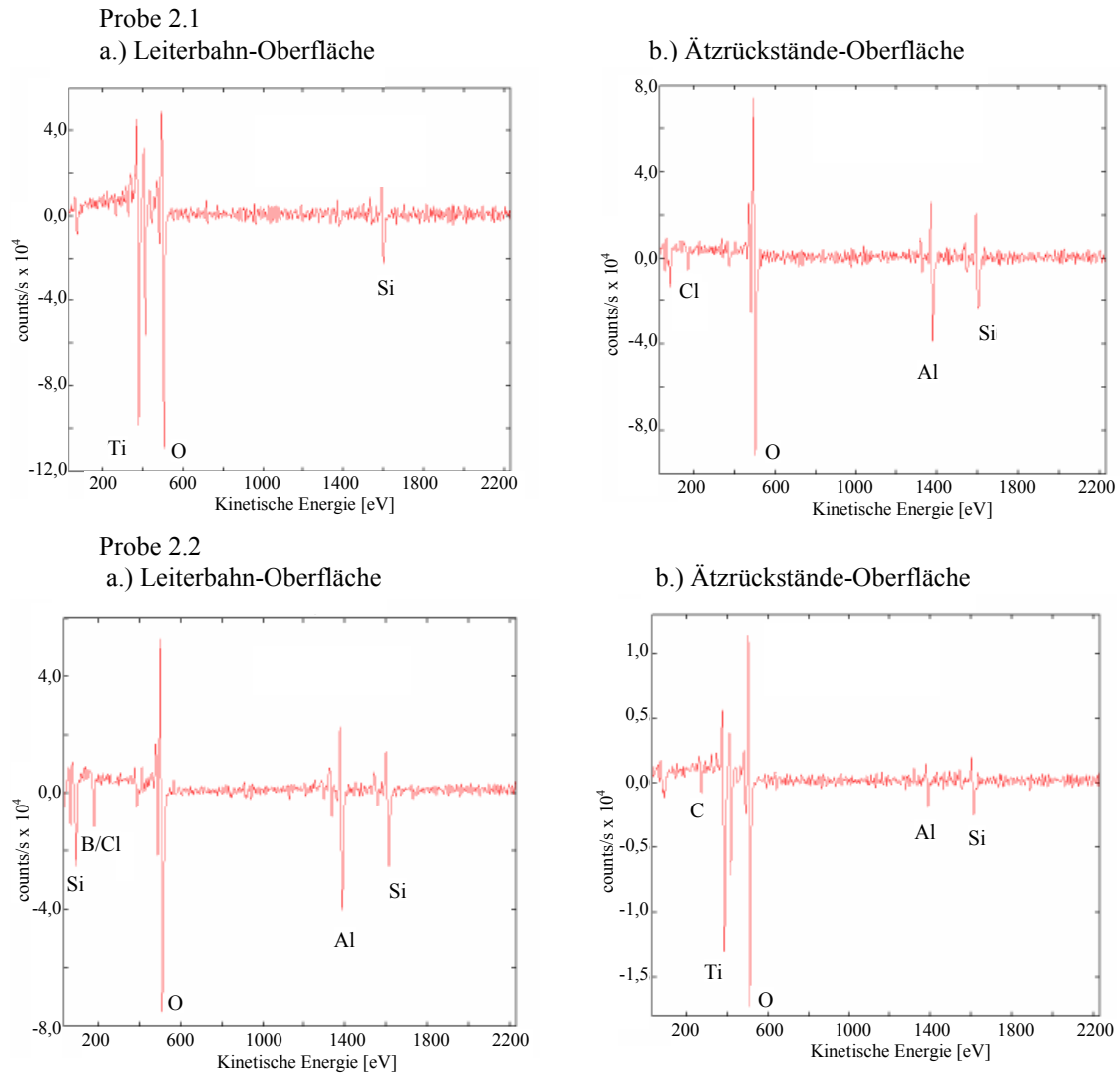


Abb. 55 Auger-Spektren der Proben 2.1 und 2.2: a.) Probe 2.1 - Leiterbahn-Oberfläche, b.) Probe 2.1 - Ätزرückstände-Oberfläche, c.) Probe 2.2 - Leiterbahn-Oberfläche, d.) Probe 2.2 - Ätزرückstände-Oberfläche. Folgende Peaks wurden registriert: Silizium, Sauerstoff, Chlor und Kohlenstoff.

Um die räumliche Verteilung des Aluminium und des Titans darzustellen, wurde bei den Proben 2.1 und 2.2 zusätzlich ein Mapping dieser zwei Elemente durchgeführt (Abbildung 56):

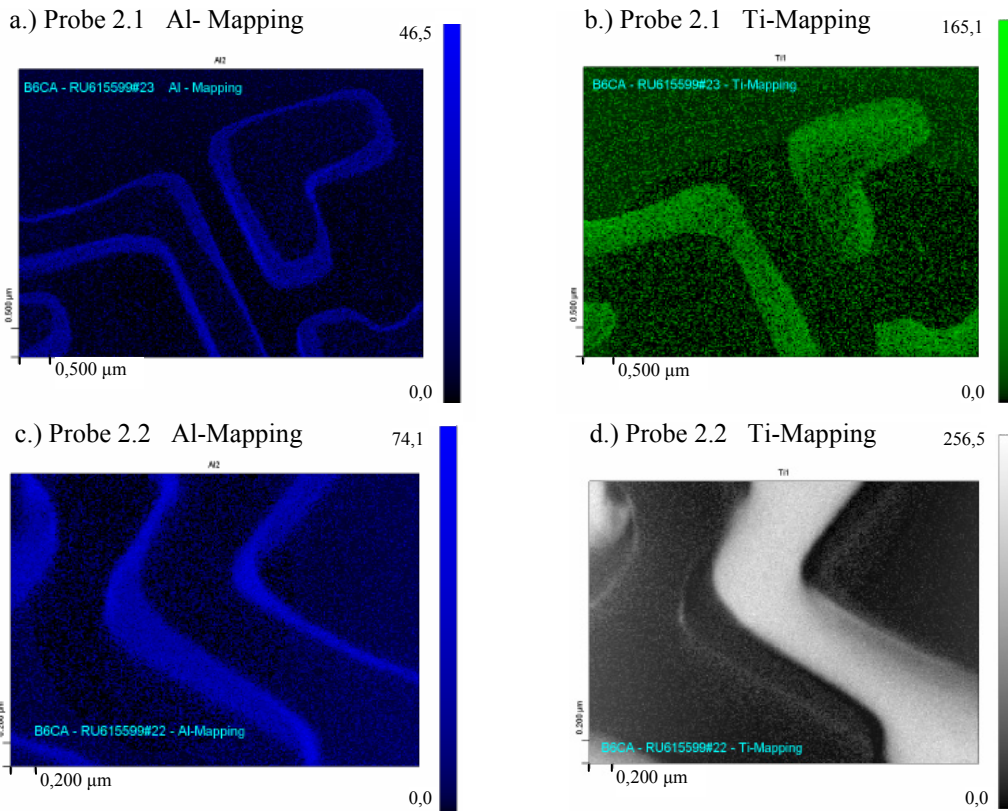


Abb. 56 Elementen-Mapping der Proben 2.1 und 2.2: a.) Probe 2.1 Al-Mapping, b.) Probe 2.1 Ti-Mapping, c.) Probe 2.2 Al-Mapping und d.) Probe 2.2 Ti-Mapping. Die Bilder zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Proben.

Bei der Aufnahme von Auger-Spektren wurden in allen 4 Fällen (Abbildung 55) ein Silizium- und ein Sauerstoff-Peak beobachtet. Auf den Ätzrückständen wurden zusätzlich Aluminium-Banden detektiert und je nach der Prozessführung ein Chlor- und Kohlenstoff-Peak (Chlor im Fall vom Std. DSQ- und Kohlenstoff im Fall vom Mod. DSQ-Prozess). Aluminium- und Titan-Mapping (Abbildung 56) zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen Ätzrückständen beim Mod. DSQ- und Std. DSQ-Prozess.

4.2.1.4 Analyse der Ätzrückstände und Analyse der Proben-Oberfläche, Tiefenprofile - Proben 6.2 und 6.3

Weitere spektroskopische Untersuchungen wurden bei den Proben 6.2 und 6.3 durchgeführt. Bei der Probe 6.3 wurde die Prozessierungskette nach dem RIE-Prozess unterbrochen und somit der DSQ-Prozess nicht durchgeführt, was eine vorhandene Lack-Maske zur Folge hat. Bei der Probe 6.2 wurde die Lack-Maske während des Mod. DSQ-Prozesses entfernt.

Proben Nr. 6.2 und 6.3 wurden mit der Auger-Spektroskopie untersucht (Abbildung 57 und 62). Es wurden Tiefenprofil-Analysen auf der Oberfläche der Leiterbahn und auf der Lackoberfläche durchgeführt (Abbildung 58 und 63).

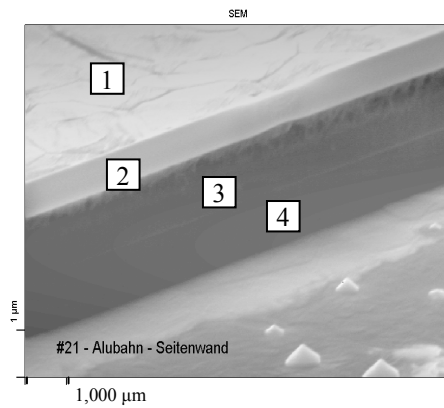


Abb. 57 Messstellen der Probe 6.2: Messstelle Nr.1 - Oberfläche der Probe frei von Ätزرückständen, Messstelle Nr.2 - Ätزرückstände in der Nähe der oberen Kante, Messstelle Nr.3 - Ätزرückstände im mittleren Bereich der Schicht, Messstelle Nr.4 - Ätزرückstände an der unteren Kante in der Nähe von der RIE-Stopschicht (SiO_2).

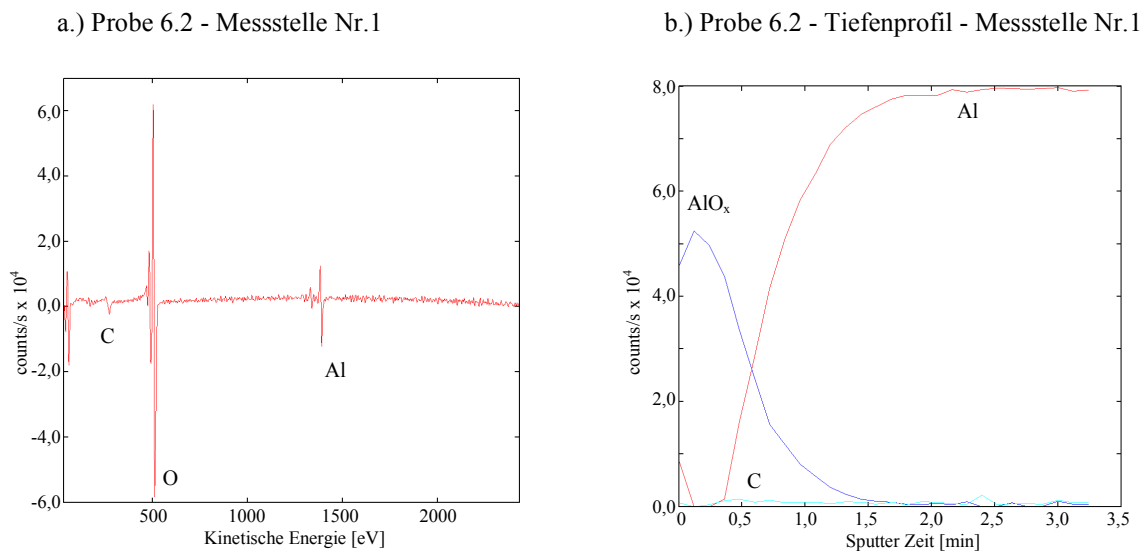


Abb. 58 Auger-Spektren: a.) Probe 6.2 - Leiterbahn-Oberfläche in der Messstelle Nr.1 und b.) Tiefenprofil-Analyse in der Messstelle Nr.1. Folgende Elemente wurden registriert: Kohlenstoff, Sauerstoff und Aluminium. Die Tiefenprofil-Analyse zeigt die Konzentrationsänderungen mit der Tiefe der Schicht.

Aus dem Auger-Spektrum der Probe 6.2 (Abbildung 58) konnte abgelesen werden, dass auf der Leiterbahn-Oberfläche folgende drei Elemente vorhanden waren: Kohlen-

stoff, Aluminium und Sauerstoff. Mit Hilfe der Tiefenprofil-Analyse war es möglich, die Konzentrationsänderungen der einzelnen Elemente in der Tiefe zu beobachten und zu verfolgen. Die Aluminium-Konzentration sank im Laufe der ersten Sputter-Zyklen bis zum Null-Wert und stieg danach sie bis zum maximalen Wert, der für die eigentliche Aluminium Schicht repräsentativ war. Die Veränderung der Konzentration des Aluminiumoxides war umgekehrt: sie erreichte nach ein paar Sputter-Zyklen ihren maximalen Wert, um dann kontinuierlich bis zum Null-Wert in der eigentlichen Aluminium-Schicht zu sinken. Die Kohlenstoffwerte veränderten sich im Laufe der Analyse nicht so stark wie die des Aluminiums und Aluminiumoxids.

Die Analyse der ÄtZRückstände der Probe 6.2 ist in Abbildung 59 dargestellt.

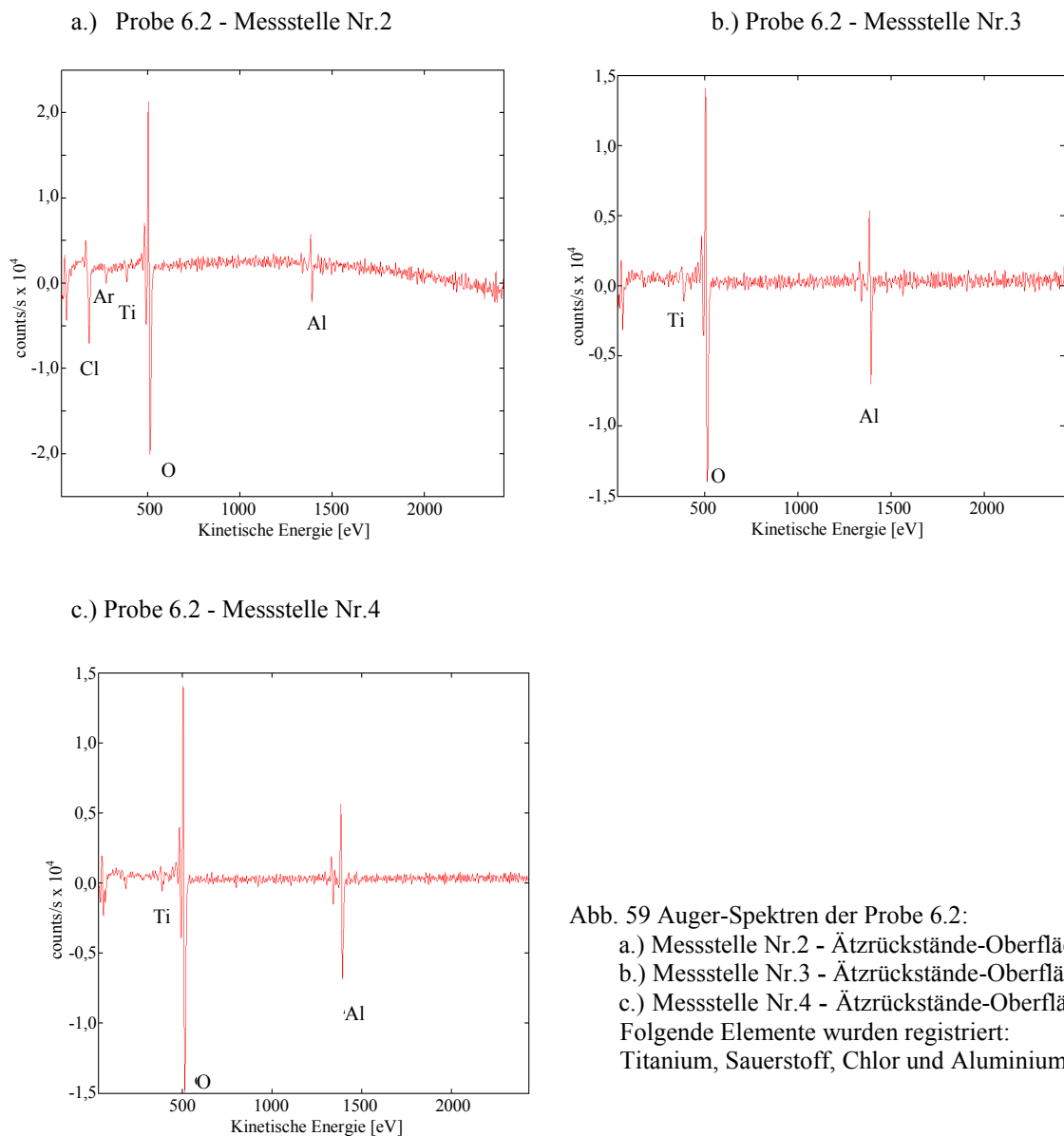


Abb. 59 Auger-Spektren der Probe 6.2:
 a.) Messstelle Nr.2 - ÄtZRückstände-Oberfläche
 b.) Messstelle Nr.3 - ÄtZRückstände-Oberfläche
 c.) Messstelle Nr.4 - ÄtZRückstände-Oberfläche.
 Folgende Elemente wurden registriert:
 Titanium, Sauerstoff, Chlor und Aluminium.

Die Auger-Spektren der Probe 6.2 (Abbildung 59) wiesen Banden auf, die für die Anwesenheit von Titanium, Sauerstoff und Aluminium charakteristisch sind. In dem in Messpunkt Nr.2 aufgenommenen Spektrum wurde ein Chlor-Signal registriert. In den Bereichen, in denen die Ätزرückstände nicht in Kontakt mit der Lack-Maske kamen, war der Chlor-Peak nicht zu sehen. Es fehlte in allen drei Messpunkten ein Kohlenstoff-Peak.

Die Reproduzierbarkeit der in der Abbildung 59 dargestellten Ergebnisse wurde in weiteren Messstellen (Abbildung 60) bestätigt (Abbildung 61):

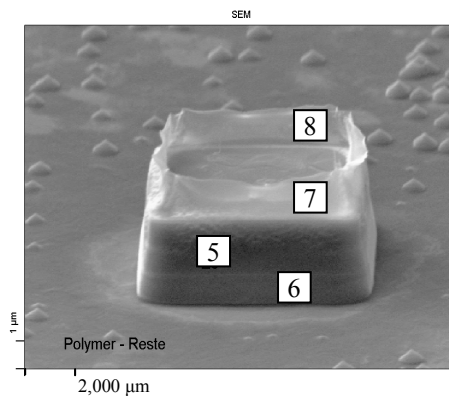
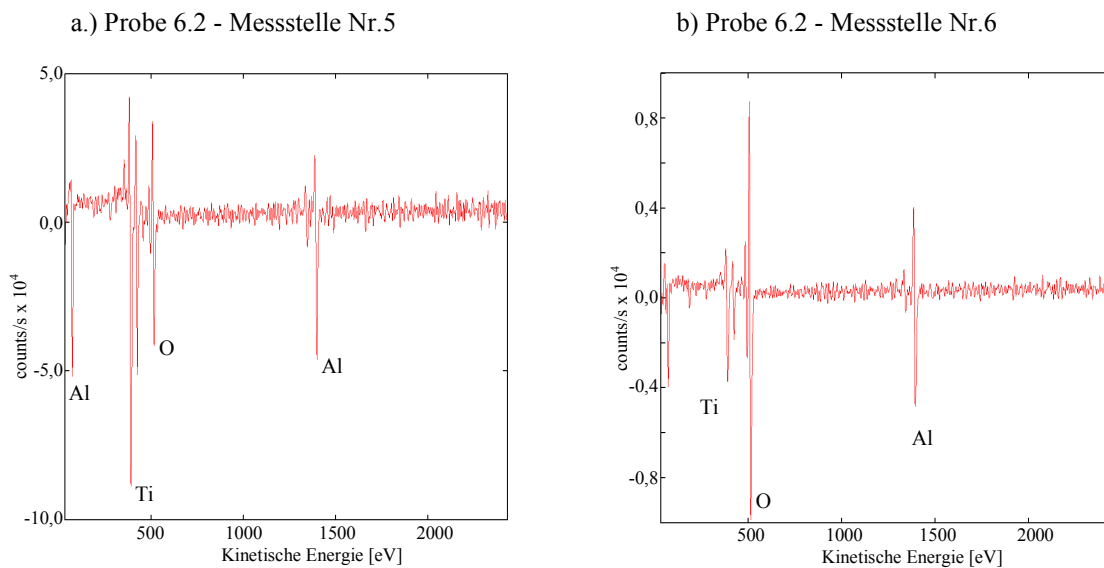


Abb. 60 Messstellen der Probe 6.2: Messstelle Nr.5 - der obere Bereich der Ätزرückständeschicht, Messstelle Nr.6 - der untere Bereich der Schicht, Messstelle Nr.7 und 8 – die Stellen an der Kante der Ätزرückstände-Schicht, die sich über der Oberfläche der Probe befinden.



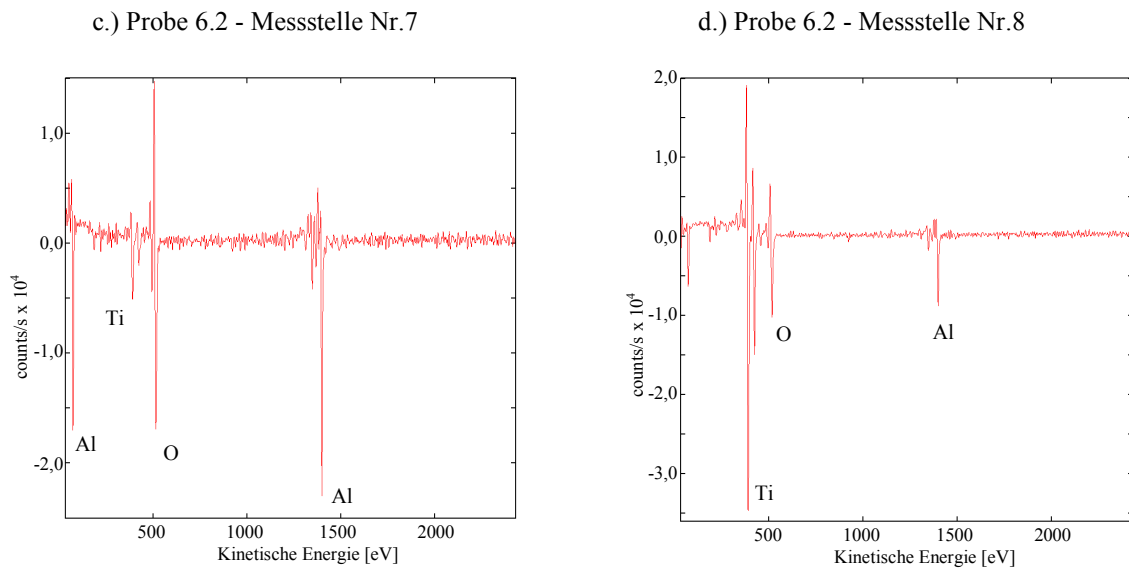


Abb. 61 Auger-Spektren der Ätzrückstände der Probe 6.2: c.) Messstelle Nr.7 und d.) Messstelle Nr.8. Folgende Signale wurden aufgenommen: Aluminium, Titan und Sauerstoff. Keine signifikanten Unterschiede zwischen den Messstellen wurden registriert.

Die Messstellen der Probe 6.3 sind in Abbildung 62 dargestellt:

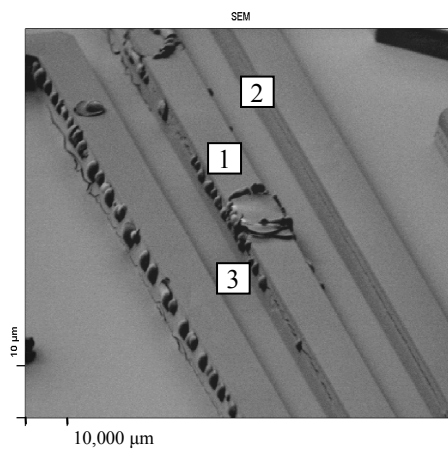


Abb. 62 Messstellen der Probe 6.3: Messstelle Nr.1 - Oberfläche der Probe frei von Ätzrückständen, Messstelle Nr.2 - Oberfläche der Ätzrückstände, Messstelle Nr.3 - Oberfläche der RIE-Stopschicht (SiO_2).

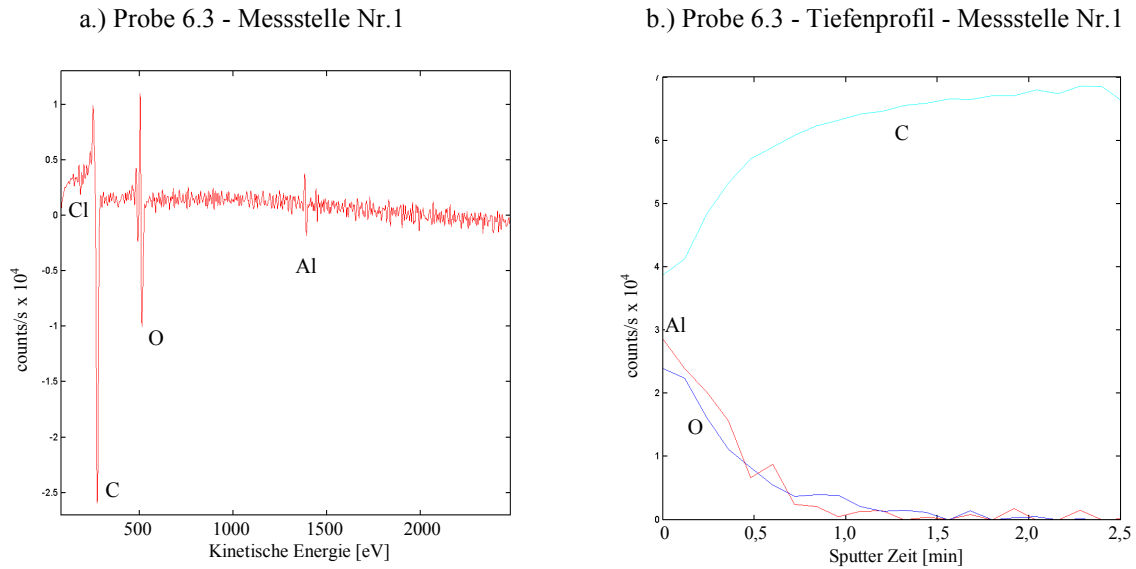


Abb. 63 Auger-Spektren der Probe 6.3: a.) Leiterbahn-Oberfläche in der Messstelle Nr. 1 und b.) Tiefenprofil-Analyse in der Messstelle Nr.1. Chlor-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Aluminium-Signale wurden registriert. Die Tiefenprofil-Aufnahme zeigt die Konzentrationsunterschiede mit der Tiefe der Schicht

Auf der Leiterbahn-Oberfläche wurden Aluminium-, Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Chlor-Banden detektiert. Aus dem Tiefen-Profil konnte abgelesen werden, dass sich auf der Lack-Oberfläche eine dünne Aluminiumschicht befand (Abbildung 63).

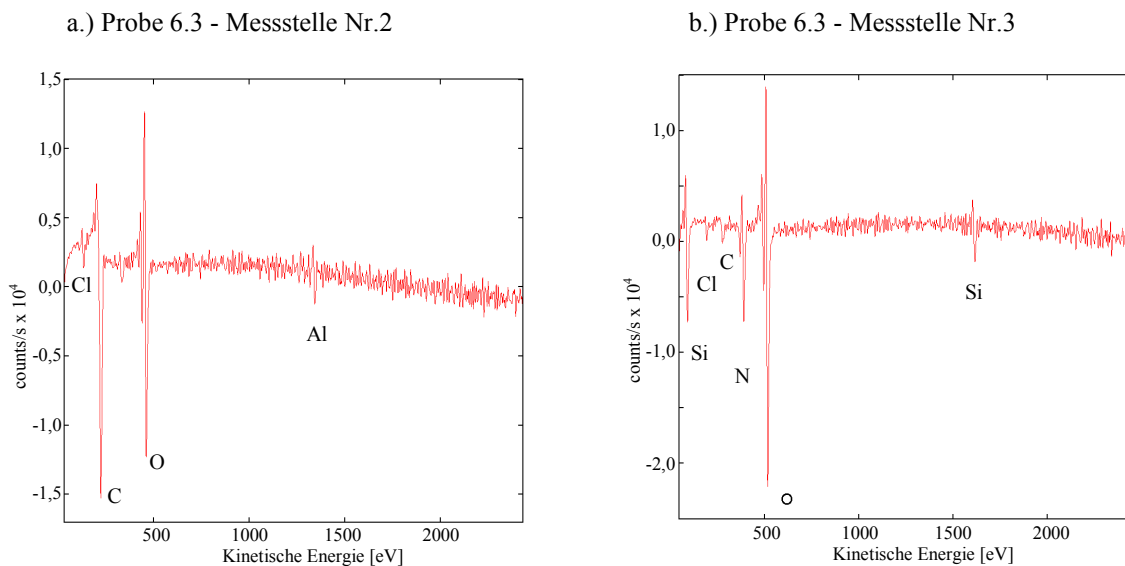


Abb. 64 Auger-Spektren der Probe 6.3: a.) Messstelle Nr.2 - Ätزرückstände-Oberfläche und b.) Messstelle Nr.3 - SiO₂-Oberfläche (RIE-Stopschicht).

Auf der Siliziumoxid-Oberfläche wurden Silizium, Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor registriert. Die Aluminium-Bande war wieder in dem Messpunkt Nr.2 auf der Oberfläche der Ätزرückstände zu sehen (Abbildung 64).

4.2.1.5 Analyse der Ätزرückstände und Analyse der Proben-Oberfläche - Proben 5.3 und 5.6

Der Unterschied zwischen den Proben 5.3 und 5.6 war darin begründet, dass bei der Probe 5.3 der RIE-Prozess in der SiO₂-Schicht und im Fall der Probe 5.6 in der AlCu-Schicht beendet wurde. Die Auger-Spektren beider Proben sind in Abbildung 65 und Abbildung 66 zu sehen.

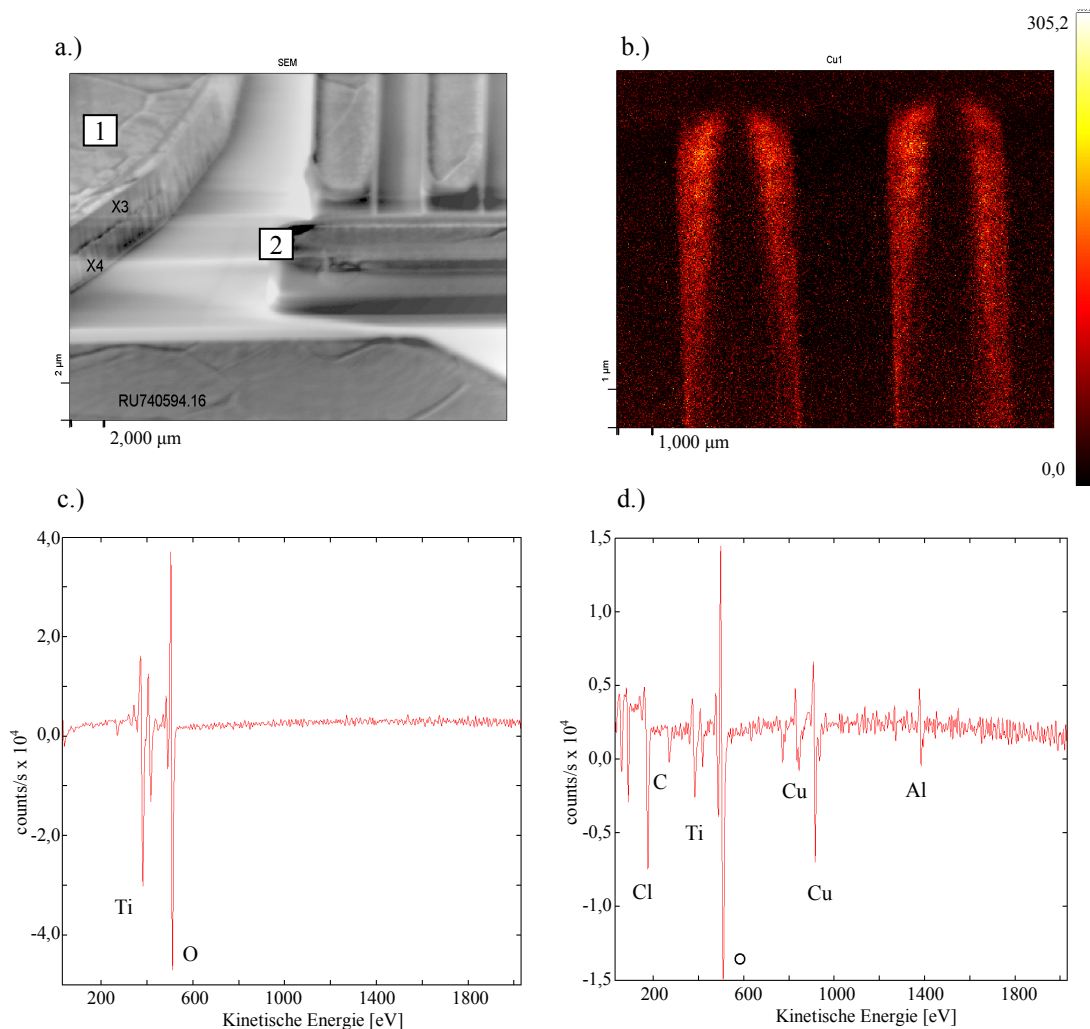


Abb. 65 Auger-Spektren der Probe 5.3: a.) Messstellen Nr.1 - Oberfläche der Probe frei von Ätزرückständen, Nr.2 - Oberfläche der Ätزرückstände b.) Cu-Mapping c.) Leiterbahn-Oberfläche - Messstelle Nr.1 d.) Ätزرückstände-Oberfläche - Messstelle Nr.2.

Auf der Leiterbahn-Oberfläche wurden Titan- und Sauerstoff-Banden detektiert. Auf der Oberfläche der Ätzrückstände wurden ebenfalls Titan- und Sauerstoff- und zusätzlich Chlor-, Kohlenstoff- und Kupfer-Peaks registriert. Für das Element Kupfer wurde ein Mapping durchgeführt, um die räumliche Verteilung darzustellen (Abbildung 65).

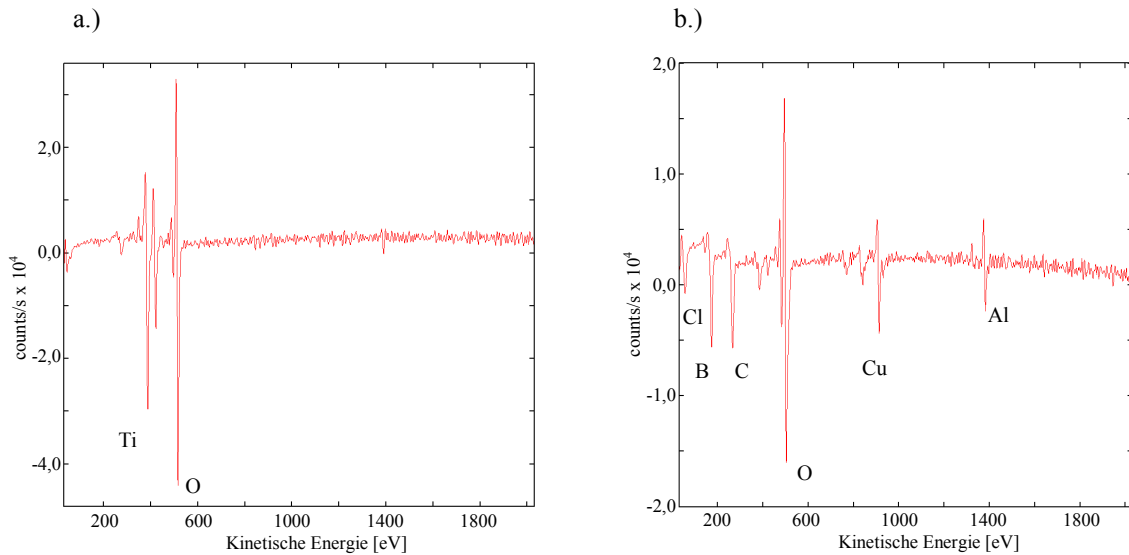


Abb. 66 Auger-Spektren der Probe 5.6: a.) Leiterbahn Oberfläche b.) Ätzrückstände -Oberfläche. Folgende Peaks wurden registriert: Titan, Sauerstoff, Chlor, Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff, Kupfer und Aluminium.

Mit Ausnahme des Titan-Peaks wiesen die Auger-Spektren der Proben 5.3 und 5.6 keine wesentlichen Unterschiede auf.

In Tabelle 7 sind die gemessenen Konzentrationen dargestellt.

Probebezeichnung	Al	C	Cl	O	Si	Ti	B	Cu
Probe 5.3 Oberfläche der Ätzrückstände	18,80%	5,80%	1,5%	45,10%	n.a.	n.a.	n.a.	20,7%
Probe 5.3 Leiterbahn-Oberfläche	n.a.	n.a.	n.a.	69,60%	n.a.	30,4%	n.a.	n.a.
Probe 5.6 Oberfläche der Ätzrückstände	22,30%	15,70%	n.a.	37,60%	n.a.	n.a.	12,70%	11,7%
Probe 5.6 Leiterbahn-Oberfläche	n.a.	n.a.	n.a.	68,50%	n.a.	31,5%	n.a.	n.a.

Tab. 7 Auger-Konzentrationen der Proben 5.3 und 5.6, gemessen auf der Leiterbahn-Oberfläche und auf der Oberfläche der Ätzrückstände; Es wurden Unterschiede im Fall von Kohlenstoff, Chlor und Bor registriert; Die berechnete Konzentrationen können mit einem Fehler $\pm 20\%$ behaftet sein; (n.a. – keine Angabe).

Die Konzentrationen wurden mit der halbquantitativen Analyse bestimmt. Diese Analyse benutzt matrixunabhängige relative Empfindlichkeitsfaktoren zur Bestimmung der Atomkonzentrationen C_x eines Elements x bei Anwesenheit anderer Elemente y .

$$C_x = \frac{J_x / S_x}{\sum_y (J_y / S_y)}$$

$J_{x,y}$ - Spitze-Spitze Differenz der Augerlinien x und y

$S_{x,y}$ - Empfindlichkeitsfaktoren der Elemente

$$S_y = \left[\frac{J_y}{J_{Ag}} \right]_{100\%}$$

J_{Ag} 100% für 100% des Elements y zu 100% Silber, bei gleichen Bedingungen

Diese einfache Methode liefert leider nur Oberflächenkonzentrationen, die mit einem Fehler von $\pm 20\%$ behaftet sind [56].

4.2.1.6 Zusammenfassung

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist ein Analyseverfahren, das die nahezu zerstörungsfreie Untersuchung der Zusammensetzung von Festkörperoberflächen erlaubt. Bei der qualitativen Analyse werden die im Auger-Spektrum auftretenden Auger-Linien nach ihrer energetischen Lage und ihrer Linienform mit Standardspektren der reinen Elemente verglichen. Auf diese Weise ist die Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche möglich. Werden dazu noch niederenergetische Linien beobachtet, welche durch Valenzbandelektronen mitverursacht sind, läßt sich feststellen, in welchem chemischen Bindungszustand das entsprechende Element vorliegt [50]. In Tabelle 8 sind die charakteristischen Energien der AES-Peaks dargestellt. Das Silizium-Signal mit der Energie 96 eV und das Aluminium-Signal mit 70 eV kommen aus der Tiefe von ca. 1 nm. Andere Peaks mit höheren Energien kommen aus der Tiefe von circa 2 bis 3 nm. Die Nachweisgrenze liegt hier bei 0,5 %.

Element	Energie [eV]			
Silizium	1621	96	-	-
Aluminium	1396	70	-	-
Sauerstoff	510	-	-	-
Kohlenstoff	275		-	-
Titan	421	390	-	-
Chlor	184	-	-	-
Bor	185	-	-	-
Stickstoff	389	-	-	-
Kupfer	922	842	778	66
Antimon	466	458	-	-

Tab. 8 Auger-Linien der reinen Elemente [55].

Die Auger-Spektroskopie gehört zu den analytischen Methoden, die sich gut für die Charakterisierung der Oberfläche eignen. Die Informationstiefe liegt typischerweise zwischen 1-3 nm. Während der Anregung der Probe bildet sich eine Anregungskeule mit einem typischen Durchmesser von 2-3 μm . Dies hat zur Folge, dass die AES-Informationsquelle im gesamten Anregungsbereich liegt (Abbildung 67). Das ist eine der möglichen Ursachen für die qualitativen Unterschiede, die in Tabelle 9 zu sehen sind. Dabei ist die Beantwortung der Frage, welchen Einfluss das Materialsystem und die Prozessführung auf die Qualität der Ätزرückstände haben, äußerst schwierig.

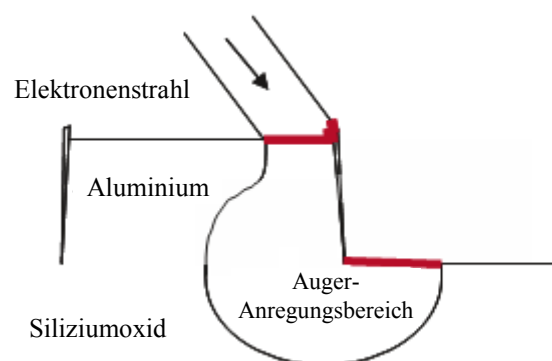


Abb. 67 Schematische Darstellung der Anregungskeule in der Auger-Spektroskopie bei strukturierten Schichten. Das Signal kommt in dem Fall aus unterschiedlichen Bereichen (Schichten) der Probe - hier aus der ARC-Schicht, den Ätزرückständen und aus der Siliziumoxidschicht.

