

# Verhalten organischer Verunreinigungen in elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer während des self-annealings bei Raumtemperatur

Von Marcel Stangl, Jörg Acker, Volker Dittel, Wolfgang Gruner, Volker Hoffmann, Steffen Oswald und Klaus Wetzig, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung, Dresden

## 1 Einführung

Die elektrochemische Kupferabscheidung ist eine sehr weitverbreitete Methode zur Präparation von Leitbahnen und Multilayer-Zwischenkontaktierungen für Bauelemente der Mikroelektronik [1, 2].

Die typischste Form der Abscheidung erfolgt aus einem schwefelsauren Kupfersulfatelektrolyten mit geringen Zusätzen an organischen und anorganischen Substanzen. Diese Zusätze werden als Additive bezeichnet und gewährleisten eine homogene und geschlossene Metallisierung.

Nach der elektrochemischen Abscheidung zeigt Kupfer bei Raumtemperatur eine Mikrogefügeumwandlung, welche im angelsächsischen Sprachgebrauch als *self-annealing* bezeichnet wird. Dabei erfolgt eine Umwandlung des zunächst sehr feinkörnigen Gefüges mit mittleren Korndurchmessern von weniger als 100 nm zu einem Grobkorngefüge im Bereich von mehreren Mikrometern. Dieses Phänomen konnte u. a. anhand von zahlreichen Untersuchungen des spezifischen Widerstandes, der mechanischen Schichtspannungen und der Texturentwicklung dokumentiert werden [3–5].

Ebenso ist bekannt, dass das *self-annealing* von den Additiven stark beeinflusst wird. Hierbei spielt zum einen der Aspekt eines unterschiedlichen Nukleationsverhaltens verschieden großer Korndurchmesser eine Rolle [6], und zum anderen können Additive bzw. ihre Zersetzungsprodukte während der Abscheidung teilweise in die Kupfermetallisierung eingebaut werden und damit ebenfalls das *self-annealing* beeinflussen [7–9]. Den Anteil an eingebauten Verunreinigungen schätzt Shimizu [10] auf bis zu 1 Massen-%. Während der Gefügeumwandlung vermutet Brongersma [11] eine Segregation der Verunreinigungen entlang der Korngrenzen hin zur Oberfläche der Kupfermatrix.

Die bisher getätigten Untersuchungen betrachteten jedoch lediglich einzelne Teilaspekte des *self-annealing* Prozesses. Insbesondere der Einbau und die Auslagerung von Verunreinigungen in elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten wurden nicht oder nur in Ansätzen untersucht. Doch nach ersten Erfolgen zur präzisen qualitativen sowie quantitativen Kohlenstoffbestimmung in dünnen Kupferschichten mittels optischer Hochfrequenz-Glimmentladungsspektrometrie (RF-GD-OES) [12] konnte in weiteren Untersuchungen das Verhalten organischer Verunreinigungen während des *self-annealing* Prozesses näher aufgeklärt werden.

## 2 Experimente

Die Kupfermetallisierung wurde mittels galvanischer Abscheidung auf 3-Zoll-Silizium(100)-Wafern aufgebracht. Der Waferaufbau entsprach gängigen Halbleitersubstraten mit 1000 nm SiO<sub>2</sub>, 50 nm Tantalbarriere gegen die Kupferdiffusion in das Siliziumsubstrat und 50 nm Kupferkeimschicht (PVD-Abscheidung). Besonders die Kupferkeimschicht ist von Bedeutung, um eine gute Leitfähigkeit während der Abscheidung sowie eine gute Haftung der elektrochemischen Kupferschicht zu gewährleisten. Für die Abscheidung kam eine Anlage der Firma ECSI FIBRotools (Denville, NJ, USA) zum Einsatz, welche in *Abbildung 1* schematisch dargestellt ist.

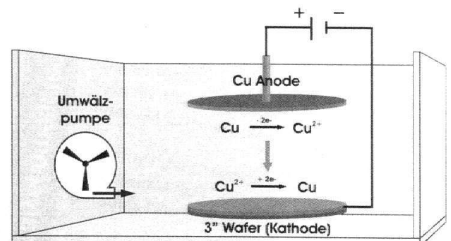


Abb. 1: Schema der elektrochemischen Abscheidungsanlage

Der Elektrolyt entsprach einer typischen Zusammensetzung [13–15] aus 0,25 M Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), 1,8 M Schwefelsäure und 1,41 mM Chlorid in Form von Kaliumchlorid (alle Chemikalien p.A., Merck). Außerdem wurden zwei Additivgemische (SC MD, SC LO 70/30) der Firma Enthone entsprechend einer Ansatzvorschrift dem Elektrolyten zugegeben. Eine Umwälzpumpe zirkulierte den Elektrolyten und für alle galvanischen Kupferabscheidungen wurde eine Stromdichte von  $15 \text{ mA/cm}^2$  angewendet.

