

# **Montanuniversität Leoben**

## **Mikrostrukturelle Analyse von thermomechanisch verformten und ermüdeten Al Schichten**



**Dissertation**  
**Dipl. Ing. Walther Heinz**

Department Materialphysik der Montanuniversität Leoben  
Erich Schmid Institut für Materialwissenschaften  
der Österreichischen Akademie der Wissenschaften

Leoben, November 2010

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, 02.November 2010

**Gedanken:**

**Freiheit heißt nicht,  
tun zu können was man will,  
sondern nicht tun zu müssen, was andere wollen**

**„Mödringkogel“**

**It's better to burn out, than to fade away**

**“Neil Young”**

**Die besten sind nicht die, die alles erreichen,  
sondern jene die Spaß dabei haben.**

**„MmN“**

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Gerhard Dehm für die Möglichkeit zur Durchführung einer Dissertation am Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft der österreichischen Akademie der Wissenschaften. Ich möchte mich für die Betreuung und das in mich gebrachte Vertrauen auf das Herzlichste bedanken.

Bei den wissenschaftlichen Mitarbeitern des Institutes Prof. Ingomar Jäger, Prof. Reinhard Pippan, Prof. Otmar Kolednik, Prof. Jozef Keckes, Dr. Christian Motz und Dr. Daniel Kiener möchte ich mich bedanken für die vielen Diskussionen und Hilfestellung bei ungelösten Problemen.

Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitarbeitern des Institutes bedanken für das freundliche Klima und die immer währende Unterstützung.

Bei meinen Arbeitskollegen Wolfgang Grosinger, Christoph Kirchlechner, Christian Rehl, Christian Motz und Daniel Kiener möchte ich mich herzlich bedanken für viele lustige Momente.

Zuletzt bedanke ich mich bei einem Freund, der mich seit der Schulzeit in guten und schlechten Zeiten immer unterstützt und wieder aufgerichtet haben.

## Kurzzusammenfassung:

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit war es mit Hilfe von thermomechanischen Versuchen zum Verständnis der mechanischen Eigenschaften dünner Schichten bei thermischer Belastung beizutragen. Zu diesem Zweck wurden Al-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken, Korngrößen und Texturen of tmalig t hermomechanisch zyklert und i sotherme Relaxationsmessungen i n de r A bkühlphase dur chgeführt, und die M ikrostruktur charakterisiert.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Aufheiz- und Abkühlkurven von unterschiedlichen Al-Schichtsystemen untersucht. Es wurden Schichtdicken bis  $2\text{ }\mu\text{m}$  von fein- und grobkörnigen Al-Schichten auf Si-Substraten, sowie epitaktischen Al-Schichten auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Substraten analysiert. Die Proben zeigen dabei aufgrund der Mikrostruktur ein unterschiedliches Verhalten in den Spannungs-Temperatur-Messungen. Das grobkörnige polykristalline Schichtsystem zeigt eine Spannungs-Temperatur-Hysterese, die gewöhnlich für unpassivierte Schichten erwartet wird. Das feinkörnige polykristalline und das epitaktische Schichtsystem hingegen weisen ein für Schichten mit Passivierungsschicht erwartetes Verhalten in der Spannungs-Temperatur-Hysterese auf. Mit Hilfe theoretischer Überlegungen lassen sich die Spannungs-Temperatur-Hysterese-Kurven als Versetzungs- oder Diffusionstyp klassifizieren.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit thermomechanischen Ermüdungsversuchen und dem Einfluss der Mikrostruktur auf die Ausbildung der Schädigungsphänomene. Polykristalline Schichten weisen aufgrund ihrer amorphen Grenzfläche Schädigungsphänomene auf, die durch Versetzungswechselwirkungen an der amorphen Grenzfläche erklärt werden können. Bei den polykristallinen Schichten ist auch ein schichtdickenabhängiges Verhalten ersichtlich. Ab einer Schichtdicke  $\geq 600\text{nm}$  zeigen sich dabei schwere Schädigungen an der Oberfläche nach 10000 thermischen Zyklen. An Schichten mit kleineren Schichtdicken sind hingegen noch keine Anzeichen einer Schädigung ersichtlich. Die Textur spielt eine große Rolle im Verhalten der thermomechanisch ermüdeten Schichten. Während epitaktische Schichten, weder an der Oberfläche noch in der Textur einen Einfluss auf die thermomechanische Ermüdung aufweisen, zeigen die polykristallinen Schichten eine Wechselwirkung in der (111) Orientierung in Richtung einer (112) Orientierung. Die Gitterrotation konnte nicht nur nach 10000 thermischen Zyklen nachgewiesen werden, sondern bereits nach mehreren Einzelzyklen an Körnern einer 600nm dicken Schicht.

Der dritte Teil der Arbeit befasst sich mit isothermen Relaxationsmessungen während der Abkühlphase eines Spannungs-Temperaturzyklus. Dabei konnten Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina ermittelt werden. Es zeigt sich aus den Messdaten, dass bis zu einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  ein hinderniskontrolliertes Gleiten der dominierende Relaxationsmechanismus ist. Bei  $250^\circ\text{C}$  kommt es zu einer Änderung des Verformungsmechanismus. Oberhalb dieser Temperatur weisen die Werte auf einen diffusionskontrollierten Mechanismus hin. Aufgrund der bestimmten Aktivierungsenergie von ca.  $0.3\text{eV}$  liegt entweder Grenzflächendiffusion oder ein Doppelkinkenmechanismus vor.

## Abstract:

The main aspect of this work was to gain further understanding of the mechanical properties of thin films using thermomechanical experiments. Al thin films with different thicknesses, grain sizes and textures were thermomechanically cycled and isothermal relaxation experiments during cool down were performed. During the thermomechanical cycling the microstructure is characterised.

In the first part of this thesis stress-temperature curves from different Al thin film system are investigated to study their heating up and cooling down behaviour. Different film thickness up to  $2\mu\text{m}$  of fine and coarse grained Al films on Si substrates and epitaxial Al films on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  substrates were investigated. As a result of their different microstructures and different behaviour of the recorded stress-temperature curves is observable. Coarse grained polycrystalline Al films show a stress-temperature hysteresis typical for films without a passivation layer. In contrast, the fine grained and epitaxial Al films show the expected behaviour for films with a passivation layer. With the help of theoretical considerations the stress-temperature curves can be classified as dislocation- or diffusion-types.

The second part concentrates on the thermomechanical fatigue experiments and the influence of the microstructure on the formation of damage phenomena. As a consequence of the amorphous interface with the polycrystalline Al films, the damage phenomena can be explained by dislocation interactions at the amorphous interface. Polycrystalline Al films also show a film thickness dependent behaviour. Al films with thicknesses  $\geq 600\text{nm}$  exhibit severe deformation of their surfaces after 10000 thermal cycles. Al films with thicknesses below  $600\text{nm}$  showed no reactions at their surfaces due to the thermal treatment. The initial texture plays an important role in the thermomechanical fatigue behaviour. While epitaxial films have no reactions due to the thermal treatment at surface or in texture, a different behaviour is observed with polycrystalline Al films. The polycrystalline Al films show a rotation of their initial (111) orientation towards a (112) orientation. The lattice rotation is not only observable after 10000 thermal cycles. It was possible to detect the lattice rotation of the polycrystalline Al film with a thickness of  $600\text{nm}$  at single grains after several thermal cycles.

The final section is concerned with the isothermal relaxation experiments during cool down at a stress-temperature cycle. It was possible to obtain activation energies and activation volumes of polycrystalline and epitaxial films. From the collected data the dominant relaxation mechanism up to  $250^\circ\text{C}$  is an obstacle controlled glide of dislocations. At  $250^\circ\text{C}$  there is a change in the deformation mechanism observed. The calculated activation energies for the relaxation mechanism above  $250^\circ\text{C}$  of about  $0.3\text{eV}$  were found to be controlled by interface diffusion or a double kink mechanism.

## **1. Einleitung und Motivation**

## **2. Literaturüberblick**

### **2.1. Spannungen in dünnen Schichten**

2.1.1. intrinsische Spannung

2.1.2. extrinsische Spannung

2.1.3. Schicht Substrat Verbund

### **2.2. Thermomechanisches Verhalten**

### **2.3. Verformungsmechanismen in dünnen Schichten**

### **2.4. Ermüdung in dünnen Schichten**

### **2.5. Ziel der Arbeit**

## **3. Experimentelles**

### **3.1. Schichtsysteme**

3.1.1. Schichtsystem A

3.1.2. Schichtsysteme B

### **3.2. Spannungsmessung**

3.2.1. Substratkrümmungsmethode

3.2.2. Funktionsweise und Aufbau der Substrat-Krümmungs Anlage

### **3.3. Thermozyklen**

### **3.4. Isotherme Relaxation**

### **3.5. Rasterelektronenmikroskop ( REM) und Beugung r ückgestreuter Elektronen (EBSD)**

### **3.6. Röntgenographische Texturmessung**

### **3.7. Röntgenographische Spannungsmessung**

## **4. Resultate und Interpretation**

### **4.1. Mikrostruktur**

### **4.2. Thermozyklen**

### **4.3. Isotherme Relaxation**

4.3.1. Ermittlung der Aktivierungsenergien

4.3.2. Ermittlung der Aktivierungsvolumina

### **4.4. Thermisches Zyklieren**

### **4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse**

## **5. Diskussion**

### **5.1. Einfluss der Mikrostruktur auf den Thermozyklus**

### **5.2. Mikrostrukturelle Entwicklung aufgrund von thermomechanischer Belastung**

5.2.1. Einfluss der Mikrostruktur auf die thermomechanische Ermüdung

5.2.2. Einfluss der Schichtdicke polykristalliner Al-Schichten auf die thermomechanische Schädigung

5.2.3. Einfluss der Textur auf die thermomechanische Schädigung

### **5.3. Erkenntnisse aus der Isothermen Relaxation**

5.3.1. Aussage der Aktivierungsenergien

5.3.2. Aktivierungsvolumina und Quellenmodell

## **6. Zusammenfassung**

### **6.1. Ausblick**

## **7. Literaturverzeichnis**

## **8. Anhang**

## 1. Einleitung und Motivation

Seit der Entwicklung von mikroelektronischen Komponenten, z. B. Transistoren, Kondensatoren, Mikroprozessoren, Sensoren, besteht die Forderung nach neuen, schnelleren und leistungsfähigeren Modellen. Das Bestreben nach größerer Leistungsfähigkeit führte in den letzten zwei Jahrzehnten zu einer zunehmenden Verkleinerung der eingesetzten Strukturen. Mit den abnehmenden Dimensionen der Strukturelemente und Leiterbahnen ergab sich aber auch die Frage nach deren mechanischen Eigenschaften. Reagieren diese Strukturelemente, die im Größenbereich von einigen nm bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  liegen, noch nach den schon lange bekannten Gesetzen der Massivmaterialien, oder ergeben sie sich bedingt durch ihre Abmessungen völlig andere mechanische Eigenschaften.

In frühen Studien [1-9] wurde sehr schnell klar, dass Schichten, die als Strukturelemente und Leiterbahnen eingesetzt werden, andere mechanische Eigenschaften haben als das gleichartige Massivmaterial. Die zunehmende Verkleinerung der Komponenten zeigte dabei die Grenzen dieser auf, da die Funktionssicherheit der Schichten und Bauelemente nicht mehr gewährleistet werden kann. Es kommt zur Ablösung von Schichten, Rissbildungen, Materialauswürfen an unterschiedlichsten Stellen und zu lokalen plastischen Deformationen [7, 9-22]. Alle diese möglichen Effekte sind Ursachen, welche zu einem Versagen eines Bauteils führen.

Der Auslöser für alle Schädigungen ist die mechanische Spannung, die in diesen Schichten wirkt [7, 10-14, 16-18, 23, 24]. Sie zu vermeiden wäre der einfachste Weg die auftretenden Phänomene zu unterbinden, aber aufgrund der Herstellbedingungen und dem Betrieb der Komponenten, lässt sich die mechanische Spannungsentwicklung in einer Schicht nicht verhindern. Allein ein oftmaliger Temperaturwechsel während des Betriebes lässt sich nicht unterbinden, und dieser führt aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung zwischen einem Substrat und einem andersartigen Schichtmaterial bereits zu hohen mechanischen Spannungen in der Schicht [6, 9, 10, 20, 21, 24-26]. Ausschlaggebend für die Schädigung ist dann, wie das Schichtmaterial auf die Belastung reagiert. Günstig wäre eine homogene plastische Verformung über das ganze Volumen, um die auftretende Spannung abzubauen. Jedoch gibt es bedingt durch den inneren Aufbau der Schichten immer wieder Störungen, welche dazu führen dass, die Spannungen nur lokal

---

plastisch aufgebaut werden. Diese lokalen plastischen Verformungen führen zu den bekannten Schädigungen einer Schicht (Poren- und Hügelbildung) [8, 14, 18, 19, 26-32]. Um die Schädigung einer Schicht aufgrund einer Belastung zu vermeiden, muss der Mechanismus der Spannungsentwicklung und der darauffolgenden plastischen Verformung verstanden werden.