In Tabelle 9 ist die qualitative Auswertung der analysierten Proben dargestellt:

Probe-Nr.	Messstelle	Al	C	Cl/B	O	Si	Ti/Ta*	Cu
2.1	Leiterbahn				x	x	x	
	Ätzrückstände	x		x	x	x		
2.2	Leiterbahn	x	x	x	x	x	x	
	Ätzrückstände	x	x		x	x	x	
3.1	Leiterbahn	x	x		x	x	x	
	Ätzrückstände	x	x	x	x	x	x	
4.1	Leiterbahn	x	x		x	x		x
	Ätzrückstände	x	x		x	x	x*	
5.3	Leiterbahn				x		x	
	Ätzrückstände	x	x	x	x		x	x
5.6	Leiterbahn				x		x	
	Ätzrückstände	x	x	x	x			x
6.2	Leiterbahn	x	x		x			
	Ätzrückstände	x		x	x		x	
6.3	Leiterbahn	x	x	x	x			
	Ätzrückstände	x	x	x	x			

Tab. 9 Qualitative AES-Analyse der Proben 2.1, 2.2 3.1 4.1 5.3 5.6 6.2 6.3 auf der Leiterbahn- und Ätzrückstände -Oberfläche.

Zu den Vorteilen der AES gehören eine sehr hohe Ortsauflösung (der Durchmesser des Elektronenstrahls), eine hohe Oberflächensensitivität und zerstörungsfreie Arbeitsweise, eine schnelle chemische Identifizierung von Oberflächenatomen und die Möglichkeit der Tiefenprofilbestimmungen von Elementen. Zu den Nachteilen dieser Methode gehören eine relativ geringe (elementabhängige) Nachweisempfindlichkeit, die zwischen 10 at-% und 0.1 at-% variiert, die begleitenden Matrixeffekte der Augerübergänge (chemical shift), eine mögliche Veränderung der chemischen Information durch Primärelektronenstrahl in organischen Molekülen, das Fehlen von Molekularinformation und der Einfluss der Probenmorphologie auf das Messergebnis.

Die genaue Konzentrationsbestimmung ist also nur dann möglich, wenn eine Referenzprobe zur Verfügung gestellt wird. Dies ist im Fall der Ätzrückstände äußerst schwierig, wenn nicht unmöglich. Alle Vor- und Nachteile der Auger-Spektroskopie berücksichtigend wurden die Proben mit weiteren analytischen Methoden untersucht. Mit Hilfe weiterer Untersuchungen soll ermittelt werden, wie die einzelnen Elemente räumlich in den Schichten verteilt sind und wie sich der Bindungszustand der einzelnen Elemente gestaltet.

4.2.2 TEM Untersuchungen

Transmission Electron Microscopy (TEM) ist eine Methode zur Abbildung von Materialien mit hoher Ortsauflösung. Zur Untersuchung von Proben mit TEM wird mit Hilfe von Focused Ion Beam (FIB) aus dem für die Analyse interessanten Bereich eine dünne elektrontransparente Lamelle herausgeschnitten. Bevor die Probe dem FIB-Verfahren unterzogen wird, sind definierte Schutzschichten abzuschneiden, zum Beispiel: Siliziumnitrid-, Siliziumoxid-, Platin- oder Wolframschicht. Diese Schichten ermöglichen dann eine optimale Durchführung des FIB-Schnitts [48,49]. In dem nächsten Schritt wird die Lamelle in einer Halterung platziert und anschließend in mehreren Bearbeitungsschritten auf circa 100 nm gedünnt.

Ein Problem bei der TEM-Analyse ist die mögliche Schädigung der Probe durch den Elektronenstrahl, aber auch eine eventuelle Kontamination mit Fremdatomen aus der Prozesskammer [49]. Für die Materialanalyse wird sowohl die Energiedispersive Röntgenanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis, EDX) als auch die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) verwendet. Zu den Vorteilen der EDX-Analyse beim TEM-Verfahren gehört die Tatsache, dass die typische Anregungskeule viel kleiner ist als bei der Auger-Analyse. Der Grund dafür ist die sehr geringe Dicke der Lamelle. Zur genaueren Darstellung der Elementverteilung werden mit EELS energiegefilterte Bilder aufgenommen. Bei der Anregung und Ionisation von Atomen durch die Elektronenstrahlung ist der Energieverlust der einfallenden Elektronen für jede Atomsorte charakteristisch. Die transmittierten Elektronen werden in einem hochauflösenden Elektronenspektrometer nach ihrer kinetischen Energie aufgetrennt. Das Spektrum stellt die gestreute Intensität als Funktion der Abnahme der kinetischen Energie der schnellen Elektronen dar. Die Registrierung der Anzahl der Elektronen nach ihrem Energieverlust ergibt ein EELS-Spektrum. Die Maximale Auflösung der TEM liegt bei 0,1 nm [57].

Die TEM-Analysen wurden in Zusammenarbeit und mit der Unterstützung der Firma Infineon Technologies in München durchgeführt.

Folgende Proben wurden mit TEM untersucht (Tabelle 10):

Probe - Nr.	Metallabscheidung Schichtreihenfolge und -Dicke in nm	Plasmaätzen Stoppschicht	Lackentfernen DSQ-Prozess
2.1 2.5 2.6	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 430 / Ti 5 / TiN 40	SiO ₂ SiO ₂ AlCu	Std. DSQ ohne DSQ ohne DSQ
5.2 5.3 5.7 5.8	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 3200 / TiN 45	SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ AlCu	Mod. DSQ Std. DSQ ohne DSQ ohne DSQ
6.2 6.3 6.4	Mehrschichten-System: 4xAlCu 1000nm AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000 / Ti 5 / TiN 20 / AlCu 1000	SiO ₂ SiO ₂ AlCu	Mod. DSQ ohne DSQ ohne DSQ

Tab. 10 Probenbezeichnung, Metallisierung, Plasmaätzen-Stoppschicht und DSQ-Prozess der mit TEM analysierten Proben.

4.2.2.1 TEM und EDX – Probe 2.1

Proben Nr. 2.1, 2.5 und 2.6 wurden mit TEM analysiert und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Bei der Probe 2.1 wurde der RIE-Prozess in der SiO₂-Schicht gestoppt. Anschließend wurde der Lack mit dem Std. DSQ-Prozess entfernt.

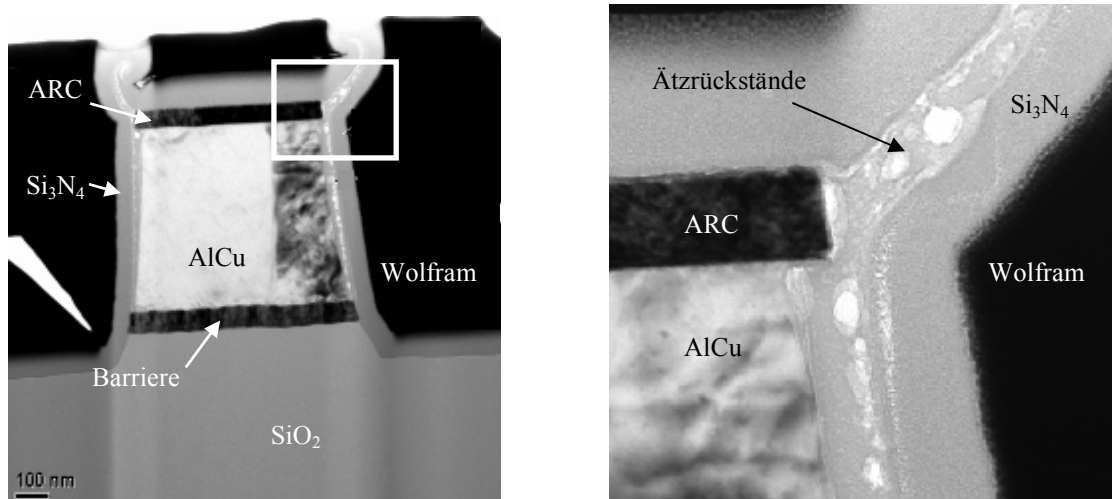


Abb. 68 Links - Übersicht der Probe 2.1, rechts - markierter Bereich (vergrößert). Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu 430nm, ARC (Ti/TiN), Ätzrückstände, präparationsbedingte Siliziumnitrid- und Wolfram-Schicht.

Die TEM- und EELS-Aufnahmen der Probe 2.1 (Abbildung 68 und 69) zeigten durchgehende, poröse Ätزرückstände auf beiden Seiten der Al-Leiterbahn. Die Schicht ändert kontinuierlich ihre Dicke von circa 10nm an der Barriere bis circa 40nm an der ARC-Schicht. Die Unterschiede in der Helligkeit in den Ätزرückständen (Abbildung 68) deuten auf Dichte-Änderungen in den Ätزرückständen hin.

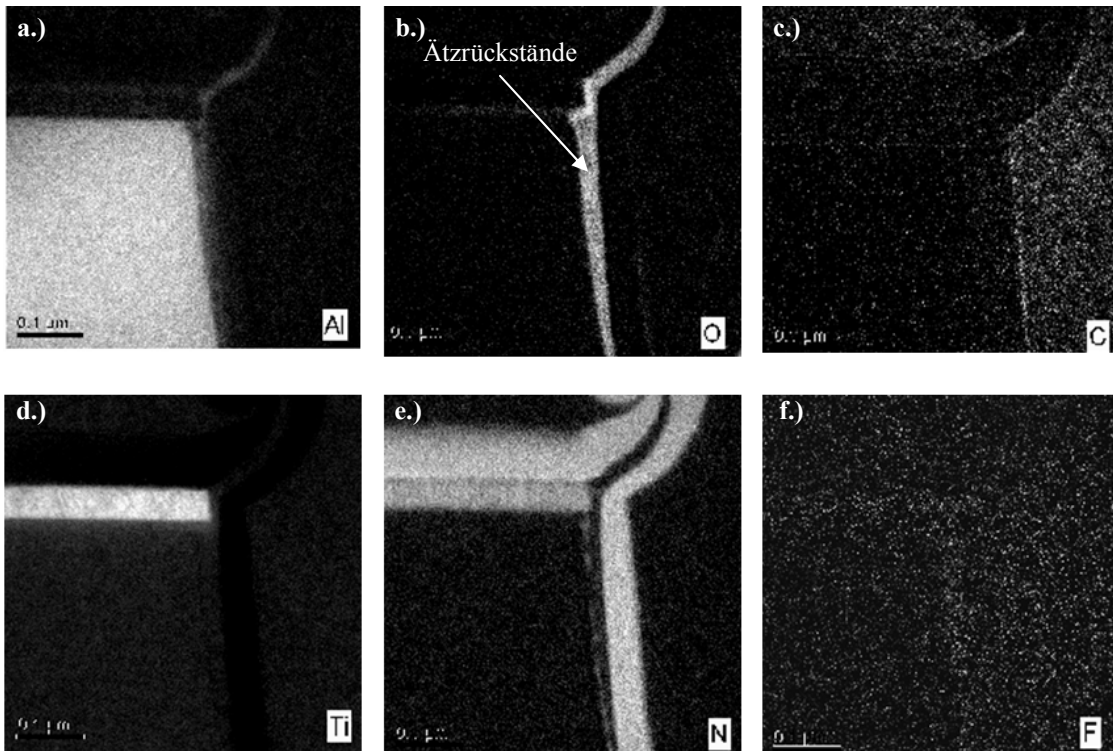


Abb. 69 EELS-Spektren der Probe 2.1: Mapping folgender Elemente: a.) Aluminium, b.) Sauerstoff, c.) Kohlenstoff, d.) Titan, e.) Stickstoff und f.) Fluor. Der Schichtaufbau wurde in der Abbildung 68 dargestellt.

Zur genaueren Darstellung der Elementenverteilung wurden energiegefilterte Bilder aufgenommen (Abbildung 69). Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Ätzerückstände der Probe 2.1 hauptsächlich aus Aluminium und Sauerstoff sowie ein wenig Stickstoff bestehen. Weder Titan, Kohlenstoff noch Fluor wurden registriert.

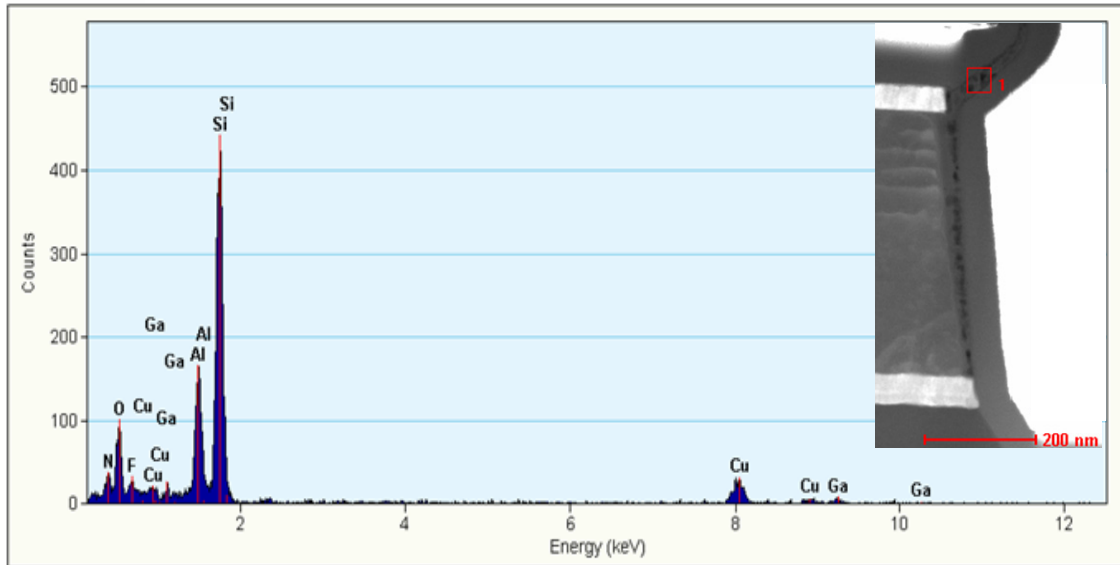


Abb. 70 EDX-Spektrum der Probe 2.1 in der Messstelle 1. Das rote Viereck zeigt die Messstelle.

Bei der EDX-Analyse (Abbildung 70) wurden Aluminium, Sauerstoff, Silizium, Stickstoff, Kupfer, Fluor und Gallium detektiert. Silizium- und Stickstoff-Peaks stammen vor allem aus der Schutznitridschicht, Gallium wird bei der FIB Präparation implantiert. Silizium kommt zusätzlich aus der SiO_2 -Schicht, die als Overetchschicht für den RIE-Prozess dient. Die ARC-Schicht und die Barriere enthalten Stickstoff, der dann in die Ätzrückstände eingebaut werden kann. Dem Aluminium wird 0,5 % Kupfer beigegeben, um die Elektromigrationseffekte zu reduzieren. Dies erklärt die Herkunft des Kupfer-Peaks.

4.2.2.2 TEM – Probe 2.5

Bei der Probe 2.5 wurde das Plasmaätzen bis in die SiO_2 -Schicht durchgeführt. Der Lack wurde nicht entfernt. In Abbildung 71 ist die Lack-Maske auf der Aluminium-Leiterbahn zu erkennen. Vor der Präparation wurde auf dem Lack ein Nitrid, danach ein Oxid und anschließend Wolfram abgeschieden. Die Topologie der Probe soll so gering wie möglich gehalten werden, damit die Lamellen aufgrund der mechanischen Spannungen nicht brechen.

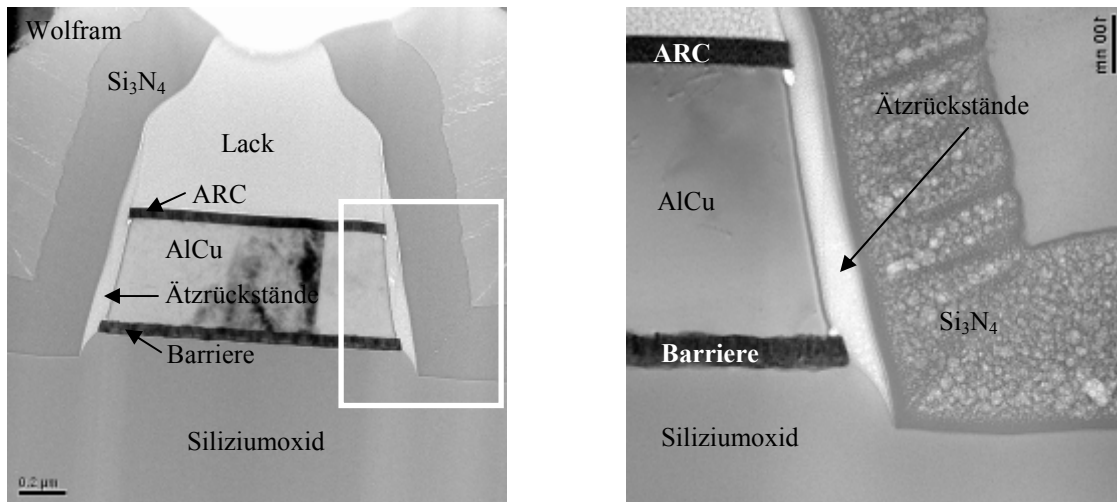


Abb. 71 Links - Übersicht der Probe 2.5, rechts - markierter Bereich (vergrößert). Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu 430nm, ARC (Ti/TiN), Lack, Ätزرückstände, präparationsbedingte Siliziumnitrid- und Wolfram-Schicht.

Die TEM-Aufnahmen der Probe 2.5 zeigten im Gegensatz zu der Probe 2.1 Ätزرückstände, die aus mindestens zwei Schichten bestehen. Die Dichteunterschiede sind nicht so stark ausgeprägt und die Schicht hat von der Barriere bis zur ARC-Schicht eine konstante Dicke von circa 65 nm. Die Ätزرückstände bedecken die Lackflanken, jedoch nicht in der gesamten Länge der Lack-Maske und werden in diesem Abschnitt immer dünner. Über die Lackoberfläche lassen sich aufgrund der erfolgten Nitridabscheidung keine Aussagen treffen.

Die EELS-Spektren der Probe 2.5 sind in Abbildung 72 dargestellt. Die Materialanalyse ergab, dass die Ätزرückstände hauptsächlich aus Kohlenstoff, Sauerstoff und sehr wenig Aluminium bestehen. Bei der Probe 2.5 wurde ein Sauerstoff-Konzentrationsgradient registriert. Die maximale Konzentration ist auf der Aluminium-Oberfläche zu sehen, danach sinkt sie mit der Tiefe und anschließend ist wieder ein Anstieg der Konzentration in dem äußersten Bereich der Ätزرückstände zu sehen. Bei den EELS-Spektren konnte kein Titan- und Stickstoff-Signal aufgenommen werden.

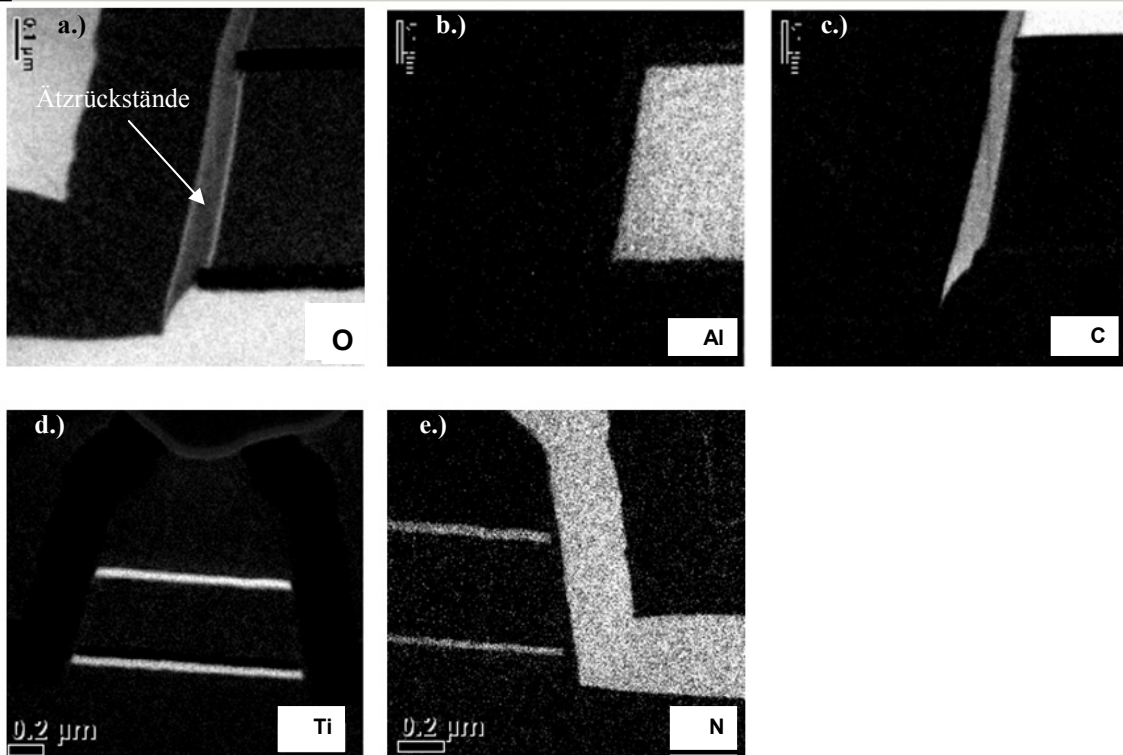


Abb. 72 EELS-Spektren der Probe 2.5. Mapping folgender Elemente: a.) Sauerstoff, b.) Aluminium, c.) Kohlenstoff, d.) Titan und e.) Stickstoff. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 71 dargestellt.

4.2.2.3 TEM – Probe 2.6

Im Unterschied zu der Probe 2.5 wurde bei der Probe 2.6 das Plasmaätzen nicht in die SiO_2 -Stopp-Schicht durchgeführt, sondern in der Aluminium-Schicht gestoppt. Das Ziel war es, den Einfluss der SiO_2 -Schicht auf die Zusammensetzung der ÄtZRückstände zu untersuchen.

In Abbildung 73 ist eine Übersicht der Probe 2.6 zu sehen. Die Aufnahmen zeigen homogene ÄtZRückstände aus Aluminium, Sauerstoff und Kohlenstoff mit einer Dicke von circa 10 nm im unteren Bereich und bis zu 30 nm an der ARC-Schicht. In dem Bereich, in dem die Schicht in Kontakt mit dem Lack kommt, ist die Kohlenstoffkonzentration höher als im übrigen Bereich. Es wurden keine lokalen Dichteunterschiede festgestellt.

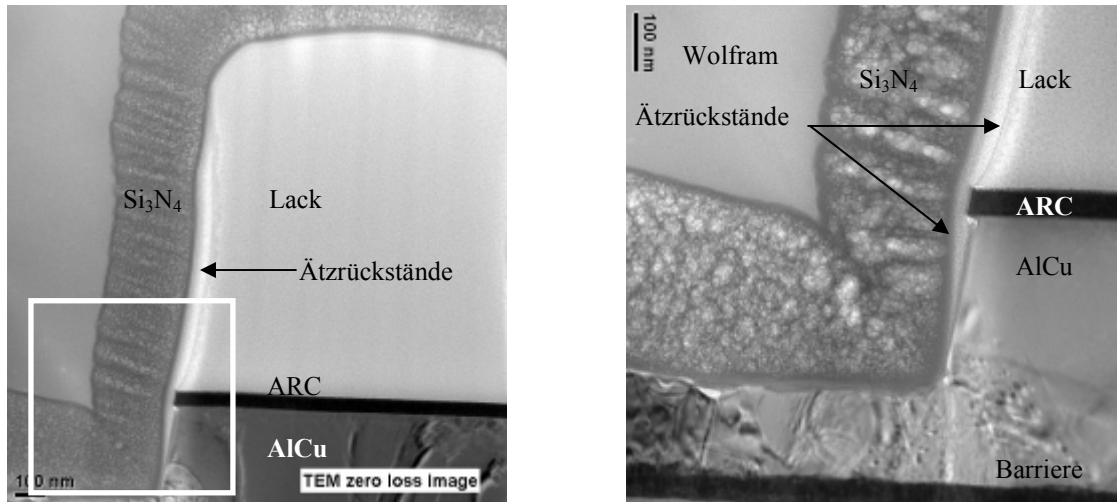


Abb. 73 Rechts - Übersicht der Probe 2.6, links - markierter Bereich (vergrößert). Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu 430nm, ARC (Ti/TiN), Ätزرückstände, Lack, präparationsbedingte Siliziumnitrid- und Wolfram-Schicht.

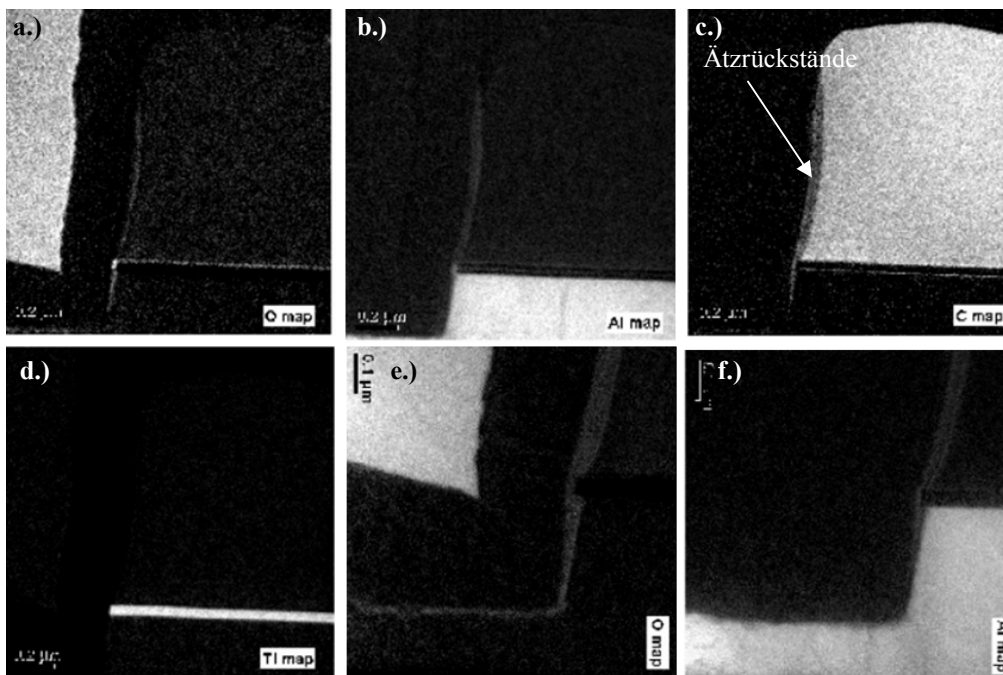


Abb. 74 EELS-Spektren der Probe 2.6: Mapping folgender Elemente: a.) e.) Sauerstoff, b.) f.) Aluminium, c.) Kohlenstoff und d.) Titan. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 73 dargestellt.

Die EELS-Spektren (Abbildung 74) deuten darauf hin, dass die Ätزرückstände hauptsächlich aus Aluminium, Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen. In der ARC-Schicht wurde kein Titan detektiert.

Die ÄtZRückstände werden durch den Overetch-Schritt (Ätzen in die SiO₂-Schicht) modifiziert. Im Fall der Probe 2.5 sind die ÄtZRückstände mit circa 60 nm wesentlich dicker und enthalten vor allem Sauerstoff und Kohlenstoff. Es konnten Sauerstoff-Konzentrationsunterschiede in den Schichten festgestellt werden (Abbildung 72). Die ÄtZRückstände im Fall der Probe 2.6 sind homogen, dünner (ca.30nm), weisen keine Konzentrationsunterschiede auf und bestehen aus Aluminium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Anwesenheit des Kohlenstoff-Peaks deutet darauf hin, dass während des Plasma-Ätzprozesses Kohlenstoff aus der Lackmaske in die Schichten eingebaut wird.

Die Ergebnisse der Proben 2.1, 2.5, 2.6 (AlCu 460nm) wurden mit denen der Proben 5.2, 5.3, 5.7, 5.8 (AlCu 3200nm) verglichen.

4.2.2.4 TEM und FIB – Probe 5.2

Bei der Probe 5.2 wurde der Lack mit einem Mod. DSQ-Prozess entfernt, um einen Unterschied zu der Probe 5.3 (Std. DSQ-Prozess) untersuchen zu können.

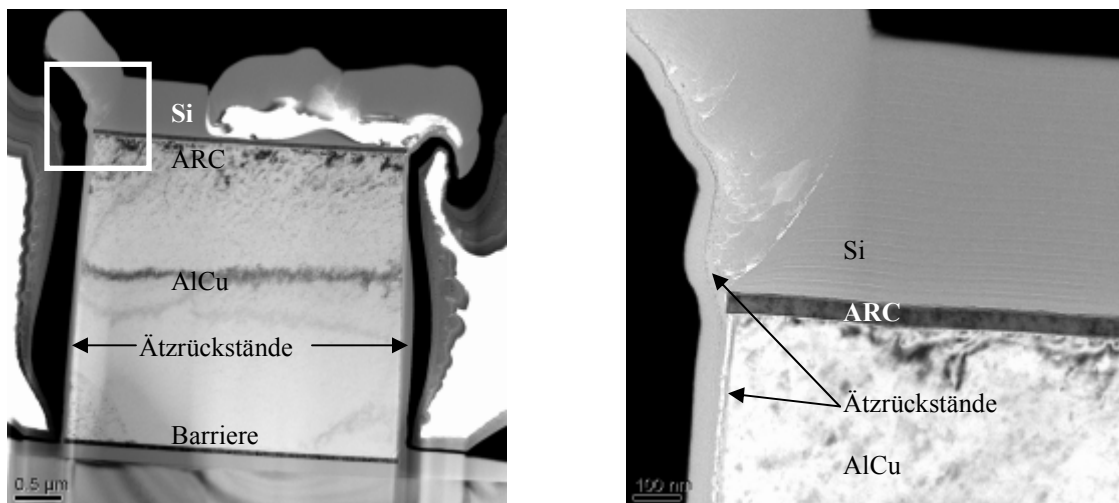


Abb. 75 Links - Übersicht der Probe 5.2, rechts - markierter Bereich (vergrößert). Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu 3200nm, ARC (TiN), ÄtZRückstände, und präparationsbedingte Silizium-Schicht.

Als Schutzschicht für die analytische Präparation wurde ganzflächig amorphes Silizium und anschließend Wolfram abgeschieden. Die Aufnahmen in Abbildung 75 zeigen Ätزرückstände auf beiden Seiten der Aluminium-Leiterbahn. Die Dicke der Schicht ändert sich von circa 40 nm an der Barriere bis zu circa 55 nm an der ARC-Schicht. In der Schicht kann zwischen Bereichen mit unterschiedlicher Helligkeit unterschieden werden, was lokale Dichte-Unterschiede in dem Material als Ursache hat.

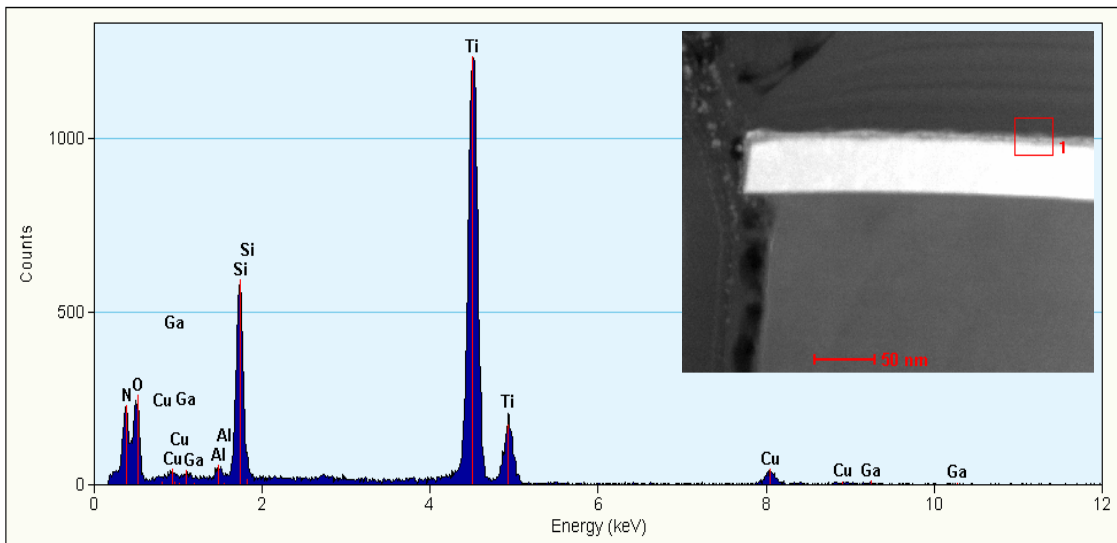


Abb. 76 EDX-Spektrum der Probe 5.2 in der Messstelle 1. Das rote Viereck zeigt die Messstelle.

In dem EDX-Spektrum der Probe 5.2 (Abbildung 76) wurden auf der ARC-Schicht Silizium, Aluminium, Sauerstoff, Stickstoff, Titan, Kupfer und Gallium detektiert. Die räumliche Verteilung der Elemente ist in Abbildung 77 dargestellt. Die EELS-Spektren zeigen Ätزرückstände bestehend aus Aluminium, Sauerstoff und Spuren von Titan. Es wurde kein Kohlenstoff nachgewiesen.

Bei der Probe 5.2 wurde zusätzlich ein FIB-Schnitt durchgeführt um die Dicke der Ätزرückstände genau messen zu können. Die Messwerte können in Abbildung 78 abgelesen werden. Die Dicke der Schicht beträgt 55 nm (Messstelle Nr.1) beziehungsweise 78 nm (Messstelle Nr.2). Die Höhe Ätزرückstände über die ARC-Schicht beträgt 464 nm (Messstelle Nr.1).

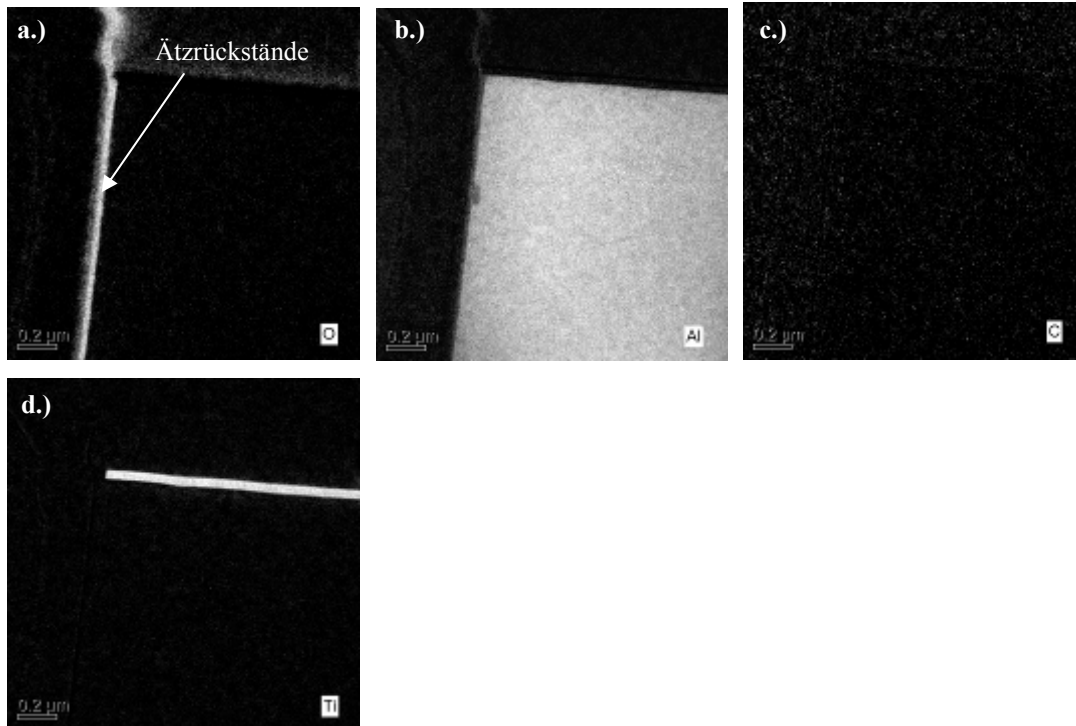


Abb. 77 EELS-Spektren der Probe 5.2: Mapping folgender Elemente: a.) Sauerstoff, b.) Aluminium, c.) Kohlenstoff und d.) Titan. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 75 dargestellt.

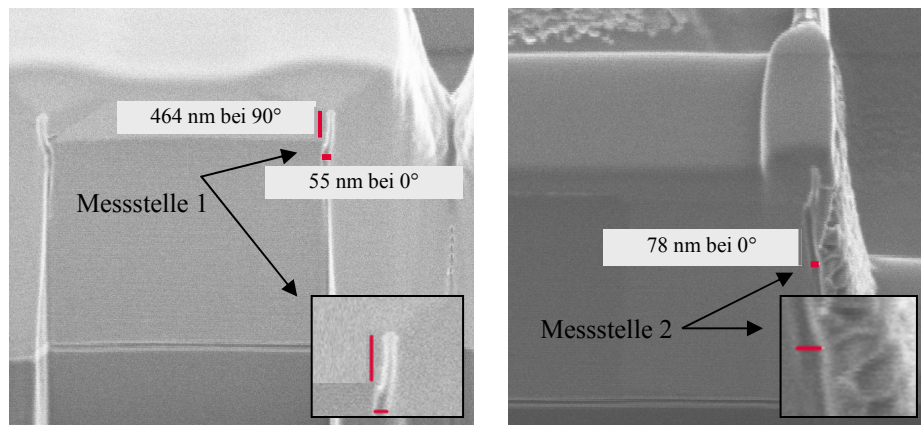


Abb. 78 FIB-Analyse der Probe 5.2. Die Dicke der Ätzrückstände liegt bei 55 nm (Messstelle Nr.1) und 78 nm (Messstelle Nr.2). Die Höhe der Ätzrückstände über der ARC-Schicht beträgt 464 nm.

4.2.2.5 TEM und EDX – Probe 5.3

In Abbildung 79 ist eine Übersicht der Probe 5.3 dargestellt. Die Ätزرückstände unterscheiden sich im Verlauf von der Barriere bis zur ARC-Schicht stark in der Dicke. Sie variiert zwischen 40nm und 250nm.

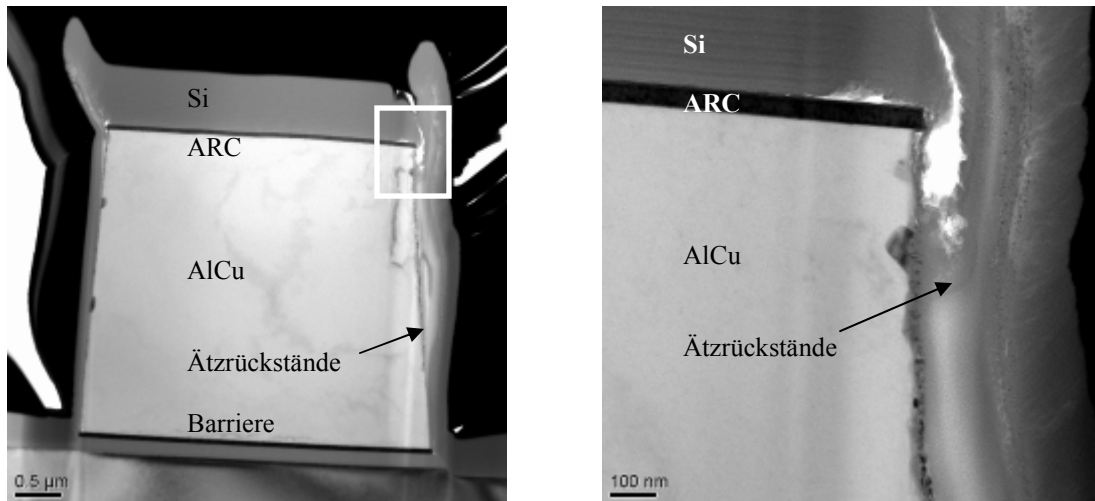


Abb. 79 Links - Übersicht der Probe 5.3, rechts - markierter Bereich (vergrößert). Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu 3200nm, ARC (TiN), Ätزرückstände, und präparationsbedingte Silizium-Schicht.

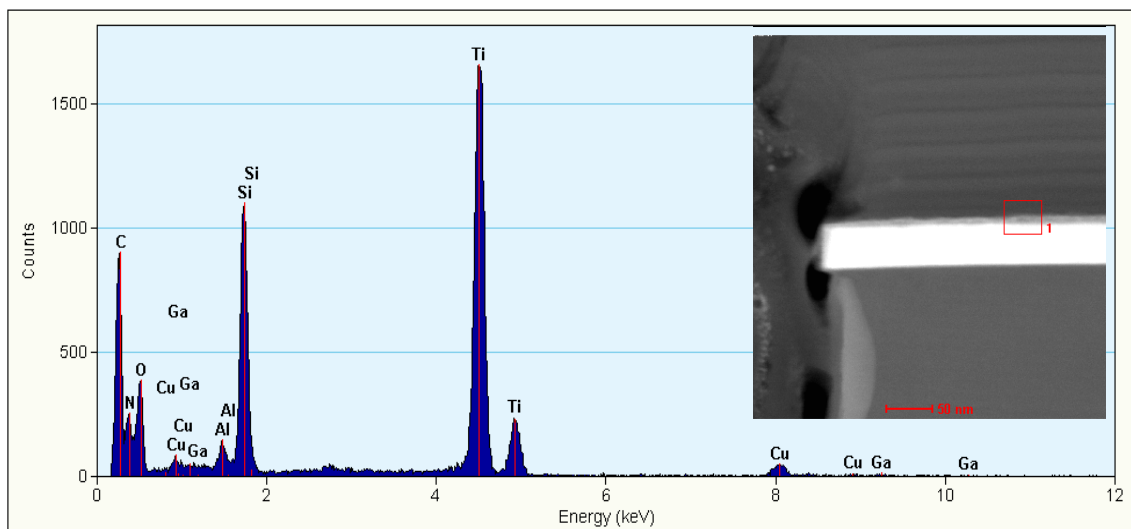


Abb. 80a EDX-Spektrum der Probe 5.3 in der Messstelle 1. Das rote Viereck zeigt die Messstelle.

Die EDX-Spektren der Probe 5.2 in Abbildung 76 und der Probe 5.3 in Abbildung 80a unterscheiden sich darin, dass bei der Probe 5.3 zusätzlich ein Kohlenstoff-Peak detektiert wurde.