Nach der Abscheidung konnte die Entwicklung des spezifischen Widerstandes der Kupfermetallisierung mittels der Viersondenmesstechnik nach *van der Pauw* dokumentiert werden. Die parallele Bestimmung der mechanischen Schichtspannungen erfolgte durch laseroptische Substratkrümmungsmessung. Fokussierte Ionenstrahltechnik (FIB) kam zum Einsatz, um die Gefügeentwicklung zu dokumentieren, und mittels Sehnenlängenanalyse konnte die mittlere lineare Korngröße nach erfolgter Korngrenzätzung erfasst werden.

Für die Bestimmung von Kohlenstoff als Indiz für organische Verunreinigungen in den Kupferschichten kam die RF-GD-OES zum Einsatz, welche durch parallele SIMS-Messungen (Sekundärionen-Massenspektrometrie) bestätigt werden sollte. Für die Quantifizierung des Kohlenstoffs wurde eine matrix-unabhängige Kalibration mit Eisen-NIST-Standards durchgeführt und ein optisches Tiefenprofilometer diente zur Ermittlung des Kraterprofils für die Sputterratenbestimmung.

### 3 Resultate und Diskussion

Das selbstinduzierte Kornwachstum von Kupferschichten nach der elektrochemischen Abscheidung kann anhand der Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes (globaler Parameter) dokumentiert werden. *Abbildung 2* zeigt hierfür einige Widerstand-Zeit-Abhängigkeiten für Kupfermetallisierungen verschiedener Schichtdicken. Alle Schichten erfahren einen Widerstandsabfall um ca. 20 %. Dieser Abfall korreliert direkt mit dem Kornwachstum und basiert auf der Grundlage einer verringerten Korngrenzstreuung von Elektronen [16, 17]. Eine Ausnahme bildet allerdings die 100 nm Kupferabscheidung. Dieser Effekt wurde schon in

einigen Publikationen für Schichtdicken  $< 500 \text{ nm}$  diskutiert und beruht wahrscheinlich auf einem gehemmten zweidimensionalen Kornwachstum im Fall einer Annäherung von Schichtdicke und Rekrystallisationskorngröße [3–6].

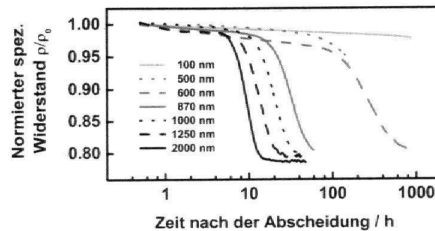


Abb. 2: Änderung des spezifischen Widerstandes unterschiedlich dicker Schichten während des *self-annealing*s

In den sich anschließenden Untersuchungen sollten grundlegende Mechanismen zum *self-annealing* elektrochemisch abgeschiedener Kupferschichten ergründet werden. Im Mittelpunkt standen hierbei RF-GD-OES-Untersuchungen, um Verunreinigungen im elektrochemisch abgeschiedenen Kupfer zu erfassen. Dem voraus ging eine sehr arbeitsintensive Aufklärung und Eliminierung von Kontaminationsquellen, die das RF-GD-OES-Messsignal verfälschten [12]. Nach erfolgreicher Optimierung der Analytik mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen konnte u. a. Kohlenstoff als postulierter Indikator für organische Einlagerungen im Kupfer qualitativ exakt bestimmt werden. *Abbildung 3a* verdeutlicht beispielhaft die Kohlenstoff-Tiefenprofile einer 600 nm dicken Kupferschicht zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Abscheidung. Der signifikante Konzentrationsgradient hin zur Metallisierungsoberfläche und die stetige Minimierung des Kohlenstoffsignals innerhalb der ersten 20 Stunden nach der Abscheidung lassen auf eine eindeutige Segregation von organischen Verunreinigungen aus der Kupfermatrix an die Oberfläche schließen. Dieses Erkenntnis konnte durch parallel durchgeführte SIMS-Messungen (*Abb. 3b*) bestätigt werden.

Um einen umfassenden Überblick zum Segregationsverhalten in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu erhalten, wurden neben 600 nm auch 1000 nm und 2000 nm dicke Kupferschichten untersucht.