Untersuchungen [7, 10-14, 16-18, 23, 24] an dünnen Schichten zeigten, dass diese gegenüber dem gleichartigen Massivmaterial einige Besonderheiten aufweisen. Besonders die ausgesprochen hohen Fließspannungen, die bei dünnen Schichten auftreten, übertreffen jene des Massivmaterials um ein Vielfaches. Da diese hohen Spannungen auch in reinen Materialien und einkristallinen Schichten vorgefunden werden, ergibt sich daraus ein rein dimensionaler Effekt, der nur von der kleinsten Größe (Schichtdicke oder Korngröße) abhängig ist [10-13, 20, 21, 33]. Auch bei höheren Temperaturen werden in Schichten noch beträchtliche Spannungen angetroffen, welche eigentlich durch Diffusionsprozesse völlig aufgebaut sein sollten. Es hat sich gezeigt, dass das Verhalten von Schichten gegenüber verschiedenartigen Belastungen mit den für Massivmaterialien bekannten Gesetzen nicht ausreichend erklärt werden kann. Vor allem in dem Bereich der reinen thermomechanischen Ermüdung gibt es noch ungenügend Daten [6, 8, 9, 10-13, 15, 25, 26, 30, 31, 34-40], welche die ablaufenden Prozesse erklären können.

Das Ziel dieser Arbeit ist es zum Verständnis der mechanischen Eigenschaften von Schichten mit Hilfe von thermischen Versuchen beizutragen. Durch oftmalige thermische Behandlungen der Schichten sollen Verformungsvorgänge beobachtet werden und mit Hilfe von theoretischen Modellen erklärt werden. Die Daten aus Relaxationsexperimenten sollen Aufschluss über die beteiligten Verformungsmechanismen geben.

Aufgrund der bereits vorhandenen Untersuchungen an Aluminiumschichten wurde eben diese als Schichtmaterial verwendet, und auf Silizium- und Saphir-Substraten abgeschieden. Mit Hilfe unterschiedlicher Schichtdicken, und der durch die Substrate bedingten Unterschiede in der Textur, konnte ein Einfluss der Mikrostruktur auf die thermomechanische Ermüdung beobachtet werden. Durch theoretische Überlegungen kann nachgewiesen werden, dass die Kontrolle der Textur von dünnen Schichten eine Möglichkeit bietet, thermomechanische Ermüdung zu unterbinden. Durch isotherme Relaxationsmessungen während der Abkühlphase war es auch möglich die Aktivierungsvolumina und Aktivierungsenergien zu ermitteln. Die Werte der

Aktivierungsvolumina zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur, der Schichtdicke und dem Schichtsystem. Die Aktivierungsenergien der polykristallinen Schichten zeigen einen Diffusionsprozess der unter einer Grenztemperatur zum Erliegen kommt, unabhängig von Schichtsystem und Schichtdicke.

## 2. Literaturüberblick

Mechanische Eigenschaften von Schichten auf verschiedenen Substraten sind in den letzten 20 Jahren das Ziel wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Markant für dünne Schichten ist die hohe Fließspannung verglichen mit dem Massivmaterial. Während Schädigungen im Massivmaterial sehr gut verstanden werden, gibt es bei dünnen Schichten noch viele offene Fragen über das Schädigungsverhalten bei unterschiedlichen Belastungsarten.

Die Entwicklung der Schichtspannung während eines thermischen Zyklus von unpassivierten Al Schichten auf Silizium und Saphir ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) wurde bereits eingehend studiert. Sinha und Sheng [6] beobachteten als erste ein Ansteigen der Fließspannung bei Raumtemperatur mit abnehmender Schichtdicke. Viele andere Untersuchungen zeigten, dass in Schichten die Zugfließspannung bei Raumtemperatur nach thermischen Belastungen invers proportional mit der Schichtdicke einhergeht [10-13, 41, 42]. Venkatraman trennte bei seinen Experimenten den Einfluss von Schichtdicke und Korngröße auf die Schichtspannung, indem er Korngröße und Dicke der Al Schichten variierte [10-13]. Er zeigte, dass eine abnehmende Schichtdicke und eine kleiner werdende Korngröße unabhängig voneinander zu höheren Zugfließspannungen bei Raumtemperatur führen. Viele Studien haben die Spannungs-Temperatur Hysterese von Al Schichten auf Si Substraten bestätigt. Auch die Sättigung der Hysterese nach dem zweiten thermischen Zyklus wurde in vielen Studien gezeigt [6, 9, 14, 15, 41, 42]. Dieses Verhalten verdeutlicht, dass sich die Mikrostruktur im ersten Zyklus durch Mechanismen wie Kornwachstum, Erholung und Rekristallisation stabilisiert. Jeder weitere thermische Zyklus ist identisch mit dem zweiten thermischen Zyklus. Jedoch zeigen diese Studien nur das Verhalten von Schichten während der ersten paar Zyklen.

### 2.1. Spannungen in dünnen Schichten

Wird Material in Form einer dünnen Schicht auf einem andersartigen Substratmaterial abgeschieden, geschieht dies in der Regel nicht spannungsfrei. Mögliche Ursachen der Spannungen sind zum einen die Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Schicht, und zum anderen die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Substrat und der darauf abgeschiedenen Schicht. Die auftretende Fehlpassung wird von dem

Schichtmaterial elastisch und plastisch ausgeglichen. Daraus resultierende Spannungen werden im Allgemeinen als intrinsische und extrinsische Spannungen bezeichnet.

Die vorherrschende Schichtspannung  $\sigma_f$  ist bei einem polykristallinen, isotropen Schichtmaterial äquibiaxial, d.h. jene in der Schichtebene liegenden Hauptspannungskomponenten  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{yy}$  sind gleich groß. Alle anderen auftretenden Spannungskomponenten werden als vernachlässigbar klein angenommen.

$$\sigma_f = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} \quad (2.1)$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{xz} = 0 \quad (2.2)$$

Die elastische Schichtspannung lässt sich aus:

$$\sigma_f = M_f \cdot \varepsilon \quad (2.3)$$

berechnen. Dabei ist

$$M_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} ; \quad (2.4)$$

$\varepsilon$  ist hier die äquibiaxiale Dehnung und  $M_f$  steht für den Biaxialen Modul,  $E_f$  für den E-Modul, und  $\nu_f$  für die Poissonzahl der Schicht.

Werte für die elastischen Konstanten von Silizium, Saphir und Aluminium sind in Tab. 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Elastische Konstanten von Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Si [16, 17, 43].

Material	E-Modul [GPa]	Poissonzahl [-]	Biaxialer Modul [GPa]	Thermischer Ausdehnungskoeffizient [1/K]
Aluminium (polykristallin)	70	0.33	104.5	23 x 10 <sup>-6</sup>
Silizium (001)	130	0.28	180.5	~3.5 x 10 <sup>-6</sup>
Saphir (0001)	470	0.18	573	~7 x 10 <sup>-6</sup>

### 2.1.1. Intrinsische Spannung

Als intrinsische Spannung wird jene bezeichnet, die sich während des Aufwuchsprozesses entwickelt. Sie wird auch als Wachstumsspannung bezeichnet und ist eine direkte Folge der Abscheidebedingungen. In ihrem Zusammenhang stehen die Substrat- und Schichteigenschaften. Einen großen Einfluss auf diese Spannung haben im Wesentlichen die Parameter der Abscheidung, z.B. Temperatur und Druck, sowie eine eventuell an das Substrat angelegte Biasspannung. Die intrinsische Spannung ist verbunden mit Gitterfehlern, welche während des Schichtwachstums in die Kristallite eingebaut werden, und mit den Wechselwirkungen der Kristallite untereinander [44].

Zu den intrinsischen Spannungen zählt auch jene, die durch unterschiedliche Gitterparameter der Materialien erzeugt wird. Wird eine Schicht epitaktisch auf ein kristallines Substrat abgeschieden, so wird die Gitterfehlpassung durch Misfitversetzungen abgebaut. Die entstehende Dehnung der Schicht entspricht dabei genau der Fehlanpassung an das Substrat

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_f}{a_s} \quad (2.5)$$

wobei  $a_s$  der Gitterabstand des Substrates und  $a_f$  jener der Schicht ist. Die Entstehung von intrinsischen Spannungen und ihre Ursachen sind in der Literatur [18, 23] bereits grundlegend beschrieben.

### 2.1.2. Extrinsische Spannung

Jede Dehnungsdifferenz zwischen Schicht und Substrat wird auf die Schicht übertragen und führt dadurch zur Verspannung. Jene immer auftretende Ursache für eine Dehnungsdifferenz betrifft das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten von Schicht und Substrat. Nach der Schichtabscheidung gibt es beim Abkühlen auf Raumtemperatur bereits die sogenannte thermische Dehnung. Sie entsteht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht ( $\alpha_f$ ) und Substrat ( $\alpha_s$ ) und berechnet sich zu:

$$\varepsilon = (\alpha_f - \alpha_s) \cdot \Delta T \quad (2.6)$$

Dies gilt auch während jeglicher Temperaturänderung  $\Delta T$  die der Schicht-Substrat Verbund erfährt.

Wenn sich die Schicht elastisch verformt, kann man das Hookesche Gesetz anwenden. Dadurch kann die durchschnittliche Schichtspannung  $\sigma_f$  in einer Schicht berechnet werden, die aufgrund der Einschränkung durch ein Substrat entsteht:

$$\sigma_f = M_f \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (2.7)$$

Wird die Fließspannung der Schicht überschritten tritt plastische Deformation auf und Gleichung 2.7 gilt nicht mehr.

Wird die intrinsische Spannung vernachlässigt, ist der Schicht-Substrat Verbund bei der Abscheidetemperatur frei von thermischer Spannung und damit ohne jegliche Krümmung. In dem Fall dass  $\alpha_f > \alpha_s$  (wie für eine Al Schicht auf einem Si Substrat), wird eine Zugspannung induziert, wenn das System von der Abscheidetemperatur abgekühlt wird und das Substrat sich elastisch biegt (Abb. 2.1). Andererseits wird eine Druckspannung in der Schicht induziert, wenn das System aufgeheizt wird und die Temperatur die Abscheidetemperatur überschreitet. Aufgrund dessen erfolgt eine Krümmung des Substrates in die entgegengesetzte Richtung.

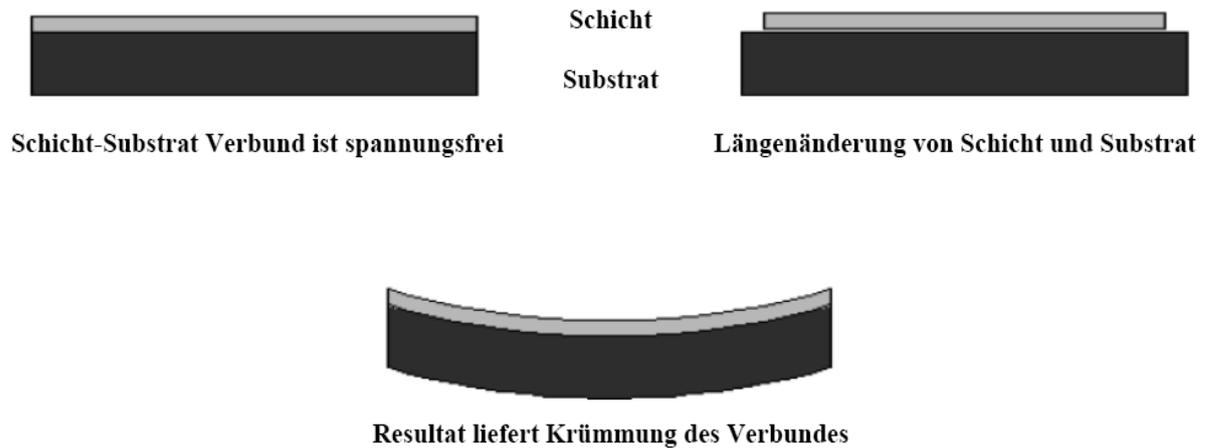


Abb. 2.1: Prinzip der Krümmung einer Probe aufgrund unterschiedlicher Längenänderungen von Schicht und Substrat. Ist die Längenänderung des Substrats bei einer Temperaturänderung  $\Delta T$  größer als die der Schicht entstehen in der Schicht Zugspannungen.