Ein EDX-Line-Spektrum und ein EDX-Spektrum wurden in der Messstelle 1 (Abbildung 80b) aufgenommen. In den Ätzrückständen wurde Chlor, Kohlenstoff, Aluminium, Silizium, Sauerstoff, Titan, Kupfer, Gallium und Wolfram nachgewiesen.

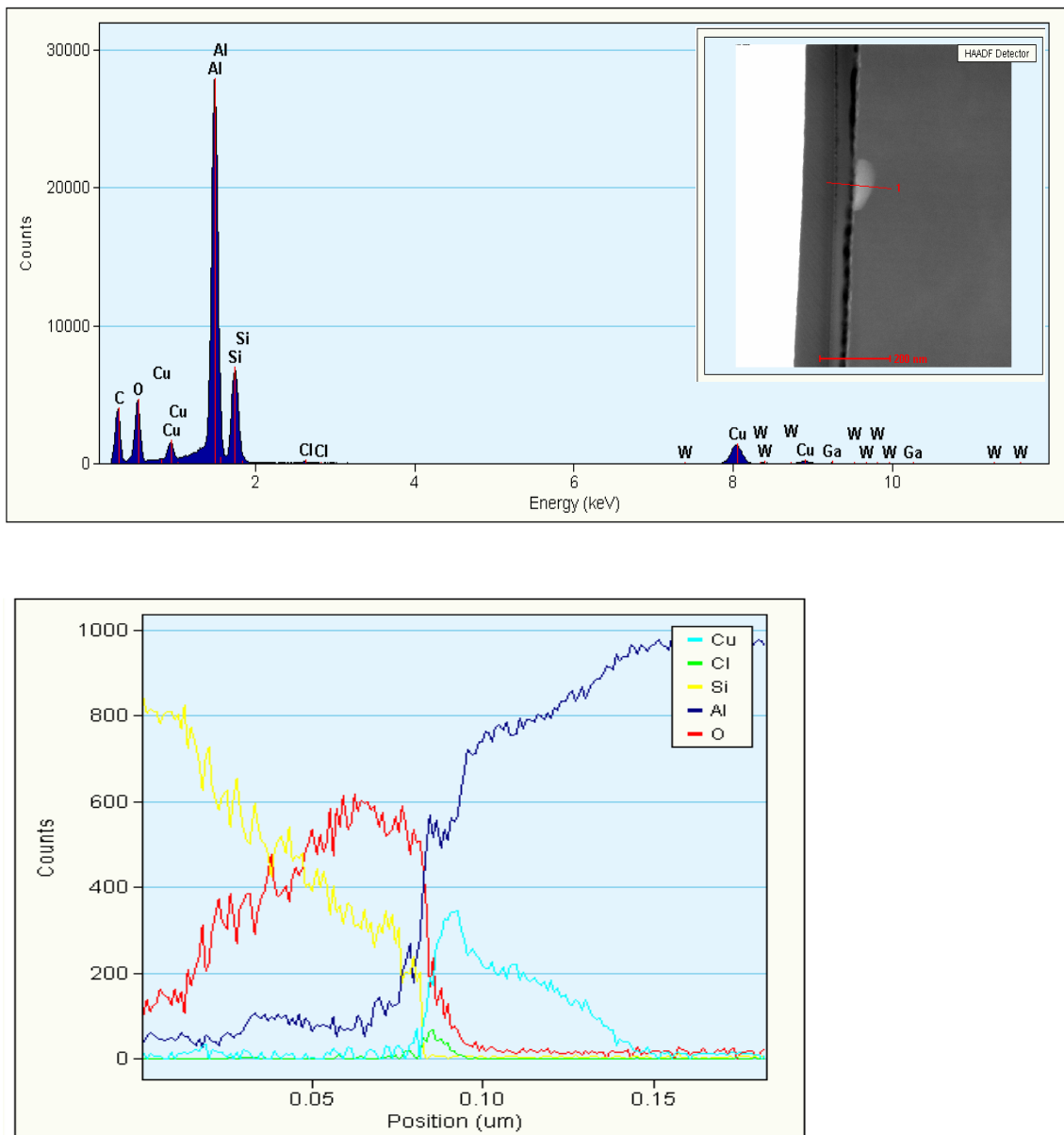


Abb. 80b EDX-Spektrum der Probe 5.3 auf der Messstrecke 1 und EDX-Line-Spektrum der Probe 5.3 auf der Messstrecke 1. Die rote Linie zeigt die Messstrecke.

Basierend auf dem EDX-Line-Spektrum konnte bestätigt werden, dass die Ätزرückstände vorwiegend aus Aluminium und Sauerstoff bestehen. Die Schichten können, je nach Prozessführung, auch Kohlenstoff, Kupfer, Titan, Silizium und Chlor enthalten.

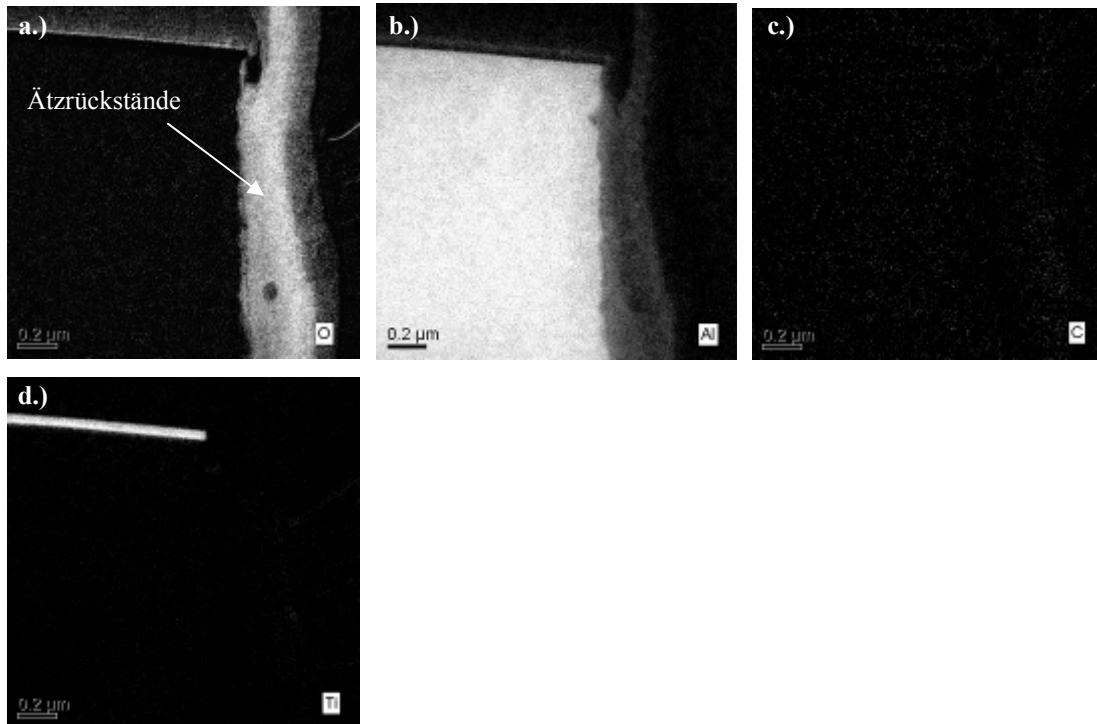


Abb. 81 EELS-Spektren der Probe 5.3. Mapping folgender Elemente: a.) Sauerstoff, b.) Aluminium, c.) Kohlenstoff und d.) Titan. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 79 dargestellt.

In Abbildung 81 wurde die räumliche Verteilung der einzelnen Elemente in den Ätzerückständen mittels EELS-Spektren dargestellt.

4.2.2.6 TEM – Probe 5.7

Bei den Proben 5.7 und 5.8 wurde analog zu den Proben 2.5 und 2.6 das Lackentfernen nicht durchgeführt. Der RIE-Prozess wurde bei der Probe 5.7 in der SiO_2 -Schicht und bei der Probe 5.8 in der Aluminium-Schicht gestoppt.

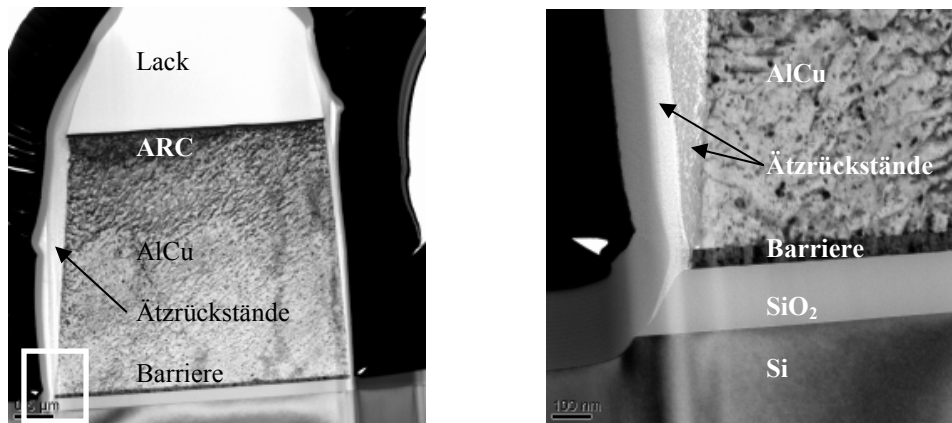


Abb. 82 Links - Übersicht der Probe 5.7, rechts - markierter Bereich (vergrößert). Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu 3200nm, ARC (TiN), ÄtZRückstände, Lack, Siliziumoxid-Schicht und präparationsbedingte Silizium-Schicht.

Die Dicke der ÄtZRückstände erreicht bei der Probe 5.7 circa 300 nm (Abbildung 82). Die Schichten auf der linken Seite der Aluminium-Leiterbahn wiesen eine größere Dicke auf als die auf der rechten Seite der Leiterbahn. Die lokalen Dichteunterschiede waren nicht stark ausgeprägt. Stellenweise waren zwei Schichten erkennbar. Die erste Schicht bestand aus oxidiertem Aluminium, die zweite hauptsächlich aus Kohlenstoff und Sauerstoff. Dies zeigen die energiegefilterten TEM-Aufnahmen in Abbildung 83:

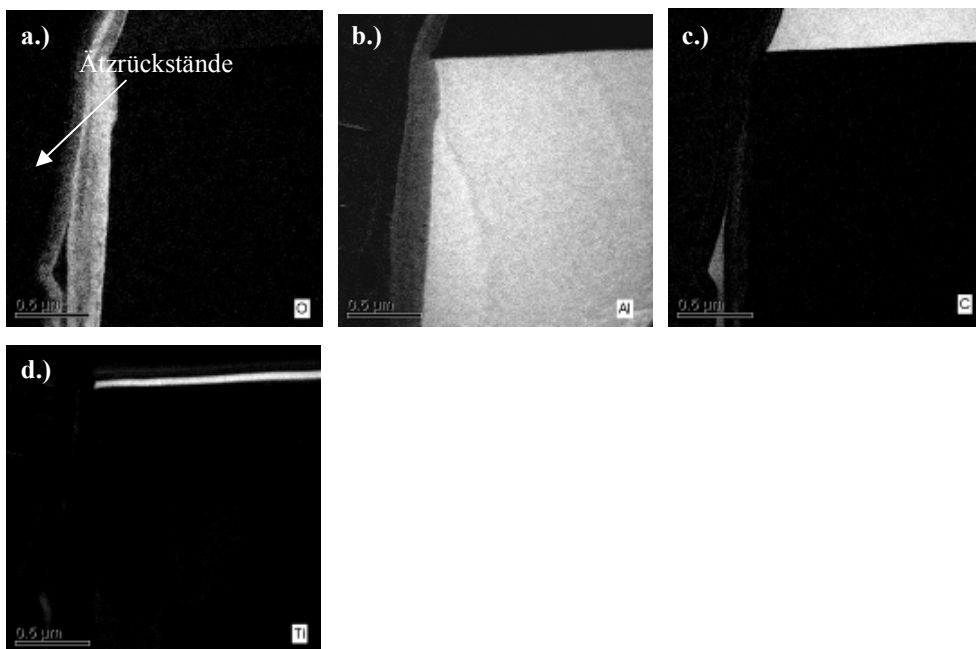


Abb. 83 EELS-Spektren der Probe 5.7. Mapping folgender Elemente: a.) Sauerstoff, b.) Aluminium, c.) Kohlenstoff und d.) Titan. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 82 dargestellt.

4.2.2.7 TEM und EDX – Probe 5.8

Die Aufnahmen in Abbildung 84 zeigen die Ätزرückstände der Probe 5.8. Der RIE-Prozess wurde in der Aluminium-Schicht gestoppt. So wie bei der Probe 5.7 sind auch hier zwei Schichten zu erkennen. Die lokalen Dichteunterschiede sind ebenfalls nicht sehr stark ausgeprägt.

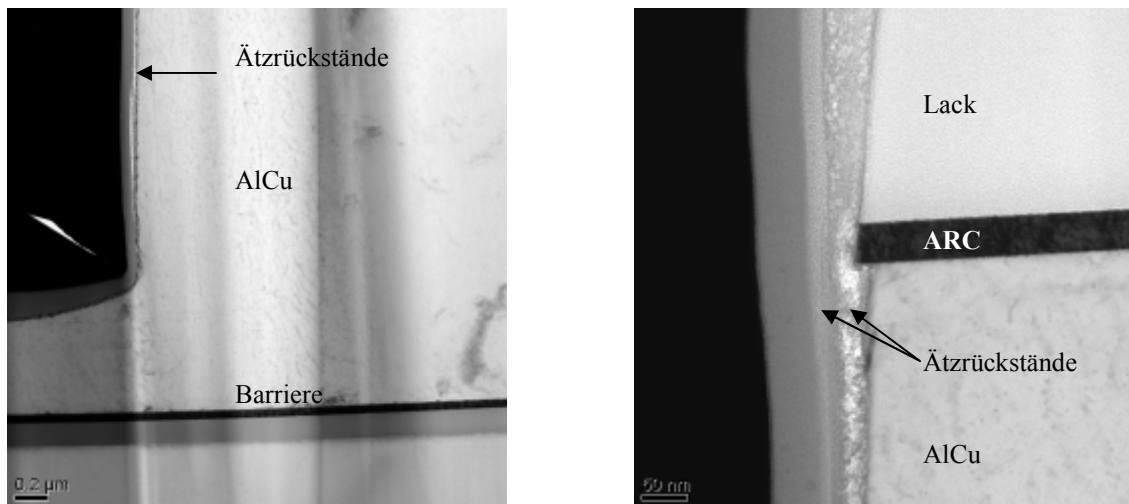


Abb. 84 Links - Übersicht der Probe 5.8, rechts - der Bereich an der ARC-Schicht (vergrößert). Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu 3200nm, ARC (TiN), Ätزرückstände, Lack und präparationsbedingte Silizium-Schicht.

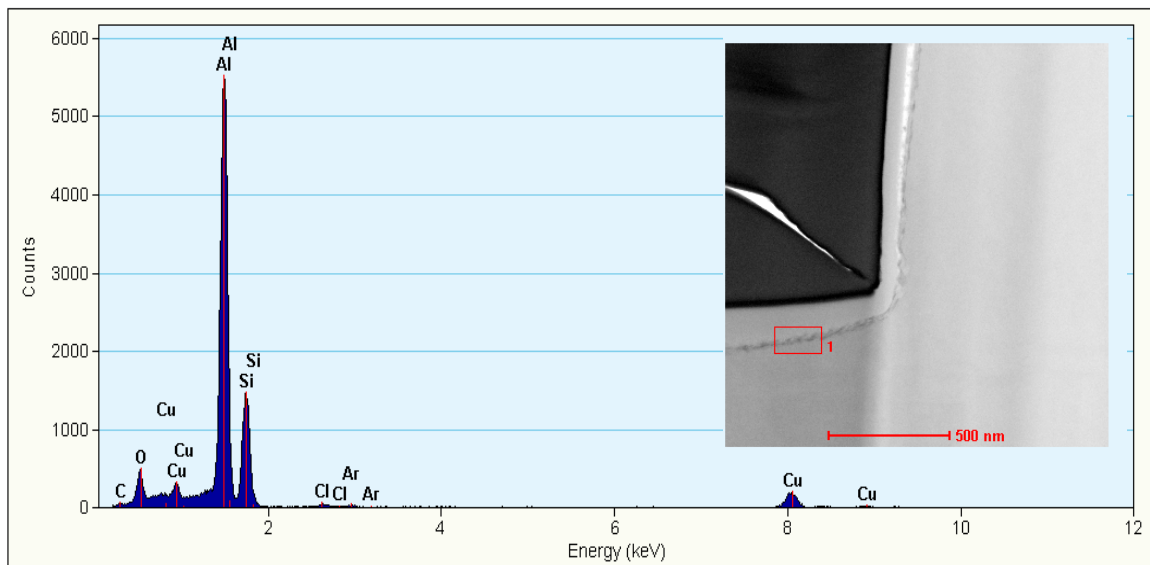


Abb. 85a EDX-Spektrum der Probe 5.8 in der Messstelle 1. Das rote Viereck zeigt die Messstelle.

In dem EDX-Spektrum der Probe 5.8 (Abbildung 85a) wurden Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Aluminium-, Silizium-, Chlor- und Kupfer-Signale registriert.

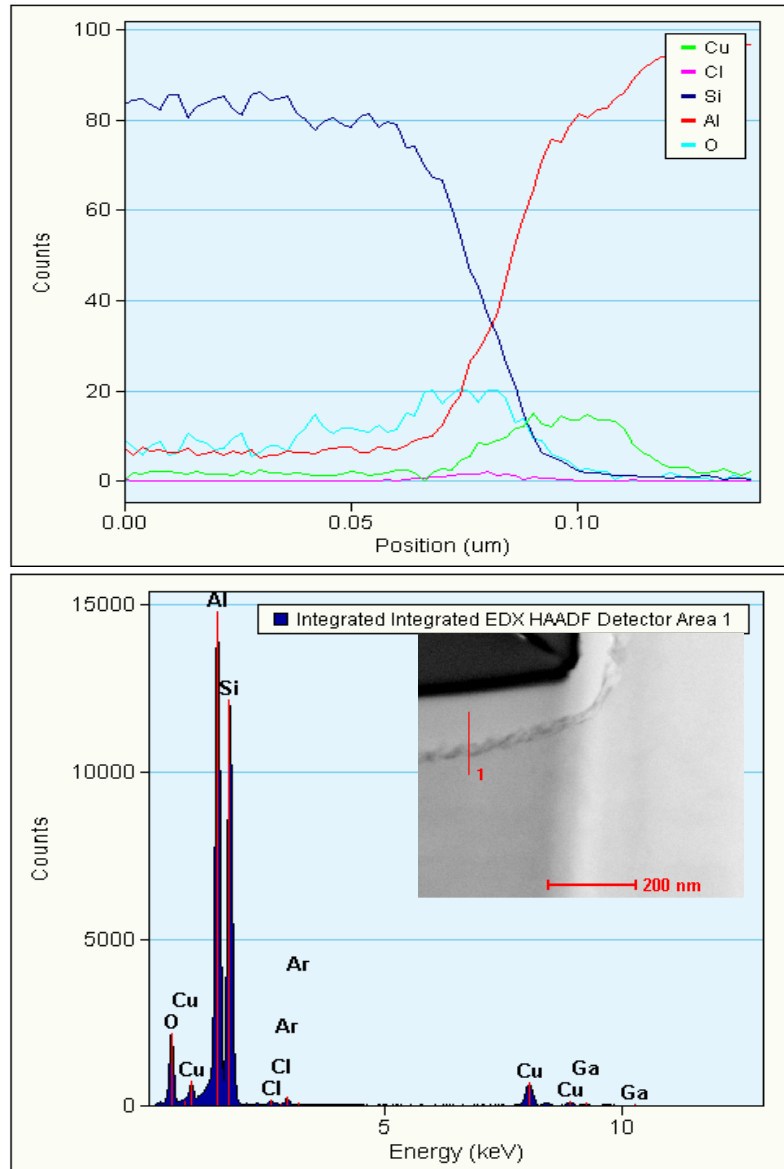


Abb. 86b EDX-Line-Spektrum der Probe 5.8 auf der Messstrecke 1 und EDX-Spektrum der Probe 5.8 auf der Messstrecke 1. Die Messstrecke ist als rote Linie dargestellt.

In dem EDX-Spektrum der Messstrecke 1 (Abbildung 86b) wurden folgende Banden aufgenommen: Sauerstoff, Silizium, Aluminium, Chlor, Kupfer und Gallium. Die EELS-Spektren in Abbildung 87 zeigen die räumliche Verteilung der einzelnen Elemente.

Bei der Probe 5.8 sind ähnlich wie bei der Probe 5.7 zwei Schichten erkennbar. Wie in Abbildung 87 ersichtlich besteht die erste Schicht aus oxidiertem Aluminium, die zweite Schicht hauptsächlich aus Kohlenstoff:

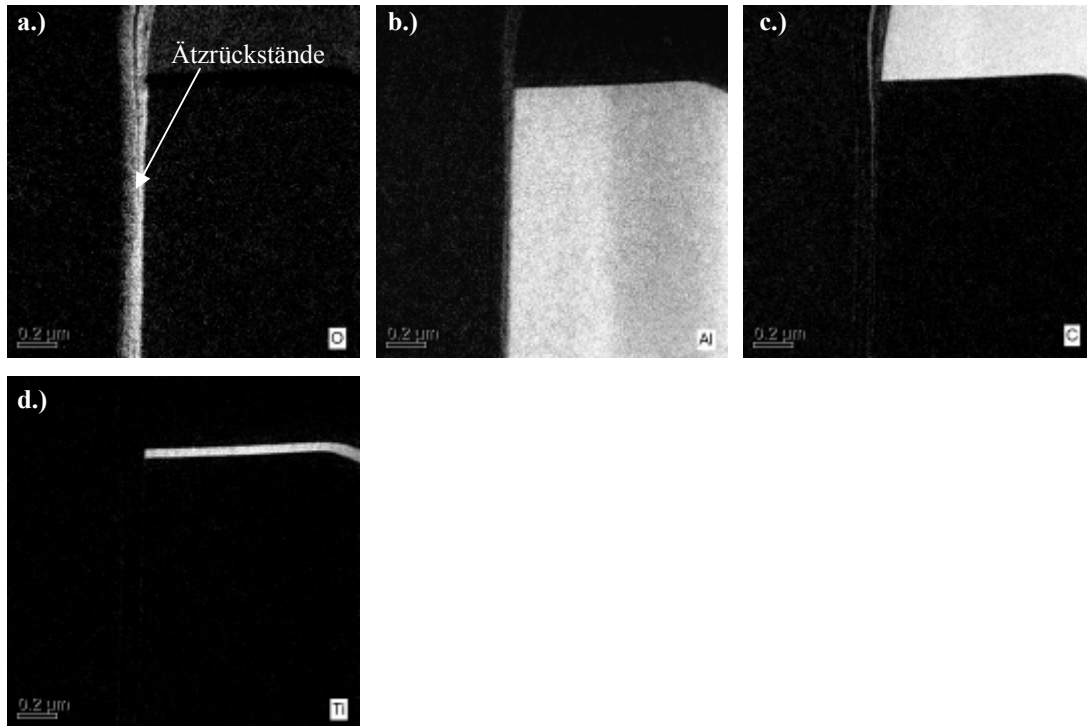


Abb. 87 EELS-Spektren der Probe 5.8. Mapping folgender Elemente: a.) Sauerstoff, b.) Aluminium, c.) Kohlenstoff und d.) Titan. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 84 dargestellt.

4.2.2.8 TEM und EDX – Probe 6.2

Die ÄtZRückstände wurden bei den Proben 6.2, 6.3 und 6.4 ebenfalls analog zu den Proben 5.2, 5.7 und 5.8 mit TEM untersucht. Ziel der Untersuchung war eine Charakterisierung der ÄtZRückstände bei anderen Typen der Metallisierung.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 88 zeigen die ÄtZRückstände der Probe 6.2. Die Hohlräume zwischen der Aluminium-Leiterbahn und den ÄtZRückständen sind teilweise sehr stark ausgeprägt. Die Dicke der ÄtZRückstände variiert und ändert sich von 50 nm an der SiO₂-Schicht bis auf 75 nm an der ARC-Schicht. Der Aufbau ist einschichtig.

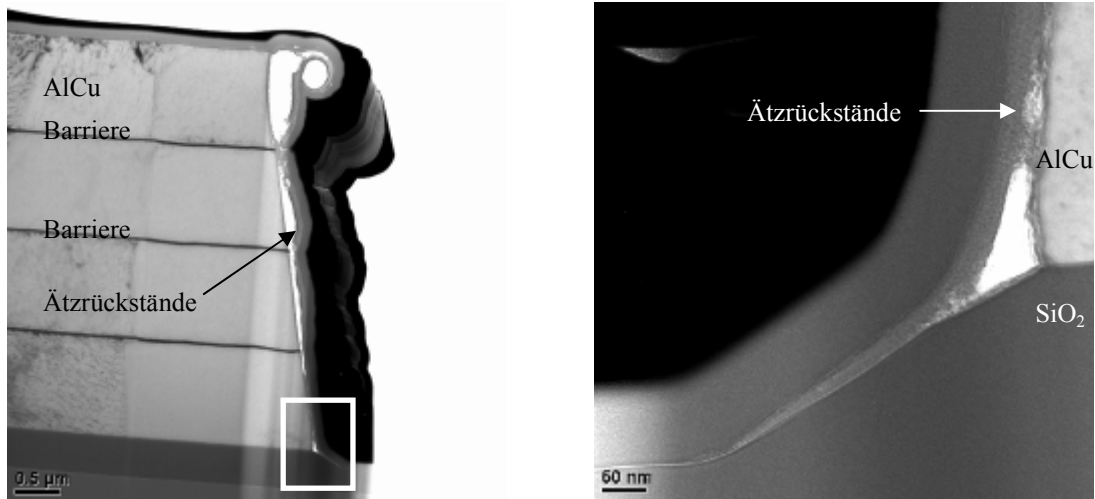


Abb. 88 Links - Übersicht der Probe 6.2, rechts - markierter Bereich (vergrößert). Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu 4x1000nm, Ätزرückstände und präparationsbedingte Silizium-Schicht.

Das im Messbereich 1 registrierte EDX-Spektrum (Abbildung 89) zeigt die folgenden Banden: Kohlenstoff, Aluminium, Sauerstoff, Silizium, Chlor, Stickstoff, Kupfer und Gallium.

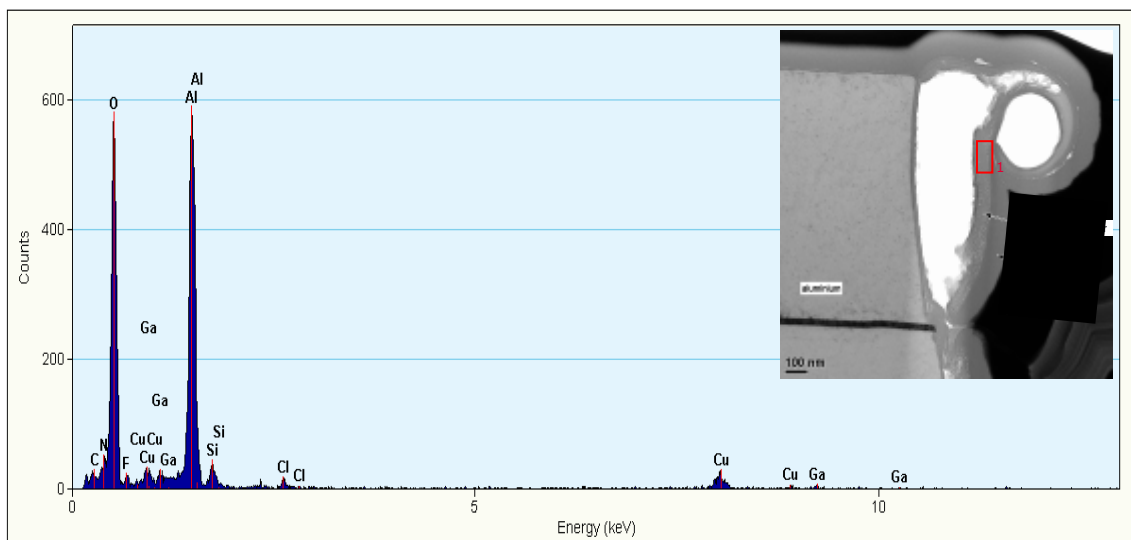


Abb. 89 EDX-Spektrum der Probe 6.2 in der Messstelle 1. Das rote Viereck zeigt die Messstelle.

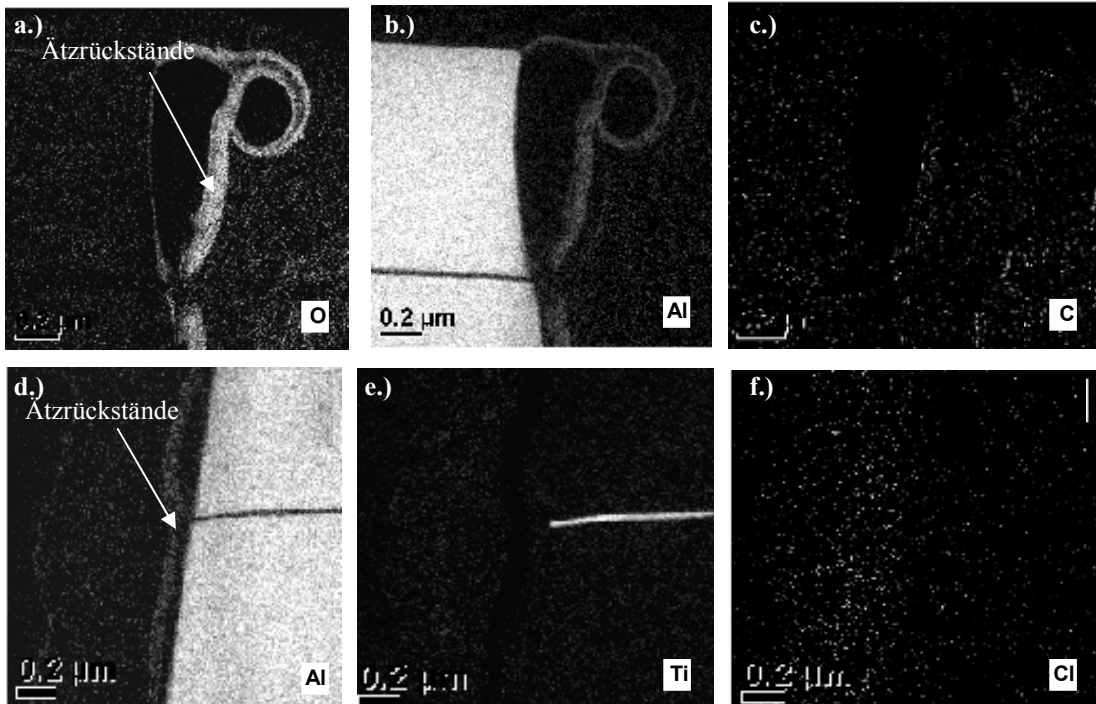


Abb. 90 EELS-Spektren der Probe 6.2. Mapping folgender Elemente: a.) Sauerstoff, b.) d.) Aluminium, c.) Kohlenstoff, e.) Titan und f.) Chlor. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 88 dargestellt.

Die ergänzenden EELS-Spektren (Abbildung 90) liefern die Information, dass die ÄtZRückstände hauptsächlich aus Aluminiumoxid bestehen.

4.2.2.9 TEM – Probe 6.3

Die in Abbildung 91 dargestellten TEM-Aufnahmen der Probe 6.3 zeigen die ÄtZRückstände, die aus mindestens zwei Schichten bestehen. Die gesamte Schicht weist keine Hohlräume auf und ist homogen (Abbildung 92). Die Gesamtdicke der abgebildeten ÄtZRückstände beträgt bis zu circa 300 nm.

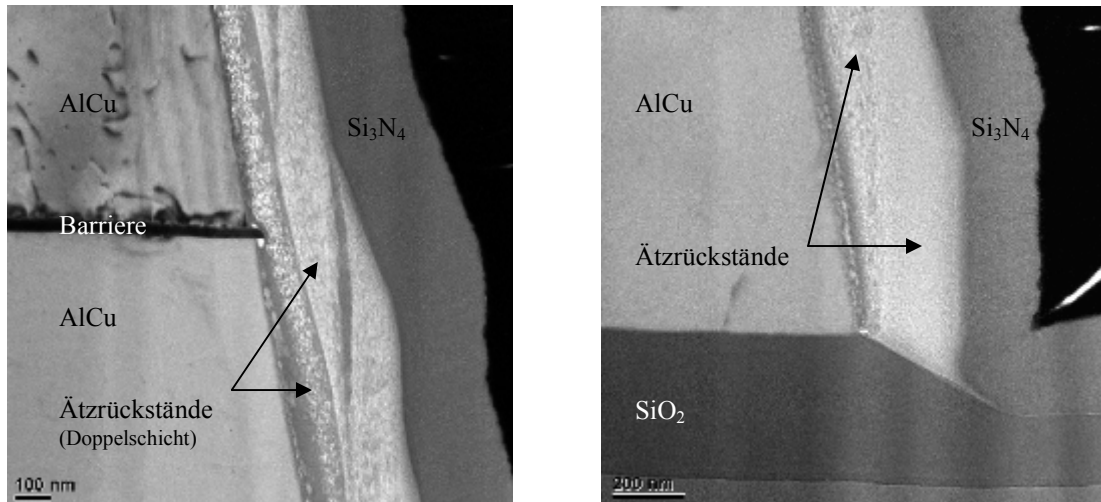


Abb. 91 Links - die Probe 6.3 mit der gezeigten Barriere, rechts - die Probe 6.3 mit der gezeigten SiO_2 -Schicht. Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu, ARC (TiN), ÄtZRückstände und präparationsbedingte Silizium-Schicht. Sichtbar ist die Doppelschicht der ÄtZRückstände.

Die in Abbildung 92 dargestellten EELS-Aufnahmen bestätigen den ähnlichen Aufbau der Schichten wie bei den Proben 5.7 und 5.8. Es kann zwischen aluminium- und sauerstoffreicher Schicht und kohlenstoff- und sauerstoffreicher Schicht unterschieden werden.

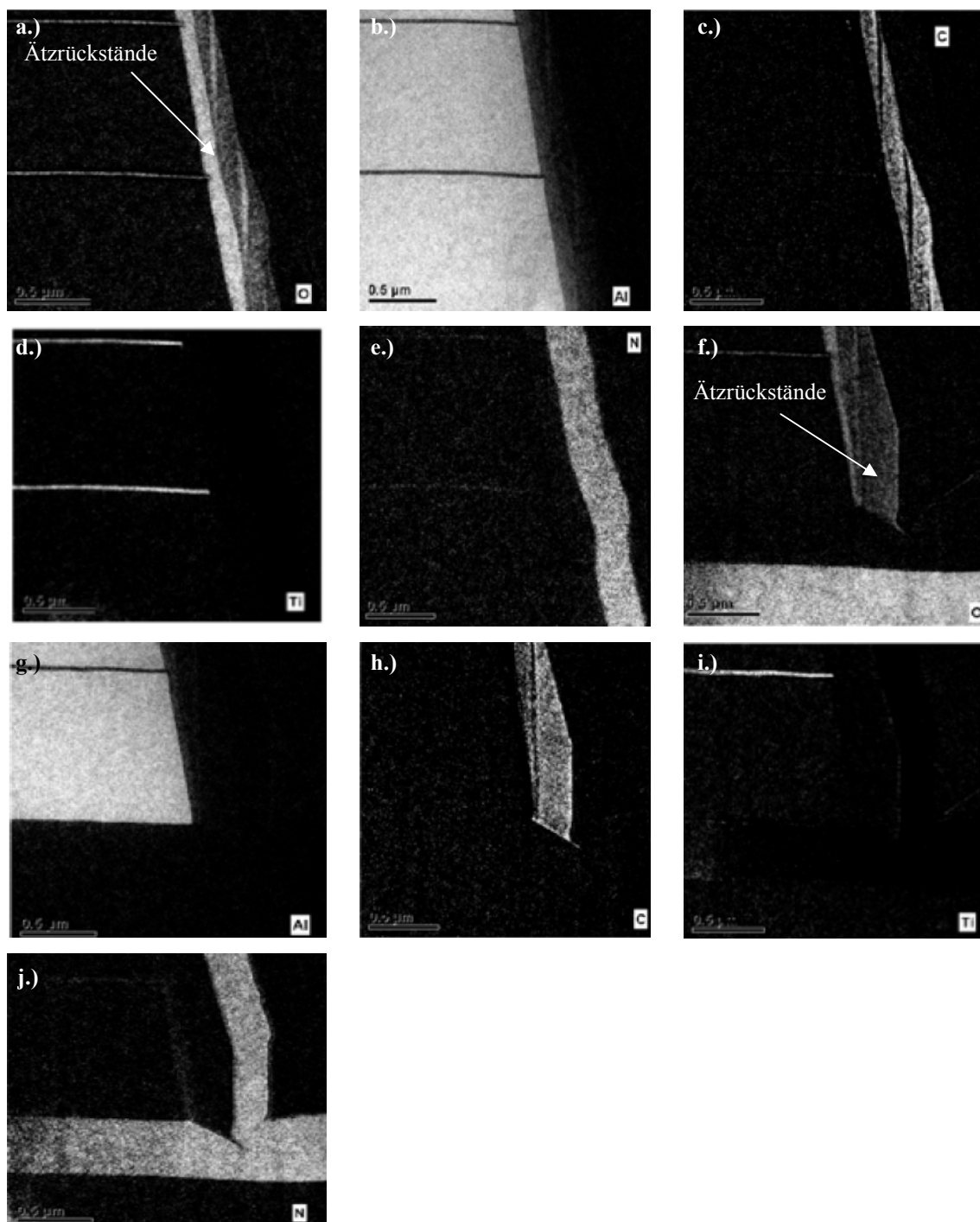


Abb. 92 EELS-Spektren der Probe 6.3. Mapping folgender Elemente: a.) f.) Sauerstoff, b.) g.) Aluminium, c.) h.) Kohlenstoff, d.) i.) Titan und j.) Stickstoff. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 91 dargestellt.

6.2.2.10 TEM – Probe 6.4

Der Ergebnisse der Probe 6.3 wurden mit denen der Probe 6.4 (Abbildung 93 und 94) verglichen. Es konnten keine Unterschiede zwischen den beiden Proben festgestellt werden.

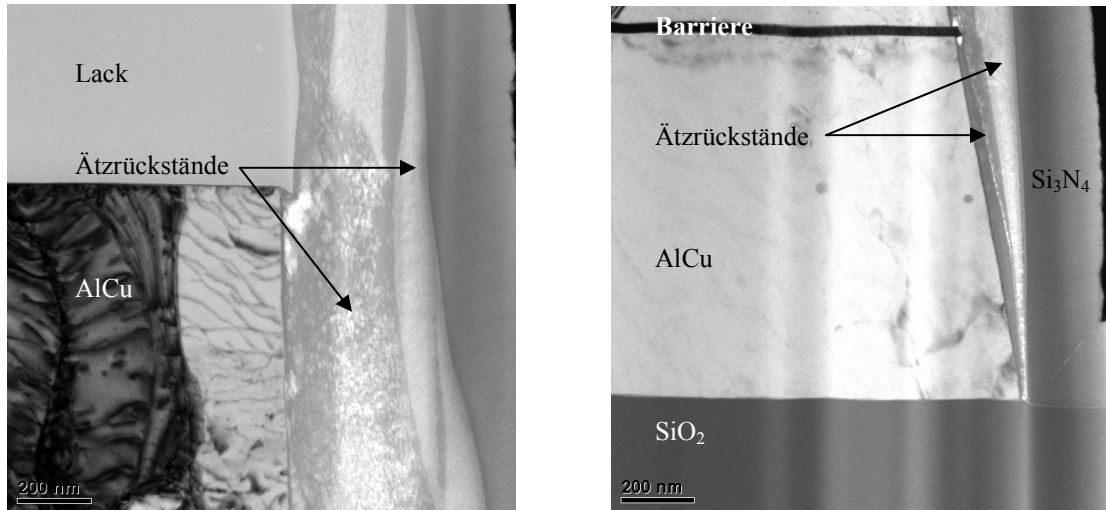


Abb. 93 Links - die Probe 6.4 mit der Lack-Maske, rechts – Übersicht der Probe 6.4 mit der SiO_2 -Schicht. Auf dem Bild sind folgende Schichten sichtbar: Barriere (Ti/TiN), AlCu, ÄtZRückstände, Lack und präparationsbedingte Siliziumnitrid-Schicht. Sichtbar ist die Doppelschicht der ÄtZRückstände.

Die Dicke der ÄtZRückstände erreicht bei der Probe 6.4 circa 500 nm (Abbildung 93). Die lokalen Dichteunterschiede sind nicht sehr stark ausgeprägt. Zwei Schichten sind bei den ÄtZRückständen erkennbar. Die erste Schicht besteht aus oxidiertem Aluminium, die zweite hauptsächlich aus Kohlenstoff. Dies zeigen die energiegefilterten TEM Aufnahmen in Abbildung 94.