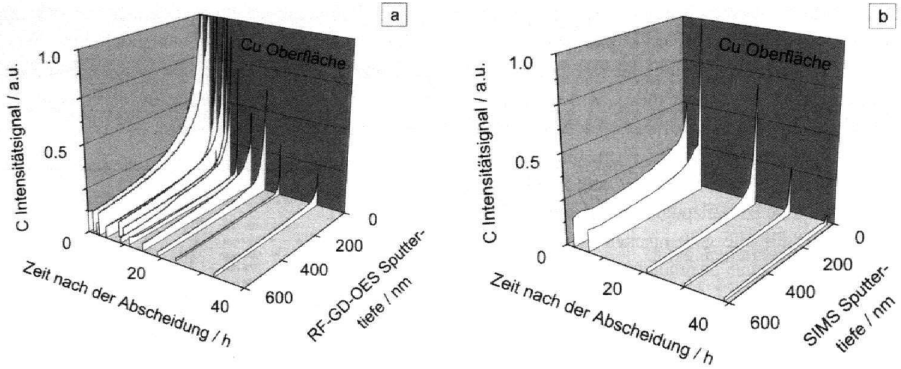


Abb. 3: Qualitative Kohlenstoff-Tiefenprofile einer 600 nm dicken Kupferschicht mittels RF-GD-OES (a) und SIMS (b)

Die Quantifizierung des Kohlenstoffs erfolgte mittels matrixunabhängiger Kalibration mit Eisen-NIST-Standards. Gleichzeitig wurde die Entwicklung von mechanischer Schichtspannung und spezifischem Widerstand während des *self-annealings* dokumentiert. *Abbildung 4* zeigt, dass in allen Kupfermetallisierungen kurze Zeit nach der Abscheidung ein starker Abbau von Kohlenstoffspezies zu verzeichnen ist.

Als bemerkenswert erweist sich die Korrelation der dicksten Schichten mit den höchsten mechanischen Eigenspannungen und dem schnellsten Segregationsvermögen für organische Verunreinigungen. Diese Segregation scheint z. B. im Fall der 2000 nm dicken Kupferschicht bereits innerhalb der ersten

Stunde nach der Abscheidung abgeschlossen zu sein. Daraus folgt die Vermutung, dass die mechanischen Schichtspannungen eine wesentliche Voraussetzung für die zügige Auslagerung organischer Verunreinigungen während des *self-annealings* darstellen. Die Schichtspannungsrelaxation basiert dabei im Wesentlichen auf einer Reduzierung von Kristallgitterdefekten in Verbindung mit der Dichtezunahme des Kupfers [18]. Die in *Abbildung 4b* dargestellten Oszillationen begründen sich auf Temperaturschwankungen während der Messung. Nach Beendigung der Spannungsrelaxation erreichen alle Metallisierungen einen nahezu spannungslosen Zustand. Dieser Zeitpunkt markiert den Beginn eines forcierten Kornwachstums, das durch einen

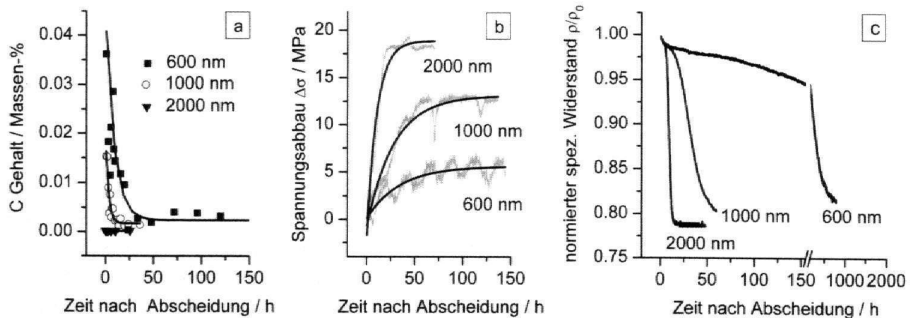


Abb. 4: Vergleich von Kohlenstoffgehalt (a), mechanischer Schichtspannungsrelaxation (b) und spezifischem Widerstandsverhalten (c) von 600 nm, 1000 nm und 2000 nm dicken Kupfermetallisierungen

rapiden Abfall des spezifischen Widerstandes auf bis zu 20 % gekennzeichnet ist. Es lässt sich schlussfolgern, dass das gehemmte Kornwachstum zu Beginn des *self-annealing*s im Wesentlichen durch Segregationsprozesse organischer Verunreinigungen beeinflusst wird. Erst nach deren nahezu vollständigen Auslagerung kann eine beschleunigte Mikrogefügeumwandlung einsetzen.