### 2.1.3. Schicht-Substrat Verbund

Dünne Schichten werden im Allgemeinen auf einem Substrat abgeschieden. In dieser Arbeit sind die Substratmaterialien Saphir und Silizium. Man stelle sich vor, dass die Schicht vom Substrat getrennt ist, und das Substrat im Vergleich zur Schicht dick ist. Für den Fall dass die Schicht spannungsfrei ist und das Substrat vollständig bedeckt, wird das System, wenn es zusammengesetzt wird in einem spannungsfreien Zustand verbleiben. Erfährt die Schicht eine Änderung ihrer lateralen Abmessungen relativ zum Substrat, dann müssen Kräfte aufgebracht werden um die Abmessungen an der Grenzfläche einzuhalten, wenn die Schicht auf das Substrat aufgebracht ist.

Würde die Schicht sich relativ zum Substrat ausdehnen, müssen Druckkräfte in der Schicht aufgebracht werden, um die Schicht an das Substrat anzupassen. Jene durch die Schichtspannung hervorgerufenen Kräfte müssen durch entgegengesetzte Kräfte im Substrat ausgeglichen werden. Diese au ßer mittig angreifenden Kräfte im Substrat verursachen ein Biegemoment, das zu einer Biegung des Substrates führt. Die Krümmung  $k$  des Substrates verursacht durch das auftretende Biegemoment  $M$  lässt sich berechnen:

$$k = -\frac{1-\nu_s}{E_s} \cdot \frac{12 \cdot M}{h_s^3} = -\frac{1-\nu_s}{E_s} \cdot \frac{12}{h_s^3} \cdot \left( -\frac{\sigma_f \cdot h_f \cdot h_s}{2} \right) \quad (2.8)$$

Dies ergibt:

$$k = \frac{1-\nu_s}{E_s} \cdot \frac{6 \cdot \sigma_f \cdot h_f}{h_s^2} \quad (2.9)$$

Die Schichtspannung  $\sigma_f$  führt zur elastischen Biegung des Schicht-Substrat Verbundes um auftretende Momente zu kompensieren. Stoney [24] entwickelte 1909 eine Formel um aufgrund dieser Biegung die biaxiale Spannung in der Schicht zu berechnen. Stoneys Formel lautet:

$$\sigma_f = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot \frac{1}{R} \quad (2.10)$$

$M_s$  und  $h_s$  sind der Biaxiale Modul und die Dicke des Substrates,  $h_f$  ist die Schichtdicke und  $R$  ist der Radius der Krümmung. Der Vorteil dieser Formel ist, dass nur die elastischen Konstanten des Substrates bekannt sein müssen. Von der Schicht hingegen ist nur die Schichtdicke notwendig, um die Spannung dieser aus der Krümmung des Schicht-Substrat Verbundes zu berechnen.

Ist eine Probe gekrümmt, wie in Abb. 2.1 veranschaulicht, so ist dies ein Zeichen für eine Zugspannung in der Schicht, da die Schicht durch „Ziehen“ an das Substrat angepasst wird. Bei einer gegenteiligen Krümmung des Verbundes herrscht in der Schicht eine Druckspannung vor.

## 2.2. Thermomechanisches Verhalten

Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat (siehe Tabelle 2.1), kommt es durch eine Temperaturänderung zu einer beträchtlichen Spannungsentwicklung in einer Schicht (siehe Gl. 2.7). Aufbauend auf dieser Tatsache hat sich das thermische Zyklieren von dünnen Schichten zu einem der wichtigsten Verfahren für die Untersuchung mechanischer Eigenschaften dünner Schichten entwickelt. Die in situ Spannungsmessung erfolgt dabei meist über eine laseroptische Spannungsmessung, die auf dem Prinzip der Substratkrümmungsmethode basiert (siehe Kapitel 3.2.1). Aufgrund der Beobachtung der Spannungsevolution ist es möglich Aussagen über die Fließspannung und das Verformungsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur zu tätigen. Die Proben werden mit einer konstanten Heizrate (meist  $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) bis zu einer Maximaltemperatur erhitzt, dort kurz gehalten und danach mit derselben Rate wieder abgekühlt.

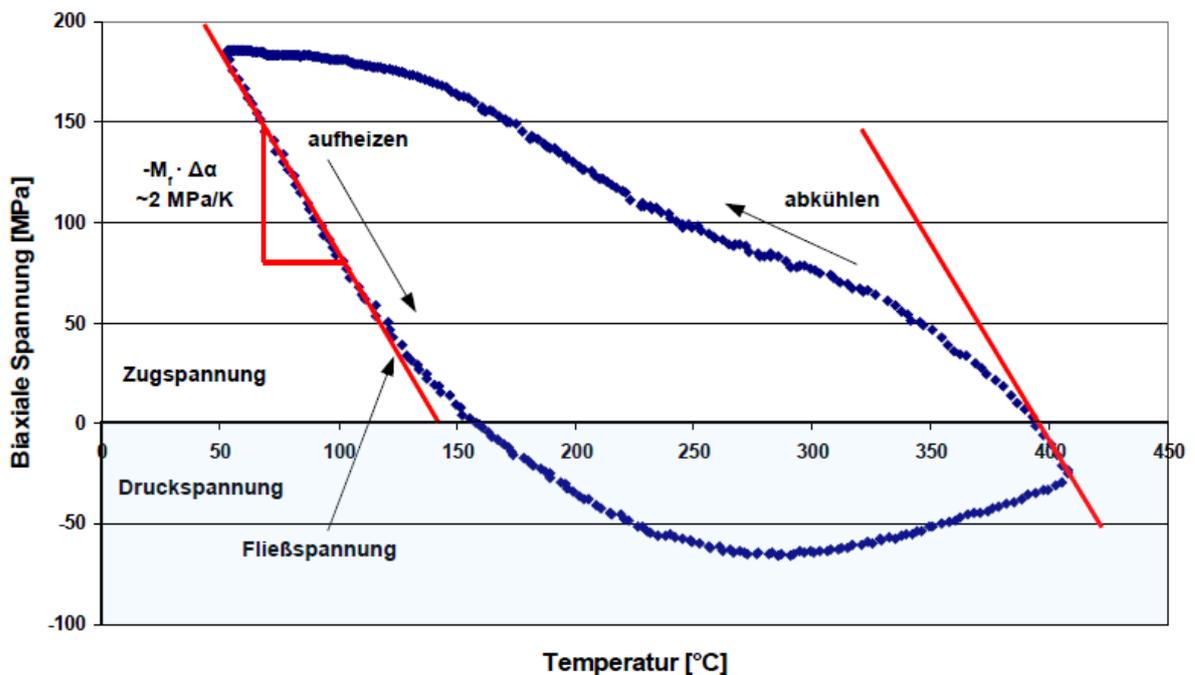


Abb. 2.2: Spannungs-Temperatur Kurve einer polykristallinen 600nm Al Schicht auf einem (001) Si Substrat.

Abbildung 2.2 zeigt eine typische Spannungs-Temperaturhysterese für eine 600nm dicke polykristalline Al Schicht auf einem (001) Si Substrat. Bei der tiefsten Temperatur (50°C) herrschen Zugspannungen in der Schicht. Durch das Aufheizen kommt es zu einem linearen Abfall der Spannung entlang der thermoelastischen Gerade, welche durch Gl. 2.7 beschrieben wird. Ab jenen Punkt wo die Messkurve von der thermoelastischen Gerade abweicht, kommt es zu einer nichtelastischen Verformung der Schicht. Diese plastische Verformung kann durch verschiedene Mechanismen, wie z. B. Korngrenzenrelaxation, Kornwachstum, Versetzungsgleiten verursacht werden. Gleichzeitig kommt es ebenfalls durch thermische Aktivierung zu Kriechprozessen in der Schicht. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Kriechgeschwindigkeit zu, und irgendwann kommt es zu einer Kompensation der thermoelastischen Dehnung aufgrund der aktivierten Mechanismen. Dieser Punkt ist meist gekennzeichnet durch ein Druckspannungsmaximum in der Aufheizphase. Nach diesem Punkt kommt es zu einem Plateau oder einer leichten Abnahme der Druckspannungen während des weiteren Aufheizens aufgrund der immer höheren Aktivität der involvierten Prozesse. Die erste Phase der Abkühlung ist ebenfalls durch eine kurze thermoelastische Gerade gekennzeichnet. Aufgrund der hohen Kriechgeschwindigkeiten bei hohen Temperaturen wird jedoch jede entstehende Zugspannung augenblicklich auf niedrigere Werte als im thermoelastischen Fall abgebaut. Mit sinkender Temperatur steigt die Zugspannung in der Schicht an. Der Spannungsanstieg während des Abkühlens ist ein Anzeichen dafür, dass die Kriechgeschwindigkeit abnimmt und die Fließspannung ansteigt. Während der Abkühlung entsprechen die einzelnen Spannungswerte der Zugfließspannung der jeweiligen Temperatur. Die Asymmetrie der Spannungs-Temperatur Kurve lässt darauf schließen dass mehrere Verformungsmechanismen während eines Thermozyklus aktiv sind [10].

Auch zu berücksichtigen ist der Einfluss einer eventuell vorhandenen Passivierungsschicht. In Abb. 2.2 ist eine typische Spannungsmessung für eine 600nm dicke Al Schicht gezeigt. Da Al eine natürliche Passivierungsschicht besitzt, welche sich sofort bei Kontakt mit Luft ausbildet, werden diese Art der Kurve bis jetzt in der Literatur allgemein als „Al Typ“ [19] bezeichnet (Schicht mit Oberflächendeckschicht). Schichten ohne Passivierung weisen ein etwas anderes Verhalten und zum Teil niedere Fließspannungen bei Raumtemperatur auf und werden teilweise in der Literatur als „Cu Typ“ [19] bezeichnet. Jedoch sind diese Bezeichnung wie „Al Typ“ oder „Cu Typ“ nicht zulässig, da auch Al Schichten ein „Cu Typ“ ähnliches

Verhalten aufzeigen können, wie die gemessenen Spannungs-Temperatur Kurven in Kapitel 4.2 (Abb. 4.10-4.13) zeigen.

Eine Modellierung des plastischen Bereiches für Schichten die dem „Al Typ“ entsprechen, wurde von Flinn [9] auf der Basis von thermisch aktiviertem Versetzungsgleiten vorgeschlagen. Im Flinn Modell wird angenommen dass rechteckige Hindernisse existieren welche durch thermische Aktivierung überwunden werden. Die plastische Dehnrat  $\dot{\epsilon}_{pl}$  ergibt sich dann aus

$$\dot{\epsilon}_{pl} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta F}{k_B \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{m\sigma}{\tau}\right)\right] \quad (2.11)$$

Dabei ist  $\Delta F$  die Aktivierungsenergie,  $k_B$  die Boltzmann Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $m$  der Schmidfaktor,  $\sigma$  die biaxiale Spannung in der Schicht und  $\tau$  die notwendige Schubspannung um Versetzungshindernisse bei  $T=0K$  zu überwinden  $\dot{\epsilon}_0$  ist eine Konstante und ergibt sich aus

$$\dot{\epsilon}_0 = \rho \cdot b \cdot \lambda \cdot \nu_D \quad (2.12)$$

wobei hier  $\rho$  die Versetzungsdichte,  $b$  der Burgersvektor,  $\lambda$  einem Aktivierungsabstand und  $\nu_D$  die Debye-Frequenz ( $\sim 10^{13}$  Hz für kfz Metalle) ist.

Kobrinisky und Thompson [34] konnten dieses Modell bei Untersuchungen an Ag Schichten anwenden und anhand von in situ TEM Untersuchungen für tiefe Temperaturen bestätigen [35].