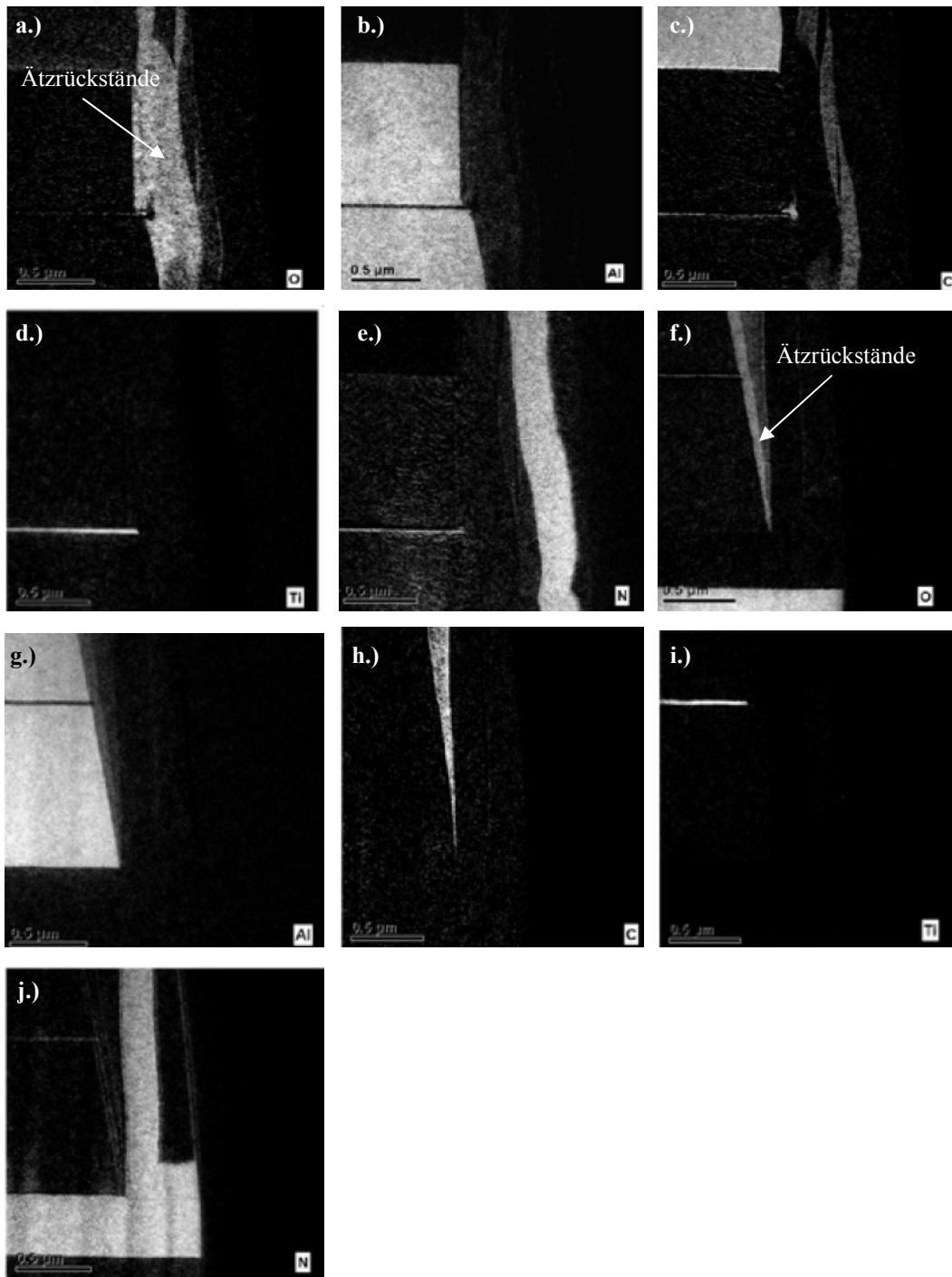


Abb. 94 EELS-Spektren der Probe 6.4. Mapping folgender Elemente: a.) f.) Sauerstoff, b.) g.) Aluminium, c.) h.) Kohlenstoff, d.) i.) Titan und j.) Stickstoff. Der Schichtaufbau wurde in Abbildung 93 dargestellt.

4.2.2.11 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen wurden zusammenfassend in Tabelle 11 dargestellt.

Probe - Nr.	max. Dicke der PER-Schicht [nm]	Doppelschicht in den Ätzrückständen	FELS	EDX
2.1 2.5 2.6	40 65 30	nein vorhanden vorhanden	Al, O, N Al, O, C Al, O, C	Al, O, Si, N, Cu, Ga n.a. n.a.
5.2 5.3 5.7 5.8	55 250 300 60	nein nein vorhanden vorhanden	Al, O, Ti Al, O, C Al, O, C Al, O, C	Al, O, Si, N, Cu, Ga, Ti Al, O, Si, C, N, Cu, Ga, Ti n.a. Al, O, Si, C, Cu, Cl
6.2 6.3 6.4	75 300 500	nein vorhanden vorhanden	Al, O Al, O, C Al, O, C	Al, O, Si, C, N, Cu, Ga, Cl n.a. n.a.

Tab.11 Ergebnisse der TEM-Untersuchungen; (n.a.-keine Angabe).

Die Dicke der Ätzrückstände variiert stark und erreicht bei den belackten Proben maximale Werte bis zu 500 nm bei 4 µm dicken Metallschichten (Proben 6.2-6.4) und 65 nm bei 430 nm dicken Metallschichten (Proben 2.1-2.6). Vor dem DSQ-Prozess bestehen die Ätzrückstände aus mindestens zwei Schichten: aus einer aluminiumreichen Schicht, die näher der Aluminium-Leiterbahn liegt und einer kohlenstoffreichen Schicht, die die äußersten Lagen der Ätzrückstände bildet. Den größten Anteil an der Dicke der Ätzrückstände hat die kohlenstoffreiche Schicht, die allerdings nach dem DSQ-Prozess nicht mehr vorhanden ist.

Die Anwesenheit des Kohlenstoff-Peaks vor dem Erreichen der SiO₂-Schicht deutet darauf hin, dass schon während des Aluminium-Plasma-Ätzprozesses der Kohlenstoff aus der Lackmaske in die Schichten eingebaut wird.

Bei den entlackten Proben und 4 µm Metallisierung liegt die maximale Dicke der Ätzrückstände bei 75 nm. Proben nach dem DSQ-Prozess sind poröser und bestehen grundsätzlich aus oxidiertem Aluminium. Die Schichten enthalten Kohlenstoff, Silizium, Stickstoff, Titan, Chlor und Kupfer.

Die Zusammensetzung der ÄtZRückstände wird durch den Overetch-Schritt modifiziert. Im Fall von Proben, bei denen der Plasmaätz-Prozess bis in die SiO₂-Schicht durchgeführt wurde, weisen die Schichten vor dem DSQ-Prozess eine größere Dicke auf. Verantwortlich dafür ist Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht, der zusätzlich freigesetzt wird und einen großen Beitrag zu dem Lackabtrag und zur Entstehung der kohlenstoffreichen Schicht in den ÄtZRückständen leistet. Im Fall von Proben, bei denen der Plasmaätz-Prozess in der Aluminium-Schicht gestoppt wurde, weisen die ÄtZRückstände eine kleinere Dicke auf.

Während der TEM-Untersuchungen konnte kein Unterschied zwischen den Proben festgestellt werden, bei denen der Lack entweder mit dem Std. DSQ- oder mit dem Mod. DSQ-Prozess entfernt wurde. Die Qualität dieser Proben ist aber hinsichtlich der nachfolgenden Reinigung wesentlich unterschiedlich. Daraus ergab sich die Notwendigkeit der Anwendung anderer analytischer Methoden, die diese Unterschiede auflösen und auf der Suche nach der Ursache für diese Unterschiede helfen können. Die EELS-Aufnahmen sowie AES-Spektren liefern weder eine quantitative Aussage noch molekulare Informationen über die untersuchten Schichten. Von großer Bedeutung waren dagegen die strukturellen Informationen (Doppelschicht), die mit der TEM-Analyse gewonnen werden konnten.

4.2.3 XPS Untersuchungen

Die XPS-Analysen wurden in Zusammenarbeit und mit der Unterstützung der Firma Infineon Technologies in Regensburg und Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie in Erlangen durchgeführt.

Folgende Proben wurden mit XPS untersucht (Tabelle 12):

Probe - Nr.	Metallabscheidung Schichtreihenfolge und -Dicke in nm	Plasmaätzen Stoppschicht	Lackentfernen DSQ-Prozess
1.2 1.3 1.4 1.5	AlCu 430	W W SiO ₂ SiO ₂	ohne Std. DSQ Std. DSQ Mod. DSQ
2.1 2.2 2.3 2.4	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 430 / Ti 5 / TiN 40	SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂	Std. DSQ Mod. DSQ Std. DSQ gestoppt nach 1. Schritt Mod. DSQ gestoppt nach 1. Schritt

Tab. 12 Probebezeichnung, Metallisierung, Plasmaätzen-Stoppschicht und DSQ-Prozess der mit XPS analysierten Proben.

4.2.3.1 Methodik

Für die XPS-Messungen wurde ein LHS-10 Photoelektronenspektrometer der Firma Leybold-Hereaus eingesetzt, wobei die Anregung mit MgK α -Strahlung erfolgte. Der Winkel zwischen Probennormaler und Analysatorachse betrug 45°. Das Messsignal beinhaltet Informationen nicht nur aus den Ätztückständen, sondern auch aus den Bereichen zwischen den geätzten Strukturen [81]. Es wurden Übersichtspektren von 0 bis 1100 eV aufgenommen. Die Messung hochaufgelöster Spektren erfolgte für die C1s, B1s/Cl2p, Al2p, Ti2p, W4f7/2, Si2p und O1s Peaks.

Um die Messergebnisse richtig interpretieren zu können und eine quantitative Aussage zu der Oberflächenbeschaffenheit treffen zu dürfen, müssen die Daten mit einer definierten Prozedur (wie in diesem Kapitel beschrieben) ausgewertet werden. Als erster Schritt erfolgte die Normierung des gemessenen XPS-Spektrums hinsichtlich der Transmission des Energieanalysators. Dazu wird das Rohspektrum durch eine experimentell bestimmte, apparatespezifische Transmissionsfunktion dividiert.

Bei der Anregung der Probe gibt ein Teil der Photoelektronen auf ihrem Weg zur Probenoberfläche infolge inelastischer Stöße einen Teil ihrer kinetischen Energie ab. Der Untergrund steigt aufgrund der Energieverluste zu niedrigeren kinetischen (höheren Bindungs-) Energien an. Als nächster Schritt wurde also eine Untergrundkorrektur nach der Shirley-Methode durchgeführt. Die Kurvenanpassung der experimentellen Daten erfolgte durch das Fitten mit mathematischen Funktionen (Lorentz-Gauß-Verhältnis). Die Anzahl der angepassten Kurven entspricht dabei jeweils unterschiedlichen chemischen Spezies (Bindungen), während die Integrale ein quantitatives Maß darstellen. Bei der Ermittlung der prozentualen Elementzusammensetzung müssen die gefitteten Integrale, die zunächst als absolute Intensität betrachtet werden, zu einer korrigierten Fläche über Empfindlichkeitsfaktoren und einer Wirkungsfläche umgerechnet werden. Erst dann ließ sich der prozentuale Anteil der jeweiligen Elemente (in Atom %) berechnen (Tabelle 13).

In einem Übersichtsspektrum (Abbildung 95) sind die Bindungsverhältnisse nur schwierig zu ermitteln, weil die energetische Auflösung hier im Allgemeinen zu gering ist. Als Beispiel ist das Übersichtsspektrum der Probe 1.2 in Abbildung 95 dargestellt:

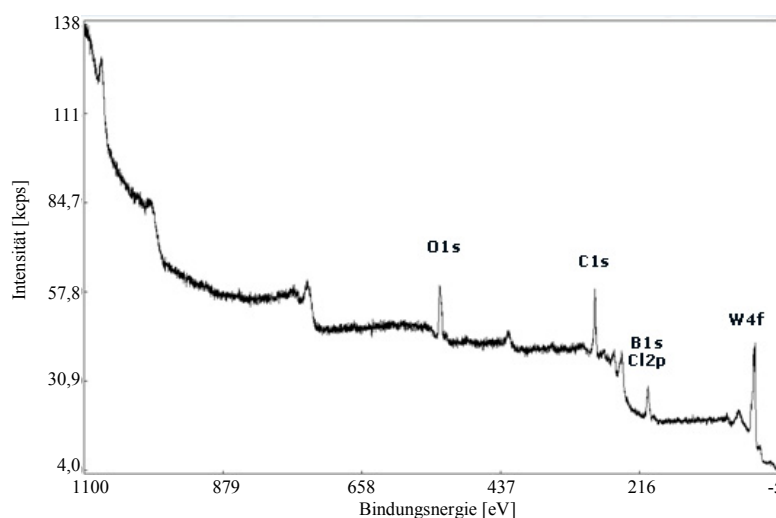


Abb. 95 Ein XPS-Übersichtsspektrum der Probe 1.2. Übersichtsspektren wurden von 0 bis 1100eV aufgenommen. Im Fall der Probe 1.2 wurden folgende Peaks registriert: Sauerstoff, Kohlenstoff, Bor/Chlor und Wolfram.

Anhand des Übersichtsspektrums werden die Energiebereiche für die Einzelspektren festgelegt. Diese energetisch höher aufgelösten Spektren lassen sowohl die qualitative

Analyse als auch die Bestimmung des chemischen Bindungszustandes zu. Alle Bindungsenergien wurden auf Kohlenstoff-Peak C1s bei 285,0 eV referenziert.

Einige Beispiele der Einzelspektren der Probe 1.2 sind in Abbildung 96 zu sehen, alle Übersichtsspektren und Einzelspektren weiterer Proben sind unter Punkt 6.2 im Anhang zu finden.

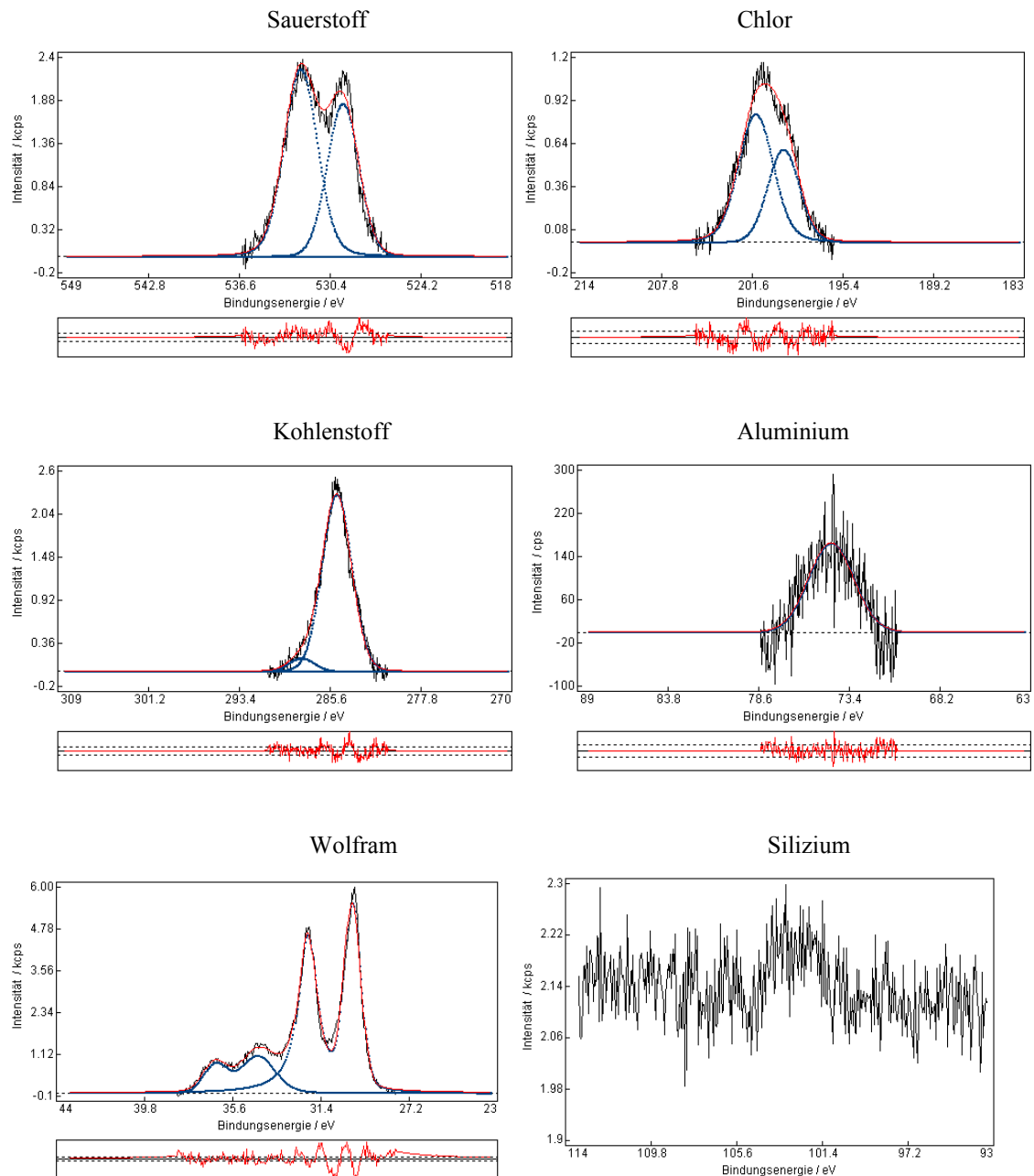


Abb. 96 XPS-Einzelspektren der Probe 1.2: Sauerstoff, Chlor, Kohlenstoff, Aluminium, Wolfram und Silizium. Die Messung hochaufgelöster Spektren erfolgte für alle Proben für O1s, B1s/Cl2p, C1s, Al2p, Ti2p, W4f7/2 und Si2p.

4.2.3.2 Proben 1.2 – 1.5

Die XPS-Ergebnisse der Proben 1.2-1.5 und der Proben 2.1-2.4 wurden in Tabelle 13 dargestellt.

Probe-Nr.	O 1s	C 1s	Al 2p	Si 2p	Cl 2p	Ti 2p	W 4f
	Atom%						
1.2	25,73	47,08	9,25	n.a.	9,64	n.a.	8,37
1.3	47,73	27,15	18,90	n.a.	n.a.	n.a.	6,21
1.4	50,45	20,95	18,16	9,37	1,07	n.a.	n.a.
1.5	51,35	22,16	16,01	9,34	1,21	n.a.	n.a.
2.1	49,80	24,93	10,85	11,30	0,91	2,21	n.a.
2.2	51,25	24,20	12,48	8,38	0,99	2,7	n.a.
2.3	51,41	27,30	6,91	10,83	0,88	2,72	n.a.
2.4	47,92	28,83	11,57	9,25	1,31	1,15	n.a.

Tab. 13 Konzentrationen der einzelnen Elemente gemessen mit XPS; (n.a. – keine Angabe).

Die graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 13 ist in Abbildung 97 zu finden.

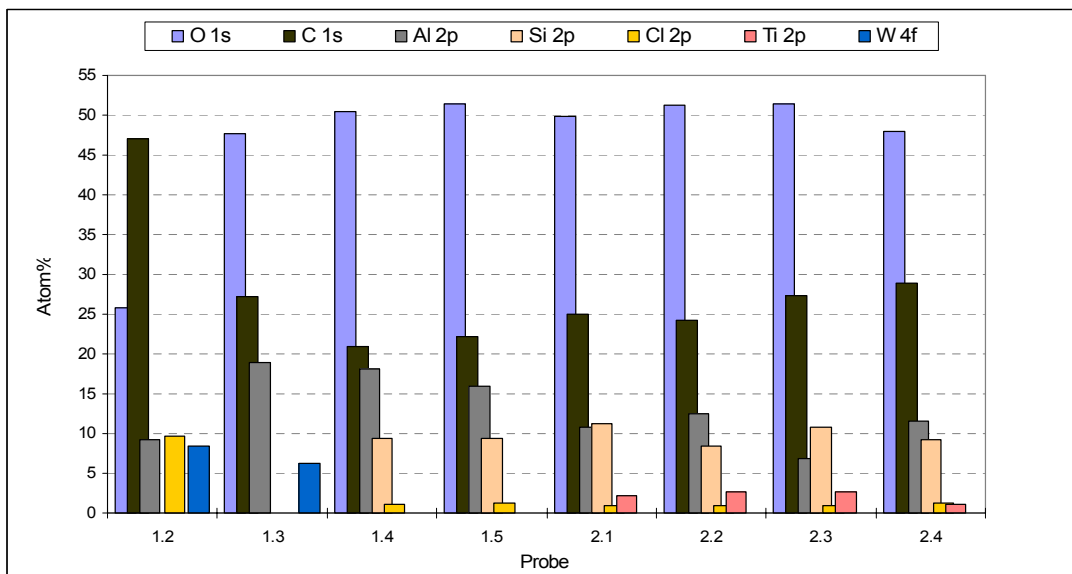


Abb.97 Die graphische Darstellung der Konzentrationswerte der einzelnen Elemente aus Tabelle13.

Bei dem Vergleich der Probe 1.2 mit 1.3 kann festgestellt werden, dass nach dem durchgeführten DSQ-Prozess die Konzentration von Aluminium und Sauerstoff steigt und die Konzentration von Kohlenstoff sinkt. Diese Veränderungen sind mit dem Entfernen der kohlenstoffreichen Schicht (Kapitel 4.2.2) verbunden. Die Konzentration von Chlor sinkt bis auf Null (nach Std. DSQ-Prozess), was mit dem Austausch der Chlor-Ionen gegen Sauerstoff-Ionen im DSQ-Prozess zu erklären ist. Es wurden keine signifikante Unterschiede zwischen der Probe 1.4 (Std. DSQ- Prozess) und 1.5 (Mod. DSQ-Prozess) beobachtet.

4.2.3.3 Proben 2.1 – 2.4

Bei dem Vergleich der Probe 2.1 mit 2.2 und der Probe 2.3 mit 2.4 (Tabelle 13) konnte kein größerer Unterschied zwischen Std. DSQ-Prozess und Mod. DSQ-Prozess festgestellt werden. Auch ein Vergleich der Probe 2.1 mit 2.3 und Probe 2.2 mit 2.4 liefert wenig Informationen über die Veränderungen der Proben, die zu schwerer löslichen Ätzrückständen nach dem Std. DSQ-Prozess führen können.

4.2.3.4 Strukturelle Interpretation – Proben 1.2-1.5 und 2.1 – 2.4

Die strukturelle Charakterisierung der Ätzrückstände mittels XPS- Spektroskopie ist in Tabelle 14 dargestellt.

Probe-Nr.	C1s				Al2p			Si2p			W4f 7/2	
	C-C, C-H	C-O, C-N, C-Cl ₂	C=O, O-C-O, N-C-O, O-C=O, N-C=O, C-Cl ₃		Al	Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ , AlO(OH), AlCl _x O _y		SiO _x			W	WCl ₆ / WO ₃
1.2	285,1	n.a.	288,1	n.a.	n.a.	74,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	31,6	36,1
1.3	284,9	n.a.	288,7	n.a.	71,7	74,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	31,5	36,0
1.4	284,9	287,0	n.a.	289,1	71,4	74,1	n.a.	n.a.	102,8	105,5	n.a.	n.a.
1.5	285,0	287,1	288,9	n.a.	71,9	74,7	76,9	n.a.	103,0	105,8	n.a.	n.a.
2.1	284,9	287,3	288,8	n.a.	n.a.	74,6	77,0	101,6	103,5	105,8	n.a.	n.a.
2.2	284,9	287,6	n.a.	n.a.	n.a.	74,2	77,2	101,4	103,4	105,7	n.a.	n.a.
2.3	285,0	287,0	n.a.	289,6	n.a.	74,9	n.a.	n.a.	103,0	104,5	n.a.	n.a.
2.4	285,0	287,4	n.a.	289,9	n.a.	74,5	76,4	n.a.	103,1	106,0	n.a.	n.a.

Tab. 14 Bindungsenergien in den Einzelspektren und deren molekulare Interpretation im Fall der Proben 1.2-2.4. (n.a. – keine Angabe)

Die C1s-Spektren weisen charakteristische Banden im Bereich 284,9-285,1 eV, 287,0-287,6 eV, 288,1-288,9 eV und 289,1-289,9 eV auf. Banden im Bereich 284,9-285,1 eV sind C-C und C-H zugeordnet [54,69]. Banden aus dem Bereich 287,0-287,6 eV können den Verbindungen C-O, C-N zugeordnet werden, deuten aber auch auf C-Cl₂ hin [54]. In den Bereichen 288,1-288,9 eV und 289,1-189,9 eV wurden Banden nachgewiesen, die für C=O, O-C-O, N-C-O, O-C=O, N-C=O, C-Cl₃ charakteristisch sind [66].

Die Banden, die zwischen 71,4-71,9 eV liegen, sind für elementares Aluminium charakteristisch. Die Banden aus dem Bereich 74,1-74,9 eV und 76,2-77,2 eV können den Reaktionsprodukten AlCl_x, AlCl_xO_y aber auch den Al(OH)₃ und AlO(OH) zugeordnet werden [24,65]. Eine genauere Unterscheidung zwischen oben genannten Verbindungen ist allerdings nicht möglich (Abbildung 98):

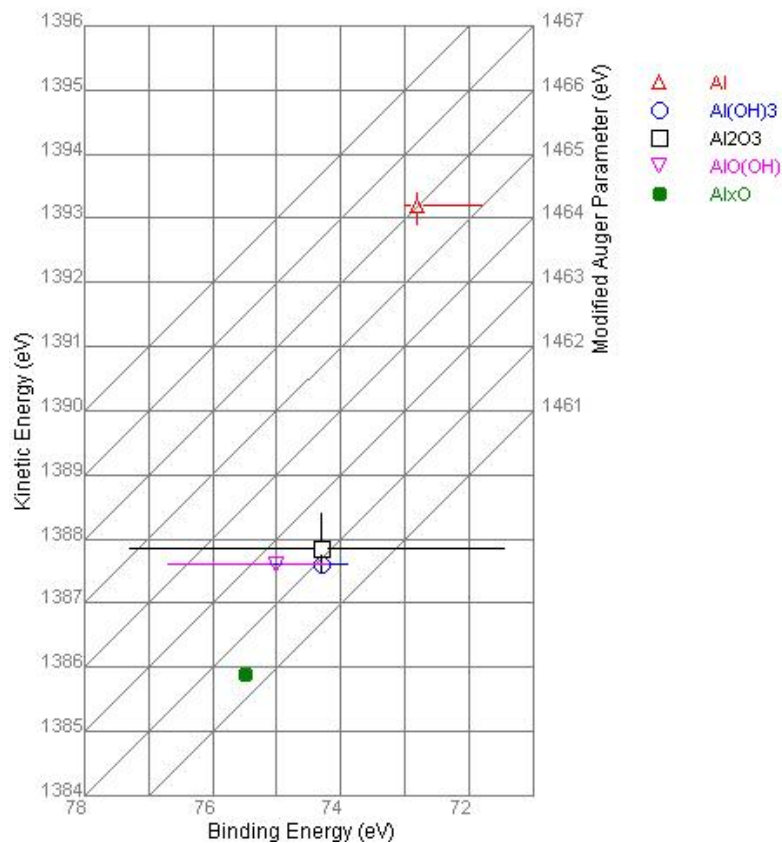


Abb. 98 Das Wagner-Diagramm der Aluminium-Verbindungen. Der Unterschied zwischen Al(OH)₃, Al₂O₃, AlO(OH) und Al_xO kann nicht aufgelöst werden.

Das Wagner-Diagramm in Abbildung 98 zeigt die Bindungsenergie des Photoelektrons, die kinetische Energie des Auger-Elektrons und die Energie der modifizierten Auger-

Parameter eines Atoms in unterschiedlichen chemischen Verbindungen, hier des Aluminiums in $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, Al_2O_3 und Al_xO [67,68].

Bei den Si2p-Spektren wurde eine Verschiebung der einzelnen Peaks beobachtet, was auf die Aufladung der isolierenden SiO_2 -Schicht und der Ätzrückstände zurückzuführen ist. Silizium-Einzelspektren weisen seine Maxima in den drei Bereichen 101,4-101,6 eV, 102,8-103,5 eV und 104,5-106,0 eV auf. Die Banden können den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Silizium zugeordnet werden [61,62,63,64].

Bei W4f-Spektren wurden Banden in den Bereichen 31,5-31,6 eV und 36,0-36,1 eV aufgenommen, die dem W und WCl_6/WO_3 zugeordnet werden können [66].

4.2.3.5 Zusammenfassung

Mit Ergebnissen der XPS-Analytik konnte bestätigt werden, dass der DSQ-Prozess nicht nur die schützende Lackmaske entfernt, sondern auch die Ätzrückstände entscheidend modifiziert. Im Laufe des DSQ-Prozesses wurden Chlor-Atome gegen Sauerstoff-Atome ausgetauscht und gleichzeitig wurde die äußere kohlenstoffreiche Schicht entfernt (Kapitel 4.2.2.1). Wegen der geringen lateralen Auflösung war es nicht möglich, selektiv die Ätzrückstände zu untersuchen. Die Informationsquelle der XPS-Analyse lag in einem Bereich von circa 1 mm^2 , der sowohl die Ätzrückstände als auch Leiterbahnen und Plasmaätzen-Stoppschicht umfasst.

Die Chlor-Konzentration sank von circa 10 % vor dem DSQ-Prozess auf 0 % beziehungsweise auf ca. 1 % nach dem DSQ-Prozess. Aluminium stieg dementsprechend von ca. 9 % auf 19 % und Sauerstoff von 26 % auf 48 %. Die Kohlenstoff-Konzentration änderte sich von 47 % auf 27 % nach dem Lackentfernungsprozess. Es wurden Sauerstoff-Verbindungen des Titans, des Aluminiums, des Siliziums und des Bors registriert.

Mit der XPS-Spektroskopie wurden Unterschiede zwischen den Ätzrückständen nach Mod. DSQ- und Std. DSQ-Prozess festgestellt. Diese Unterschiede, und die in [53] beschriebene Tendenzen traten jedoch nicht immer auf (Tabelle 13). Bis auf die Probe 1.3 wurde bei allen anderen Proben eine geringe Chlor-Konzentration gemessen, unabhängig davon mit welchem DSQ-Prozess der Lack entfernt wurde. Bei den Proben 2.3 und 2.4 wurde eine leicht erhöhte Kohlenstoff-Konzentration gemessen.

4.2.4 ToF SIMS Untersuchungen

Die ToF-SIMS Messungen wurden in Zusammenarbeit und mit der Unterstützung der Firmen Siemens, Infineon Technologies in Dresden und Cascade Scientifics durchgeführt.

4.2.4.1 Positive Sekundärionen – Oberfläche – Probe 2.1

Die Probe 2.1 (Tabelle 15) wurde mit ToF-SIMS untersucht. In Abbildung 99 sind die Verteilungsbilder der positiven Sekundärionen dargestellt.

Probe - Nr.	Metallabscheidung Schichtreihenfolge und -Dicke in nm	Plasmaätzen Stoppschicht	Lackentfernen DSQ-Prozess
2.1	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 430 / Ti 5 / TiN 40	SiO ₂	Std. DSQ

Tab. 15 Mit Time-of-flight SIMS untersuchte Probe 2.1.

Im Bereich der Leiterbahnen (Abbildung 99) konnten folgende Elemente detektiert werden: Aluminium, Silizium und Titan. Die räumliche Verteilung der einzelnen Elemente in den Ätzzurückständen konnte mit dieser Darstellung nicht veranschaulicht werden.

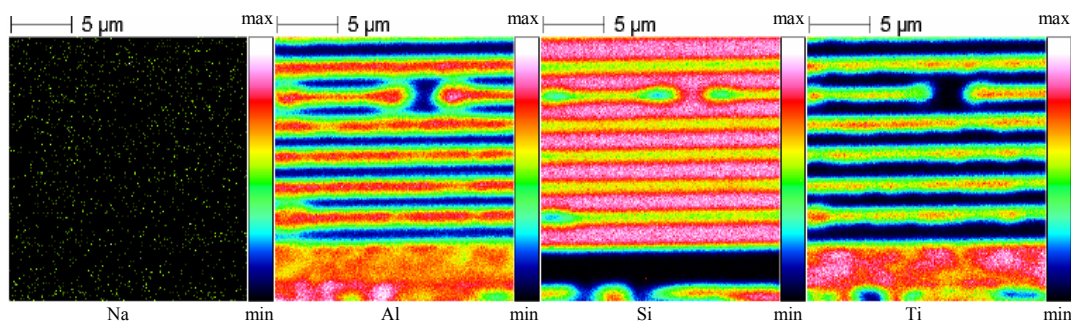


Abb. 99 Verteilungsbilder positiver Sekundärionen der Probe 2.1 in Abhängigkeit von Elementen; Oberfläche 19,5x19,5 µm²; 200 Scans summiert; Balken rechts - Konzentrationskala.

4.2.4.2 Positive Sekundärionen – Tiefenprofile – Probe 2.1

Die Abbildung 100 zeigt die für die Leiterbahnen rekonstruierten Tiefenprofile. An der Oberfläche der Leiterbahnen ist neben dem Titan aus der ARC-Schicht deutlich Aluminium zu finden.

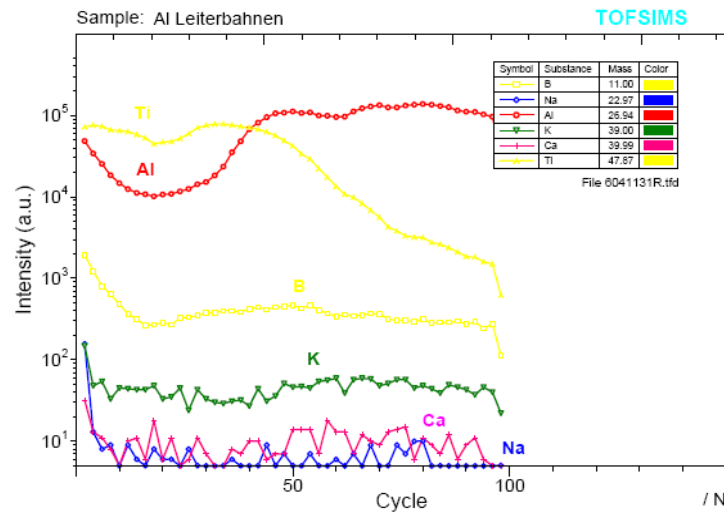


Abb. 100 Das aus den Verteilungsbildern rekonstruierte Tiefenprofil (nur Leiterbahnen) der Probe 2.1. Das Diagramm zeigt die Konzentrations-Veränderungen mit der Tiefe der Schicht.

Auf den breiteren und schmaleren Leiterbahnen (Abbildung 101) sehen die Profile sehr ähnlich aus. Das Titan-Profil der breiteren Leiterbahnen ist steiler und die Aluminiumprofile verlaufen auf der Oberfläche und in den tieferen Schichten ähnlich.

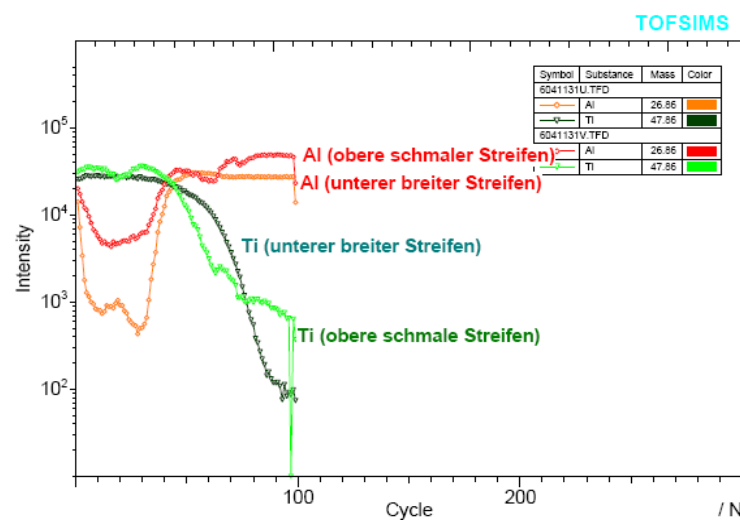


Abb. 101 Das aus den Verteilungsbildern rekonstruierte Tiefenprofil (breite und schmale Leiterbahnen) der Probe 2.1. Das Diagramm zeigt die Konzentrations-Veränderungen mit der Tiefe der Schicht.

Da sich die Sputter-Raten mit der Zusammensetzung des Materials ändern, liefern die Tiefenprofile keine Aussage bezüglich der Proben-Tiefe. Sie dienen zur Identifizierung der Spezies.

4.2.4.3 Negative Sekundärionen – Oberfläche – Probe 2.1

In Abbildung 102 sind die Verteilungsbilder der negativen Sekundärionen zu sehen. Es wurden Sauerstoff-, Aluminiumoxid- und Silizium-Signal registriert.

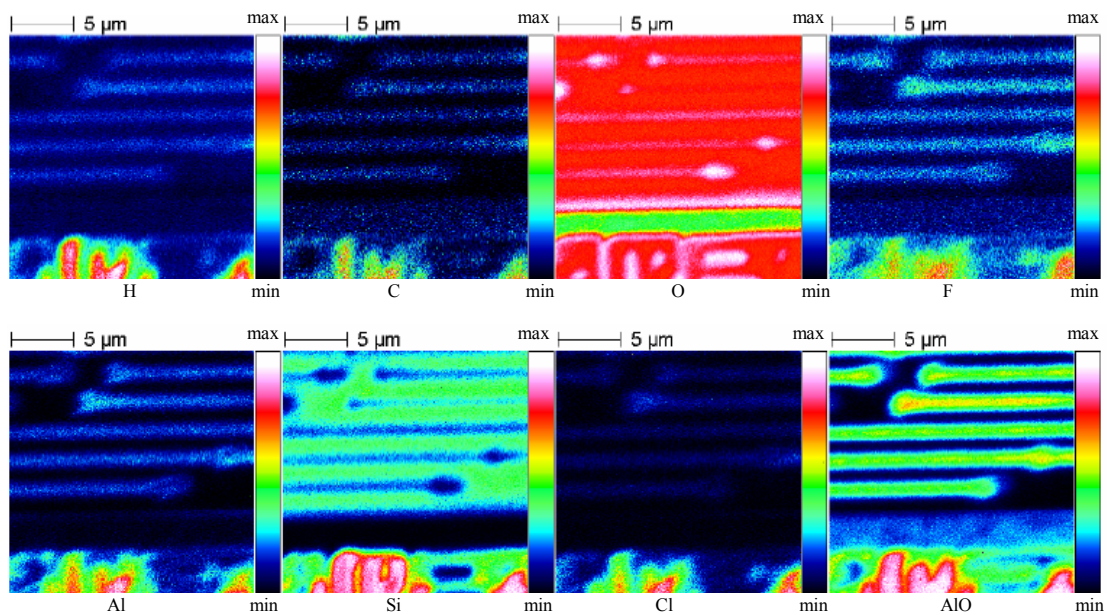


Abb. 102 Verteilungsbilder negativer Sekundärionen der Probe 2.1; Oberfläche $19,5 \times 19,5 \mu\text{m}^2$; 200 Scans summiert.

4.2.4.4 Negative Sekundärionen – Tiefenprofile – Probe 2.1

Aus Abbildung 103 kann abgelesen werden, dass die Ätzrückstände Aluminium, Sauerstoff, Chlor, Kohlenstoff, Titan und Spuren von Fluor enthalten.

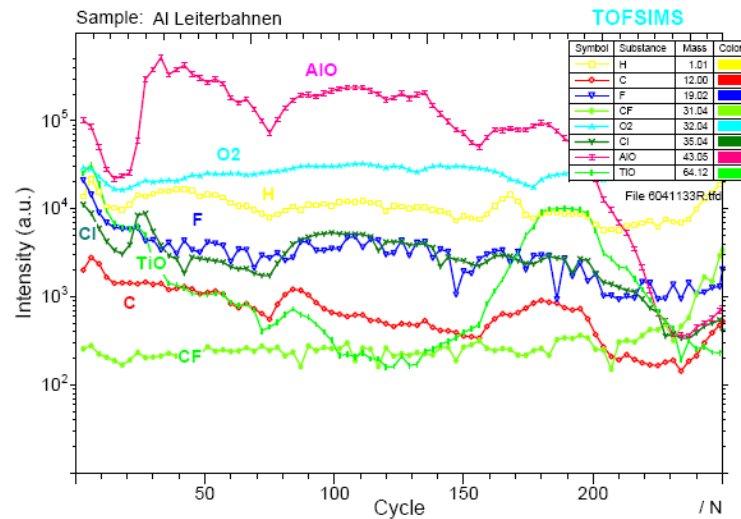


Abb. 103 Das aus den Verteilungsbildern rekonstruierte Tiefenprofil der Probe 2.1 (nur Leiterbahnen).

4.2.4.5 Massenspektren – Probe 2.1

Bei der Probe 2.1 wurden zusätzlich Massenspektren aufgenommen und analysiert. Die Probe hat bei der Analyse ein sehr ungünstiges Aufladungsverhalten gezeigt. Sie hat sich gerade so weit aufgeladen, dass die Messung dadurch gestört wurde, aber nicht so stark, dass der Arbeitsbereich der Ladungskompensation erreicht worden wäre. Ohne Ladungskompensation kommt es zu einer leichten Aufladung, mit Ladungskompensation zu einer Aufladung in die andere Polarität. Dies führt zu Spektren von etwas verminderter Qualität.

In Abbildung 104 sind die Aufnahmen der positiven und negativen Sekundärionen mit entsprechender Identifikation dargestellt.

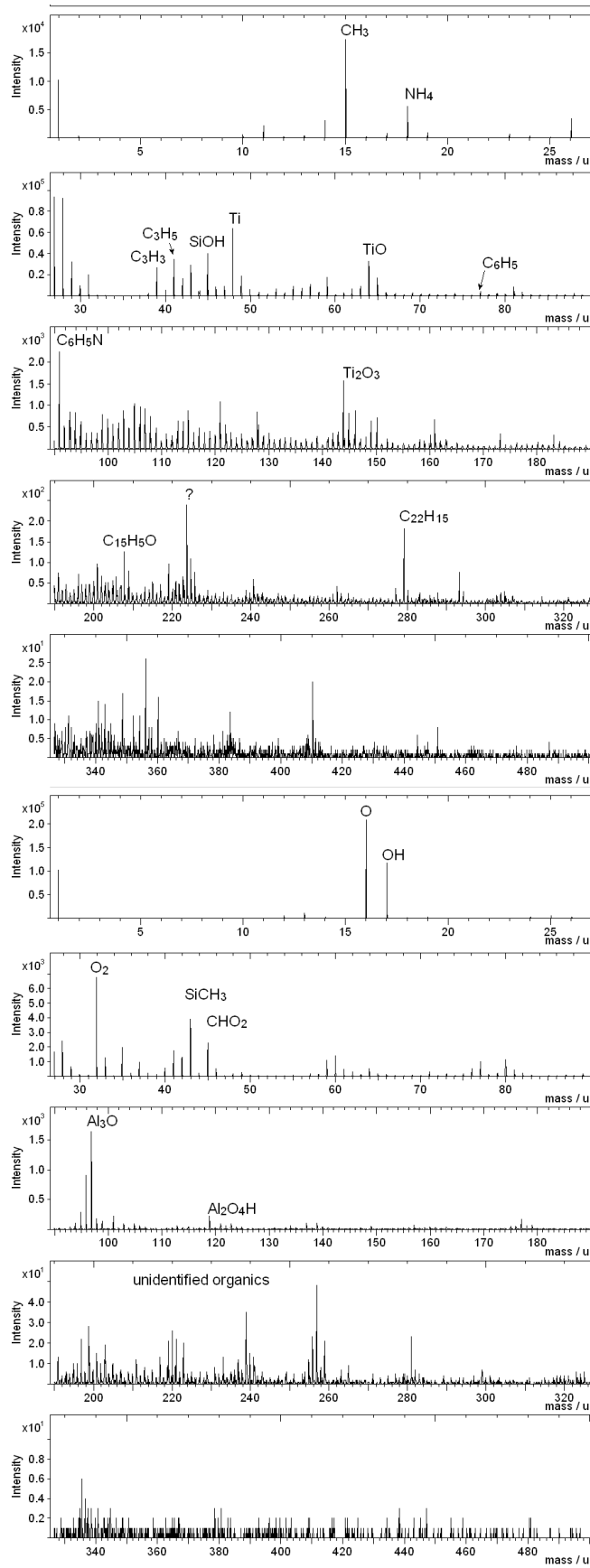


Abb. 104 Massenspektren der Probe 2.1 bis 500 mass/u; Polarität: positiv and negativ.