#### 4 Zusammenfassung

Das *self-annealing* Verhalten von elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten konnte mittels Kohlenstoffdetektion durch RF-GD-OES, mechanischen Schichtspannungsuntersuchungen und spezifischen Widerstandsmessungen dokumentiert werden. Die ermittelten Ergebnisse dreier Kupfermetallisierungen unterschiedlicher Schichtdicke von 600 nm, 1000 nm und 2000 nm sind als allgemeines Schema in *Abbildung 5* dargestellt. Zu erkennen ist eine biperiodische Unterteilung des *self-annealing* Prozesses. Während der ersten Periode segregieren organische Verunreinigungen in Folge innerer Schichtspannungen aus der Kupfermetallisierung an die Oberfläche und es ist eine deutliche Hemmung des Kornwachstums zu beobachten. Die gleichzeitige Relaxation der Schichtspannungen bis zum nahezu spannungslosen Zustand kann mit dem Abbau innerer Gitterdefekte im Kupfer erklärt werden. In der sich anschließenden zweiten Periode setzt eine beschleunigte Rekristallisation ein und es bildet sich eine großkörnige Mikrostruktur aus.

Die präsentierten Ergebnisse stellen die erste zusammenfassende Untersuchung zum *self-annealing* Verhalten verschieden dicker Kupfermetallisierungen dar. Insbesondere die Voruntersuchungen [12] zur Detektion organischer Verunreinigungen mittels RF-GD-OES boten die Grundlage, um wesentliche Ansätze zur irregulären Mikrogefügeumwandlung von elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer aufzuklären.

#### Literatur

- [1] K. Wetzig, C. M. Schneider; Metal Based Thin Films for Electronics, WILEY-VCH, 1 (2003) ISBN 3-527-40365-5
- [2] P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni; Electrochem. Microfab., 42 (1998) 5, 567–574

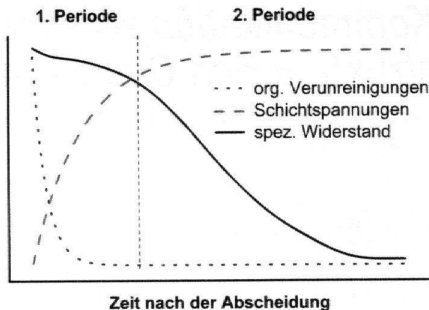


Abb. 5: Allgemeine Beziehung zwischen Abbau organischer Verunreinigungen, mechanischer Schichtspannungsrelaxation und Widerstandsabfall elektrochemisch abgeschiedener Kupferschichten

- [3] S. Lagrange, S. H. Brongersma, M. Judelewicz, A. Saerens, I. Vervoort, E. Richard, R. Palmans, K. Maex; Microelectr. Eng., 50 (2000) 449–457
- [4] W. H. The, L. T. Koh, S. M. Chen, J. Xie, C. Y. Li, P. D. Foo; Microelectr. J., 31 (2001) 579–585
- [5] S. H. Brongersma, E. Kerr, I. Vervoort, K. Maex; AIP Conference Proceedings, Sixth International Workshop on Stress-Induced Phenomena in Metallization, 612 (2002) 229–234
- [6] P. Freundlich, M. Miltzer, D. Bizzotto; Copper Interconnects, New Contact Metallurgies, and Low-k Interlevel Dielectrics, ECS Proceedings, 76–83 (2003)
- [7] L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani; Electrochim. Acta, 47 (2002) 4139–4148
- [8] T. P. Moffat, J. E. Bonevich, W. H. Huber, A. Stanishevsky, D. R. Kelly, G. R. Stafford, D. Jossell; J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 12, 4524–4535
- [9] M. Tan, J. N. Harb; J. Electrochem. Soc., 150 (6) C420–C425 (2003)
- [10] K. Shimizu, N. Kasahara, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson; Surf. Interface Anal., 35 (2003) 611–617
- [11] S. H. Brongersma, E. Kerr, I. Vervoort, A. Saerens, K. Maex; J. Mater. Res., 17 (2002) 582–589
- [12] M. Stangl, V. Dittel, J. Acker, V. Hoffmann, W. Gruner, S. Strehle, K. Wetzig; Appl. Surf. Science, In Press, Corrected Proof (2005)
- [13] M. Miltzer, P. Freundlich, D. Brizzotto; Mat. Science Forum, 467–470 (2004) 1339–1344
- [14] S. Miura, H. Honma; Surf. Coat. Techn., 169–170 (2003) 91–95
- [15] T. P. Moffat, D. Wheeler, D. Jossell; J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C262–C271
- [16] A. F. Mayadas, M. Shatzkes, Phys. Rev. B, 1 (1970) 4, 1382–1389
- [17] J. M. E. Harper, C. Cabral, P. C. Andricacos, L. Gignac, I. C. Noyan, K. P. Rodbell, C. K. Hu; J. Appl. Phys., 86 (1999) 2516–2524
- [18] H. Wendrock, W. Brueckner, M. Hecker, T. G. Koetter, H. Schloer, Microelectr. Rel., 40 (2000) 1301–1304

#### Kontakt

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Marcel Stangl, PF 27 01 16, D-01171 Dresden