### 2.3. Verformungsmechanismen in dünnen Schichten

Diffusion und Versetzungsaktivität spielen eine große Rolle im Verhalten von Metallen bei plastischer Verformung. In Abhängigkeit der Temperatur und Spannung im Material gibt es mehrere Verformungsmechanismen die ablaufen können. Welcher dieser Mechanismen dominierend ist, kann in sogenannten Verformungsdiagrammen dargestellt werden. Allgemein kann gesagt werden, dass bei hohen Spannungen die plastische Verformung von Versetzungen getragen wird. Bei mittleren bis hohen homologen Temperaturen ist das

Versetzungskriechen dominierend und bei kleinen Spannungen wird die Verformung über das Diffusionskriechen getragen. Dünne Schichten haben gegenüber den Massivmaterialien ein größeres Grenzflächen zu Volumen Verhältnis und damit stehen mehr Diffusionspfade zur Verfügung. Bei niedrigeren Temperaturen ( $<0.2 \cdot T_m$ ) sind Diffusionsprozesse eingefroren, und die plastische Verformung wird nur mehr durch Versetzungsaktivität getragen.

In dünnen Schichten sind verschiedene Mechanismen für die plastische Verformung bekannt: Korngrenzen- und Gitterdiffusion [1, 5], Versetzungsklettern [36] und das Versetzungsgleiten [7, 20, 21]. Diese Mechanismen wurden von Murakami et al. [22] und Koleshko et al. [36] mit Hilfe von Relaxationsexperimenten untersucht. Um die hohen Spannungen in den Schichten und die Abhängigkeit von der Schichtdicke oder Korngröße zu erklären, mussten theoretische Modelle entwickelt werden, welche ein Gleiten der Versetzungen berücksichtigen.

Während des Abscheideprozesses entwickeln sich, abhängig von den Abscheideparametern, sehr viele kleine Körner. Erst durch die nachfolgende Glühbehandlung entwickelt sich eine kolumnare Mikrostruktur, die für Schichten typisch ist. Die Korngröße einer dünnen Schicht ist üblicherweise durch die Schichtdicke limitiert. Während der Abscheidung können auch Hindernisse innerhalb der Schicht erzeugt werden. Diese behindern gleich wie Korngrenzen die Aktivität und Geschwindigkeit von Versetzungen. Da polykristalline Schichten deutlich mehr Korngrenzen als epitaktische Schichten haben, gilt dies unter anderem als Grund, dass die Zug-Fließspannung für polykristalline Schichten höher als für gleich dicke epitaktische Schichten ist [17]. Auch hängt der Anstieg der Zug-Fließspannung mit der Korngröße zusammen [10, 11]. Dabei gilt, dass die kleinste Dimension (Schichtdicke oder Korngröße) ausschlaggebend ist.

Bei Versuchen mit dem Bulge-Test konnte an legierten Al-Schichten eine Hall-Petch Beziehung von Griffin [33] et al. beobachtet werden. Chaudhari [7], Nix [20] und Thompson [21] erklärten die hohen Zug-Fließspannungen mit Versetzungsgleiten und der Verankerung von Versetzungen an der Grenzfläche. Das Modell von Nix [20] nimmt an, dass das plastische Fließen von Versetzungen getragen wird, die Versetzungen aber durch das Abgleiten von Versetzungssegmenten an den Grenzflächen (Schicht-Substrat, Schicht-Passivierungsschicht) behindert werden. Diese Versetzungssegmente gleichen denen in epitaktischen Schichten. Die sich daraus ergebende Fließspannung  $\Delta\sigma_{Nix}$  [20] berechnet sich zu:

$$\Delta\sigma_{Nix} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\mu_{eff} \cdot b}{2 \cdot \pi \cdot (1-\nu)} \cdot \frac{\sin \varphi}{t_f} \quad (2.13)$$

wobei  $m$  der Schmid Faktor ist, welcher die Schubspannung  $\tau$

$$\tau = m \cdot \sigma \quad (2.14)$$

und die Normalspannung  $\sigma$  verknüpft. Für eine (111) orientierte Schicht ist  $m=0$  für eine (111) Gleitebene parallel zur Schichtoberfläche und  $m=0.27$  für die 3 verkippten (111) Gleitebenen mit den Winkeln  $\lambda=35.3^\circ$  und  $\varphi=70.5^\circ$ ,  $b$  entspricht dem Burgers Vektor,  $\nu$  der Poissonzahl der Schicht,  $\varphi$  ist der Winkel zwischen der Gleitebenenormalen und der Schichtnormalen,  $\beta$  beschreibt den Austrittradius der Versetzung,  $h_f$  ist die Dicke der Schicht und  $\mu_{eff}$  entspricht dem effektiven Schermodul der Schicht. Der effektive Schermodul berücksichtigt den Einfluss eines Substrates und einer eventuell vorhandenen Passivierungsschicht auf die Linienenergie eines Versetzungssegmentes. Er berechnet sich mit Hilfe der Formel zu [20]:

$$\mu_{eff} = \frac{2 \cdot \mu_f \cdot \mu_s}{(\mu_f + \mu_s)} \cdot \ln\left(\frac{\beta_s \cdot h_f}{b}\right) + \frac{2 \cdot \mu_f \cdot \mu_o}{(\mu_f + \mu_o)} \cdot \ln\left(\frac{\beta_o \cdot h_o}{b}\right) \quad (2.15)$$

Hierbei sind  $\mu_f$ ,  $\mu_s$ , und  $\mu_o$  die entsprechende Schermodule für Schicht, Substrat und Passivierungsschicht,  $h_o$  ist die Dicke der Passivierungsschicht,  $\beta_s$  und  $\beta_o$  sind Konstanten und beschreiben den Austrittradius für das Spannungsfeld einer Grenzflächenversetzung.

Thompson [21] erweiterte das Modell von Nix indem er auch das Abgleiten von Versetzungssegmenten an den Korngrenzen erlaubte. Er setzte die Arbeit, die an der Oberfläche erzeugten Versetzung welche durch ein zylinderförmiges Korn bewegt wird, gleich jener Energie die benötigt wird, um eine Versetzung entlang der Korngrenzen und dem Grund des Kornes zu bewegen. Die sich daraus ergebende Spannung beträgt nach [21]:

$$\Delta\sigma_{Thompson} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\mu_f \cdot b}{4 \cdot \pi \cdot (1-\nu)} \cdot \ln\left(\frac{d}{b}\right) \cdot \left(\frac{2}{d \cdot \sin \varphi} + \frac{1}{h}\right) \quad (2.16)$$

wobei  $d$  der Korngröße entspricht.

Chaudhari [7] und Nix [20] involvierten in ihren Modellen auch den Widerstand des Materials gegen die Versetzungsbewegung und die Anwesenheit einer Passivierungsschicht oder eines natürlichen Oxides. Das Chaudhari Modell minimiert die totale Energie des Systems, um die maximale Dehnung zu berechnen, welche eine Schicht auf einem Substrat ertragen kann. Nix's Schlussfolgerungen basieren auf der Bewegung von durchstoßenden Versetzungen in einer epitaktischen Schicht, wie sie von Freund [45] modelliert wurden. Freund schlug aufgrund von Beobachtungen vor, dass an den beiden Grenzflächen einer Schicht (Substrat-Schicht, Schicht-Oxidschicht) sich Versetzungssegmente bilden, die die Bewegung der Versetzung behindern wie an Abb. 2.3 dargestellt.

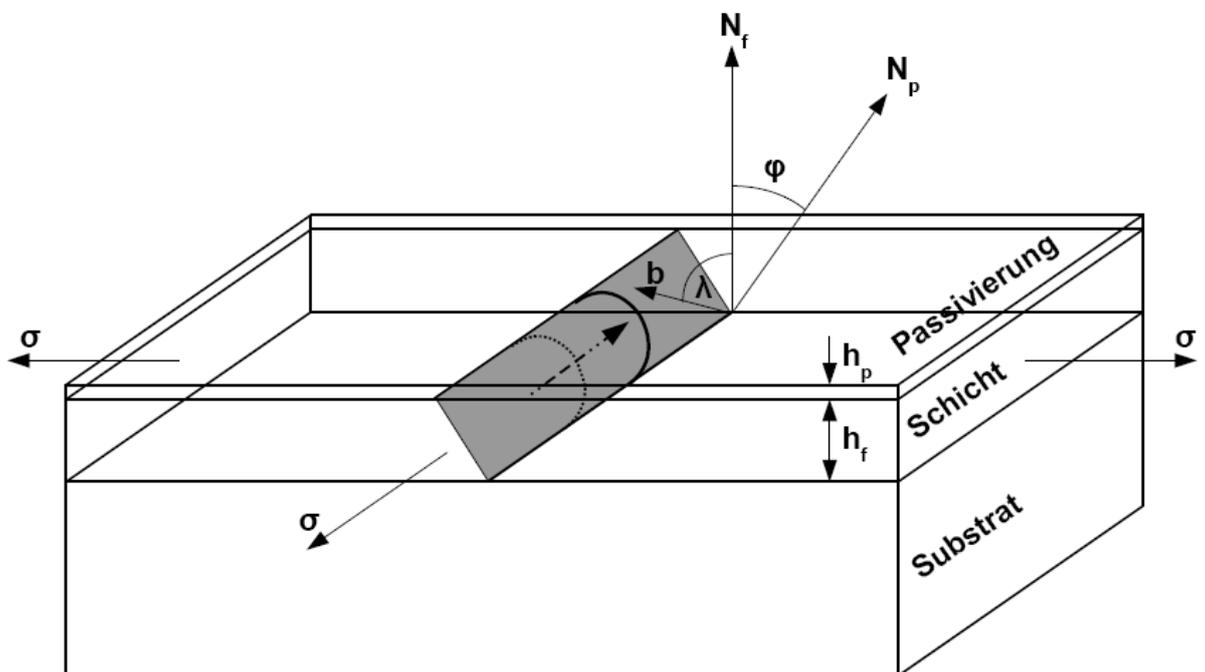


Abb. 2.3: Schema des Nix-Freund Modells [20, 45] für eine passivierte Schicht. Eine Versetzung bewegt sich aufgrund der biaxialen Spannung  $\sigma$  auf einer Gleitebene durch eine Schicht. Sie hinterlässt dabei an den Grenzflächen sogenannte Grenzflächenversetzungssegmente.

Während sich die Versetzung aufgrund der biaxialen Spannung auf ihrer Gleitebene durch die Schicht bewegt, hinterlässt sie an oder nahe den Grenzflächen ein Versetzungssegment.

Daraus geht die minimale erforderliche biaxiale Spannung hervor, die eine an beiden Grenzflächen verankerte Versetzung benötigt, um sich durch die Schicht zu bewegen. Alle drei Modelle sagen voraus, dass die Schichtspannung invers proportional der Schichtdicke ist. Jene von Chaudhari und Thompson zeigen eine kritische minimale Schichtdicke unterhalb derer kein Anstieg der Fließspannung mehr erfolgt, und dass die Fließspannung invers proportional zu der Korngröße ist. Dehm [46] stellt eine gute Übereinstimmung zwischen dem Nix-Modell und den Fließspannungen in epitaktischen Al und Cu Schichten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substraten fest [17, 47, 48]. In TEM Experimenten wurden auch jene Misfit Versetzungssegmente in epitaktischen Cu [17, 49] und Al [47, 48, 50] Schichten beobachtet, die für das Nix-Freund Modell benötigt werden. Die tatsächlich auftretenden Spannungen bei polykristallinen Schichten können mit diesen Modellen jedoch nicht korrekt vorhergesagt werden (siehe Abb. 2.4). Während in situ Experimenten an polykristallinen Schichten mit amorphen  $\text{SiO}_x$  und  $\text{Si}_x\text{N}_y$  Zwischenschichten, konnte gezeigt werden, dass die amorphe Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat als Versetzungssenke wirkt. Es konnten keine stabilen Versetzungssegmente mit Hilfe von TEM Untersuchungen nachgewiesen werden [17, 25, 47, 51, 52].