Ein Aluminium- und ein Silizium-Peak konnten identifiziert werden (Abbildung 105). Neben diesen beiden Signalen wurden Titan-, Titanoxid-, Sauerstoff- und Stickstoff-Banden registriert.

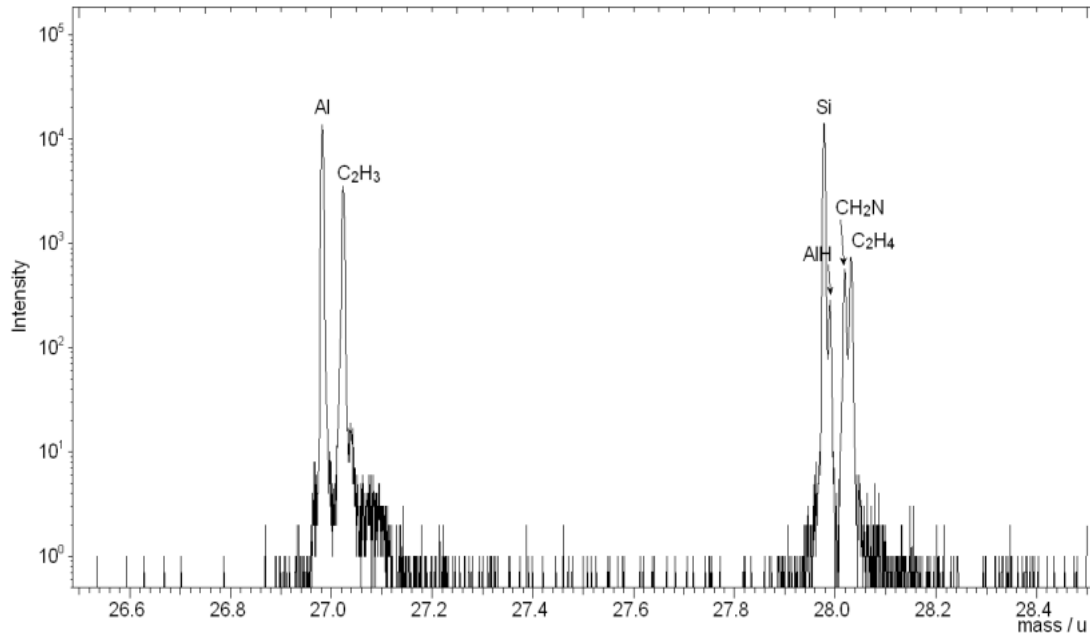


Abb. 105 Die Aluminium und Silizium-Banden in dem Massenspektrum der Probe 2.1. Polarität: positiv.

In den Massenspektren der Ätزرückstände wurden mehrere weitere Peaks aufgenommen, die für unterschiedliche gesättigte und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindungen charakteristisch sind. Es wurden Banden registriert, für die eine Identifikation nicht möglich war. Die Methode erwies sich deswegen als nicht zielführend.

Vergleich der Probe 2.1 mit und ohne Ätزرückstände; positive und negative Sekundärionen

Mit der weiteren Analyse der Massenspektren [58] wurde versucht, die Unterschiede zwischen der Probe 2.1 mit und ohne Ätزرückstände zu untersuchen. Mit Hilfe von ToF-SIMS sollten die Schichten charakterisiert werden.

Probe	Probe-Nr.	Probenbezeichnung
2.1a	Nr13	ohne Ätزرückstände
2.1b	Nr14	mit Ätزرückständen

Tab. 16 Proben-Bezeichnung (ToF-SIMS).

In beiden Fällen (Probe 2.1a und Probe 2.1b) wurden Massenspektren der positiven und negativen Sekundärionen aufgenommen. Die Abbildungen im Punkt 6.3 des Anhangs zeigen die beiden positiven Sekundärionenspektren im Massenbereich von Masse 2 bis Masse 700. Auffallend ist das hohe Silizium-Signal (Masse 28) im Spektrum von Probe 2.1b. Die Messung zeigt auch deutlich mehr Titan (Masse 48). Außer diesen Elementen wurden noch Bor, Natrium, Aluminium und Kupfer in unterschiedlichen Konzentrationen auf der Scheibenoberfläche detektiert.

Um einen Mengenvergleich durchführen zu können, wurden von den genannten Elementen Quotienten gebildet. Dabei wird die Zählrate der Einzelmasse des betreffenden Elements durch die Gesamtzählrate des jeweiligen Spektrums dividiert. Die erhaltenen Quotienten können dann verglichen werden. Dabei bedeutet ein doppelt so hoher Quotient auch die doppelte Menge des entsprechenden Elements auf der Oberfläche. Somit entspricht ein Quotient von 4 im Vergleich zu einem Quotienten von 2 der doppelten Menge. Es können nur Quotienten von gleichen Elementen miteinander verglichen werden. Sie sind relative und keine absoluten Konzentrationsangaben.

In Tabelle 17 sind die Gesamtzählraten (Summe aller registrierten Signale während der Aufnahme des Spektrums), die Zählraten der Einzelmassen und die Quotienten (Q) zu sehen.

Probe	Gesamtzählrate	Counts Masse 11 (B)	Q (x 10 ⁻³) Masse 11 (B)	Counts Masse 23 (Na)	Q (x 10 ⁻³) Masse 23 (Na)	Counts Masse 24 (Mg)	Q (x 10 ⁻³) Masse 24 (Mg)
2.1a	945160	1983	2.1	157	0.2	25	0.03
2.1b	1455900	8687	6.0	310	0.2	533	0.4

Counts Masse 27 (Al)	Q (x 10 ⁻³) Masse 27 (Al)	Counts Masse 28 (Si)	Q (x 10 ⁻³) Masse 28 (Si)	Counts Masse 48 (Ti)	Q (x 10 ⁻³) Masse 48 (Ti)	Counts Masse 51 (V)	Q (x 10 ⁻³) Masse 51 (V)
344097	364	38772	41.0	94373	99.8	2422	2.6
226075	155	228960	157	181024	124	4807	3.3

Counts Masse 63 (Cu)	Q (x 10 ⁻³) Masse 63 (Cu)
3644	3.9
12283	8.4

Tab. 17 Die Gesamtzählraten, die Zählraten der Einzelmassen und die Quotienten der Proben 2.1a und 2.1b; positive Sekundärionenspektren. Nur Quotienten von gleichen Elementen können miteinander verglichen werden.

Auf der Probe 2.1b war etwa halb so viel Aluminium wie auf Probe 2.1a zu finden, dafür fast vier mal so viel Silizium (Quotienten 41 zu 157 = 1 : 3,8). Auch B, Ti und Cu waren in höherer Konzentration auf Probe 2.1b zu finden.

Außer der genannten Elemente wurden in beiden Spektren Massenlinien registriert, die auch mit Hilfe der verfügbaren Datenbank keiner Verbindung zuzuordnen sind. Das sind zum Beispiel im Spektrum von Probe 2.1a die Massen 81, 106, 245, 336, 404 und 473, die mit fallenden Zählraten detektiert werden. Im Spektrum von Probe 2.1b sind das die Massen 88, 168, 176, 238, 319 und 387, die ebenfalls mit fallenden Zählraten erscheinen.

Um einen Mengenvergleich der organischen Kontamination vornehmen zu können, wurden ebenfalls für drei bekannte Peaks die Quotienten gebildet. Das sind die Massenbruchstücke für:

CH₃ - Masse 15

C₃H₃ - Masse 39

C₄H₇ - Masse 55

In Tabelle 18 sind die entsprechenden Zahlenwerte zu sehen.

Probe	Gesamtzählrate	Counts Masse 15 (CH ₃)	Q (x 10 ⁻³) Masse 15 (CH ₃)	Counts Masse 39 (C ₃ H ₃)	Q (x 10 ⁻³) Masse 39 (C ₃ H ₃)	Counts Masse 55 (C ₄ H ₇)	Q (x 10 ⁻³) Masse 55 (C ₄ H ₇)
2.1a	945160	6141	6.5	8725	9.2	5797	6.1
2.1b	1455900	8252	5.7	13196	9.1	8277	5.7

Tab. 18 Die Gesamtzählraten, die Zählraten der Einzelmassen und die Quotienten organischer Verbindungen der Proben 2.1a und 2.1b. Nur Quotienten von gleichen Elementen können miteinander verglichen werden.

Die Werte zeigen, dass die Probe 2.1b eine vergleichbare Menge an organischen Verbindungen auf der Oberfläche hatte wie die Probe 2.1a.

In den negativen Sekundärionenspektren waren neben den Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff noch Fluor, Stickstoff und Chlor zu finden. Mit ToF-SIMS konnte der Stickstoff nur anhand der Masse 26 (CN) nachgewiesen werden. Für die gefundenen Elemente, für CN, sowie für die Masse 13 für CH (organische Information) wurden wieder Quotienten gebildet, die in Tabelle 19 zu finden sind.

Im Spektrum von Probe 2.1b sind die Massenslinien für SiO_2 (Masse 60) und HSiO_3 (Masse 77) zu sehen. Die Probe 2.1b wies deutlich mehr Silizium auf der Oberfläche als Probe 2.1a auf. Auch hier gab es geringe Unterschiede in den organischen Massenslinien, die keiner Verbindung zugeordnet werden konnten.

Probe	Gesamtzählrate	Counts Masse 13 (CH)	Q ($\times 10^{-3}$) Masse 13 (CH)	Counts Masse 16 (O)	Q ($\times 10^{-3}$) Masse 16 (O)	Counts Masse 19 (F)	Q ($\times 10^{-3}$) Masse 19 (F)
2.1a	2286881	135117	59.1	666433	291	254722	111
2.1b	1945154	92527	47.6	721613	371	39572	20.3

Counts Masse 26 (CN)	Q ($\times 10^{-3}$) Masse 26 (CN)	Counts Masse 35 (Cl)	Q ($\times 10^{-3}$) Masse 35 (Cl)
23620	10.3	39191	17.1
16662	8.6	26363	13.6

Tab. 19 Die Gesamtzählraten, die Zählraten der Einzelmassen und die Quotienten der Proben 2.1a und 2.1b; negative Sekundärionenspektren. Nur Quotienten von gleichen Elementen können miteinander verglichen werden.

Der Quotient für CH zeigte auch hier wieder, dass bei der Probe 2.1b eher weniger organische Verbindungen vorliegen als bei der Probe 2.1a. Die Menge an Fluor lag bei der Probe 2.1a circa fünf Mal höher als bei der Probe 2.1b. Die höhere Sauerstoffmenge von Probe 2.1b konnte vom Silizium stammen (SiO_2).

4.2.4.6 Zusammenfassung

Basierend auf den ToF-SIMS-Ergebnissen war eine Bestimmung der räumlichen Verteilung der einzelnen Elemente in den Ätzrückständen nur bedingt möglich (Vergleich Kapitel 4.2.2). ToF-SIMS lieferte aber wertvolle molekulare Informationen über die zu analysierenden Schichten. So konnten folgende Ionen identifiziert werden:

1.) Polarität positiv:

CH_3 , CH_2N , C_2H_3 , C_2H_4 , C_3H_3 , C_3H_5 , C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}$, $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}$

Ti, TiO, Ti_2O_3 , Si, SiOH, NH_4 , Al, AlH

weitere undefinierte organische Verbindungen

2.) *Polarität negativ:*

O, O₂, OH, SiCH₃, Al₃O, Al₂O₄H, CHO₂

weitere undefinierte organische Verbindungen

Die ToF-SIMS Ergebnisse bestätigten und ergänzten die Ergebnisse der AES-, TEM- und XPS-Analyse. Die Ätzrückstände bestanden grundsätzlich aus Aluminium, Sauerstoff und Kohlenstoff und ihren Verbindungen. Weitere Elemente wie Titan, Chlor, Stickstoff, Kupfer wurden in die Schichten eingebaut.

Die Kohlenwasserstoffverbindungen C_xH_y waren repräsentativ für die Teile der Lackmaske, die im Plasmaätzprozess mechanisch abgetragen wurden und in die Ätzrückstände eingebaut wurden [59]. Verbindungen des Typs C_xH_yO_z, mit x = 1, wurden ebenso gefunden. Allerdings wurden sie nicht in einer größeren Menge gefunden, da sie zu den gut flüchtigen Verbindungen gehören und vor allem in der Gasphase vorkommen. Die Verbindungen mit x>1 konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Die registrierten Cl-Verbindungen können folgende Formen annehmen: C_xCl_yH_z beziehungsweise C_xO_yCl_z. Aluminium, Titan, Silizium und deren Verbindungen konnten ebenso mit TOF-SIMS nachgewiesen werden.

4.2.5 FT-IR und Raman Untersuchungen

Basierend auf dem bisher dargestellten analytischen Befund konnten keine eindeutigen Hinweise gefunden werden, die den Einfluss der Prozessdurchführung auf die Eigenschaften der Ätzrückstände erklären würden. Aus diesem Grund wurden zur Charakterisierung der Ätzrückstände zwei weitere analytische Methoden verwendet: FT-IR und Raman-Spektroskopie.

Die Messungen wurden in Zusammenarbeit und mit der Unterstützung der Hochschule Regensburg durchgeführt.

Folgende Proben wurden mit FT-IR beziehungsweise Raman-Spektroskopie untersucht (Tabelle 20):

Probe - Nr.	Metallabscheidung Schichtreihenfolge und -Dicke in nm	Plasmaätzen Stoppschicht	Lackentfernen DSQ-Prozess
1.1	AlCu 200	ohne Ätzen	ohne DSQ
1.2 1.3 1.4 1.5	AlCu 430	W W SiO ₂ SiO ₂	ohne DSQ Std. DSQ Std. DSQ Mod. DSQ
2.1 2.2 2.3 2.4	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 430 / Ti 5 / TiN 40	SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂	Std. DSQ Mod. DSQ Std. DSQ gestoppt nach 1. Schritt Mod. DSQ gestoppt nach 1. Schritt
5.2 5.3 5.4 5.5	Ti 20 / TiN 30 / AlCu 3200 / TiN 45	SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂ SiO ₂	Mod. DSQ Std. DSQ Mod. DSQ gestoppt nach 1. Schritt Std. DSQ gestoppt nach 1. Schritt

Tab. 20 Probenbezeichnung, Metallisierung, Plasmaätzen-Stoppschicht und DSQ-Prozess der mit TEM analysierten Proben.

Die elektromagnetische Strahlung aus dem infraroten Bereich kann die Schwingungen und Rotationen eines Moleküls anregen. Diese Molekülschwingungen und Molekülrotationen können entweder direkt als Absorption im Infrarot-Spektrum oder indirekt als Streustrahlung im Raman-Spektrum gemessen werden. Viele anorganische Verbindungen und viele funktionelle Gruppen der organischen Moleküle weisen charakteristische

Schwingungen auf, deren spektrale Banden zur Charakterisierung der Moleküle genutzt werden können.

Die Raman-Spektroskopie ist keine Standardmethode zur Ermittlung der Struktur der Moleküle, findet jedoch ihre Anwendung als nützliche Ergänzung zur IR-Spektroskopie und zur Gewinnung weiterer struktureller Informationen. Wenn der Laser-Strahl auf die Probe trifft, wobei die Anregungsenergie nicht für einen Elektronensprung ausreicht, so tritt bei Wechselwirkung entweder elastische Streuung (Rayleigh-Streuung) auf, oder ein Teil der Lichtenergie wird zur Erhöhung der Schwingungsenergie des Moleküls aufgenommen. Bei bestimmten Voraussetzungen (Kapitel 3.6) werden Raman-Spektren registriert. Das ausgestrahlte Streulicht ist energieärmer (längerwellig – Stokesche-Verschiebung). Trifft der Anregungsstrahl ein Molekül in bereits angeregtem Zustand, so tritt energiereiches Streulicht (kurzwellig – anti-Stokesche Strahlung) auf. Wenn die Energie zum Erreichen des angeregten Singulett-Zustandes S_1 ausreichend ist, kann die Rückkehr von dem angeregten Zustand S_1 (siehe Abbildung 40) in den Grundzustand durch Emission von Licht (Fluoreszenz) erfolgen. Ein geringer Teil des Lichts besitzt nach der Anregung noch die Frequenz des eingestrahlt Lichts (Rayleigh-Streuung).

Bei den mit Raman-Spektroskopie untersuchten Proben wurde ein Laser $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$ und Bragg grating 150 mm^{-1} verwendet. Weitere apparative Daten des Raman- und FT-IR-Mikroskops sind unter Punkt 6.4 im Anhang zu finden. Die registrierten Spektren gehören zu den Fluoreszenz-Spektren. Die Messstrecke und die Aufnahmepunkte für Einzelspektren sind unter Punkt 6.4 im Anhang zu finden. Die Raman-Untersuchungen sollen bei der Beantwortung der Frage nach der Struktur der Ätزرückstände in Abhängigkeit der Prozessführung behilflich sein.

Die FT-IR-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sollen einen Beitrag dazu liefern, die Ätزرückstände hinsichtlich der Struktur der eingebauten kohlenstoffhaltigen Molekülen zu charakterisieren.

4.2.5.1 FT-IR Spektren – Probe 1.1 – Lack unbelichtet

Als Referenz wurde ein Spektrum der Probe 1.1 aufgenommen. Auf die 200 nm dicke Aluminium-Schicht wurde der Lack aufgetragen. Es wurden Spektren von einem unbe-

lichteten (Abbildung 106) und von einem belichteten Lack (Abbildung 107) aufgenommen.

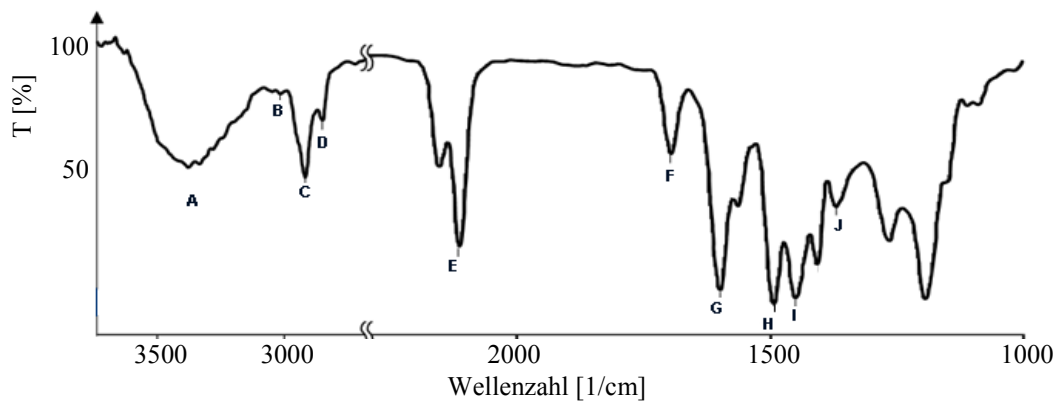


Abb. 106 FT-IR Spektrum des unbelichteten Novolacks mit seinen charakteristischen Banden: (A) Hydroxylgruppe der phenolischen Monomereinheiten, (B) C-H Schwingungen des Benzol-Rings, (C) und (D) C-H Schwingungen der Methyl- und Methylengruppen, (E) Diazoalkane des PAC, (F) Aryl-CHO der PAC, (G) und (H) aromatische Kohlenwasserstoffe, (I) und (J) aliphatische C-H Verbindungen.

In den IR-Spektren des Novolacks erfolgt die Zuordnung der Banden anhand:

- (A) der charakteristischen Valenzschwingungsbande der Hydroxylgruppe $\nu(\text{O-H})$ der phenolischen Monomereinheiten zwischen $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$,
- (C) den asymmetrischen (C-H)-Valenzschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ bei 2925 cm^{-1} der Methyl- und Methylengruppen
- (D) den symmetrischen (C-H)-Valenzschwingungen $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ bei 2855 cm^{-1} der Methyl- und Methylengruppen,
- (G) den charakteristischen Valenzschwingungen der Aromaten bei 1600 cm^{-1} und
- (H) den charakteristischen Valenzschwingungen der Aromaten bei 1500 cm^{-1} [70,73].

Die Bande (B) bei 3020 cm^{-1} entspricht den aromatischen (C-H)-Valenzschwingungen des Benzol-Ringes $\nu(\text{C-H})$. Die für die fotoaktive Komponente (PAC) charakteristische Bande der kumulierten Doppelbindung der Diazoalkane wird bei 2115 cm^{-1} (E) registriert. Die intensive IR-Bande bei 1700 cm^{-1} (F) ist auf die (C=O)-Valenzschwingung der PAC Aryl-CHO zurückzuführen. Die Bande (I) bei 1460 cm^{-1} kann den C-H-Deformationsschwingungen $\sigma(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ zugeordnet werden. Der Peak bei 1375 cm^{-1} (J) ist auf die symmetrischen (C-H)-Deformationsschwingungen $\sigma_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ zurückzuführen [51,72].

4.2.5.2 FT-IR Spektren – Probe 1.1 – Lack belichtet

In Abbildung 107 ist ein FT-IR Spektrum des belichteten Lacks (Probe 1.1) dargestellt. Die chemische Umwandlung der PAC während der fotochemischen Reaktion beim Belichten des Lacks (Kapitel 2.3.2) ist in den FT-IR Spektren abgebildet. Die Bande (E) bei dem belichteten Lack ist nur sehr schwach ausgeprägt im Vergleich zu der Intensität der Diazoalkane-Bande bei dem unbelichteten Lack. Der Peak, der der C=O Bindung zugeordnet ist (F), wird bei dem belichteten Lack stärker ausgeprägt, da die Absorption der Carboxylgruppe intensiver ist als die der C=O Bindung.

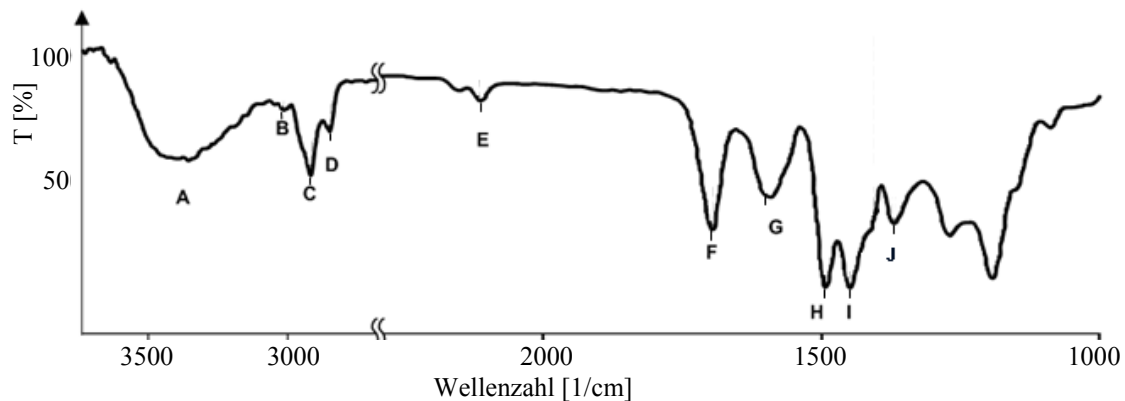


Abb. 107 FT-IR Spektrum des belichteten Novolacks mit seinen charakteristischen Banden: (A) Hydroxylgruppe der phenolischen Monomereinheiten, (B) C-H Schwingungen des Benzol-Ringes, (C) und (D) C-H Schwingungen der Methyl- und Methylengruppen, (E) Diazoalkane des PAC, (F) Aryl-CHO der PAC, (G) und (H) aromatische Kohlenwasserstoffe, (I) und (J) aliphatische C-H Verbindungen.

Die Änderung des Peaks (G) könnte mit der strukturellen Veränderung des aromatischen Rings der PAC in die zyklische C5-Struktur erklärt werden (Abbildung 19). Die Banden (H) und (I) bleiben unverändert, sowie die OH-Valezschwingungssignal (A), die (C-H)-Schwingungen (B), (C), (D) und die symmetrischen Schwingungen der Methyl-Gruppe CH₃ (J) [74].

4.2.5.3 FT-IR Spektren – Probe 5.5

In Abbildung 108 ist ein FT-IR Spektrum dargestellt, das bei der Probe 5.5 aufgenommen wurde.

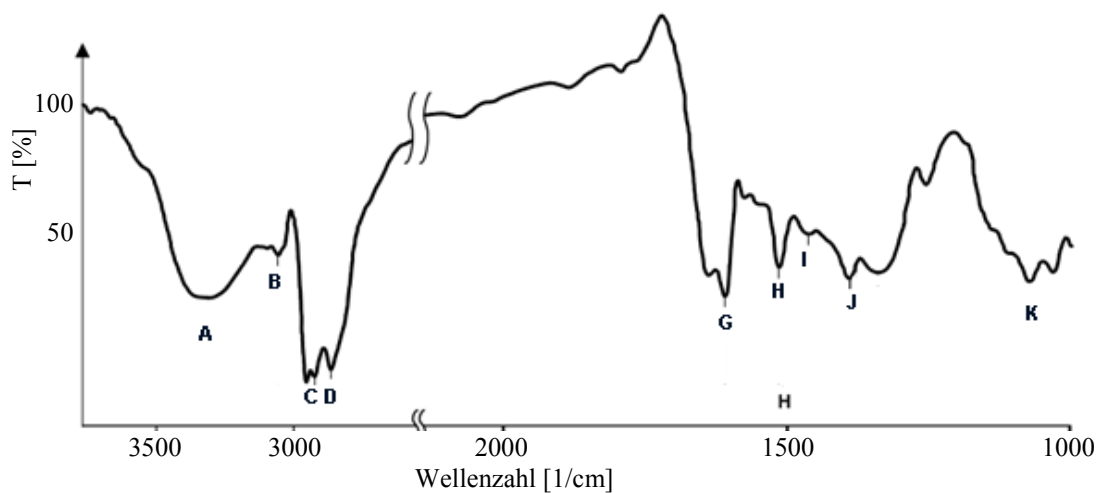


Abb. 108 FT-IR Spektrum der Probe 5.5 mit seinen charakteristischen Banden: (A) Hydroxylgruppe der phenolischen Monomereinheiten, (B) C-H Schwingungen des Benzol-Ringes, (C) und (D) C-H Schwingungen der Methyl- und Methylengruppen, (G) und (H) aromatische Kohlenwasserstoffe, (I) und (J) aliphatische C-H Verbindungen und Bande (K) in dem Finger-Print-Bereich.

In dem IR-Spektrum der Probe 5.5 wird wieder der Peak der Hydroxylgruppe (A), die Bande der aromatischen C-H-Valenzschwingungen (B), Banden der asymmetrischen (C) und der symmetrischen (D) Valenzschwingungen der Methyl- und Methylengruppen erkannt.

Die Valenzschwingungen der Aromaten bei 1600 cm^{-1} (G), 1500 cm^{-1} (H) und die C-H-Deformationsschwingungen $\sigma(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ der Methyl- und Methylengruppen bei 1460 cm^{-1} (I) werden ebenfalls registriert.

Die in den Lackspektren (Abbildung 106 und 107) auftretende und für die fotoaktive Komponente (PAC) charakteristische Bande der Doppelbindung der Diazoalkane bei 2115 cm^{-1} (E) und die IR-Bande (F) bei 1700 cm^{-1} , die auf die Doppelbindung C=O zurückzuführen ist, werden bei der Probe 5.5 nicht beobachtet.

Die Ursache dafür ist der mögliche Zerfall der Doppelbindung während des Plasmaätzprozesses. Weiterhin sind Unterschiede im Finger-Print-Bereich ($1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu den IR-Lackspektren zu sehen (Bande K).

4.2.5.4 FT-IR Spektren – Probe 5.3 und 5.5

Das FT-IR Spektrum der Probe 5.3, bei welcher der Lack im Std. DSQ-Prozess entfernt wurde, ist in Abbildung 109 zu sehen.

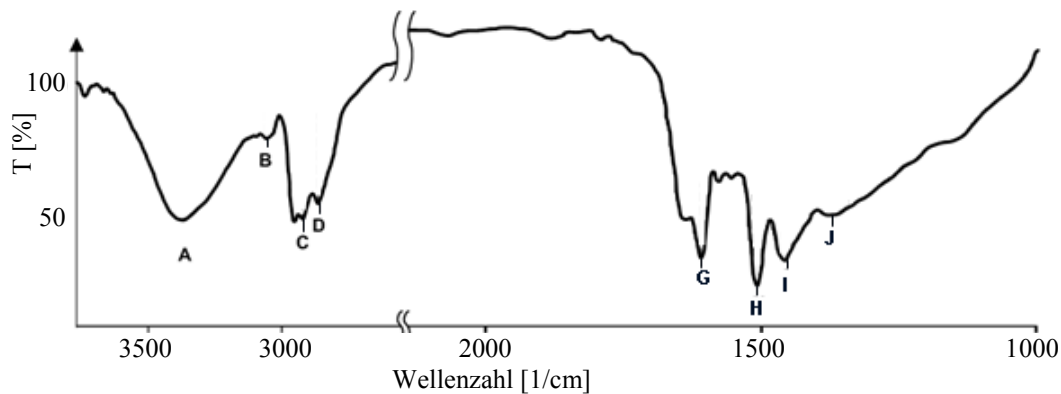


Abb. 109 FT-IR Spektrum der Probe 5.3 mit seinen charakteristischen Banden: (A) Hydroxylgruppe der phenolischen Monomereinheiten, (B) C-H Schwingungen des Benzol-Ringes, (C) und (D) C-H Schwingungen der Methyl- und Methylengruppen, (G) und (H) aromatische Kohlenwasserstoffe, (I) und (J) aliphatische C-H Verbindungen.

In dem IR-Spektrum der Ätzrückstände der Probe 5.3 ist die Hydroxylgruppe (A), die C-H-Valenzschwingungen (B), die asymmetrischen (C) und die symmetrischen (D) Valenzschwingungen der Methyl- und Methylengruppen nachweisbar. Die Valenzschwingungen der Aromaten Peaks (G), (H) und C-H Deformationsschwingungen (I) werden ebenfalls registriert. Ähnlich wie im Fall der Probe 5.5 werden weder der Peak (E) der PAC noch die Bande (F) der C=O Bindung beobachtet. Es werden Unterschiede im Finger-Print-Bereich zwischen den Proben 5.5 und 5.3 beobachtet, die an dieser Stelle nicht interpretiert werden.

4.2.5.5 FT-IR Spektren – Probe 5.2 und 5.4

Gleiche Veränderungen werden beim Vergleich der Spektren der Proben 5.2 und 5.4 (Abbildung 110) erfasst.

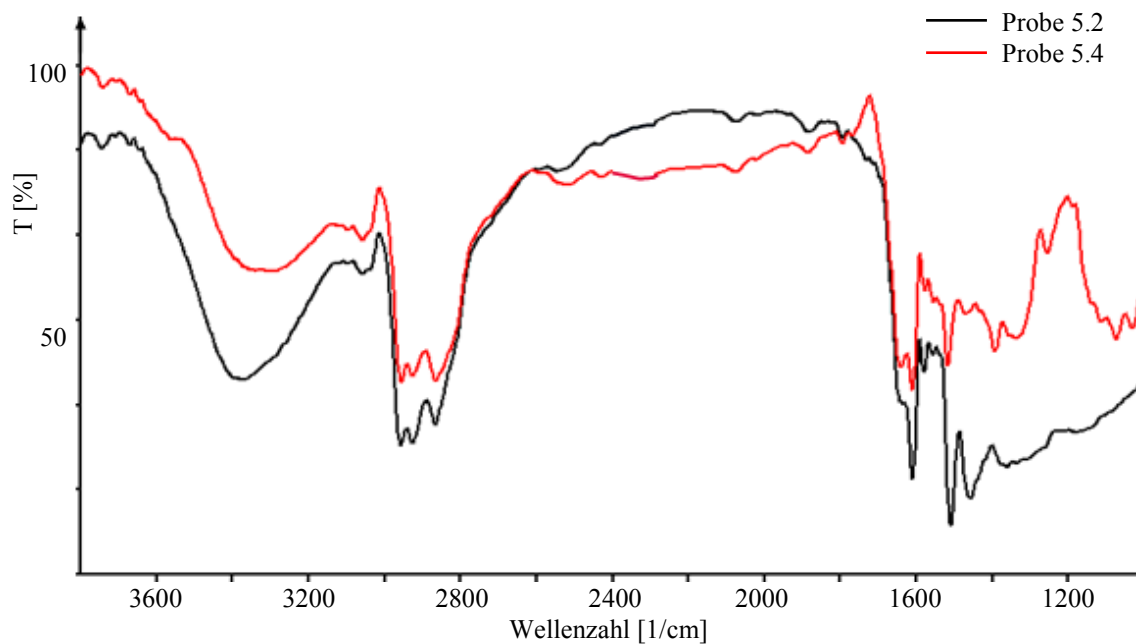


Abb. 110 Vergleich der FT-IR Spektren der Probe 5.4 und der Probe 5.2. Unterschiede sichtbar im Finger-Print-Bereich.

4.2.5.6 FT-IR Spektren – Vergleich - Proben 5.2-5.3 und Proben 5.4-5.5

Unterschiede zwischen Std. DSQ-Prozess und Mod. DSQ-Prozess werden weder bei den Proben 5.4 und 5.5 (DSQ-Prozess gestoppt nach dem ersten Prozessschritt) noch bei den Proben 5.2 und 5.3 (DSQ-Prozess vollständig durchgeführt) beobachtet (Abbildung 111 und 112).

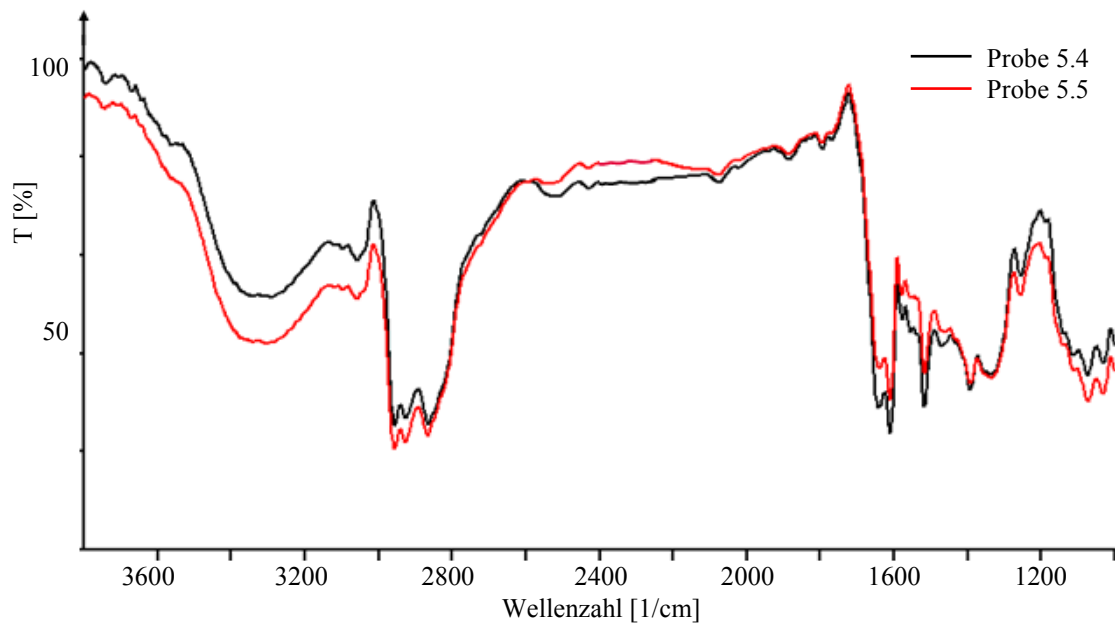


Abb. 111 Vergleich der FT-IR Spektren der Probe 5.4 und 5.5.

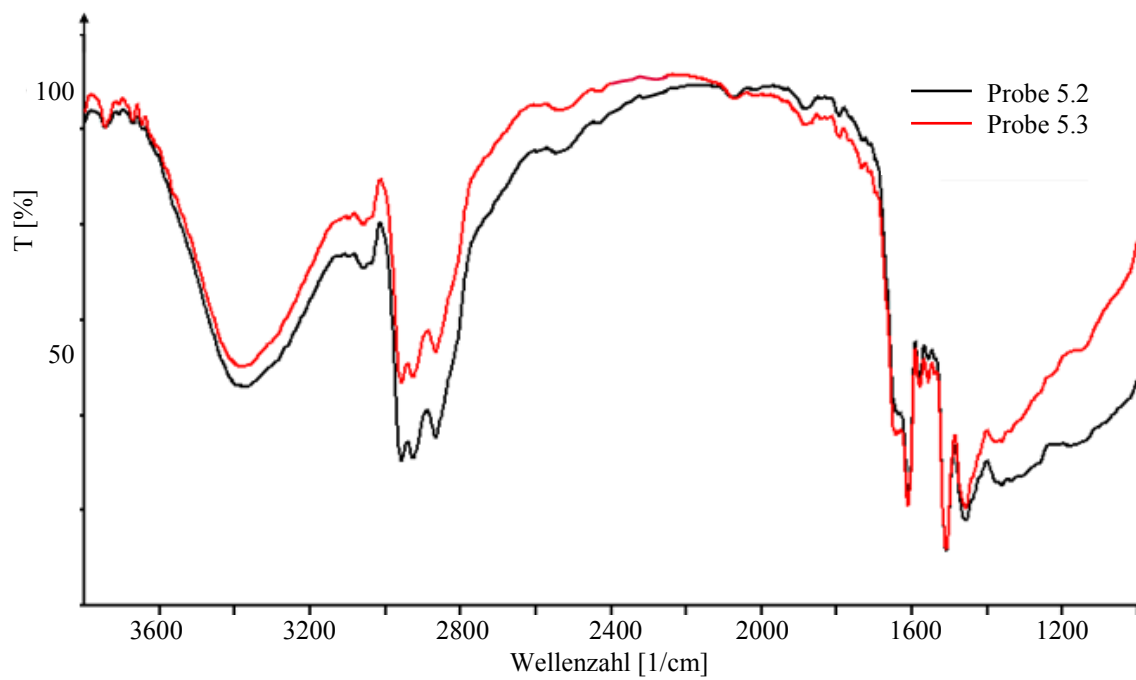


Abb. 112 Vergleich der FT-IR Spektren der Probe 5.2 und 5.3

4.2.5.7 Raman-Spektren – Proben 5.2-5.3

Abbildung 113 zeigt die Spektren der Probe 5.2 und 5.3:

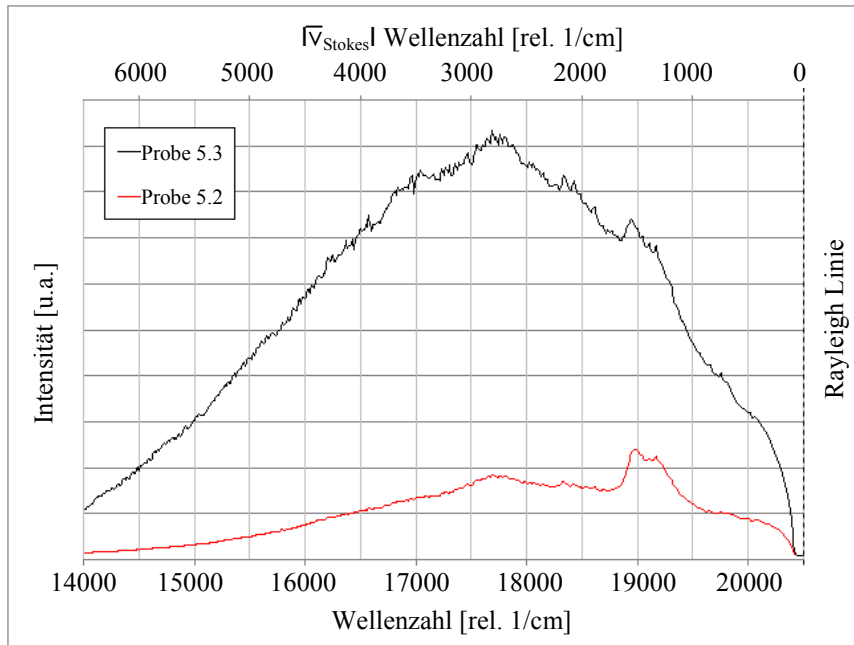


Abb. 113 Emissionsspektren der Ätzrückstände der Probe 5.2 (Mod. DSQ) und der Probe 5.3 (Std. DSQ). Die Proben unterscheiden sich deutlich in der Intensität des Signals. Ein Raman-Peak ist bei 1500 rel. cm^{-1} teilweise sichtbar. Die meisten Raman-Banden sind durch Fluoreszenz bedeckt.