Von Blauvelt [53] konnte gezeigt werden, dass andere Annahmen nötig sind, als in den vorhergehenden Modellen, in denen von einer Versetzung ausgegangen wird, die durch ein epitaktisches Korn gleitet. Er schlug ein Quellenmodell [54] vor, in dem berücksichtigt wird, dass Versetzungen aus Quellen in der Schicht erzeugt werden, und auch die Schneidprozesse von gleitenden Versetzungen einen zusätzlichen Beitrag liefern. Hierbei kommt es zur plastischen Verformung in der Schicht, sobald die Spannungen in einem Korn durch das Aufstauen von Versetzungen kritisch werden. Als Annahme dient dabei, dass die Versetzungen durch Frank-Read-Quellen erzeugt werden. Mit kleiner werdenden Schichtdicken oder Korngrößen ist das Erzeugen von Versetzungen immer schwieriger und dadurch wird die kleinere Dimension bestimmend für die Fließspannung. Die Spannung  $\sigma_q$  die benötigt wird um eine Versetzung aus einer Frank-Read-Quelle zu aktivieren und zu bewegen lässt sich mit Hilfe von:

$$\sigma_q = \frac{1}{m} \cdot \frac{\mu_f \cdot b}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{A \cdot d}{b}\right) \quad (2.17)$$

berechnen, wobei  $d$  die Quellengröße darstellt und  $A$  eine Konstante mit dem Wert 3,0 ist, der sich aus Simulationsrechnungen ergeben hat [53]. Es zeigt sich, dass sich für eine wiederholende Aktivierung der Quelle die Spannung minimiert, wenn die Größe der Quelle gleich einem Drittel der kleinsten Abmessung (Schichtdicke oder Korngröße) ist.

Daraus ergibt sich auch ein Einfluss der Abmessungen, und nach [53] ist damit die kleinste Dimension (Schichtdicke / Korngröße) bestimmend für die Fließspannung bei der jeweiligen Temperatur. Aus Abb. 2.4 geht hervor, dass die Modelle von Nix und Thompson die tatsächlich gemessenen Werte polykristalliner Schichten unterschätzen, und das Quellenmodell eine gute Annäherung an experimentelle Werte aufzeigt. Ein Modell, welches exakt die Werte aus experimentellen Daten wiedergibt, müsste noch zusätzlich jene auftretenden Relaxationsmechanismen beinhalten, die durch Diffusion beinhalten, da Diffusionsvorgänge bereits ab  $0.2 \cdot T_m$  auftreten. Dies trifft für Al-Schichten bereits bei Raumtemperatur ( $0.3 \cdot T_m$ ) zu.

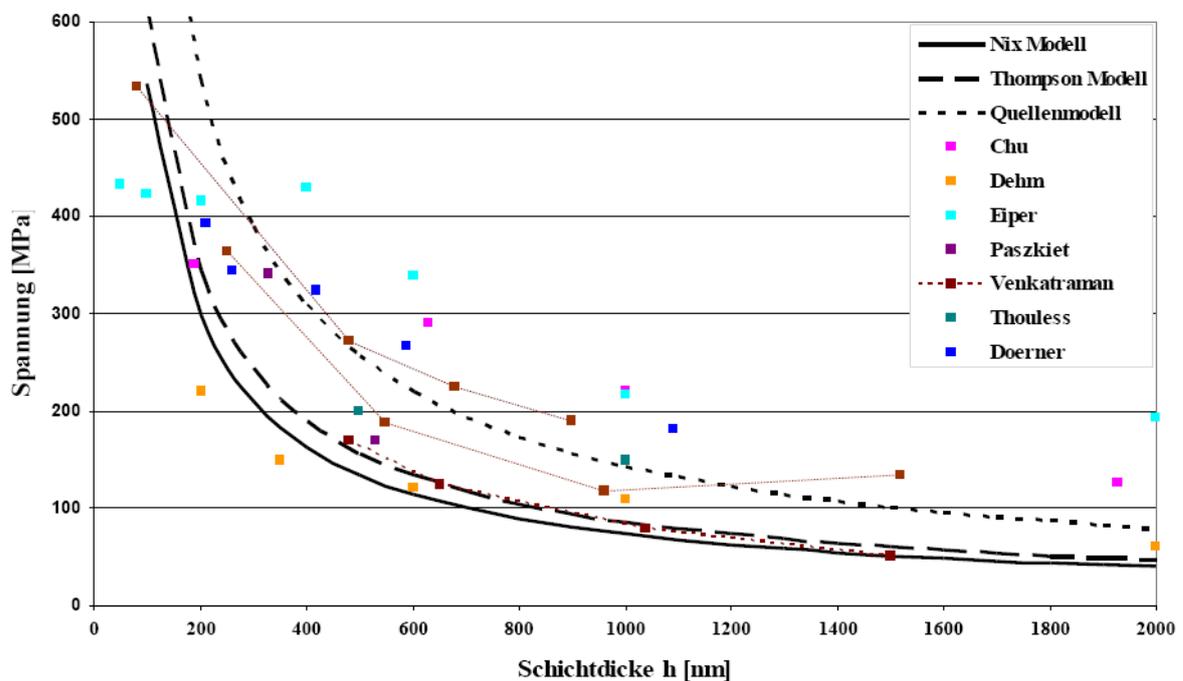


Abb. 2.4: Vergleich von experimentell ermittelten Fließspannungen in Al-Schichten bei RT: Chu [26], Dehm [17, 47, 48], Doerner [41], Eiper [55], Paszkiet [56], Venkatraman [13] und Thouless [57] mit den theoretischen Modellen für Aluminium.

Verglichen mit dem Massivmaterial, fällt bei dünnen Schichten ein höherer Anteil an Grenzflächen und Korngrenzen auf, die als Diffusionspfade agieren können. Daher spielen bei höheren Temperaturen in dünnen Schichten diffusionskontrollierte Prozesse eine weit größere Rolle als dies bei Massivmaterialien der Fall wäre. Im Speziellen bei der Relaxation der Schichtspannungen spielt die Diffusion eine große Rolle. Es wurde versucht das Spannungs-Temperatur Verhalten von Schichten mit den bekannten Kriechmechanismen von Massivmaterialien zu simulieren. Diese basieren auf den bekannten Potenzgesetz-Kriechen, Versetzungskriechen oder dem Diffusionskriechen. In diesen Gesetzen sind jedoch keine dimensionalenspezifischen Einschränkungen inkludiert, wie sie für dünne Schichten vorliegen. Die Kriechmechanismen im Massivmaterial werden oftmals durch Korngrenzendiffusion dominiert [1, 58]. Für polykristalline Schichten müsste jedoch auch die Oberflächen- und Grenzflächendiffusion hinzugezogen werden, die aufgrund ihres hohen Anteiles eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt. Jackson und Li [27] vermuten, dass es einen Diffusionsgradienten gibt, der in der Nähe der Oberfläche mehr Materialtransport zulässt als an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht. Thouless formulierte diesen Ansatz mathematisch indem er den Körnern erlaubt sich frei auf dem Substrat zu bewegen [59]. Dieses Modell wurde auch von Gao et al. als Grundlage verwendet, um sein Modell des Korngrenzen-Diffusionskriechens aufgrund der Einschränkung durch ein Substrat zu erstellen [28]. Hier wird keine Bewegung oder Diffusion entlang der Grenzfläche erlaubt. Einzig an den Korngrenzen und der Oberfläche ist Diffusion möglich. Das Prinzip des Modells erlaubt einer Schicht unter Zugspannung, dass Oberflächenatome zu den Korngrenzen hinwandern, sich dort akkumulieren, und einen Korngrenzenkeil bilden (Abb. 2.5). Der Keil wird dargestellt als eine Anordnung von kletternden Stufenversetzungen und stellt eine lokale Spannungsspitze in der Schicht dar. Dadurch kommt es zu einer Verstärkung der Versetzungsaktivität in der Schicht und somit zu einer Steigerung des Verformungsprozesses. Der Keil bewirkt Spannungsinhomogenitäten in der Schichtebene und normal zur Oberfläche. Diese erzeugen Scherspannungen parallel zur Grenzfläche, und damit eine Möglichkeit für Versetzungen sich parallel zur Grenzfläche zu bewegen. In dünnen polykristallinen Cu Schichten konnte dieser Typ der Versetzungsbewegung mit Hilfe von in situ TEM Experimenten nachgewiesen werden [29, 60-63].

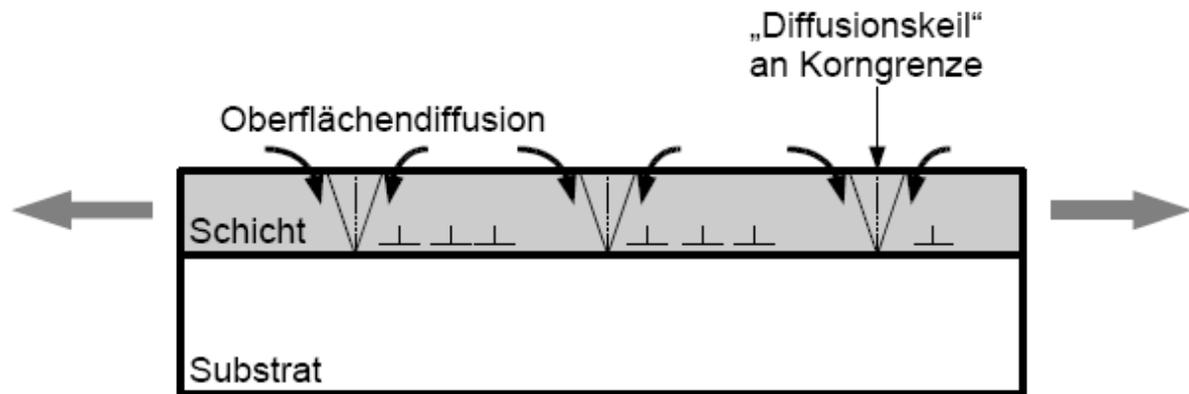


Abb. 2.5: Theoretisches Modell des Korngrenzen-Diffusionskriechens nach Gao [59]. Aufgrund der anliegenden Zugspannung können Oberflächenatome in die Korngrenzen wandern und dort „Diffusions-Keile“ bilden. Es entsteht ein Spannungsfeld ähnlich dem an einer Rissspitze. Dadurch wirken Schubspannungen parallel zur Grenzfläche, die zu Versetzungsaktivität führen können.

Die Bildung und Entwicklung von so genannten „Hillocks“, oder Extrusionen ist ebenfalls ein bekannter Verformungsmechanismus. Hillocks sind durch Versetzungen und Diffusion verursachte Aufwerfungen von Material an der Schichtoberfläche. Sie tragen zur Relaxation der auftretenden Druckspannung während des Aufheizprozesses bei. Der dominierende Mechanismus für die Hillockbildung ist nach wie vor nicht genau bekannt. Es gibt verschiedene Ansätze wie lokale Spannungsunterschiede in der Schicht, welche aufgrund des Potentialgradienten zu einem Massentransport entlang der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat führen [8]. Andere Modelle stützen sich auf einen oberflächendiffusionskontrollierten Prozess, welche sich auf experimentelle Beobachtungen und dessen Rückschlüssen stützen [30]. In TEM Experimenten [64] wurde die Bildung der Hillocks an Tripelpunkten beobachtet und aufgrund dessen ein Modell mit Korngrenzendiffusion als ausschlaggebenden Mechanismus vorgeschlagen. Auch andere [31, 37, 65] schlagen die Korngrenzendiffusion als dominierenden Mechanismus vor. Aus in situ Messungen von Hillockentwicklung und Spannungsrelaxation von Hwang [38] geht hervor, dass die Hillockbildung nur einen Teil zur Relaxation beiträgt und ein größerer Teil durch einen anderen Mechanismus beigesteuert wird. Alle diese Modelle beruhen auf

diffusionsgesteuerten Prozessen, jedoch hat sich in den letzten Jahren gezeigt, dass auch die plastische Verformung von Atomschichten als Einfluss auf die Herkennungsentwicklung berücksichtigt werden muss [32, 66, 67].

## 2.4. Ermüdung in dünnen Schichten

Die Ermüdung während einer Beanspruchung ist eine der Hauptversagensursachen in Massivmaterialien und ist bereits seit langer Zeit bekannt und untersucht worden. Hinsichtlich des Verhaltens von Schichten im Bezug auf thermomechanische Ermüdung gibt es noch sehr wenige Untersuchungen. Die meisten Studien haben sich mit der Ermüdung von Schichten in Bezug auf Elektromigration [2, 3, 4] und mechanischer Ermüdung [68, 69, 70] beschäftigt und dabei unterschiedliche Vorgehensweisen gewählt. Auch Untersuchungen aufgrund von thermomechanischer Ermüdung sind in der Literatur bekannt [39, 40, 71].