Die zwei einzelnen Spektren unterscheiden sich deutlich in dem Intensitätsniveau. Die Probe 5.3 (Std. DSQ) weist eine höhere Intensität auf. Das Maximum liegt bei der Wellenlänge 17700cm^{-1} . Die meisten Raman-Banden sind durch das Fluoreszenz-Spektrum bedeckt. Es gibt allerdings einen Raman-Peak, der bei der Probe 5.2 bei 1500 rel. cm^{-1} sichtbar wird und womit die aromatischen Kohlenstoff-Verbindungen identifiziert werden können (Abbildung 114):

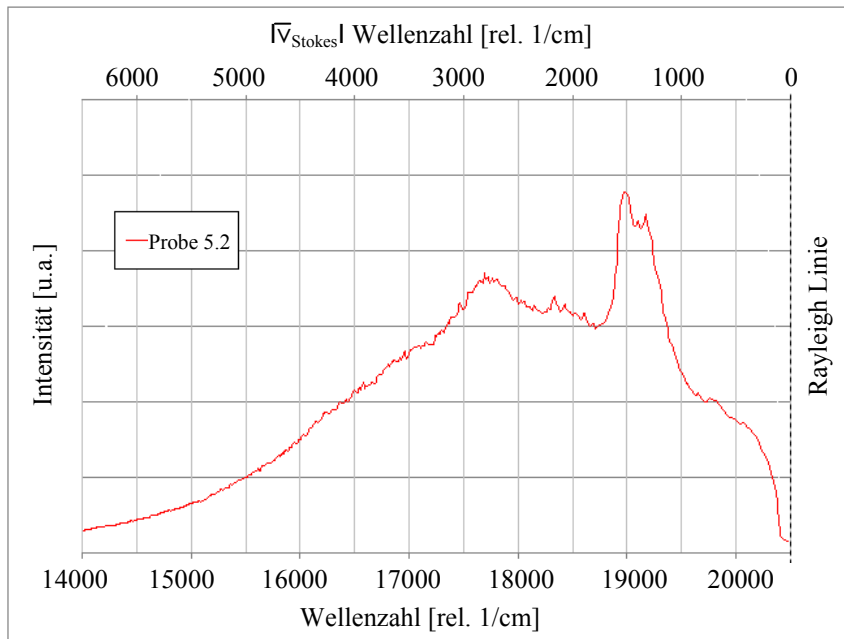


Abb. 114 Spektrum der Ätzrückstände der Probe 5.2 (in Abbildung 113 zusammen mit der Probe 5.3). Ein für die aromatischen Kohlenwasserstoffe charakteristisches Raman-Signal bei 1500 rel. cm^{-1} ist deutlich sichtbar.

Weitere 20 Proben mit gleicher Prozessführung und Metallisierungsart wie die Proben 5.2 und 5.3 wurden mit Raman-Mikroskop untersucht und Fluoreszenz-Spektren aufgenommen. Die statistische Auswertung ist in Abbildung 115 dargestellt:

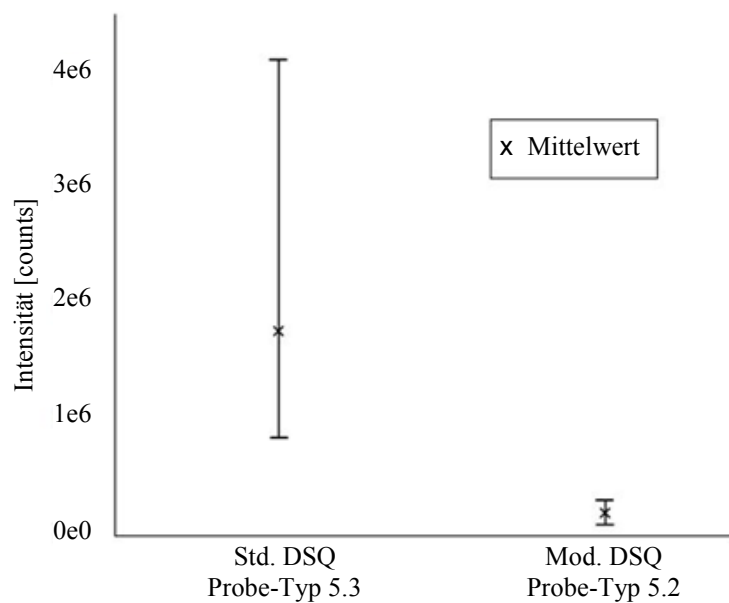


Abb. 115 Statistische Auswertung der Spektren der Proben des Typs 5.3 und 5.2 [75].

Die statistische Auswertung zeigt, dass zwischen den Probe-Typen 5.3 und 5.2 unterschieden werden kann. Die Proben, bei denen der Lack im Std. DSQ-Prozess (Probe-Typ 5.3) entfernt wurde, weisen viel stärkere aber auch schwankende Emissionen auf. Die Intensität des Signals der Proben, bei denen der Lack in Mod. DSQ-Prozess (Probe-Typ 5.2) entfernt wurde, unterliegt weniger starken Schwankungen und ist weniger intensiv.

4.2.5.8 Raman-Spektren – Proben 5.4 -5.5

Diese Tendenzen machen sich bereits nach dem ersten Schritt des DSQ-Prozesses bemerkbar (Abbildung 116). In Abbildung 117 wurde gezeigt, dass in manchen Fällen die Intensität des Signals die Detektor-Grenze überschritten hat. Unterschiede zwischen beiden DSQ-Prozessen sind jedoch nicht immer so stark ausgeprägt, wie es in der Abbildung 117 gezeigt wird. Bei einigen Proben konnten die Differenzen in der Intensität nach dem ersten DSQ-Schritt nicht beobachtet werden.

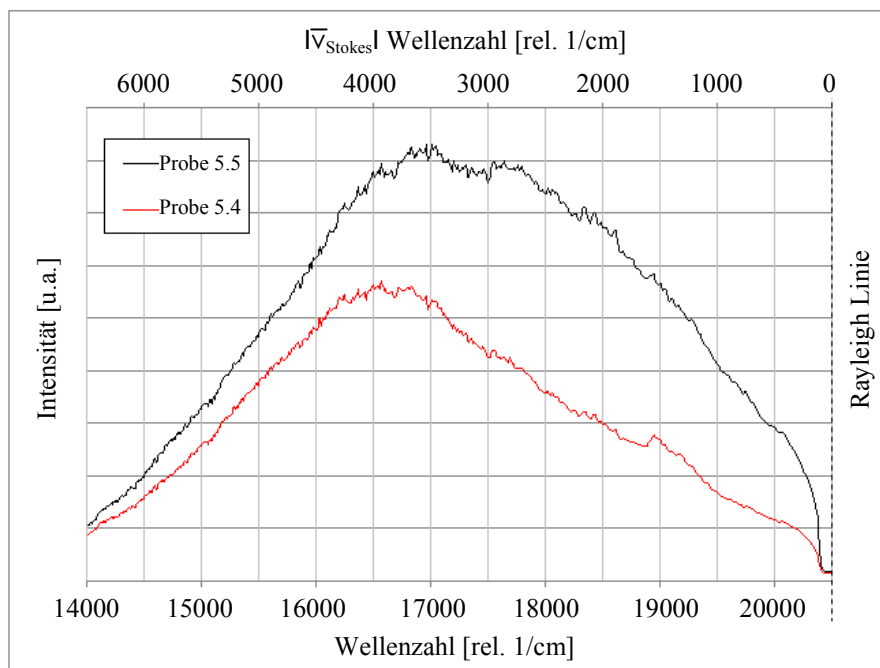


Abb. 116 Emissionsspektren der Proben 5.4 und 5.5 nach dem ersten DSQ-Schritt. Die Intensität bei der Probe 5.4 (Mod. DSQ) ist schwächer als die der Probe 5.5 (Std. DSQ).

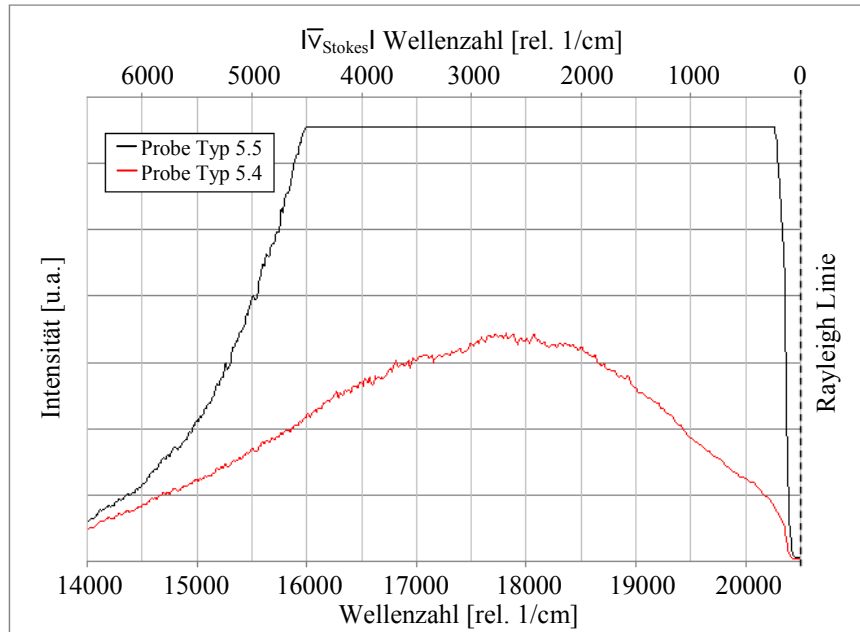


Abb. 117 Emissionsspektren zwei weiterer Proben des Typs 5.4 und 5.5. Die Intensität bei der Probe 5.4 ist schwächer als die der Probe des Typs 5.5. Die Intensität des Signals im Fall des Typs 5.5 hat bereit die Detektor-Grenze überschritten. Verantwortlich dafür sind die Lackreste auf der Proben-Oberfläche.

4.2.5.9 Raman-Spektren – Proben 1.2-1.5 und 2.1-2.4

Weitere Untersuchungen mittels Fluoreszenz-Spektroskopie wurden für die Proben 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 und 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 (Tabelle 20) durchgeführt. Wichtig dabei war die Beantwortung der Frage, ob gleiche Effekte bei einer anderen Art der Metallisierung beobachtet werden.

In Abbildung 118 sind die Spektren der Probe 2.1 und 2.2 dargestellt. Die Unterschiede, die durch verschiedene DSQ-Prozessführung verursacht werden können, waren in den Spektren nicht sichtbar.

Mit den Untersuchungen der weiteren Proben (Abbildung 119) wurden die in der Abbildung 118 dargestellten Ergebnisse bestätigt. Bemerkenswert ist, dass die Spektren der Proben 1.3, 1.4 und 1.5 anders verliefen als die der restlichen Proben. Dies ist auf die fehlende Arc-Schicht zurückzuführen. Referenzspektren der TiN-Schicht und Al-Schicht sind im Anhang Punkt 6.4 und in [48] zu finden. Es wurden keine nennenswerten Unterschiede in den Spektren der Proben 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4 beobachtet.

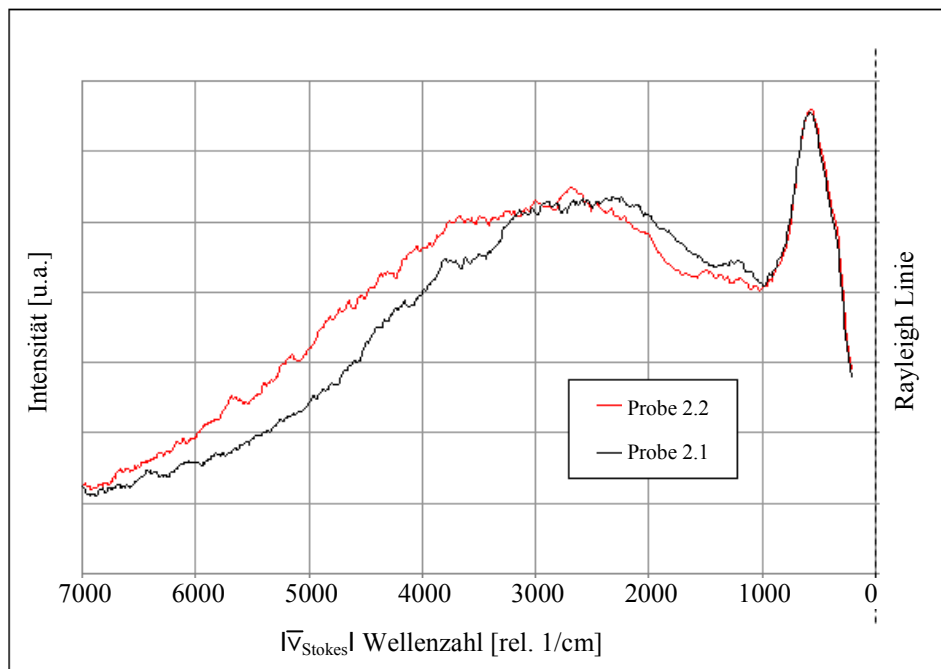


Abb. 118 Spektren der Probe 2.1 (Std. DSQ) und der Probe 2.2 (Mod. DSQ).

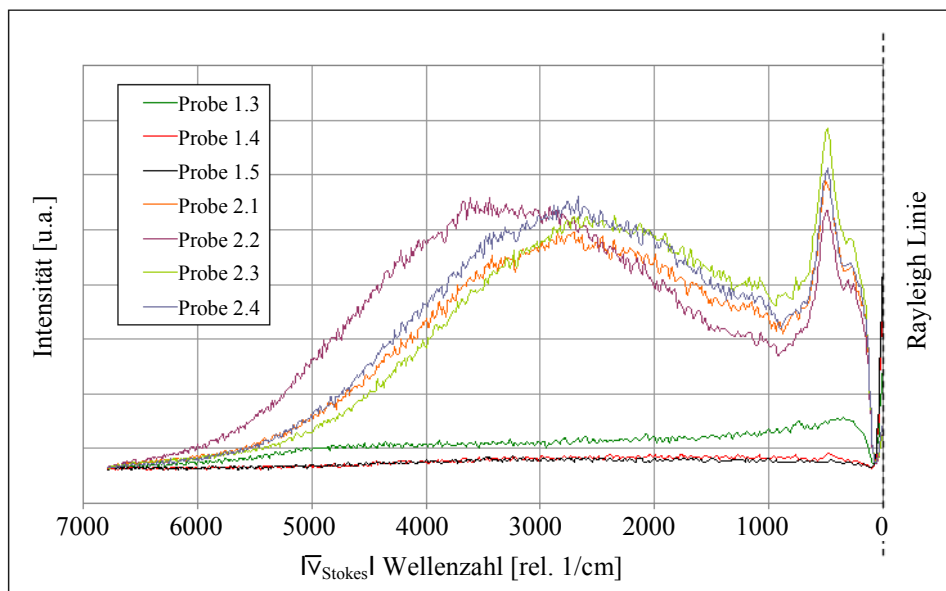


Abb. 119 Spektren der Proben 1.3-1.5 und 2.1-2.4.

In Abbildung 120 können Spektren der Probe 1.2 und der Probe 1.3 gefunden werden. Die signifikant höhere Intensität gemessen bei der Probe 1.2 kann auf die noch existierende Lackschicht zurückgeführt werden.

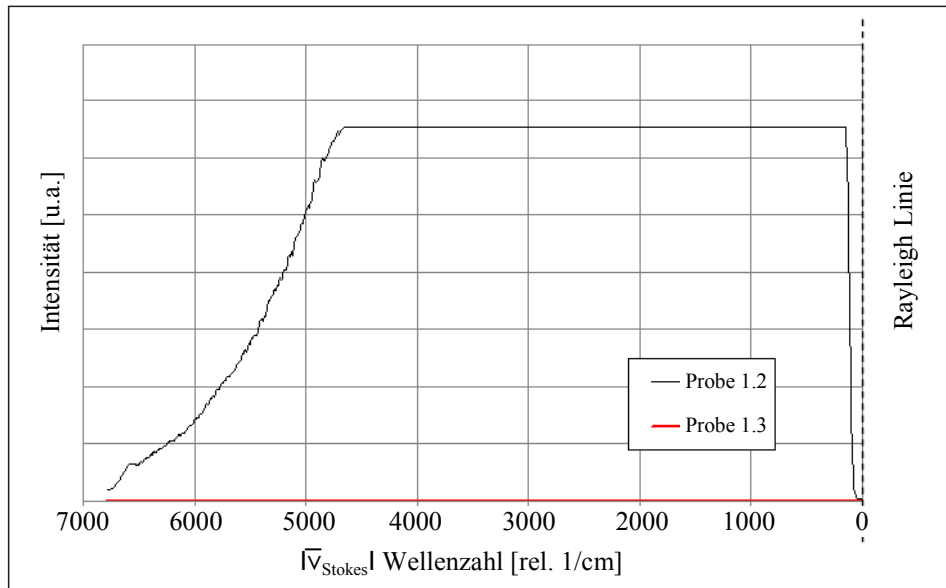


Abb. 120 Emissionsspektren der Probe 1.2 und der Probe 1.3. Die Intensität des Signals bei der Probe 1.2 hat die Detektor-Grenze überschritten. Verantwortlich dafür ist die Lackschicht, die im Fall dieser Probe nicht entfernt wurde.

4.2.5.10 Zusammenfassung

Die FT-IR-Spektroskopie lieferte wertvolle Informationen, die unter anderem der Lack-Charakterisierung dienen konnten. So wurden in dem Lack aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, Diazoalkane, OH-Gruppen und die C=O-Doppelbindungen nachgewiesen.

Es konnten Veränderungen im Lack beobachtet werden, die durch Fotoreaktion bei der Lithographie verursacht sind. Die Intensität der Diazoalkane-Bande nahm im Gegensatz zu der C=O Bande beim Belichten stark ab. Der Sauerstoff, der direkt mit dem Kohlenstoffatom des aromatischen Rings in dem Molekül des (DNQ-)Sulfonats verbunden ist, befindet sich nach dem Ablauf der fotochemischen Reaktion in der Karboxylgruppe (-COOH) der Indenkarbonsäure. Bei dieser Umwandlung nahm die IR-Absorption stark zu.

Unverändert blieben Banden der OH-Gruppen und Banden der aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Bei den Proben, bei denen das Lackentfernen nach dem ersten Schritt des DSQ-Prozesses abgebrochen wurde, wiesen die IR-Spektren ebenfalls OH-Banden und Kohlenwasserstoff-Peaks der aromatischen und aliphatischen Gruppen auf. Das Signal der C=O Doppelbindung war nicht mehr vorhanden. Stattdessen wurden Banden beobachtet, die auf O-C-O und C-O Bindungen zurückzuführen sind. Diese Tatsache könnte mit dem Zerfall der Doppelbindung C=O und mit der weiteren Vernetzung der Kohlenwasserstoff-Verbindungen in den Ätzrückständen erklärt werden. Es konnten keine Unterschiede zwischen Mod. DSQ und Std. DSQ beobachtet werden.

Im Fall der Proben, bei denen der Lack vollständig entfernt wurde, war der O-C-O Peak noch intensiver und breiter, was für eine noch stärkere Vernetzung in den Ätzrückständen sprechen kann. Der C=O Peak konnte in beiden Fällen (Mod. DSQ und Std. DSQ) nicht mehr nachgewiesen werden.

Mittels Raman- und Fluoreszenz-Spektroskopie ließen sich die Veränderungen in der Struktur der Ätzrückstände beobachten und verfolgen. Die Unterschiede zwischen Mod. DSQ- und Std. DSQ-Prozess ließen sich ebenfalls erkennen. Einen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Methode hat die Dicke der Metallschichten. Bei einer Aluminium-Dicke von 430 nm ließen sich die Unterschiede jedoch nicht mehr erkennen.

Die Ramanspektren der Proben, bei denen der Lack in dem Std. DSQ-Prozess entfernt wurde, wiesen eine sehr hohe Emission auf, sodass die einzelnen Raman-Banden nicht registriert werden konnten. Bei den Spektren der Proben, bei denen der Lack in dem Mod. DSQ-Prozess entfernt wurde, trat die Fluoreszenz auf viel niedrigerem Niveau auf, sodass ein Raman-Peak der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei 1550 cm^{-1} erkannt werden konnte.

Die Unterschiede waren durch die Anwesenheit des H₂O im ersten DSQ-Prozessschritt verursacht. In diesem Prozessschritt fing bereits die Umwandlung der Ätzrückstände an. Durch das H₂O wird ein viel höherer Vernetzungsgrad der Ätzrückstände erreicht. Die Vernetzung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen kann durch Neigung des Aluminiumchlorids zur Komplex-Bildung unterstützt werden.

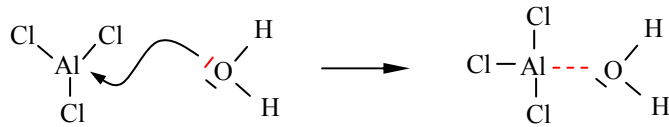


Abb. 121 Bildung des $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes. Die äußerste Schale des Aluminiumatoms ist nur mit sechs Elektronen besetzt (Oktetregel). Das Aluminiumatom kann ein weiteres Elektronenpaar von dem Sauerstoff (H_2O -Molekül) aufnehmen, wodurch ein $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex entsteht.

Aufgrund der Elektronenmangelverbindung des Aluminium-Atoms nimmt das Aluminium das Elektronen-Paar des H_2O auf. Das H_2O ist bei dem Std. DSQ-Prozess bereits ab dem ersten Prozessschritt anwesend. In dem entstandenen $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Komplex lassen sich die Wasserstoff-Atome aufgrund der starken Elektronegativität des Sauerstoff-Atoms leicht abspalten. Eine gute Gelegenheit bieten ebenso alle Mehrfachbindungen der in die Ätزرückstände eingebauten Kohlenwasserstoffe (Abbildung 122).

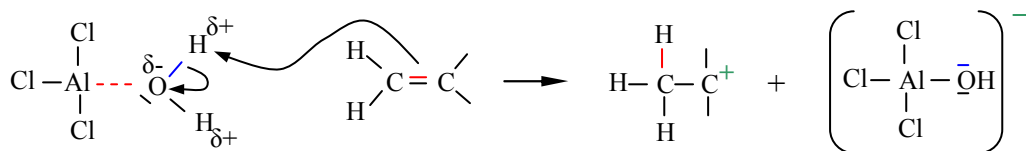


Abb. 122 Entstehung eines Carbokations. Sauerstoff ist sehr elektronegativ und in dem $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex negativ polarisiert. Wenn sich in der Reaktions-Umgebung zum Beispiel eine elektronenreiche Doppelbindung befindet, lassen sich daher die positiv polarisierten Wasserstoffatome leicht abspalten.

Das entstehende Carbokation ist sehr instabil und kann zum Beispiel durch die Elektronen einer weiteren elektronenreichen Mehrfachbindung stabilisiert werden (Abbildung 123). Die Vernetzungsreaktion läuft in dem Fall weiter.

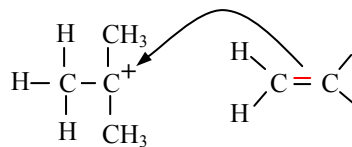


Abb. 123 Addition eines Monomers an das Carbokation - Vernetzungsreaktion.

An der Erhöhung des Vernetzungsgrads der eingebauten Lackmoleküle können sich weitere Mechanismen beteiligen, zum Beispiel der Ziegler-Natta-Mechanismus mit dem Titan(III)chlorid oder Titan(IV)chlorid als Katalysator.

Es ist auch denkbar, dass die Chlor-Atome, die nach der radikalischen Substitution in die Methyl-Gruppen des Novolacks eingebaut wurden, in dem DSQ-Prozess in Anwesenheit des H_2O gegen OH-Gruppen und unter Bildung der HCl weiter ersetzt werden. Eine weitere Vernetzung der Lackmoleküle kann unter Wasserabspaltung erfolgen. Hinweise für die Vernetzung der kohlenstoffhaltigen Lackmoleküle können ebenfalls in der Literaturquelle [74] gefunden werden.

Zusätzlich zu der Untersuchung der Ätزرückstände wurde mit der Raman-Spektroskopie das Bakelit untersucht. Bakelit ist ein Kunstharz, das in einer Polykondensation des Phenols mit Formaldehyd entsteht (Abbildung 124) und einen sehr hohen Vernetzungsgrad aufweist (Abbildung 125).

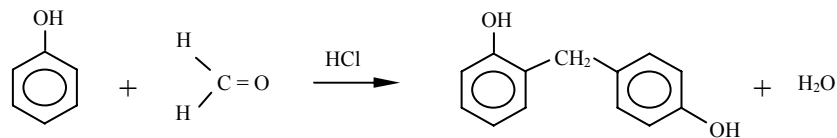


Abb. 124 Herstellung des Bakelits in einer exothermen Polymerisationsreaktion.

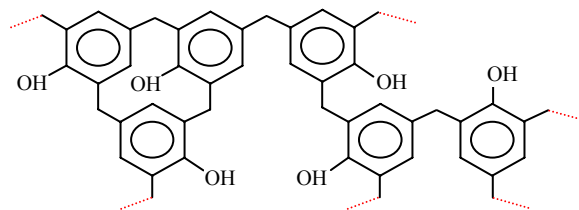


Abb. 125 Vernetzungsstruktur des Bakelits [82] (ortho-, para-Position).

Ein Emissionsspektrum der Ätزرückstände wurde mit einem Spektrum des Bakelits verglichen. In Abbildung 126 ist das Emissionsspektrum des Bakelits dargestellt.

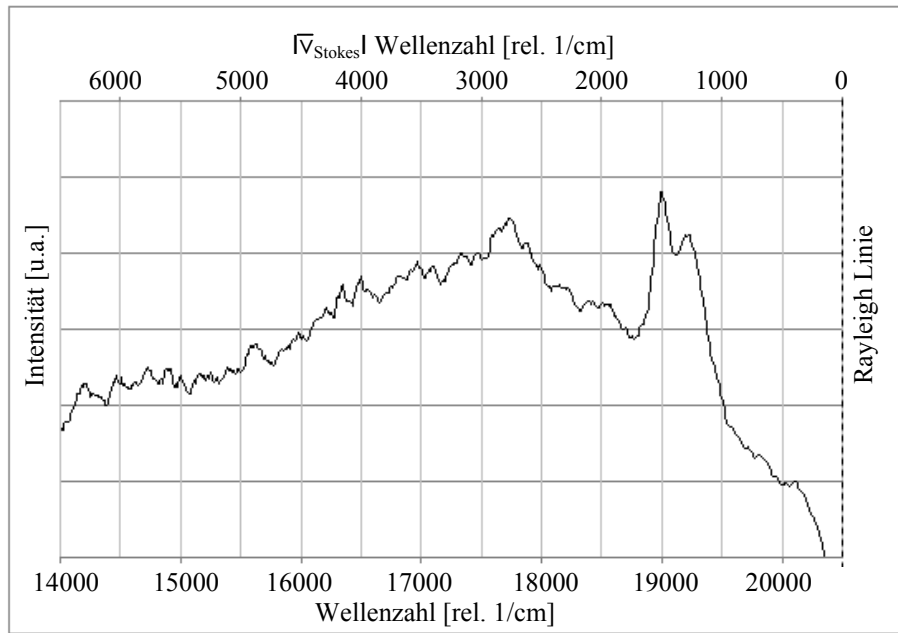


Abb. 126 Emissionsspektrum des Bakelits.

Die Emissionsspektren der Ätزرückstände und das Bakelit-Spektrum wiesen eine sehr hohe Ähnlichkeit auf. Dies lieferte einen indirekten Hinweis auf den hohen Vernetzungsgrad in den Ätزرückständen.

Bei dem Probenvergleich konnte abgelesen werden, dass die Intensität des Emissionssignals sehr stark von der Metall-Dicke abhängt. Bei den Proben, bei denen die Aluminium-Dicke bei 430nm lag, ließen sich die Unterschiede zwischen Mod. DSQ und Std. DSQ nicht mehr auflösen. Bei den Proben mit vorhandener ARC-Schicht ist nur ein TiN-Peak sichtbar. Bei den Proben ohne ARC-Schicht konnte kein relevantes Spektrum aufgenommen werden.

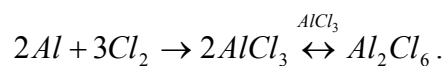
Ein Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf Veränderungen der Ätزرückstände konnte beobachtet werden. Eine Probe, die mit dem Mod. DSQ-Prozess bearbeitet wurde, wurde der Wirkung der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Die nach 72 Stunden aufgenommenen Spektren unterscheiden sich von den Spektren der Proben mit dem Std. DSQ-Prozess nicht mehr, was auf die fortlaufende Vernetzung der Ätزرückstände zurückgeführt werden könnte.

5 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Die chemische Reaktion des Aluminium-Ätzens wird in dem RIE-Prozess durch Ionenbeschuß begünstigt. Der Ionenstrom löst die sich auf der Oberfläche aufhaltenden Reaktionsprodukte ab, bildet reaktive Teilchen an der Oberfläche und erniedrigt durch Gitterstörungen die Aktivierungsenergie. Diese Prozesse haben zur Folge, dass der Materialabtrag bevorzugt in Richtung des Ionenbeschusses stattfindet. Im Bereich der Wände kann es zu Ionenreflexionen kommen. Dem isotropen chemischen Ätzangriff durch reaktive Plasmateilchen wird ein anisotroper Ätzangriff überlagert (Kapitel 2.4.4). Der laterale chemische Angriff wird während des Plasmaätzens durch das Zersetzen von hauptsächlich Kohlenstoff-Verbindungen und Bildung der hochmolekularen Produkte unterbunden. Die kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukte setzen sich auf der Oberfläche ab und passivieren diese. Durch den ständigen Ionenbeschuß werden allerdings diese Verbindungen auf dem Struktur-Boden ständig abgetragen und ermöglichen so eine Fortsetzung der Ätzreaktion, während der laterale Ätzangriff zum Stehen kommt.

An den Seitenwänden kann es außerdem zur Atomrekombination von adsorbierten Radikalen kommen, die die laterale Ätzreaktion nicht mehr unterstützt. An den Seitenwänden kommt es also im Laufe des Ätzprozesses zu einem Zuwachs der Ätzrückstände. Gleichzeitig werden die Schichten mechanisch durch Ionenbeschuß abgetragen. Im Laufe des Prozesses stellt sich ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Prozessen ein (Kapitel 2.4.4). Die entstehenden Ätzrückstände sind für die Kontaktierung der nachfolgenden Schichten störend und stellen somit ein Zuverlässigkeitsproblem für die Bauelemente dar. Aus diesem Grund müssen die Ätzrückstände vollständig entfernt werden.

Voraussetzung für den Ätzprozess ist das Entstehen der flüchtigen Verbindungen des zu strukturierenden Materials:



Aus den Flüchtigkeitsdaten der Reaktionsprodukte beim Aluminium-Ätzen kann abgelesen werden, dass ein fluorhaltiges Ätz-Gas ungeeignet ist, wobei die chlorhaltigen Gase zu den besser flüchtigen Reaktionsprodukten führen und somit eine gute Prozessoption darstellen. Die Siedetemperatur des $AlCl_3$ beträgt 183 °C und des $AlBr_3$ 263 °C.

Im Fall vom AlF_3 liegt die Siedetemperatur (Sublimation) aufgrund von sehr starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bei $1291\text{ }^\circ\text{C}$.

Weitere flüchtige Verbindungen wie Carbonyle oder Metallorganoverbindungen sind im Plasma zu instabil, können ihre Form verändern und in die Ätzrückstände eingebaut werden. Die hohe Neigung der AlCl_3 zur Bildung von Komplexverbindungen begünstigt das Wachstum der Ätzrückstände. Die hochmolekularen Verbindungen sind weniger flüchtig und können als solche nicht leicht abtransportiert werden. Neben den hochmolekularen Verbindungen entstehen $\text{Al}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ [23,24] und halogenierte Kohlenwasserstoffe CCl_4 [75-77], CHCl_3 [78] und CH_3Cl [79] (Kapitel 2.6). Durch Bildung von Mischhalogeniden mit flüchtigen Komponenten sind allerdings in Mehrstoffsubstraten Transportvorgänge denkbar, die auch schwerflüchtige Verbindungen in begrenztem Umfang transportierbar machen [83].

Die leichte Oxidierbarkeit des Aluminiums kann in der ersten Phase des Ätzens zu einem geringeren Ätzabtrag führen [80]. Das Entfernen der Aluminiumoxid-Schicht erfolgt vor allem mechanisch, was durch Zusatz vom BCl_3 -Gas begünstigt werden kann. Ein weiterer Vorteil der Zugabe des BCl_3 -Gases ist seine stark reduzierende Wirkung, durch welche die im Reaktor vorhandenen O_2 -Moleküle und Feuchtigkeitsspuren gebunden werden können und somit das Entstehen des Aluminiumoxides vermieden wird (Kapitel 2.4.4).

Das Ätzprodukt AlCl_3 greift während des Plasmaätzens die Fotolackmaske an, was zu einem starken Abtrag des Lacks führen kann. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, werden die Lackbestandteile in die Ätzrückstände eingebaut. Die weitgehende Komplexität dieser kohlenstoffhaltigen Verbindungen deutet darauf hin, dass die Oxidationsvorgänge während des Lackentfernens nicht soweit fortgeschritten sind, dass die Reaktionsprodukte in Form von CO , CO_2 und H_2O auftreten (Kapitel 4.2.4.7 und Kapitel 4.2.5.3-4.2.5.6). Es wird erwartet, dass der Anteil der aromatischen Kohlenwasserstoffe höher liegt, weil die Oxidation schwieriger ist als im Fall von aliphatischen Strukturen.

Die Ätzrückstände wurden mit AES, TEM, XPS, ToF-SIMS, FT-IR und Raman charakterisiert. Während die AES und TEM qualitative Informationen beziehungsweise die Zusammensetzung der Schichten liefern, werden molekulare Informationen vor allem mit XPS und FT-IR gewonnen. Mittels der Raman-Spektroskopie ist es gelungen, die Unterschiede zwischen Ätzrückständen nach dem Lackentfernungsprozess mit und ohne

H₂O (Std. DSQ- und Mod. DSQ-Prozess) in den ersten Prozessschritt zu charakterisieren (Kapitel 4.2.5.7-4.2.5.8).

Mit Auger-Spektroskopie konnte die Oberfläche der Strukturen und der Ätزرückstände untersucht werden (Kapitel 4.2.1). Basierend auf den in der Tabelle 9 (Kapitel 4.2.1.6) dargestellten Ergebnissen konnte festgestellt werden, dass die Ätزرückstände vor allem aus Aluminium, Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen, wobei über die chemische Natur der Verbindungen keine Aussage getroffen werden kann. Je nach Art der Probe und Prozessführung konnten weitere Elemente registriert werden, wie Chlor, Silizium, Titan, Tantal und Kupfer. Bei den Proben, bei denen das Lackentfernen mit dem Std. DSQ-Prozess durchgeführt wurde, konnte kein Aluminium auf der ARC-Schicht festgestellt werden. Während des Mod. DSQ-Prozesses bildet das Aluminium auf der Lackoberfläche einen Aluminiumoxid-Film, was zu Problemen beim nachfolgenden Lackentfernen führen kann. Dieser Mechanismus könnte ein verstärktes Risiko des Auftretens von Lackresten im Fall vom Mod. DSQ-Prozess erklären.

Die AES-Ergebnisse konnten mit der TEM-Analyse bestätigt werden (Kapitel 4.2.2). Die Ätزرückstände bestehen hauptsächlich aus Aluminium und Sauerstoff, können aber in Abhängigkeit von der Prozessführung und der Art der Proben auch Kohlenstoff, Silizium, Chlor, Titan und Kupfer enthalten. Mit der TEM-Analyse konnten zusätzlich wichtige strukturelle Informationen gewonnen werden. Nach dem Aluminium-Ätzprozess bestehen die Ätزرückstände aus zwei Schichten: aus einer aluminium- und sauerstoffreichen inneren Schicht, die direkt an die eigentliche AlCu-Schicht grenzt und aus einer kohlenstoff- und sauerstoffhaltigen Schicht, die die äußersten Lagen der Ätزرückstände bildet (Kapitel 4.2.2.2, 4.2.2.3, 4.2.2.6, 4.2.2.7, 4.2.2.9, 4.2.2.10). Die Bildung der kohlenstoffreichen Schicht erfolgt noch intensiver nach dem Erreichen der SiO₂-Overetch-Schicht. Dies kann mit dem Freisetzen des zusätzlichen Sauerstoffes aus dieser Schicht erklärt werden. Der Sauerstoff greift die Lackschicht an und bewirkt den zusätzlichen Einbau der Lackmoleküle in die Ätزرückstände. Allerdings konnte ein Kohlenstoff-Signal auch dann registriert werden, wenn die SiO₂ nicht erreicht wurde (Kapitel 4.2.2.3, 4.2.2.7). Das bedeutet, dass der Einbau der kohlenstoffhaltigen Lackmoleküle schon während des plasmatischen Al-Ätzens stattfand. Nach dem Mod. DSQ- oder Std. DSQ-Lackentfernen bleibt die innere aluminium- und sauerstoffhaltige

Schicht bestehen. Basierend auf der TEM-Analyse konnten keine Unterschiede zwischen Ätzrückständen nach dem Mod. DSQ- oder Std. DSQ-Prozess festgestellt werden. Weitere Charakterisierung erfolgte mit XPS-Spektroskopie (Kapitel 4.2.3). Die Ergebnisse zeigen, dass während des DSQ-Prozesses die äußere kohlenstoffreiche Schicht entfernt wird und die Chlor-Atome gegen Sauerstoff-Atome ausgetauscht werden, was zur Bildung des Aluminiumoxides Al_2O_3 führt (Kapitel 4.2.3.2). Die Kohlenstoffkonzentration sinkt und bleibt nach dem beendeten DSQ-Prozess bei einem Wert über 20%. Es konnten Chlor-Verbindungen und auch Sauerstoff-Verbindungen des Titans, des Siliziums und des Bors registriert werden (Kapitel 4.2.3.2, 4.2.3.3).

Eine Ergänzung und Bestätigung der AES-, TEM- und XPS-Ergebnisse lieferte die ToF-SIMS-Analyse (Kapitel 4.2.4). Die Ätzrückstände bestehen grundsätzlich aus Aluminium, Sauerstoff und Kohlenstoff und deren Verbindungen. Weitere Elemente wie Titan, Chlor, Stickstoff, Kupfer konnten ebenfalls nachgewiesen werden (Kapitel 4.2.4.1-4.2.4.5). Verbindungen des Typs $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ und halogenierte Kohlenwasserstoff-Verbindungen konnten mit dem ToF-SIMS nachgewiesen werden (Kapitel 4.2.4.5).

Ausgehend von der XPS-Kohlenstoff-Konzentration von über 20% konnte die Frage nach der Struktur der kohlenstoffhaltigen Verbindungen in den Ätzrückständen mit Hilfe von FT-IR Spektroskopie beantwortet werden (Kapitel 4.2.5). Als Erstes wurde der Lack charakterisiert (Kapitel 4.2.5.1, 4.2.5.2). So konnten aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, Diazoalkane, OH-Gruppen und die C=O-Doppelbindungen identifiziert werden. Die Fotoreaktion des Lacks beim Belichten konnte mit der FT-IR-Spektroskopie beobachtet werden. Der Peak der Diazoalkane nahm stark ab und die C=O-Bande wurde stärker. Die Zunahme der Intensität des C=O-Signals ist mit der Umwandlung des DNQ-Sulfonats zur Indenkarbonsäure verbunden. Die für die OH-Gruppen und die für die aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe charakteristischen Banden veränderten sich nicht.

Die nach dem ersten DSQ-Prozessschritt aufgenommenen FT-IR Spektren der Ätzrückstände wiesen ebenfalls OH-Banden und Peaks der aromatischen und aliphatischen Gruppen auf. Das Signal der C=O-Doppelbindung war nicht mehr vorhanden. Es wurden neue Banden registriert, die auf O-C-O- und C-O-Bindungen zurückzuführen sind. Dies könnte mit einem Vernetzungsprozess der kohlenstoffhaltigen Moleküle erklärt werden (Kapitel 4.2.5.3-4.2.5.6).

Bei Proben, bei denen kein Lack mehr auf der Probenoberfläche vorhanden war, war die O-C-O-Bande noch stärker und breiter, was für eine weitere Vernetzung sprechen kann. Das C=O-Signal konnte in beiden Fällen (Mod. und Std. DSQ-Prozess) nicht mehr registriert werden. Es konnte kein Unterschied zwischen dem Mod. DSQ- und dem Std. DSQ-Prozess festgestellt werden (Kapitel 4.2.5.4, 4.2.5.6).

Die Situation ändert sich bei der Analyse der Raman/Emissions-Spektren. Bei der AlCu-Dicke $3,2\mu\text{m}$ lassen sich eindeutig die Unterschiede zwischen dem Mod. DSQ- und dem Std. DSQ-Prozess erkennen (Kapitel 4.2.5.7, 4.2.5.8). Bei den Proben, die mit dem Std. DSQ-Lackentfernen prozessiert wurden, wurde die Fluoreszenz auf sehr hohem Niveau gemessen. Einzelne Raman-Banden waren nicht mehr sichtbar. Bei den Proben mit dem Mod. DSQ-Prozess ist die Intensität des Signals viel niedriger, sodass eine Raman-Bande der aromatischen Kohlenwasserstoffe registriert werden konnte.

Die Unterschiede bei den Proben nach dem Mod. DSQ- und Std. DSQ-Prozess können durch die Anwesenheit des H_2O im ersten DSQ-Prozessschritt erklärt werden (Kapitel 4.2.5.10). Durch das H_2O wird ein viel höherer Vernetzungsgrad der Ätzrückstände erreicht. In diesem ersten Prozessschritt fängt die Umwandlung der Ätzrückstände bereits an und wird im Laufe des DSQ-Prozesses fortgesetzt. Es entstehen Strukturen, die dem Bakelit in den Raman/Emissions-Spektren sehr ähnlich sind. Ein möglicher Reaktions-Mechanismus wurde im Kapitel 4.2.5.10 diskutiert.

Die weit fortgeschrittene Vernetzung der Ätzrückstände kann für schlechtere Entfernbarkeit dieser Schichten in dem nachfolgenden chemischen Reinigungsschritt verantwortlich sein. Deswegen ist es sinnvoll, weiter die möglichen Vernetzungsmechanismen zu untersuchen und deren Abhängigkeit von der Prozessführung in dem Metallisierungsblock sowie von den verwendeten Materialsystemen zu bestimmen. Möglicherweise werden die Ätzrückstände im ersten DSQ-Prozessschritt mit H_2O zusätzlich passiviert, was ebenfalls spätere Entfernung erschweren könnte. Aus diesen Erkenntnissen könnten weitere Hinweise auf Prozessoptimierung gewonnen werden.

Empfehlenswert wäre eine weitere Untersuchung der Entstehung und der Eigenschaften dünner Aluminiumoxid-Filme, die auf der Lackmaske nach dem Aluminium-Ätzen und auf der ARC-Schicht nach dem Lackentfernen zu finden sind. Weiterhin könnte die Bildung des Zwei-Schichten-Systems nach dem RIE-Prozess simuliert und untersucht

werden. Interessant für die Anwendung der Raman-Spektroskopie bei der Charakterisierung der Ätzrückstände wäre eine Bestimmung der Dicke der Aluminium-Schicht, ab der eine Charakterisierung möglich ist und statistisch relevante Ergebnisse liefert.

6 Anhang

6.1 Auger-Spektroskopie

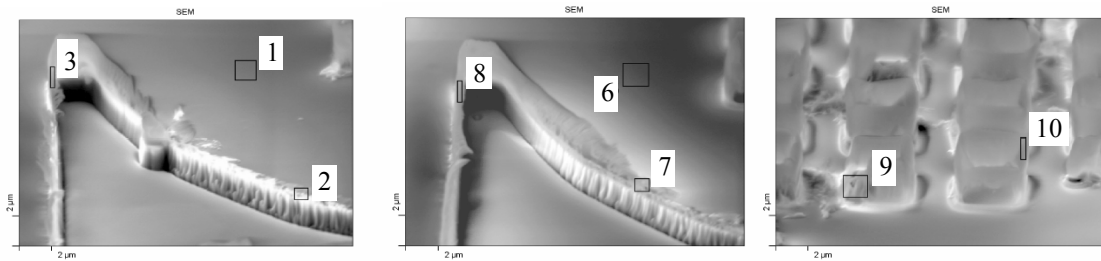


Abb. 1 Messstellen der Probe 6.1 nach RIE, Std. DSQ und RIE Prozess.

Element / Messstelle	1	2	3	6	7	8	9	10
O	32,0%	34,4%	50,2%	59,2%	60,8%	60,8%	63,3%	39,5%
C	17,0%	17,7%	12,7%	6,8%	9,1%	10,5%	n.a.	10,2%
Si	47,6%	47,9%	24,7%	34,0%	30,1%	20,2%	25,7%	28,5%
Al	n.a.	n.a.	12,4%	n.a.	n.a.	8,6%	n.a.	21,8%
N	3,3%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	11,0%	n.a.

Tab. 1 Konzentrationen gemessenen auf den Messstellen der Probe 6.1.

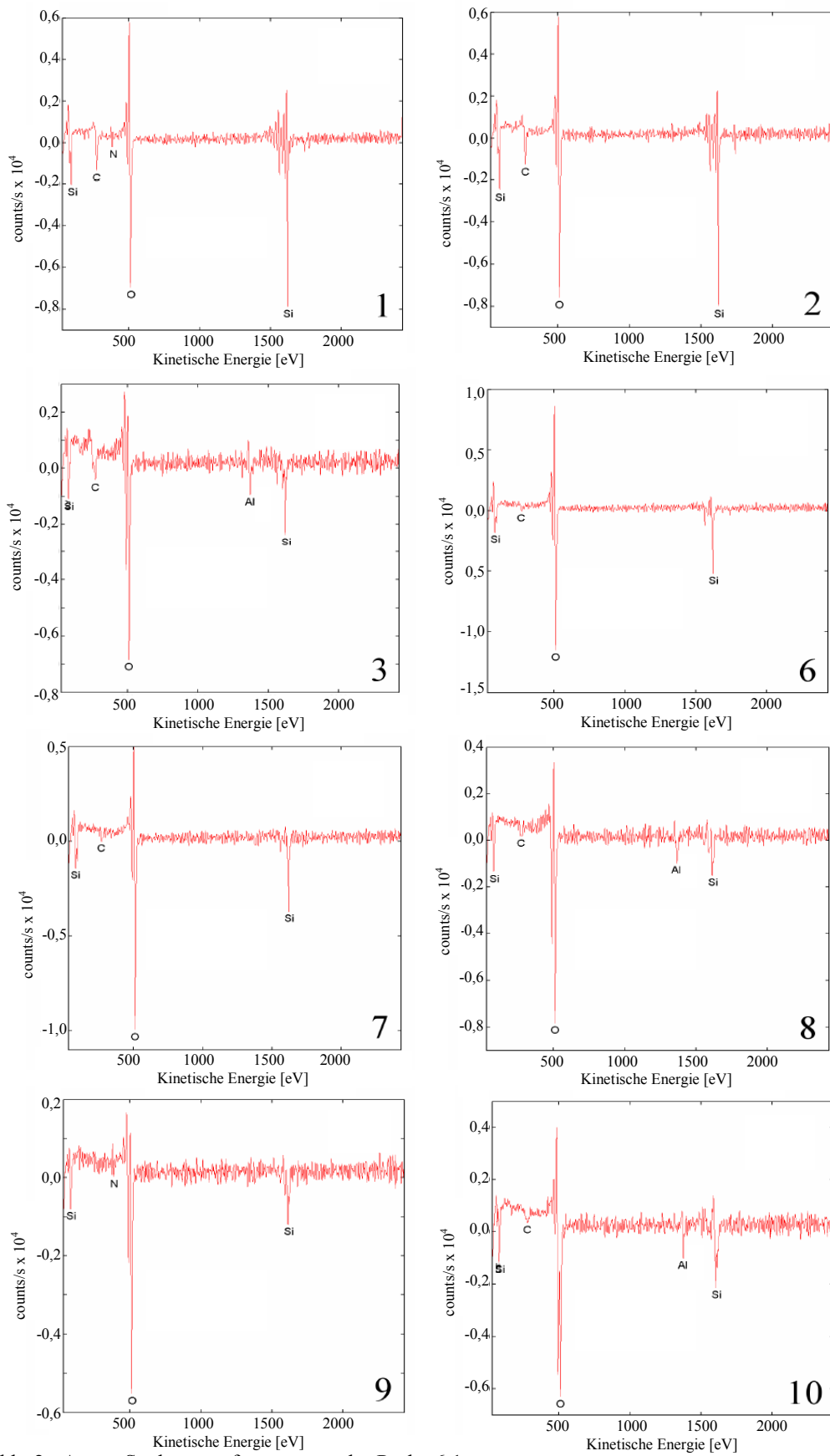
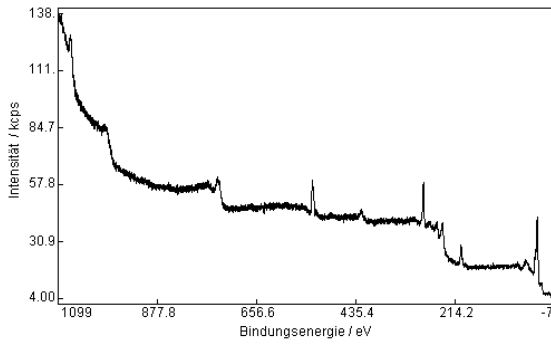


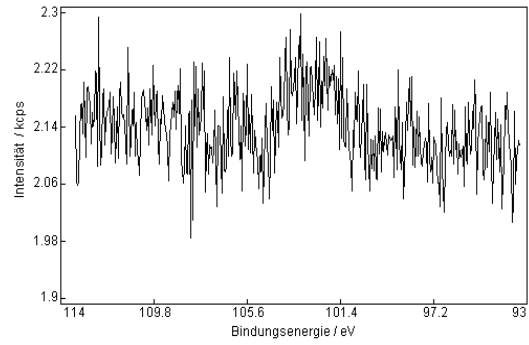
Abb. 2 Auger-Spektren aufgenommen der Probe 6.1.