Thermomechanische Ermüdung tritt in jedem Schicht-Substratverbund auf, welcher während seiner Einsatzzeit Temperaturschwankungen erfährt und aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Materialkomponenten wechselnden mechanischen Spannungen ausgesetzt ist. Ein wichtiges Anliegen der Halbleiterindustrie ist die Zuverlässigkeit von Strukturelementen. Der Einfluss der thermomechanischen Ermüdung auf diese immer kleiner werdenden Strukturen ist jedoch nach wie vor nicht genau bekannt, noch lässt sich vorhersagen, aufgrund welcher Mechanismen die Schicht versagen wird und wie dies zu verhindern wäre. Untersuchungen über die thermomechanische Schädigung von elektronischen Strukturelementen in der Größenordnung von 10 - 100µm [72] zeigten, dass die thermomechanische Ermüdung und ihre zugrundeliegenden Prozesse weitgehend unbekannt sind.

Bekannt ist, dass die Erzeugung von Versetzungen und deren Bewegung durch die Schicht aufgrund der Korngröße oder der Schichtdicke eingeschränkt wird [20, 55, 73, 74]. Eine Schädigung durch Ermüdung und das darauf folgende Versagen eines Bauteils basiert auf der Entwicklung von stabilen Versetzungsstrukturen in der Größenordnung von einigen Mikrometern. Aufgrund dessen taucht die Frage auf, warum bei mikroelektronischen Bauteilen im Submikrometerbereich ebenfalls eine Schädigung durch Ermüdung auftritt. Erheblich interessanter wird diese Frage, wenn die thermomechanische Ermüdung betrachtet wird. Jene zusätzlich ablaufenden Diffusionsprozesse aufgrund der höheren Temperatur

verhalten sich bei Schichten, aufgrund ihrer hohen Anzahl an Grenzflächen anders, als bei dem entsprechenden Massivmaterial. Es könnte vermutet werden, dass aufgrund der Diffusionsprozesse mögliche Schädigungen ausgeglichen werden oder sich andere Schädigungsmerkmale ergeben. Experimentelle Beobachtungen in metallischen Schichten weisen einige Charakteristika für Ermüdung auf, jedoch zeigen die Schichten einen eindeutigen Unterschied im Ermüdungsverhalten gegenüber dem Massivmaterial [39, 69, 75-81]. Seit in mikrostrukturellen Studien gezeigt werden konnte [82], dass sich typische Versetzungsstrukturen für Ermüdung in dünnen Folien gebildet haben, wird vermutet dass man ähnlich wie in Massivmaterialien über die Korngröße die Auswirkung der Ermüdung einschränken kann. Es gibt nur begrenzte Daten für Schichten im Submikrometerbereich, dennoch zeigen diese, dass die Formation von ermüdungstypischen Versetzungsstrukturen bei kleiner werdenden Schichtdicken [69, 80, 81] behindert wird. In neueren Untersuchungen wurden Low Cycle Fatigue (LCF) Versuche von Cu-, Au- und Al-Schichten auf Polyimidsubstraten durchgeführt [83, 84]. Es konnte gezeigt werden, dass bei dicken Schichten ähnliche Effekte auftreten wie für das Massivmaterial. Extrusionen und Hohlräume an der Grenzfläche, sowie interkristalline Risse konnten gefunden werden. Das Versagen der Schichten wird erklärt durch Rissbildung aufgrund von entstandenen Hohlräumen. Die Hohlräume entstehen durch den Zusammenschluss von Leerstellen. Bei Schichten konnte gezeigt werden, dass mit abnehmender Schichtdicke die Schädigung, bezogen auf die Formation von Extrusionen und Hohlräumen, welche zum Versagen der Schicht führen, abnimmt. Die Steigerung der Lebensdauer wird auf schnelle Erholungsprozesse (Vernichtung von Leerstellen) zurückgeführt. Dadurch wird der Zusammenschluss von Leerstellen zu Poren vermieden und die Rissbildung unterdrückt. Basierend auf diesen Tatsachen kann darauf geschlossen werden, dass mit abnehmender Schichtdicke und Korngröße die Formation von Versetzungsstrukturen behindert wird und damit unter LCF Konditionen die Lebensdauer für mechanische Ermüdung gesteigert werden kann. Es konnte an ultradünnen Cu-Schichten (<200nm) [85] auch gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Passivierungsschichten keinen Einfluss auf das Spannungs-Temperaturverhalten hat und nur die Dicke der Schicht die maßgebliche Größe ist. Passivierte Schichten (<100nm) zeigen ein rein elastisches Verhalten während eines Thermozyklus und erst mit zunehmender Dicke der Schicht kommt es in plastisches Verhalten hervor. Dies liegt nahe, dass Diffusionskriechen, der einzig zu

Verfügung stehende Verformungsmechanismus für ultradünne Schichten bei hohen Temperaturen durch die Anwesenheit einer Passivierungsschicht unterdrückt wird.

## 2.5. Ziel der Arbeit

In den letzten 20 Jahren wurden sehr viele Untersuchungen an dünnen Schichten durchgeführt, um ihr Verhalten z.B. unter mechanischer Belastung, Stromfluss oder Temperatur zu ergründen. Welche Mechanismen in den Schichten ablaufen, während sie den unterschiedlichsten Belastungen ausgesetzt sind, und ihr andersartiges Verhalten gegenüber Massivmaterialien wurde sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Die beiden am häufigsten verwendeten theoretischen Modelle zur Beschreibung der Fließspannung gehen von größenabhängigen Effekten aus, und nehmen Versetzungsgleiten durch die Körner und Versetzungsbildung an den Grenzflächen [20, 45] an oder Versetzungsnukleation durch Frank-Read-Quellen [53, 54]. Obwohl es eine Vielzahl von Untersuchungen gibt, sind viele Vorgänge in den Schichten noch nicht verstanden, oder noch nicht bekannt.

Die Verformung von dünnen Schichten läuft vorwiegend über Versetzungsbewegungen [29, 60-63] und Diffusionsprozesse ab [31, 37, 38, 64, 65]. Die Anwesenheit einer Passivierung, wie sie im Fall für Al aufgrund des natürlichen Oxidschichten vorhanden ist, ändert noch zusätzlich das Verhalten einer Schicht gegenüber einer auftretenden Belastung. Das Verhalten der Versetzungsbewegung ändert sich so, dass während der Bewegung einer Versetzung auch an der Grenzfläche zur Passivierungsschicht Versetzungssegmente abgelegt werden können, während an einer unpassivierten Oberfläche die Versetzungen ungehindert ins Freie laufen. Die auftretende Oberflächendiffusion wird ebenfalls behindert und damit wird die Koppelung zwischen Oberflächendiffusion und Korngrenzen-Diffusionskriechen unterdrückt.

Es lässt sich allgemein sagen, dass die Verformung in dünnen Schichten bei niedrigeren Temperaturen von Versetzungsaktivität getragen wird und bei hohen Temperaturen von Diffusionsmechanismen. Zu beachten ist jedoch, dass bei Al bereits bei Raumtemperatur Diffusion vorliegt ( $0.3 \cdot T_m$ ). Es gibt bereits Untersuchungen [39, 40, 71] die sich mit thermomechanischer Ermüdung beschäftigen. Es muss erwähnt werden, dass hierbei die Temperaturänderungen am Schicht-Substratverbund mit Hilfe von Strom (Joulesche Widerstandsheizung) eingebracht wurde. Daher lässt sich ein Einfluss des Stromes auf Schädigungen nicht vollständig ausschließen, da Elektromigration in dünnen

stromdurchflossenen Schichten ein bekanntes Phänomen [2, 3, 4] ist. Die auftretenden Schädigungen durch zyklische Belastungen sind in Massivmaterialien bekannt, jedoch lassen sich diese Modelle nicht oder nur teilweise auf dünne Schichten übertragen. Zum größten Teil unverstanden sind jene Prozesse, die zu den Schädigungen der Schichten führen. Die Ansätze, die aus den experimentellen Beobachtungen entwickelt wurden, können nur teilweise die auftretenden Schädigungen erklären. Stand der Forschung ist, dass Versetzungen sich nicht nur in bevorzugten Gleitebenen bewegen, sondern auch durch planares Gleiten in der Schicht zur Verformung beitragen können. Bekannt ist auch, dass die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht eine Rolle spielt. Die an einer amorphen Grenzfläche abgelegten Versetzungssegmente können sich durch Disintegration des Versetzungskerns auflösen, während dies an epitaktischen Grenzflächen nicht beobachtet wurde [17, 25, 47, 51, 52]. Das von Gao [59] vorgeschlagene Modell von einem Korngrenzen-Diffusionskriechen muss für Al-Schichten überdacht werden, da durch das Vorhandensein einer natürlichen Passivierungsschicht die Oberflächen-Diffusion behindert ist. Damit wird das Bilden jener Spannungsfelder verhindert, die dafür verantwortlich gemacht werden, dass Versetzungen planar Gleiten können. Bei hohen Temperaturen konnte für sehr dünne Schichten gezeigt werden, dass das Diffusionskriechen der dominierende Verformungsmechanismus ist.

Diese Arbeit soll einen weiteren Teil zum Verständnis des thermomechanischen Verhaltens von dünnen Schichten beitragen. Ziel der Untersuchungen ist es Al-Schichten mit unterschiedlicher Korngröße, Schichtdicke und Textur wiederholt thermischen Zyklen zu unterziehen, um Schädigungsprozesse, die zur thermomechanischen Ermüdung führen, besser verstehen zu können. Es werden auch Relaxationsexperimente in der Abkühlphase durchgeführt, um jene Prozesse besser zu verstehen, die zu den hohen Spannungen von dünnen Schichten führen. Es wird versucht die experimentell ermittelten Daten mit den theoretischen Modellen zu vereinen.

Die experimentelle Methode, um die Schädigung in den Materialien herbeizuführen, beruht auf dem raschen Aufheizen und Abkühlen der Schichten in einem  $N_2$  gefluteten Rohrfen. Zusätzlich werden die Schichten noch mit einer Substrat-Krümmungsanlage untersucht, in welcher auch die Relaxationsexperimente durchgeführt wurden. Die Auswertung und Untersuchung der Schichten erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD). Durch die unterschiedlichen Schichtdicken, und die Textur soll der Einfluss der Mikrostruktur auf die thermomechanische

Schädigung untersucht werden, und gegebenenfalls neue Modelle entwickelt werden. Die Relaxationsexperimente sollen offenlegen, welche Prozesse in der Abkühlphase der Schichten zu deren Verfestigung führen und somit vorhandenen Modelle unterstützen oder durch realistischere ersetzen.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Schichtsysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gesputterte Al Schichten von unterschiedlichen Herstellern verwendet.

##### 3.1.1. Schichtsystem A

Verschiedene Schichtdicken von 25nm bis 2000nm wurden am Institut für Festkörperphysik der TU Wien mit einer Alcatel SCM450 Magnetronspalteranlage hergestellt. Als Substrat wurden ~310µm dicke (001) Si Waferstücke verwendet, welche mit einer amorphen SiN<sub>x</sub> (a-SiN<sub>x</sub>) Diffusionsbarriere beschichtet wurden. Das Magnetronspalten wurde mit einem Al Target (99,9999% Reinheit) bei Raumtemperatur und unter Hochvakuum ( $<5 \cdot 10^{-6}$  mbar) durchgeführt. Während der Abscheidung betrug der Arbeitsgasdruck des Argons  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar bei einer Argon Plasmaleistung von 200W. Aufgrund dieser Arbeitsbedingungen konnten Schichten mit einer (111) Fasertextur erzeugt werden. Alle Schichten über 100nm Dicke weisen eine durchgehend geschlossene Schicht und bereits Hillocks auf.

##### 3.1.2. Schichtsysteme B

Polykristalline Schichten mit Schichtdicken 200, 400, 600, 1000 bzw. 2000nm wurden am MPI für Metallforschung (Stuttgart) mittels Magnetronspalten hergestellt. Als Substrate wurden ~280µm dicke (001) Si Wafer mit einer amorphen SiO<sub>x</sub> (a-SiO<sub>x</sub>) Schicht verwendet. Nach einer Reinigung mit einem Ar Plasma bei 200eV erfolgte die Beschichtung mit Hilfe eines Al Targets (99,999% Reinheit) bei Raumtemperatur und einem Basisdruck von  $\sim 2 \cdot 10^{-9}$  mbar vor der Beschichtung bei 200W Sputterleistung. Im Anschluss wurden die Schichten für 15 Minuten bei 450°C gegläht. Aufgrund dieser Bedingungen weisen alle Schichten eine (111) Fasertextur und eine durchgehend geschlossene Schicht auf. Auffällig ist auch die große Korngröße und glatte Oberfläche der Schichte verglichen mit dem Schichtsystem A (siehe Tab. 4.1, Kapitel 4.1).

Die epitaktischen Schichten wurden bei den gleichen Abscheidebedingungen wie die polykristallinen hergestellt. Als Substrat wurden  $\sim 330\mu\text{m}$  dicken (0001)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Substrate verwendet. Im Gegensatz zu den polykristallinen Schichten weisen hier die epitaktischen Schichten keine Faserstruktur auf, sondern ausgeprägte Orientierungen die aufgrund einer Orientierungsbeziehung mit dem (0001)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  entstehen [61]. Einzige Schicht mit 600nm Dicke weist in den EBSD Messungen eine perfekt einkristalline Textur auf.

Alle Schichten wurden von Dehm [17], Eiper [55] und Goldgruber [86] bei Untersuchungen eingesetzt. Es muss davon ausgegangen werden, dass die im Rahmen dieser Dissertation verwendeten „Stuttgarter“ Schichten bereits mehrere thermische Zyklen gesehen haben, da genaue Aufzeichnungen über alle durchgeführten Versuche nicht vorliegen.

## 3.2. Spannungsmessung

### 3.2.1. Substratkrümmungsmethode

Die Substratkrümmungsmethode auch Wafer-Curvature Methode genannt, basiert auf dem Prinzip, dass eine Schicht mit der Dicke  $h_f$  und einer biaxialen Spannung  $\sigma$  auf einem elastischen Substrat eine Krümmung induziert. Die Spannung und die Krümmung (bzw. der Krümmungsradius) sind in der von Stoney [24] 1909 beschriebenen Formel verknüpft:

$$\sigma = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right). \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt  $M_s$  den biaxialen Modul des Substratmaterials,  $h_s$  und  $h_f$  die Dicke des Substrates und der Schicht,  $R_0$  ist der Radius des unbeschichteten Substrates und  $R$  ist der Radius des Verbundes nach der Abscheidung [10, 24]. Der wesentliche Vorteil ist aus der Formel ersichtlich: Es werden nur die Eigenschaften des Substrates für die Spannungsberechnung benötigt, von der Schicht muss lediglich die Dicke bekannt sein. Dadurch ist es möglich mit Hilfe der Stoneyformel Phasenumwandlungen und plastische Deformationen durch Messung der Substratkrümmung zu bestimmen.

In dieser Arbeit werden bereits beschichtete Proben verwendet. Dadurch ist es unmöglich die absolute biaxiale Schichtspannung zu messen, da hierfür aufgrund der Stoney Formel der

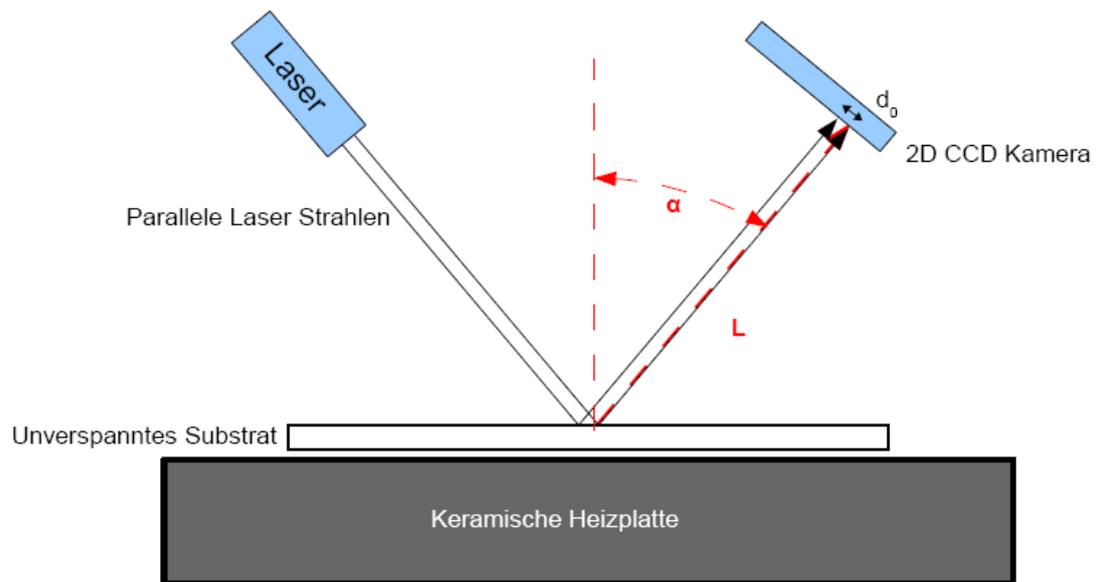
Ausgangsradius  $R_0$  des unbeschichteten Substrats benötigt wird (siehe Anhang A). Einige Proben wurden mittels röntgenographischer Spannungsmessung vor einer thermischen Behandlung hinsichtlich ihrer Schichtspannung untersucht, um adäquate Referenzpunkte zu erhalten.

Der Einfluss des Ausgangsradius des unbeschichteten Substrates ist in Anhang A ersichtlich. Aufgrund des Ausgangsradius kommt es nur zu einer Verschiebung der absoluten Spannungswerte hinsichtlich des Nullpunktes der biaxialen Spannung und nicht zu einer relativen Veränderung der Spannungswerte zueinander. Es ist daher möglich die relative Spannungsänderung exakt zu messen und diese über die Temperatur aufzutragen. Als Referenz für eine Schicht dienen entweder die durch XRD ermittelten Spannungswerte vor einer thermischen Behandlung, oder jene aus den Relaxationsmessungen ermittelten. Durch das Halten der Temperatur über 4 Stunden während des Abkühlens kurz nach der maximalen Temperatur eines Thermozyklus, kann daraus geschlossen werden dass sämtliche Spannungen auf annähernd Null abgebaut sein sollten, und daraus ergibt sich ein Nullpunkt für die betreffende Schichtdicke.

### **3.2.2. Funktionsweise und Aufbau der Substrat-Krümmungs Anlage**

Für diese Arbeit wurde das Multi-Beam Optical Sensor (MOS) System der Firma k-Space Associates verwendet. Es beruht darauf, dass mehrere parallel einfallende Laserstrahlen von der Oberfläche reflektiert und die reflektierten Strahlen detektiert werden. Bei einer ebenen Oberfläche werden die parallelen einfallenden Strahlen von der Oberfläche reflektiert und der Abstand und Winkel zwischen den reflektierten Strahlen bleibt im Vergleich zu den einfallenden Strahlen unverändert. Treffen die einfallenden Strahlen auf eine gekrümmte Oberfläche, so werden diese an der Oberfläche an den einzelnen Positionen unter verschiedenen Winkel reflektiert. Damit kommt es zu einer Verschiebung der Abstände der Laserstrahlen im Detektor gegenüber jenen einer ebenen Oberfläche (siehe schematische Skizze in Abb. 3.1). Aus der Verschiebung der Abstände lässt sich die Krümmung des Schicht-Substratverbundes bestimmen.

a)



b)

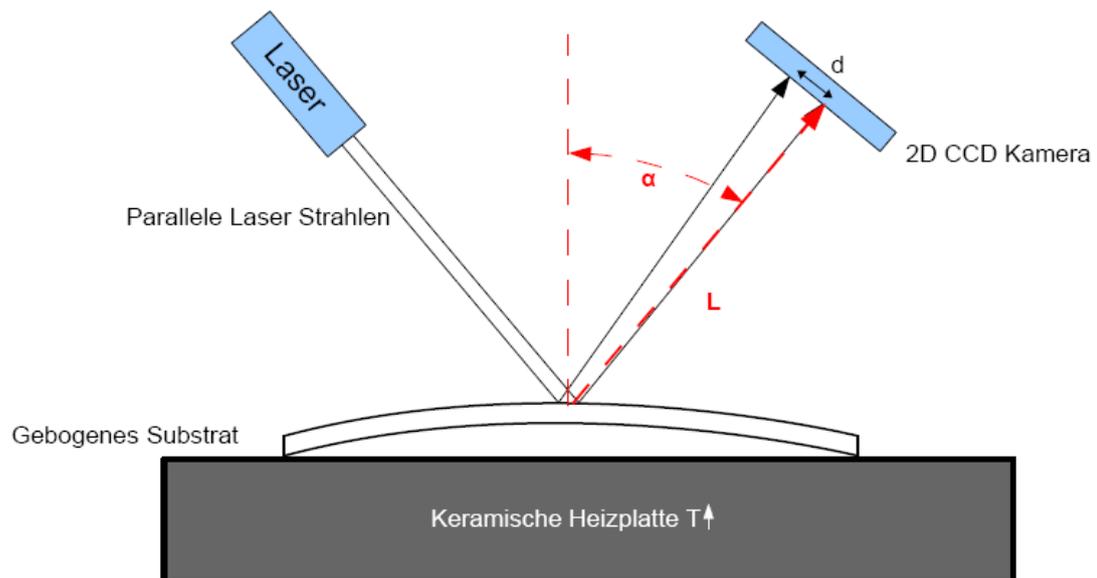


Abb. 3.1: Prinzip des Substrat-Krümmungs Messsystems mit Hilfe von Laserstrahlen: a) Position der Laserstrahlen am CCD Detektor bei einer unverspannten Probe; b) Position der Laserstrahlen am CCD Detektor nach einer Temperaturerhöhung und der damit verbundenen Krümmung der Probe.

Zur Erzeugung der Laserstrahlen wird in diesem MOS-System ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 658 nm und einer maximalen Leistung von 20 mW (Laserklasse 3 B) verwendet. Aus einem einzelnen Laserstrahl wird mit Hilfe zweier Etalons ein 4x4 Array von parallelen Laserstrahlen erzeugt. Diese werden von der Probenoberfläche reflektiert und über einen permanent gesteuerten Spiegel auf eine 2 D-CCD Kamera gelenkt. Aufgrund der Verschiebungen eines Laserspots kann die Änderung der Substratkrümmung detektiert werden und mit Hilfe der Formel

$$\sigma = \left[ \frac{d - d_0}{d_0} \right] \frac{M_s \cdot h_s^2 \cdot \cos \alpha}{12 \cdot L \cdot h_f} \quad (3.2)$$

wird die Änderung der Schichtspannung für diesen einen Spot berechnet. Hier ist  $d$  die gemessene Änderung des Strahlenabstands,  $d_0$  der Ausgangsabstand der Strahlen,  $L$  ist der Abstand zwischen Probenoberfläche und CCD Detektor und  $\alpha$  der Winkel zwischen einfallenden Laserstrahl und der Normalen auf die Probenoberfläche (siehe Abb. 6). Die gesamte Spannung in der Schicht, ergibt sich aus dem Mittel der 16 Einzelmessungen.

Der Laser und der Detektorkopf des MOS Systems sind auf dem Deckel einer umgebauten Vakuumkammer angeflanscht. Die Vakuumkammer hat mehrere Anschlüsse die einen Betrieb unter Atmosphäre (mit  $N_2$ ) und unter Hochvakuumbedingungen ( $< 2 \cdot 10^{-5}$  mbar) ermöglichen. Die Probe befindet sich innerhalb der Vakuumkammer auf einem Heizsystem der Firma Tectra [87]. Dieses System besteht aus einer Heizplatte aus pyrolitischen Bornitrid und einer zugehörigen PID Steuereinheit. Die Temperaturmessung und damit die Temperatursteuerung erfolgt in einer kleinen Ausnehmung an der Seite der Heizplatte mithilfe eines Thermoelementes. Mit Hilfe dieses Systems (Abb. 3.2) ist es möglich in situ Messungen von Temperatur-Spannungszyklen in Realzeit und unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen zu ermöglichen. Maximale Temperaturen von 1000°C können mit einer maximalen Heizgeschwindigkeit von 300°C/min erreicht werden. Die Abkühlraten sind bedeutend niedriger, da für hohe Kühlraten ein Kühlsystem benötigt werden würde. Für die Versuche an den Al Schichten wurden jedoch Heiz und Kühlwerte von 10°C/min verwendet. Die Kühlrate von 10°C/min weist bis zu einer Temperatur von 70°C ohne zusätzliche Kühlung einen linearen Verlauf auf. Um eine korrekte Temperatur an der Probenoberfläche anzugeben wurde Kalibrierungsversuche mit Hilfe eines Thermoelementes,

welches an einem unbeschichteten Substrat angebracht wurde durchgeführt. In der Auswertung der Experimente ist je eine Temperatur die angegeben wird, immer je eine Temperatur die an der Substratoberfläche aktuell ist. Eine genauere Beschreibung der kompletten Anlage, die im Rahmen dieser Dissertation aufgebaut wurde, befindet sich im Anhang B.