6.2 XPS

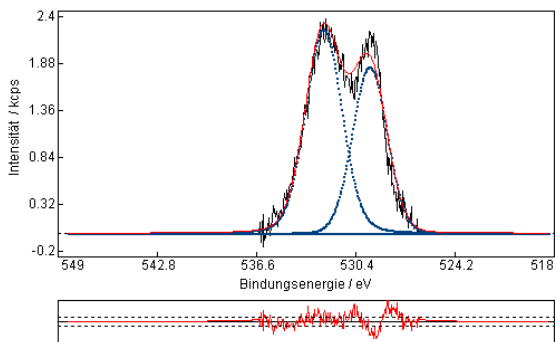
Probe 1.2



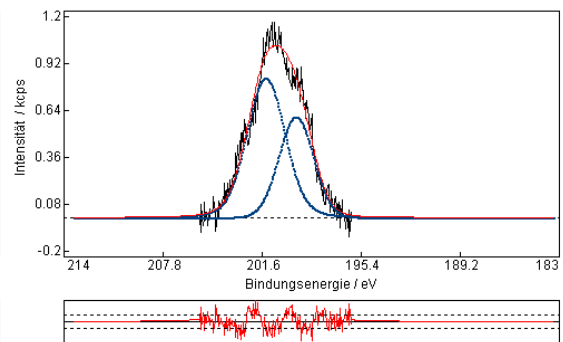
Probe 1.2 Silizium



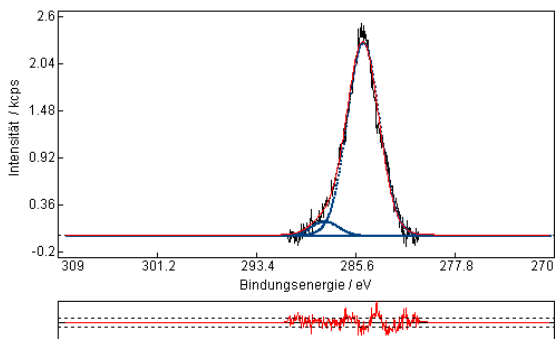
Probe 1.2 Sauerstoff



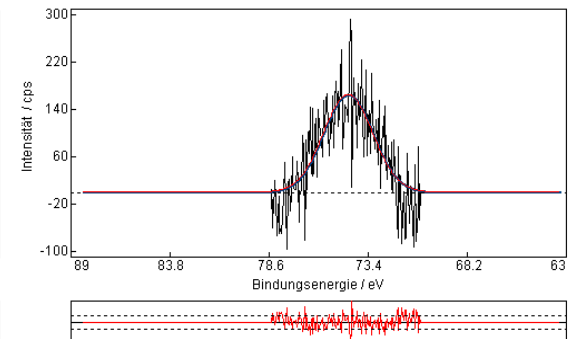
Probe 1.2 Chlor



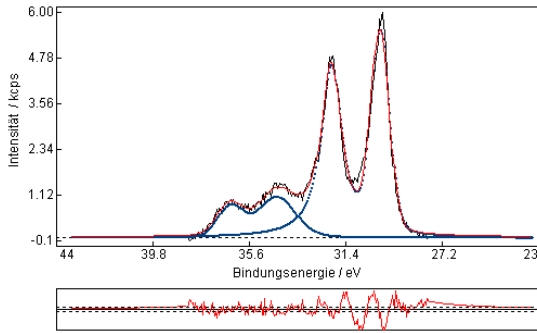
Probe 1.2 Kohlenstoff



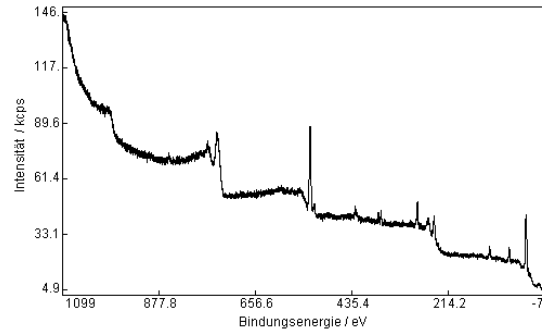
Probe 1.2 Aluminium



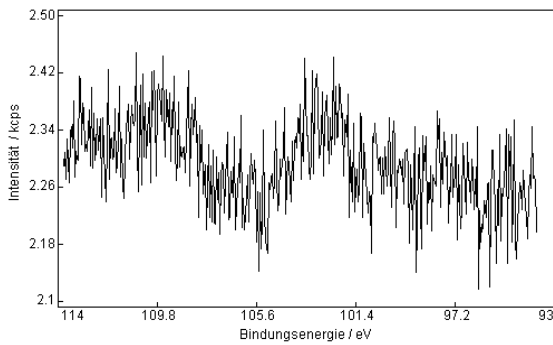
Probe 1.2 Wolfram



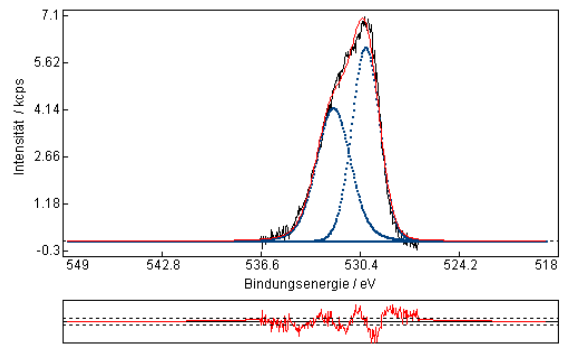
Probe 1.3



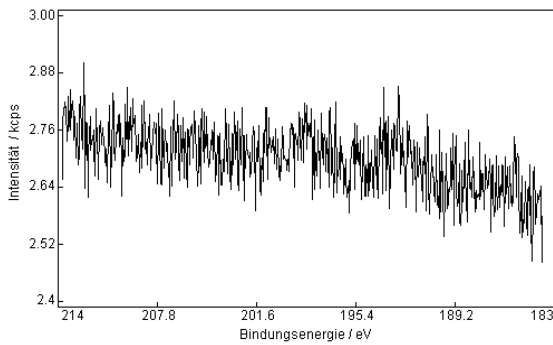
Probe 1.3 Silizium



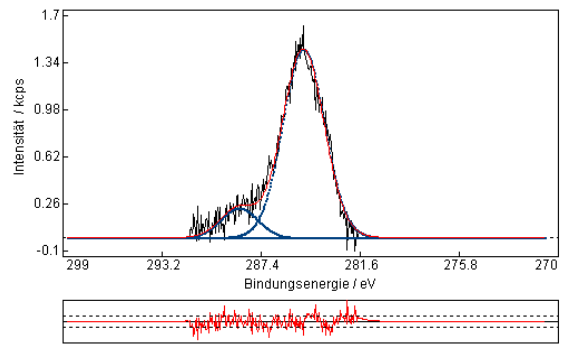
Probe 1.3 Sauerstoff



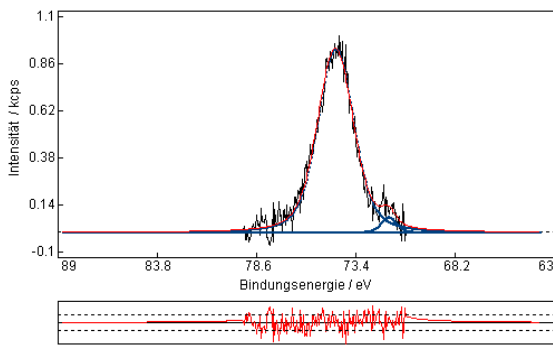
Probe 1.3 Chlor



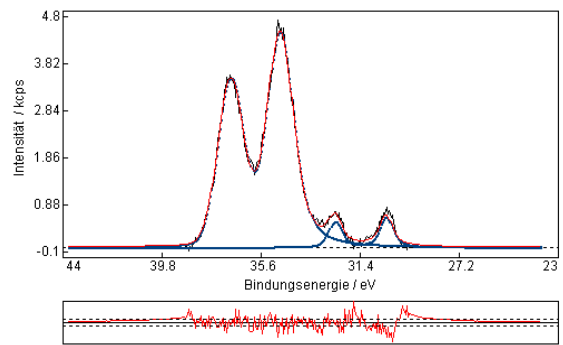
Probe 1.3 Kohlenstoff



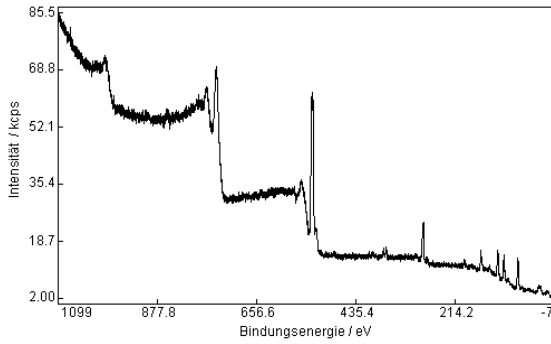
Probe 1.3 Aluminium



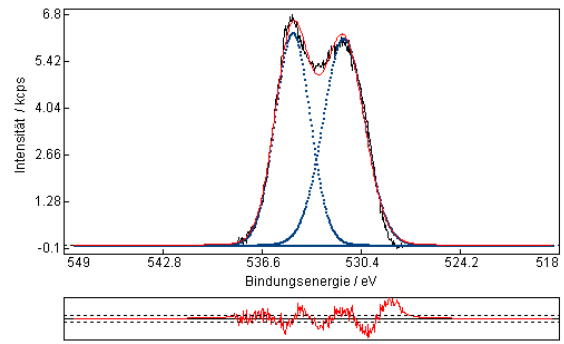
Probe 1.3 Wolfram



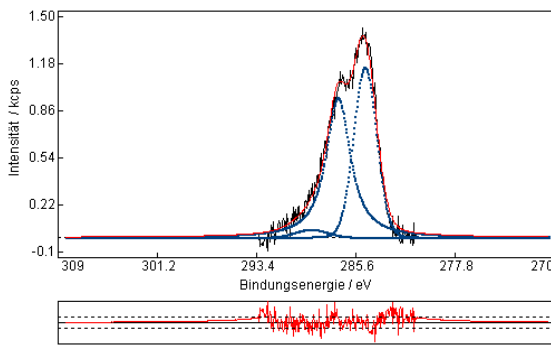
Probe 1.4



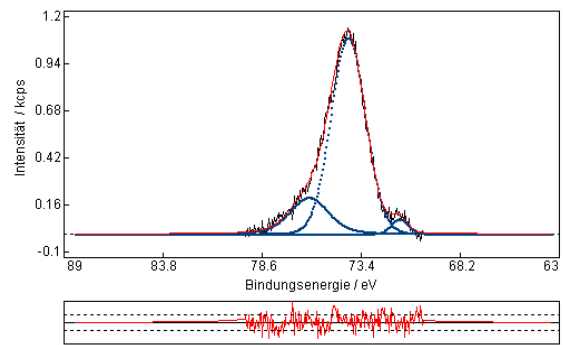
Probe 1.4 Sauerstoff



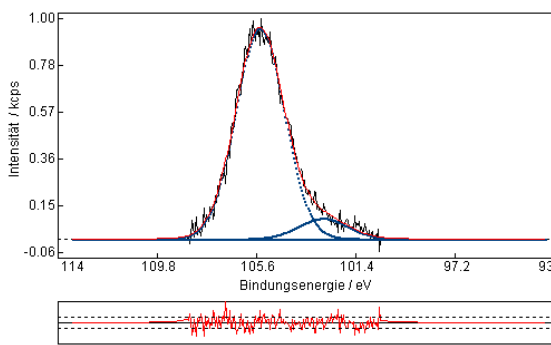
Probe 1.4 Kohlenstoff



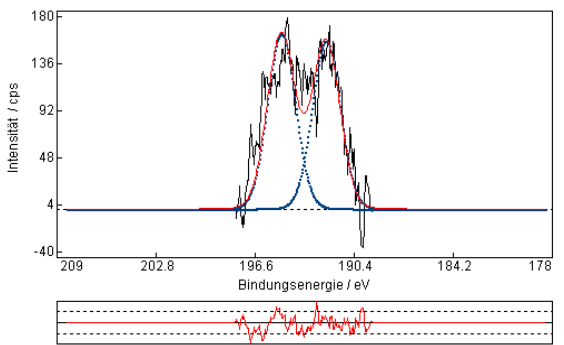
Probe 1.4 Aluminium



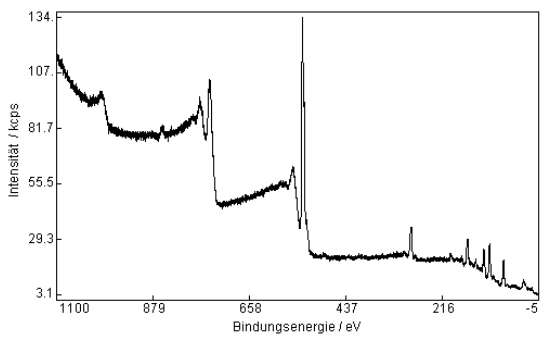
Probe 1.4 Silizium



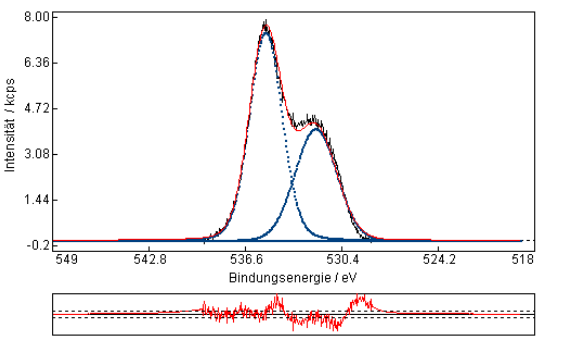
Probe 1.4 Chlor



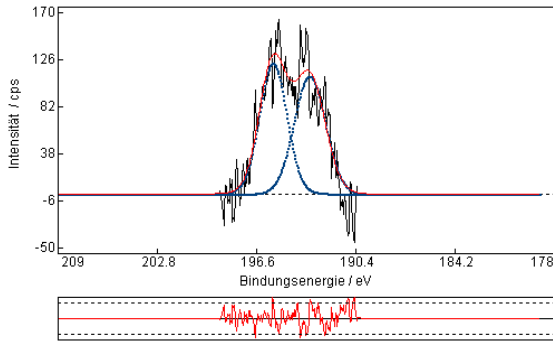
Probe 1.5



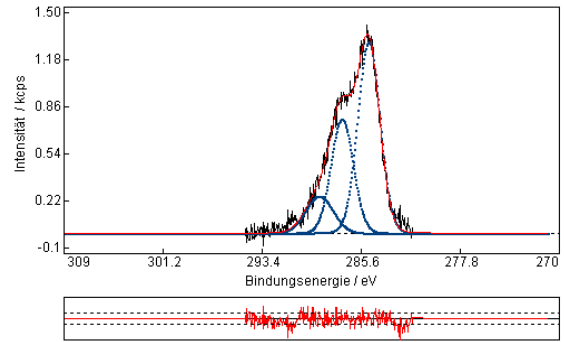
Probe 1.5 Sauerstoff



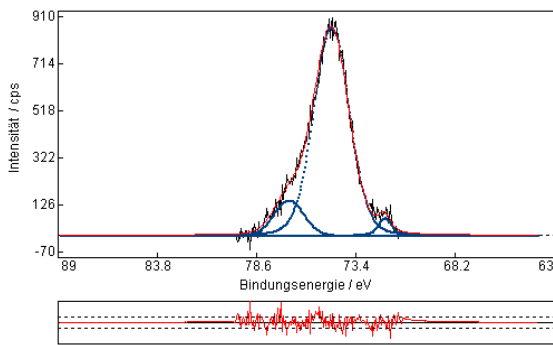
Probe 1.5 Chlor



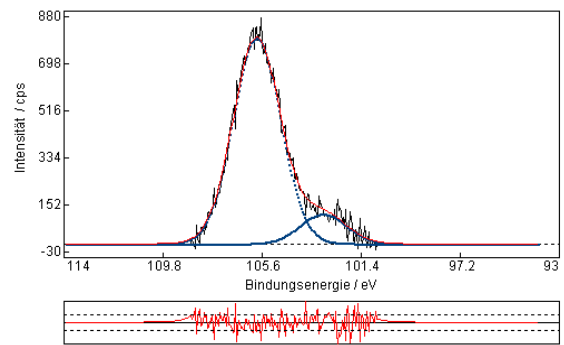
Probe 1.5 Kohlenstoff



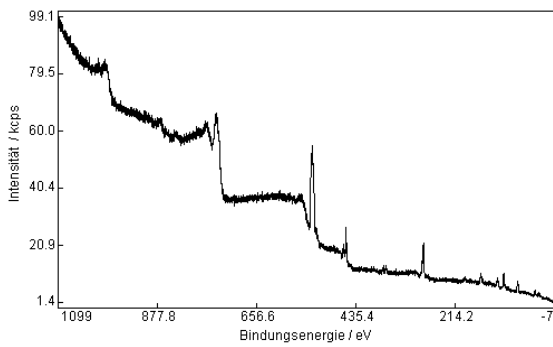
Probe 1.5 Aluminium



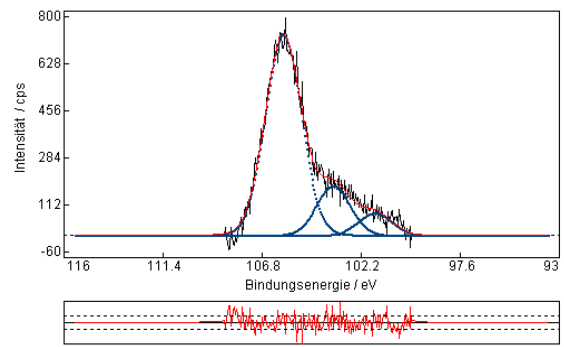
Probe 1.5 Silizium



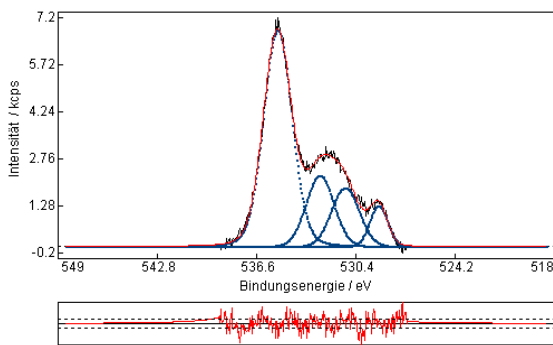
Probe 2.1



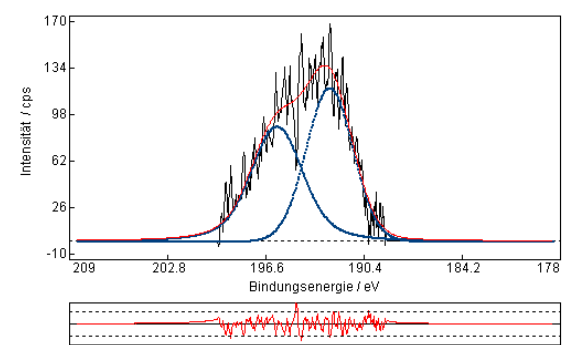
Probe 2.1 Silizium



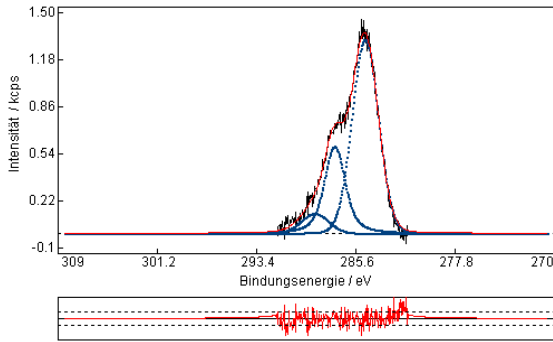
Probe 2.1 Sauerstoff



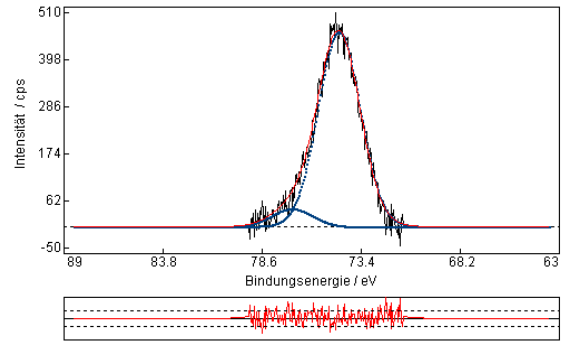
Probe 2.1 Chlor



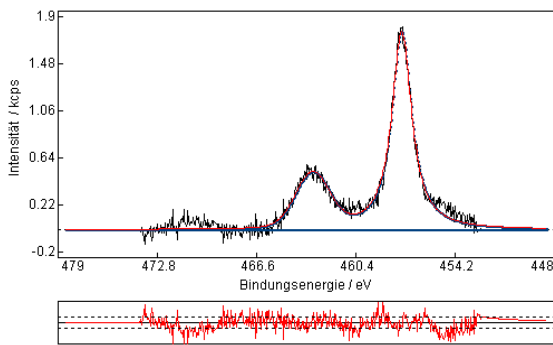
Probe 2.1 Kohlenstoff



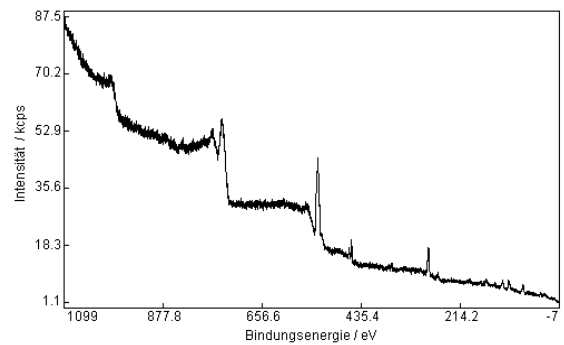
Probe 2.1 Aluminium



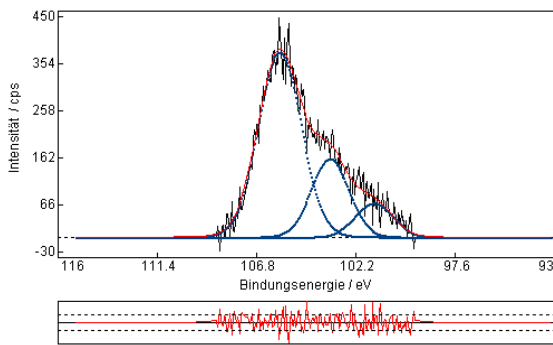
Probe 2.1 Titan



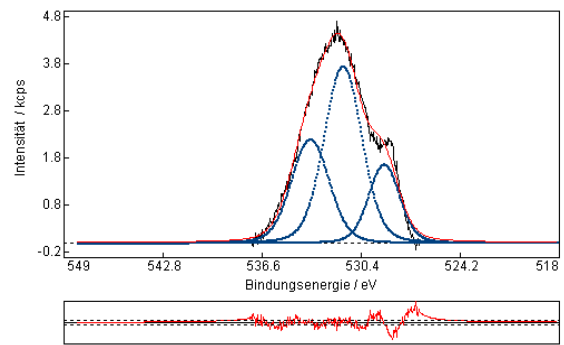
Probe 2.2



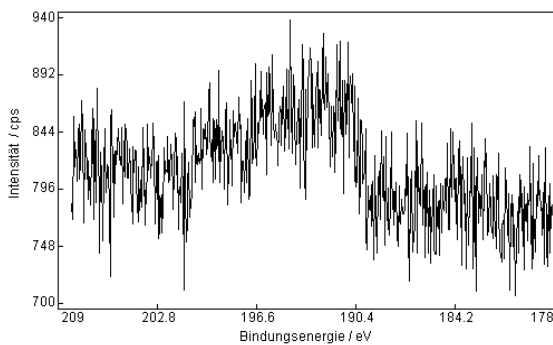
Probe 2.2 Silizium



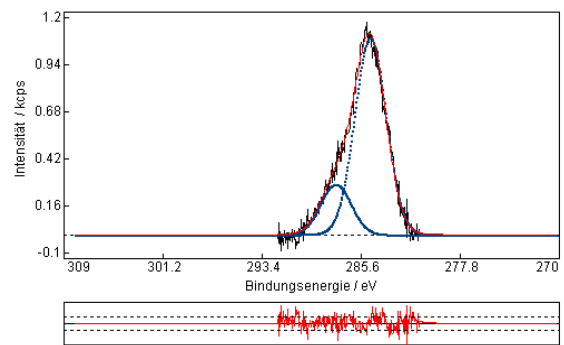
Probe 2.2 Sauerstoff



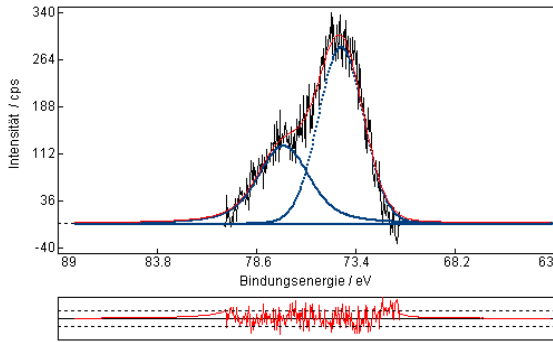
Probe 2.2 Chlor



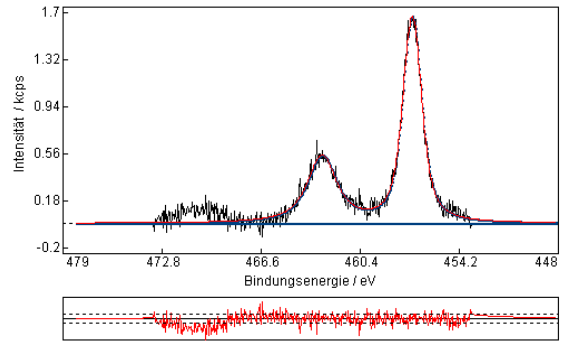
Probe 2.2 Kohlenstoff



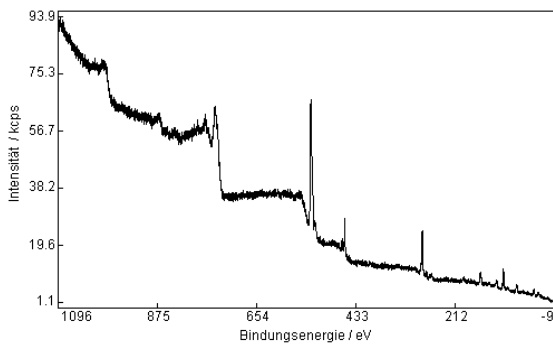
Probe 2.2 Aluminium



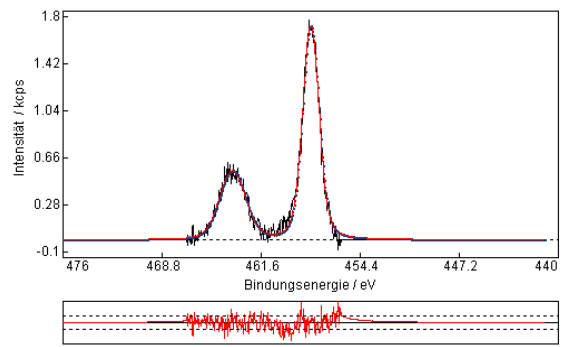
Probe 2.2 Titan



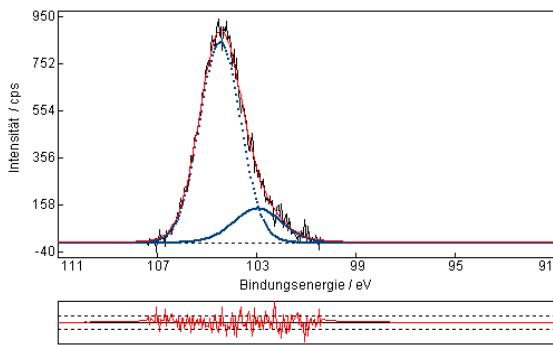
Probe 2.3



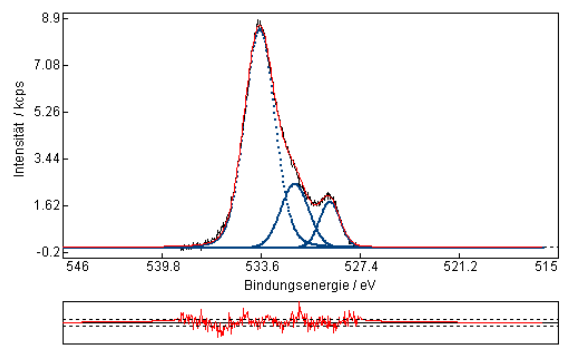
Probe2.3 Titan



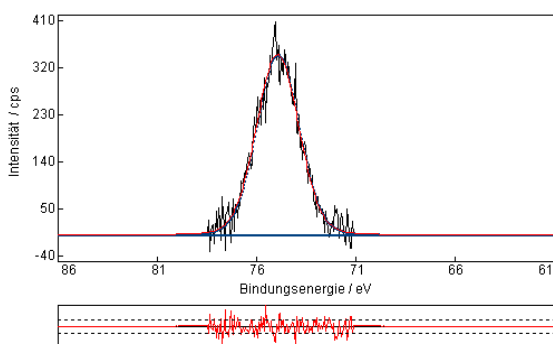
Probe2.3 Silizium



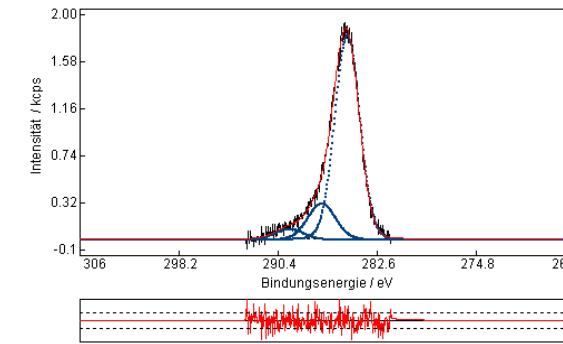
Probe2.3 Sauerstoff



Probe 2.3 Kohlenstoff



Probe 2.3 Aluminium



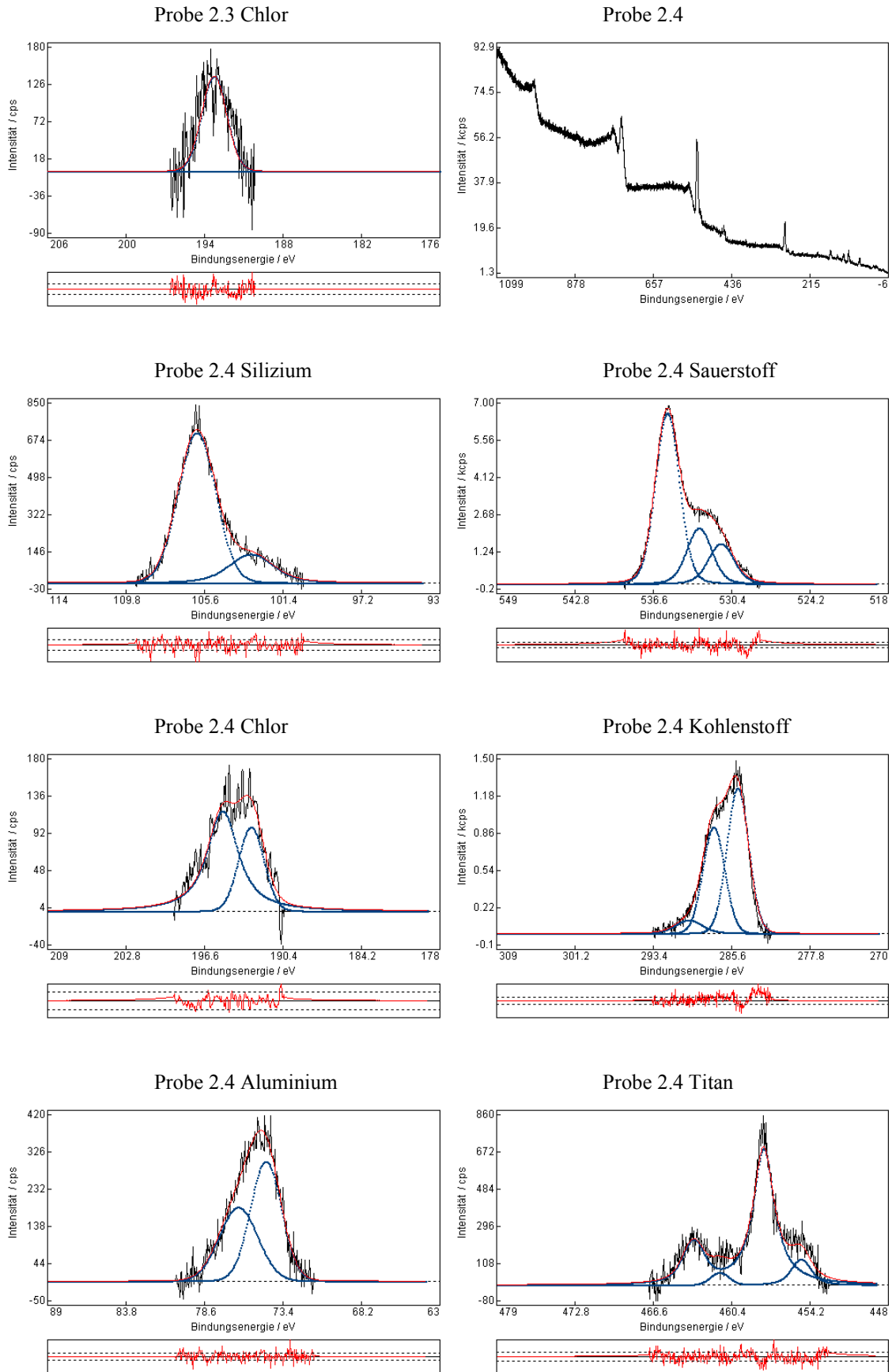
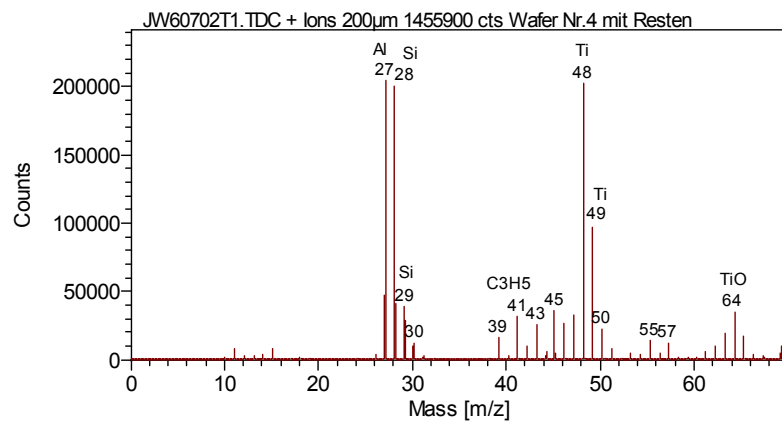
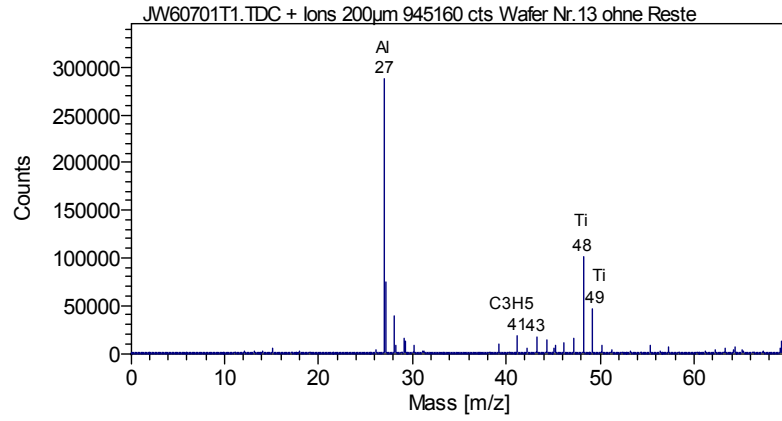
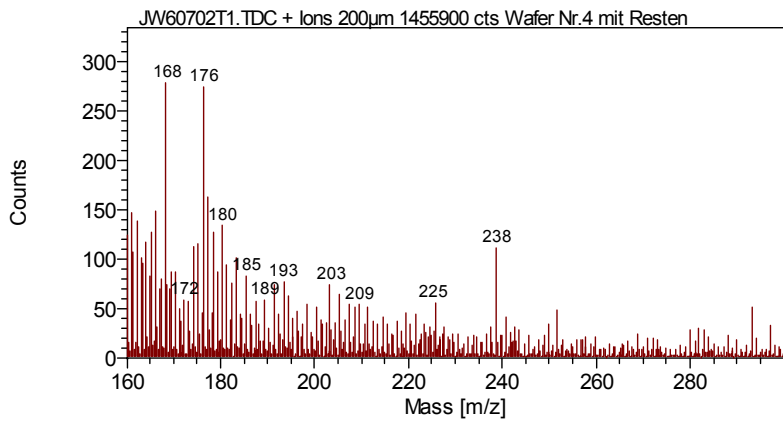
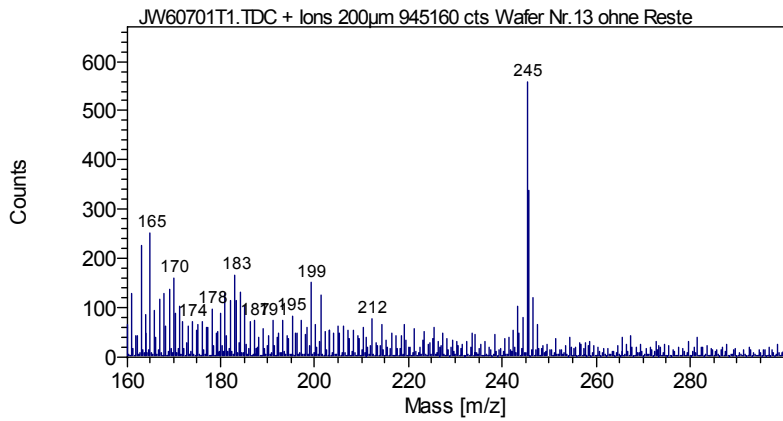
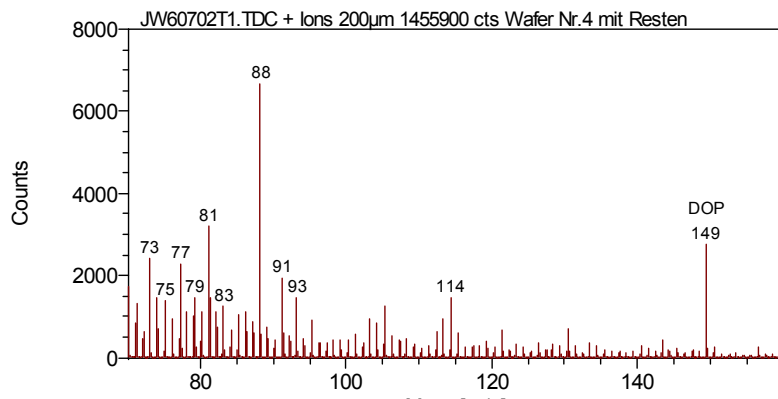
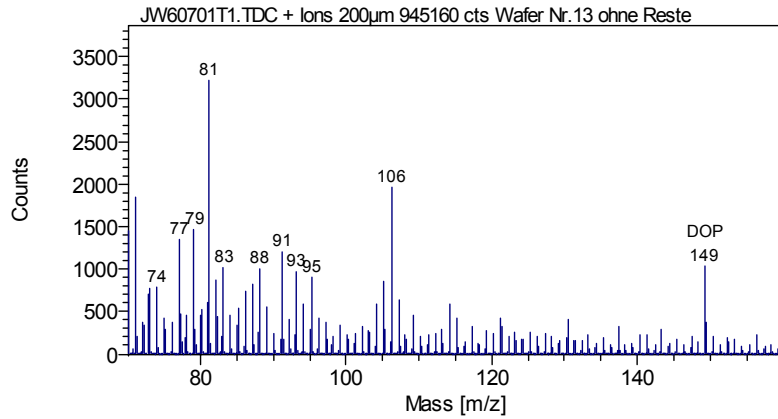
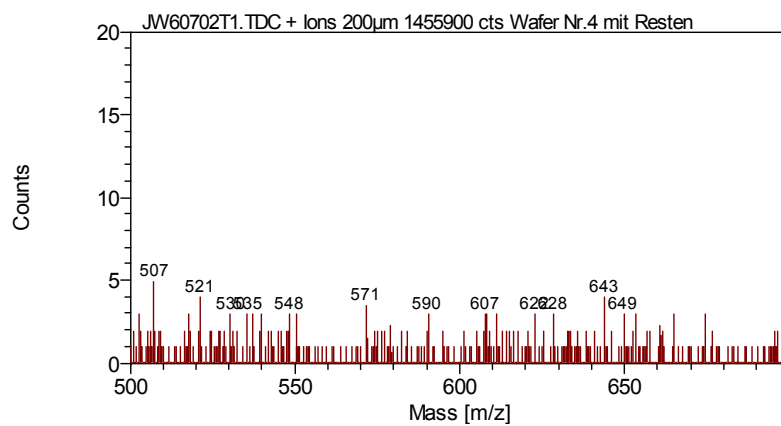
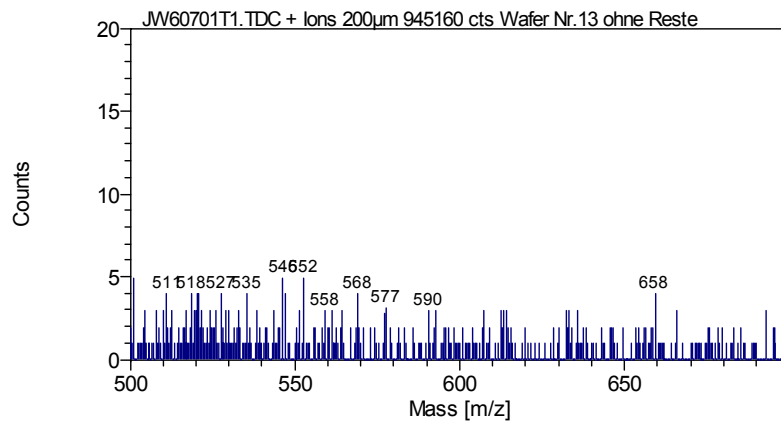
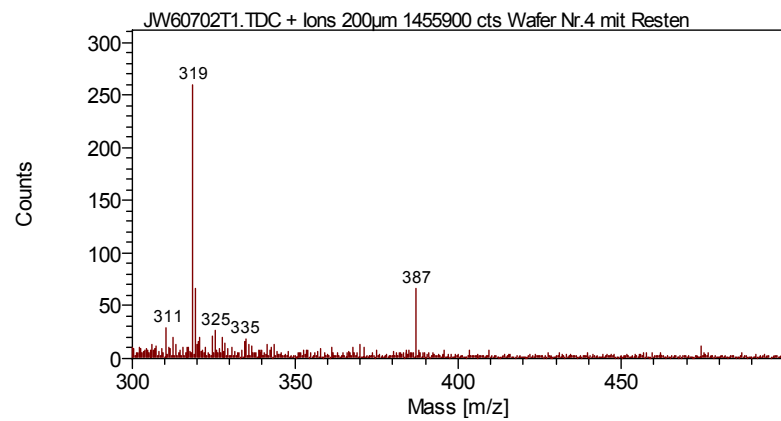
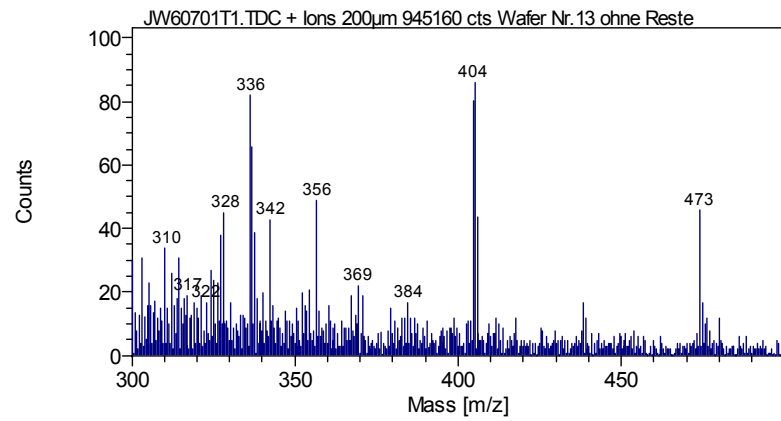


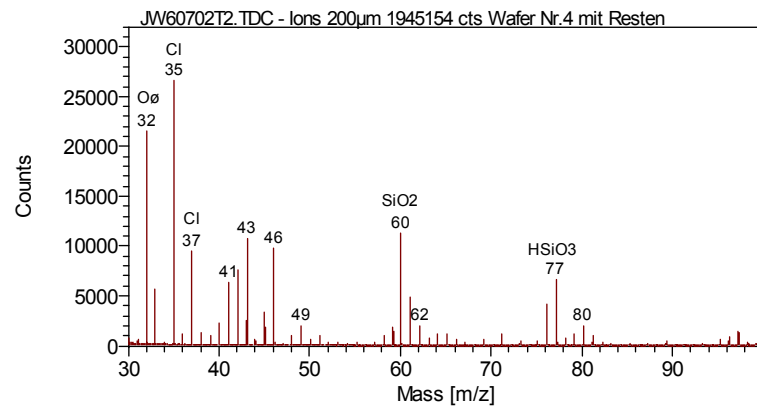
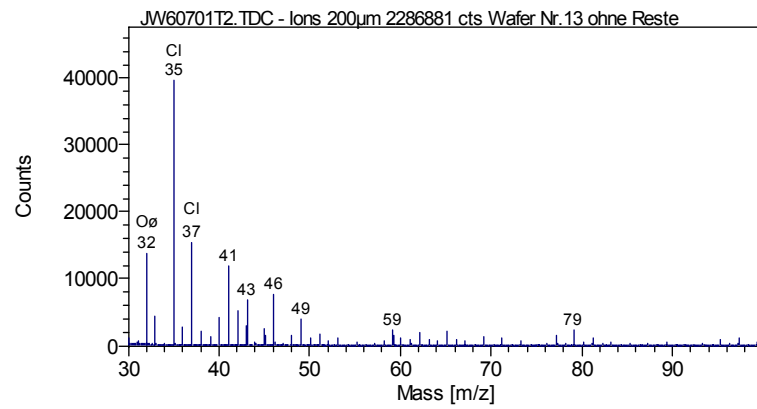
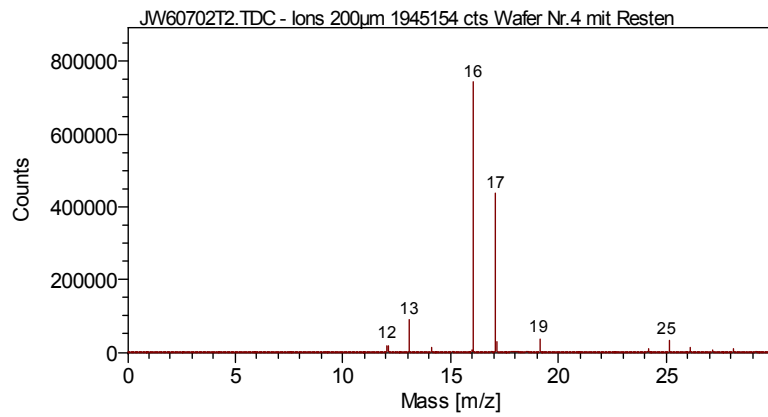
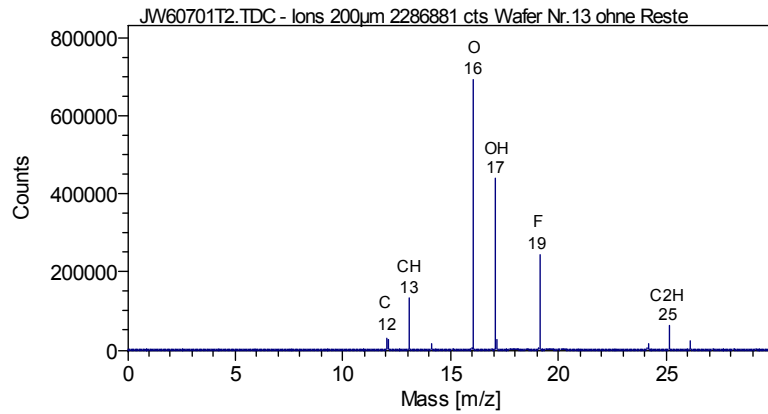
Abb. 3 XPS-Spektren

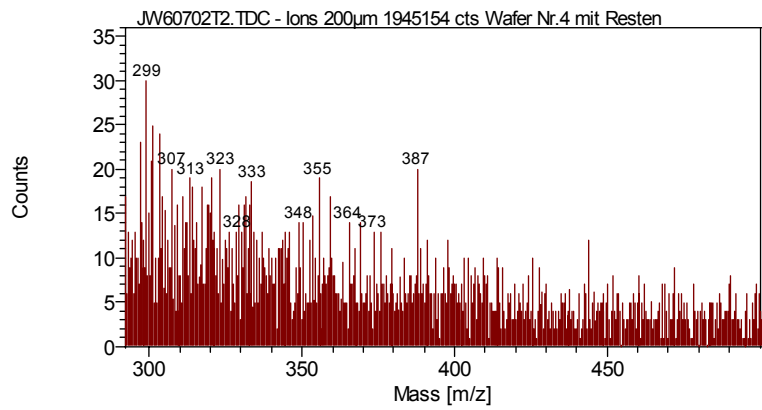
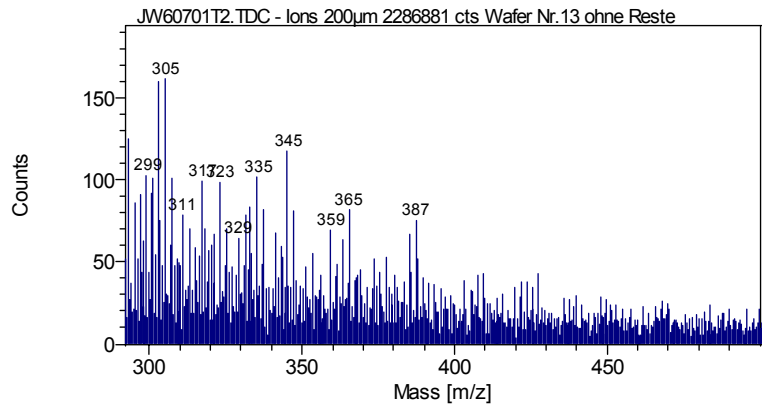
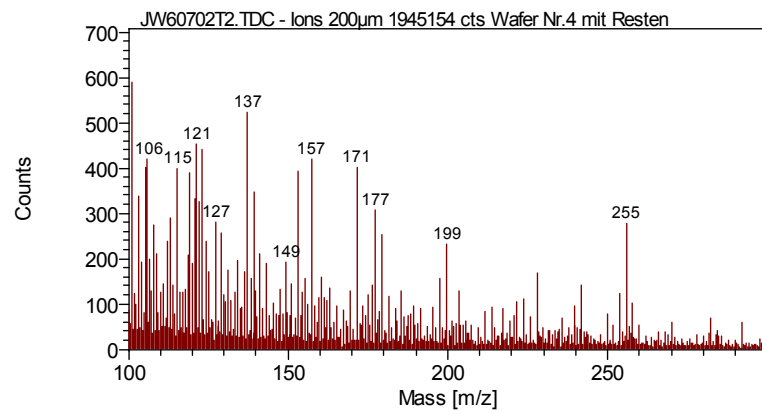
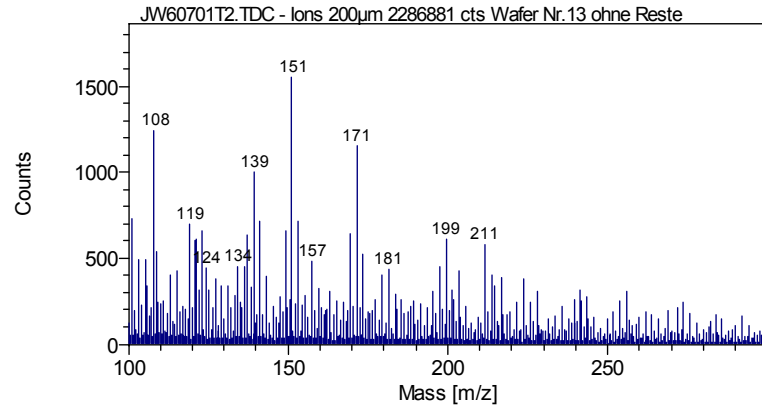
6.3 ToF SIMS











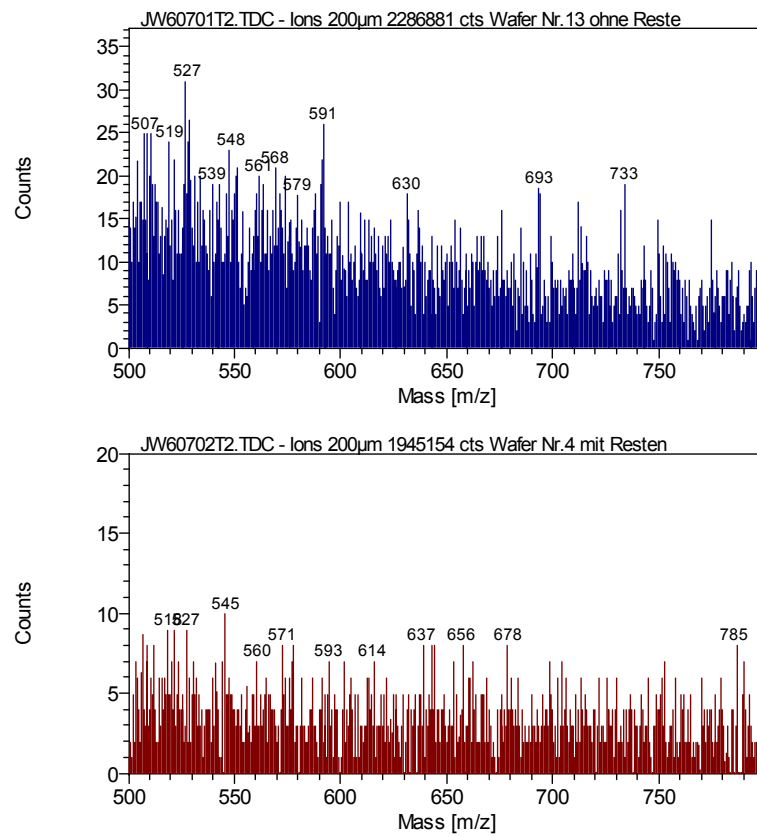


Abb. 4 ToF-SIMS-Spektren (Nr.13 – Probe 2.1a ohne Ätزرückstände; Nr14 - Probe 2.1b mit Ätزرückständen).

6.4 FT-IR; Raman

Raman	
Mikroskoptyp	WiTec CRM 200
Laser	Ar, $\lambda_{\text{ex}}=488\text{nm}$; P=5mW
Focusdurchmesser	325mm
Objektiv (Vergrößerung)	100
Gitter	150 1/mm
FT-IR	
Mikroskoptyp	Perkin Elmer 16 00
Külsystem	flüssiger Stickstoff

Tab. 2 Apparative Daten der Raman-Spektroskopie.

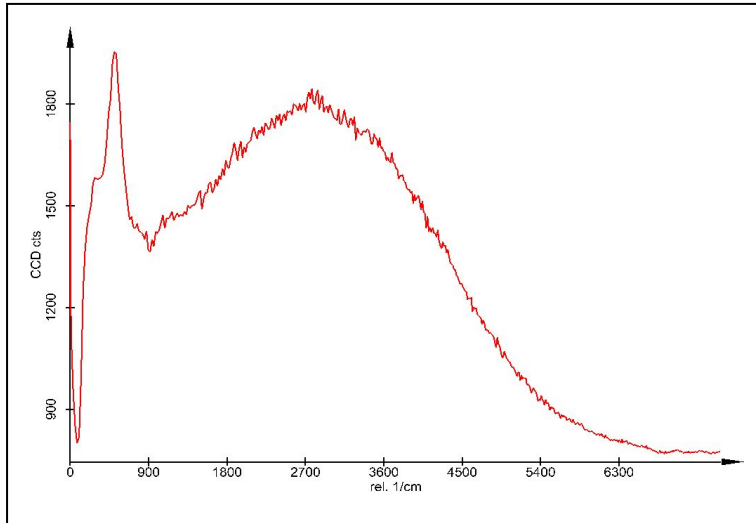


Abb. 5 Raman-Referenzspektrum der TiN-Schicht [48].

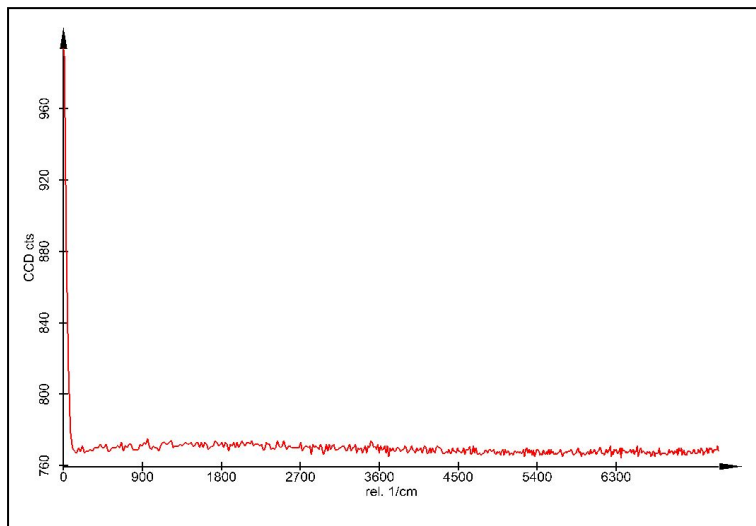


Abb. 6 Raman-Referenzspektrum der Al-Schicht [48].

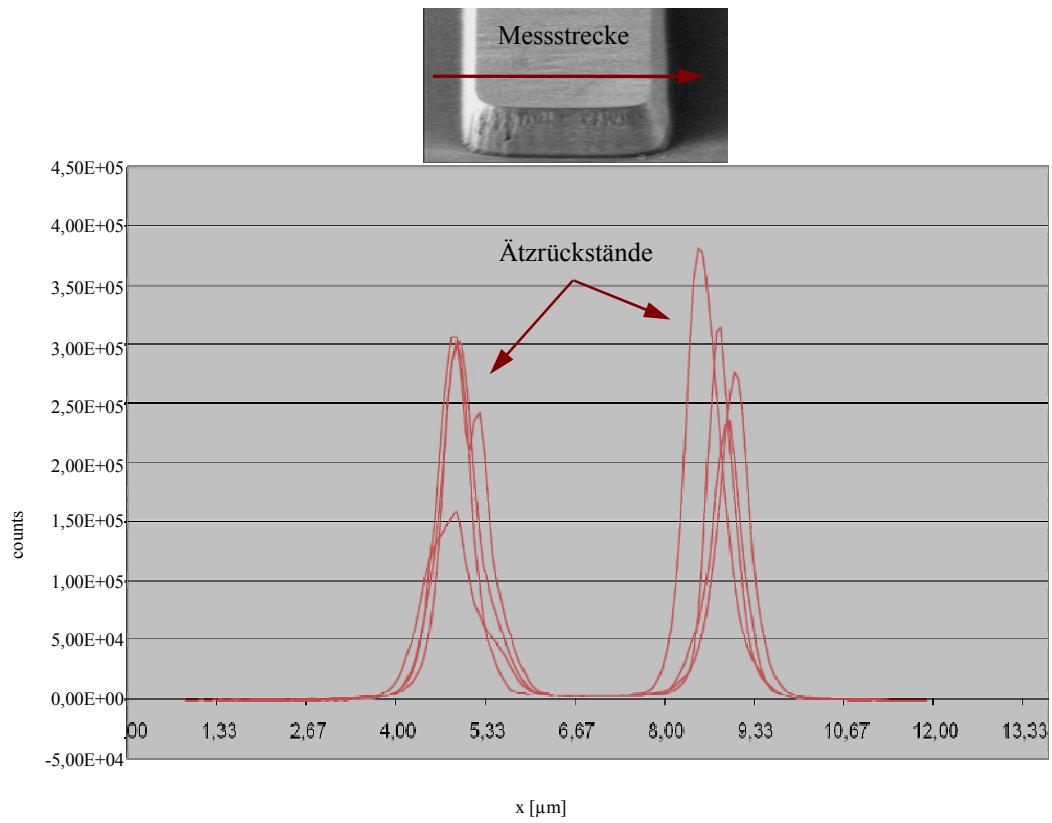


Abb. 7 Ein Raman-Summensignal (aufgenommen auf einer Strecke über $10\mu\text{m}$). Einzelspektren aufgenommen beim maximalen Summensignal.

Literatur

- [1] H. Huff; *Into The Nano Era Moore's Law Beyond Planar Silicon CMOS*; Springer-Verlag, 2008
- [2] P. Zan; *Mikrochip Fertigung*; Siemens AG Verlag, 1995
- [3] V. Winkler; *Transistoren aus Graphitfilmen*; In: c't, Heft 23, S. 52, 2004
- [4] D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich; *Technologie hochintegrierter Schaltungen*; Springer Verlag, 1997
- [5] N. G. Einspruch; *VLSI Metallization* (VLSI Electronics, Vol. 15), Academic Press, 1987
- [6] I. Eisele; *Grundlagen der Silizium-Technologie*; Universität der Bundeswehr München, 2001
- [7] S. M. Rossnagel; *Physical Vapor Deposition*; J.Vac. Sci. Technol. A6:19, 1988
- [8] G. Franz; *Kalte Plasme*, Springer Verlag, 1990
- [9] G. K. Wehner; D.Rosenberg J.Appl. Phys.; 31:177, 1960
- [10] P. Kidd; J. Vac. Sci. Technol.; A9:466, 1991
- [11] W. M. Holber, J. S. Logan, H. Grabarz, J. T. C. Yeh, J. B. O. Caughman, A. Sugarman, F. Turene; J. Vac. Sci. Technol. A11: 1903, 1993
- [12] I. Ruge, H. Mader; *Halbleiter-Technologie*; Springer Verlag, 1991
- [13] R. Dammel; *Diazonaphthoquinone-based Resist*; SPIE tutorial text, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, 1993
- [14] W. M. Moreau; *Semiconductor Lithography: Principles, Practices and Materials* 1988
- [15] K. Kamide, Y. Miyakawa; Makromol.Chem.; 179, 359, 1978
- [16] K. Schade, G. Suchaneck, H. Tiller; *Plasmatechnik; Anwendung in der Elektronik*; Verlag Technik GmbH Berlin, 1990
- [17] Y. P. Raizer; *Gas Discharge in Physics*, Springer-Verlag, 1997
- [18] S. Jimbo et al; J.Appl.Phys. V32. Part1 No.6B, pp 3045-3050, 1993
- [19] WO/2002/045148; *Cleaning Solution for semiconductor wafers in the back-end-of-line*

- [20] WO/2004/001834; *Composition for removing sidewall residues*
- [21] H. Li, M. Baklanov, W. Boullart, T. Connard, B. Brijs, K. Maex, L. Froyen; *Analyses of Post Metal Etch Cleaning in Downstream H₂O-Based Plasma Followed By a Wet Chemistry*, Journal of The Electrochemical Society, 146 (10), pp.3843-3851, 1999
- [22] J. Proost, H. Li, T. Conrad, W. Boullart, K. Maex; *Chemical and Electrical Characterization of the Interaction of BCl₃/Cl₂ Etching and CF₄/H₂O Stripping Plasmas with Aluminium Surface*; Journal of The Electrochemical Society, 146 (11), pp.4230-4235, 1999
- [23] P. Czuprynski, O. Joubert, M. Heitzmann, D. Louis, C. Vizioz, E. Lajoinie; *Efficiency evaluation of postetch metal stack anticorrosion treatments using chemical analyses by x-ray photoelectron spectroscopy and wide dispersive x-ray fluorescence*; J. Vac. Sci. Technol. B 15(4), 1997
- [24] P. Czuprynski, O. Joubert, L. Vallier, M. Puttock, M. Heitzman; *X-ray photoelectron spectroscopy analyses of metal stacks etched in Cl₂/BCl₃ high density plasmas*; J. Vac. Sci Technol. B16(1), 1998
- [25] H. Ito; *Advances in Resist Technology and Processing*; International Society for Optical Engineering, 1991
- [26] S. Jimbo, K. Shimomura, T. Ohiwa, M. Sekine, H. Mori, K. Horioka, H. Okano; *Resist and Sidewall Film Removal after Al Reactive Ion Etching (RIE) Employing F + H₂O Downstream Ashing*; J. Appl. Phys. Vol. 32, pp.3045-3050 Part 1, No.6B, 1993
- [27] T. A. Cleland, D. W. Hess; *Detection of dry etching product species with in situ Fourier transform infrared spectroscopy*; J. Vac. Sci. Technol. B7 (1), 1989
- [28] Y. Teraoka, H. Aoki, I. Nishiyama, E. Ikawa, T. Kikkawa; *Thermal desorption spectroscopic analysis for residual chlorine on Al-Si-cu after Cl₂ electron cyclotron resonance plasma etching*; J. Vac. Sci. Technol. A 13(6); pp.2935-2938, 1995
- [29] M. T. Goosey; *Electronics Applications of Polymers II*; Smithers Rapra, 2000
- [30] J. C. Vickerman, I. Gilmore; *Surface Analysis: The Principal Techniques*; John Wiley and Sons, 2009
- [31] *SEMVision™ User's Manual*; Applied Materials Santa Clara, California, 1996
- [32] P. Schmidt; *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*; expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
- [33] W. Neagle, D. R. Randell; *Surface Analysis Techniques and Applications*; Royal Society of Chemistry, 1990

- [34] L. Reimer; *Transmission Electron Microscopy*; Springer Verlag; Berlin, 1984
- [35] J. M. Walls; *Methods of Surface Analysis: Techniques and Applications*; CUP Archive, 1990
- [36] H. Kuzmany; *Festkörperspektroskopie, Eine Einführung*; Springer Verlag; Berlin, 1989
- [37] A. Zangwill; *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996
- [38] W. Schmidt; *Optische Spektroskopie, Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker*; VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim, 1994
- [39] K. Rainers, S. Bosch; *Infrarot- und Ramanspektroskopie*; Springer-Verlag, 2004
- [40] A. Brodyanski; *Transmissionselektronenmikroskopie*, Universität Kaiserslautern
- [41] D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. St. C. Smart; *Surface analysis methods in materials science*; Springer-Verlag, 2003
- [42] L. Reimer, G. Pfefferkorn; *Raster-Elektronenmikroskopie*; Springer-Verlag, 1977
- [43] D. Sturm; *Entwicklung und Evaluierung von analytischen Methoden zur Charakterisierung von Plasmaätzrückständen nach der Aluminiumätzung*; Diplomarbeit, Fachhochschule Regensburg; 2008
- [44] A. R. Hoffmann Dissertation Essen; *Nah-infrarot-fourier-transform Raman-spektroskopie: Grenzen, Techniken und Anwendungen*; Univ.-GHS, Dissertation, 1991
- [45] Internetseite; http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_0.html; *Methoden der Anorganischen Chemie, Materialien zur Vorlesung*; Skript, 2005
- [46] F. W. Fifield, D. Kealey; *Principles and practice of analytical chemistry*; Wiley-Blackwell, 2000
- [47] W. Demtröder; *Laserspektroskopie*; Springer-Verlag, 1991
- [48] M. Dao; *Einflussfaktoren auf Entstehung und Entfernbarekeit von Post-etch-Residues bei unterschiedlichen Prozessvarianten der Alu-Metallisierung*; Diplomarbeit, Fachhochschule Regensburg; 2007
- [49] mündliche Mitteilung B.Simmacher
- [50] D. Briggs, M. P. Seah; *Practical Surface Analysis*; Vol1, Vol2; John Wiley & Sons; Chichester; 1983

- [51] M Hesse, H Meier, B Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 7. Auflage; Georg Thieme Verlag; Stuttgart, 2005
- [52] W. Otting; *Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung*; Springer Verlag 1952
- [53] B. Ferstl, M. Essig, A. Klipp, M. Heidenblut; *Impact of Dry Etch and Ash Conditions on Removability of Plasma Etch Residues in Al-Metallization. Approach to improve PER Cleaning Efficiency by ESH-friendly Aqueous Remover*; UCPSS, 2008
- [54] S. Saito, K. Sugita, J. Tonotani, M. Yamage; *Formation of Ammonium Salt and Their Effects on Controlling Pattern Geometry in the Reactive Ion Etching Process for Fabrication Aluminium Wiring and Polysilicon Gate*; J. Appl. Phys. Vol. 41 pp.2220-2224 Part 1, No.4A, 2002
- [55] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*; Third Edition; Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota USA, 1995
- [56] W. Bechmann, J. Schmidt; *Struktur- und Stoffanalytik mit spektroskopischen Methoden*; Vieweg und Teubner Verlag, 2000
- [57] J. Orloff, M. Utlaut, L. Swanson; *High Resolution Focused Ion Beams*; Springer Verlag, 2002
- [58] Firmeninterner Bericht; *TOF-SIMS Anlaysenbefund*; Cascade Scientific GmbH, 2005
- [59] E. Pargon, O. Joubert, T. Chevolleau, G. Cunge, S. Xu, T. Lill; *Mass spectrometry studies of resist trimming processes in HBr/O₂ and Cl₂/O₂ chemistries*; J. Vac. Sci. Technol. B 23(1), 2005
- [60] L. Vallier, J. Foucher, X. Detter, E. Pargon, O. Joubert, G. Cunge, T. Lill; *Chemical topography analyses of silicon gates etched in HBr/Cl₂/O₂ and HBr/Cl₂/O₂/CF₄ high density plasma*; J. Vac. Sci. Technol. B 21(2), 2003
- [61] F. H. Bell, O. Joubert; *Polysilicon gate etching in high density plasmas. V. Comparison between quantitative chemical analysis of photoresist and oxide masked polysilicon gates etched in HBr/Cl₂/O₂ plasmas*; J. Vac. Sci. Technol. B 15(1), 1997
- [62] F. H. Bell, O. Joubert; *Polysilicon gate etching in high density plasmas. IV. Comparison of photoresist and oxide masked polysilicon etching-thickness determination of gate oxide layers using x-ray photoelectron spectroscopy*; J. Vac. Sci. Technol. B 15(1), 1997
- [63] J. H. Thomas, C. E. Bryson, T. R. Pampalone; *X-ray photoelectron spectroscopy surface charge buildup used to study residue in deep features on integrated circuits*; J. Vac. Sci. Technol. B 6(4), 1988

- [64] L. Desvoivres, L. Vallier, O. Joubert; *X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch process*; J. Vac. Sci. Technol. B 19(2), 2001
- [65] L. Vallier, O. Joubert, G. Cunge, J. Foucher; *Chemical topography analysis using XPS during plasma etching in Si processing*; J. Vac. Sci. Technol. B 19(2), 2001
- [66] C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, and J. R. Rumble, Jr.; Internetseite; <http://srdata.nist.gov/xps/>; NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database
- [67] C. D. Wagner; *Auger lines in x-ray photoelectron spectrometry*; Anal. Chem. 44, pp. 967–972, 1972
- [68] G. J. Moretti; *Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review*; Electron. Spectrosc. Related Phenom. 95, 95, 1998
- [69] O. Joubert, P. Czuprynski, F. H. Bell, P. Berruyer, R. Blanc; *Analyses of the chemical topography of silicon dioxide contact holes etched in a high density plasma source*; J. Vac. Sci. Technol. B 15(3), 1997
- [70] A. Voigt; *Zur Chemie photolytisch generierter Arylnitrene in Polymermatrizen*; Dissertation – Humboldt-University Berlin, Germany, 1998
- [71] R. Debmalya, P. Basu, P. Raghunathan, S. Eswaran; *Novolak resins: structure elucidation by multidimensional NMR techniques and correlation with lithographic performance*; Polymer International, 2003
- [72] C. B. Abrams; *IR Tutor*; Perkin Elmer, Columbia University, 1993
- [73] A. F. Hollemann, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter-Verlag, 1985
- [74] M. Heidenblut, D. Sturm, A. Lechner, F. Faupel; *Charakterization of post etch residues depending on resist removal processes after aluminum etch*; UCPSS, 2008
- [75] R. A. H. Heinecke; Solid State Technol. 21, 104, 1978
- [76] P. M. Schaible, G. C. Schwartz; *Preferential lateral chemical etching in reactive ion etching of aluminum and aluminum alloys*; J. Vac. Sci. Technol. 16, 377, 1979
- [77] K. Tokunaga, D. W. Hess; *Aluminum Etching in Carbon Tetrachloride Plasmas*; J. Electrochem. Soc. 127, 928, 1980

- [78] R. F. Reichelderfer, *Solid State Technol.* 25, 160, 1982
- [79] D. Smith, P. G. Saviano; *Plasma beam studies of Si and Al etching mechanisms*; *J. Vac. Sci. Technol.* 21(3), 1982
- [80] R. Agostino, F. Fracassi, R. Lamendola; *The chemistry of etching and deposition processes*; *Pure&Appl.Chem.*, Vol.66, No6, pp1185-1194, 1994
- [81] E. J. White; *Selective XPS Technique for Analysis of Submicrometer Metall Line Sidewalls on Semiconjductor Devices*; *Surface and Interface Analysis* Vol.14, pp.233-238, 1989
- [82] G. Schwedt; *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*; Wiley-VCH, 2008
- [83] H. F. Winters; *Etch product from the reaction of Cl₂ with Al(100) and Cu(100) and XeF₂ with W(111) and Nb*; *J. Vac. Sci. Technol.* B(3), 1985
- [84] Internetseite; www.de.wikipedia.org
- [85] A. Lechner; *Spurenanalytik*; Skript, FH-Regensburg, 1992
- [86] S. Luter; *Optimization of a Single Wafer Post-Etch Residue Removal Process*; Diplomarbeit; Fachhochschule Regensburg; Fachbereich Mikrosystemtechnik, 2000
- [87] R. T. Morrison, R. N. Boyd; *Lehrbuch der Organischen Chemie*; VCH Verlag, 1986
- [88] M. von Gradowski; *Charakterisierung von plasmafunktionalisierten Oberflächen mittels ToF-SIMS und multivariaten Analysemethoden*; Dissertation; Universität Mainz, 2007
- [89] A. Thißen; *Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy "XPS")*; Skript; Technische Universität Darmstadt, 2008

DANKSAGUNG

Abschließend möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die zum Entstehen und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Alfred Lechner von der Hochschule Regensburg für wertvolle Anregungen, zahlreiche Diskussionen und sein großes persönliches Engagement.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Franz Faupel für seine wertvolle wissenschaftliche Unterstützung und für seine Bereitschaft, diese Arbeit am Lehrstuhl für Materialverbunde der Technischen Fakultät der Universität Kiel zu betreuen.

Bei Herrn Daniel Sturm und Frau Thi-Mai Dao möchte ich mich für die Unterstützung bei der Raman- und FT-IR-Messungen bedanken.

Für die Förderung dieses Projektes durch die Firma Infineon Technologies AG möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Raimund Förg bedanken. Erwähnen möchte ich die sehr gute Zusammenarbeit mit meinen Firmen-Kollegen. Mein Dank gilt Herrn Dr. Ronald Klose, Herrn Walter Preis und Herrn Dr. Günther Ruhl. Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Frau Dr. Birgitt Simmnacher, Herrn Rudolf Schaller, Herrn Marcus Reiss und Herrn Dr. Jörg-Martin Batke für die Durchführung der Auger- und TEM-Analysen.

Für die redaktionelle Mitarbeit an dieser Dissertation möchte ich mich bei Herrn Roland Motak vielmals bedanken.

Für die große persönliche Unterstützung möchte ich mich ganz besonders bei meinem Mann Hans und meiner Mutter Krystyna bedanken.

Diese Arbeit widme ich meinem Vater Ryszard.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Heidenblut (geb. Janowicz)
Vorname: Maria
Geburtsdatum: 08.12.1972
Geburtsort: Zabrze, Polen
Staatsangehörigkeit: polnisch
Anschrift: Mozartstraße 8, 92521 Schwarzenfeld

Beruflicher Werdegang:

seit 03/05 Infineon Technologies AG; Bereich Halbleiter; Werk Regensburg; Entwicklungsingenieur
03/01 - 03/05 Infineon Technologies AG; Bereich Halbleiter; Werk München
Fertigungsingenieur
11/96 -10/97 Fluor Daniel; Bereich Chemieingenieurwesen und Technologieberatung

Studium:

1997 – 2001 Studium am Internationalen Hochschulinstitut in Zittau (IHI Zittau Deutschland); Studiengang Umwelttechnik; Abschluss: Dipl.-Ing. für Umwelttechnik
1991 - 1996 Studium an der Schlesische Technische Hochschule in Gliwice (Polen), Chemiefakultät; Abschluss: Dipl.-Ing. für Prozess- und Verfahrenstechnik

Schulbildung:

1987 – 1991 Allgemeinbildendes Gymnasium in Krynica (Polen)
1979 - 1987 Grundschule in Krynica (Polen)

Schwarzenfeld, den 12.10.2009