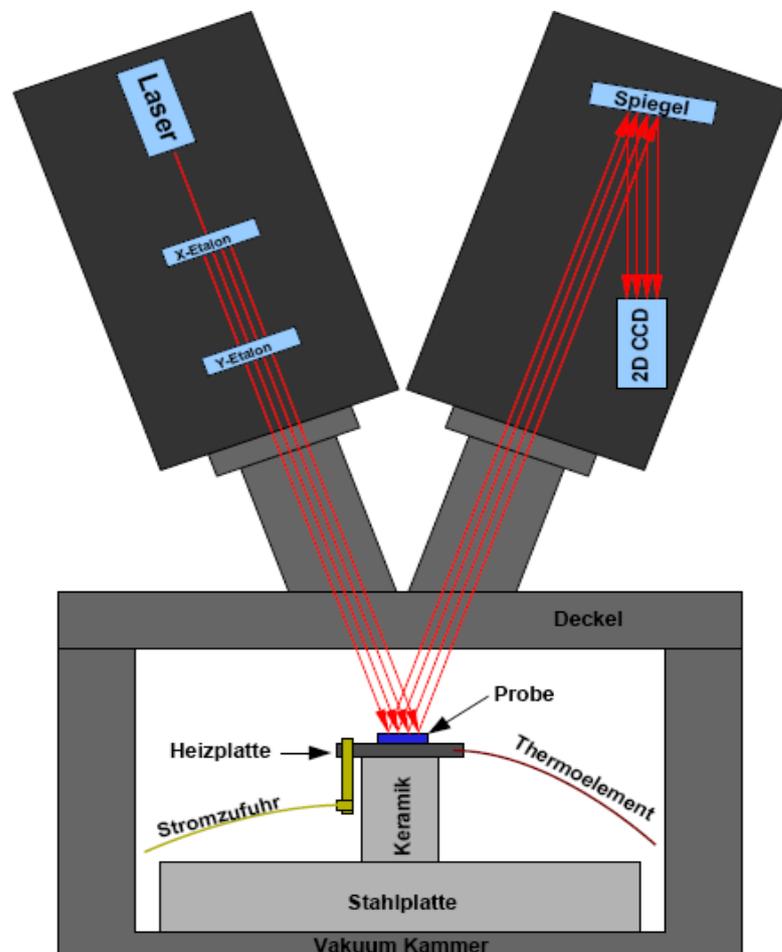


Abb. 3.2: Prinzipieller Aufbau der Substrat-Krümmungsanlage mit den Hauptkomponenten.

### 3.3. Thermozyklen

Für die Ausführung der Thermozyklen stehen zwei verschiedene Systeme zur Verfügung, zum einen die Substrat-Krümmungsanlage und ein Rohröfen. Der Rohröfen ist ein Infrarotrohröfen vom Typ IRF 10 der Firma Behr (siehe Abb. 3.3). Alle Versuche mit 100 und mehr Zyklen wurden in diesem Ofen durchgeführt. Um eine Kontamination der

Oberfläche zu verhindern, wurde während dem Zyklieren das Quarzrohr mit  $N_2$  gespült ( $\sim 2$  l/min). Die Heizrate betrug  $30^\circ C/s$  und die Abkühlrate im Mittel  $3^\circ C/s$ , aufgrund der fehlenden Kühlung. Bei der Maximaltemperatur wurde die Probe 30 Sekunden auf Temperatur gehalten, um eine homogene Temperatur in der gesamten Probe zu erreichen. Alle in diesem Ofen durchgeführten Versuche hatten als Minimaltemperatur  $100^\circ C$  und  $450^\circ C$  als Maximaltemperatur.

Jene in der Substrat-Krümmungsanlage durchgeführten Versuche, hatten niedrigere Heiz- und Kühlraten, aufgrund der gleichzeitig durchgeführten Spannungsmessung mit Hilfe eines laseroptischen Meßsystems (Kapitel 3.2.2). Hier betragen die Heiz- und Kühlraten für alle Versuche je  $10^\circ C/min$ . In der Substrat-Krümmungsanlage wurden während der Versuche mit unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen gemessen. Alle Versuche wurden entweder unter Hochvakuumbedingungen ( $< 2 \cdot 10^{-5}$  mbar) durchgeführt oder die Kammer wurde mit  $N_2$  während des Versuches gespült.

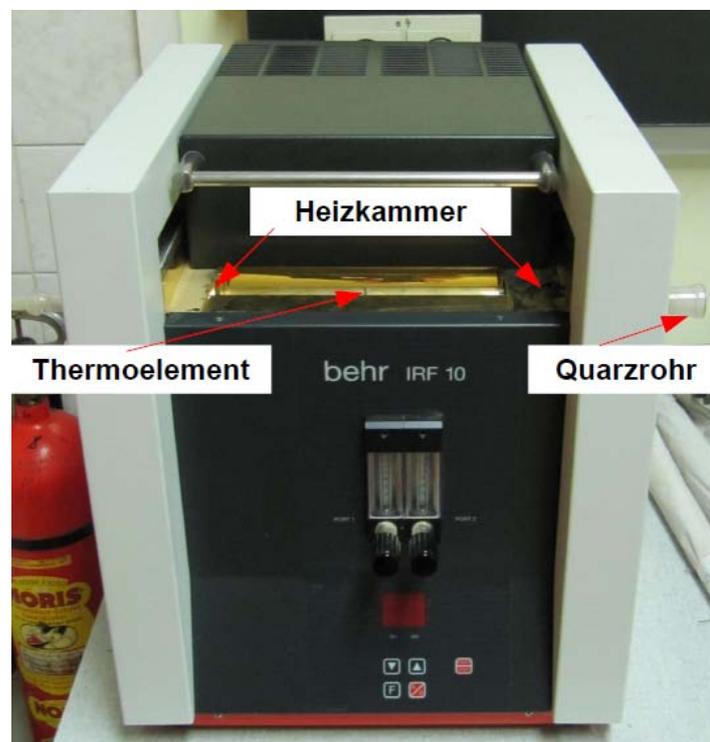


Abb. 3.3: Der Infrarotofen IRF10 der Firma Behr wurde für das thermische Zyklieren unter  $N_2$  Atmosphäre verwendet.

### 3.4. Isotherme Relaxation

Unter einer isothermen Relaxation versteht man das Halten bei konstanter Temperatur über einen gewissen Zeitraum. Damit erreicht man eine Entspannung der Schicht, und es verbleibt nach einer Zeit nur mehr ein thermischer Anteil der Schichtspannung, welcher durch die Verformungsprozesse nicht weiter abgebaut werden kann. Alle Relaxationsversuche wurden in der Substrat-Krümmungsanlage bei unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen ( $N_2$  Spülung oder Hochvakuum mit  $<2 \cdot 10^{-5}$  mbar) durchgeführt. Die Aufheizraten betragen jeweils  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  und die Maximaltemperatur  $400^\circ\text{C}$ . Vor jeder Haltezeit wurde ein kompletter Thermozyklus durchgeführt, um einen Ausgangszustand zu definieren (geschlossene Hysterese im Spannungs-Temperaturdiagramm). Die Haltezeit betrug bei allen Messungen 4 Stunden, während dieser Zeit wurde die Spannungsentwicklung alle 3 Sekunden gemessen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit einem Tabellenkalkulationsprogramm. Die Relaxationskurven mussten mit Hilfe einer zweidimensionalen Exponentialfunktion

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \sigma_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3.3)$$

gefittet werden, um eine weitere Auswertung zu ermöglichen.

### 3.5. Rasterelektronenmikroskop (REM) und Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD)

Um die Mikrostruktur (Korngröße, Topographie) und Textur der verwendeten Schichten zu beobachten, wurden REM Untersuchungen an den Al-Schichten durchgeführt. Verwendet wurde dafür ein Feldemissions-REM (LEO 1525), das mit einem EBSD Detektor der Firma EDAX ausgestattet ist. Für die Sekundärelektronen (SE) Aufnahme der REM-Bilder wurde mit einem Inlens-Detektor bei einem Arbeitsabstand von 4mm und einer Beschleunigungsspannung von 5kV gearbeitet. Die Proben wurden leitend am Probenhalter befestigt. Für EBSD Messungen wurde der Probenhalter in die entsprechende Position ( $70^\circ$ ) gekippt und bei einem Arbeitsabstand von 12mm und 30kV Beschleunigungsspannung die Proben auf einer Fläche von  $75 \times 75 \mu\text{m}$  bei einer Schrittweite von  $0.2 \mu\text{m}$  abgerastert. Alle

Proben des Schichtsystems B konnten hiermit untersucht werden. Das Schichtsystem A erwies sich für diese Methode der Texturmessung aufgrund der sehr kleinen Korngrößen aller Schichten (<200nm) als untauglich. Es konnte jedoch die (111) Textur der Schichten bis zu einer minimalen Schichtdicke von 200nm mittels Messung mit einem Spot an vereinzelten Punkten nachgewiesen werden.

### 3.6. Röntgenographische Texturmessung

Texturmessungen werden mittels Beugung der Röntgenstrahlen am Kristallgitter durchgeführt. Dabei lassen sich die Orientierungen nicht direkt messen, sondern werden aus den gemessenen Polfiguren berechnet. Für die Beugung der einfallenden Strahlen muss die Braggsche Gleichung erfüllt werden:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3.4)$$

Dabei entspricht  $n$  der Beugungsordnung,  $\lambda$  der Wellenlänge der verwendeten Strahlung,  $d$  ist der Abstand der reflektierenden Netzebenen und  $\theta$  der Reflexionswinkel. Durch Verwendung einer monochromatischen Strahlung einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  und konstant gehaltenen Reflexionswinkel  $\theta$  werden nur bestimmte Netzebenenabstände am Detektor detektiert.

Durch systematisches Drehen und Kippen der Probe bei einem konstanten Reflexionswinkel  $\theta$  ist es somit möglich Pollichtverteilungen einzelner Netzebenen zu messen. Aus diesen Informationen ist es möglich auf die in der Probe vorhandene Textur zurückzuschließen.

Vergleichsmessung zur Bestätigung der mittels EBSD Messungen ermittelten Polfiguren wurden an einem 4-Kreis Goniometer vom Typ XRD 3000 PTS durchgeführt. Die Texturmessungen wurden mit parallelen Polykapillaren auf der Primärseite und Soller-Slits an der Sekundärseite mit einem nachfolgenden Kohlenstoff Monochromator durchgeführt. Ein Szintillationsdetektor wurde benutzt um die gestreute Intensität zu messen. Die Texturmessungen wurden durchgeführt mit einer fixen Position auf dem korrespondierenden kristallographischen Reflex der betreffenden Polfigur.

### 3.7. Röntgenographische Spannungsmessung

Mit Hilfe der  $\sin^2(\psi)$ -Methode ist es möglich die Gitterdehnung von Materialien mittels Röntgendiffraktion zu ermitteln. Bei Kenntnis des elastischen Moduls der Schicht ist es möglich auf die in der Schicht herrschenden absoluten Spannungen zurückzurechnen.

Ein spannungsfreier Werkstoff hat unabhängig von der Orientierung der einzelnen Körner idente Gitterkonstanten in allen Körnern. Wird das Material gedehnt, so folgt das Material dem Hookschen Gesetz, wobei eine Änderung des Netzebenenabstandes  $d_{hkl}$  erfolgt. Diese Änderung ist über eine Verschiebung der  $2\theta$ -Position des Peaks mit Hilfe der Bragg-Bedingung ermittelbar. Durch Kippen der Probe auf verschiedene  $\psi$ -Winkel und der Bestimmung der Peakposition des  $(hkl)$ -Reflexes, wird der jeweilige Netzebenenabstand bestimmt. Durch die Steigung im Netzebenenabstand über  $\sin^2(\psi)$ -Plot kann die Dehnung und in weiterer Folge der absolute Spannungswert ermittelt werden [88].

An einem Seifert 4-Kreis Goniometer vom Typ XRD 3000 PTS wurden bei Raumtemperatur die Eigenspannungsmessung mittels der  $\sin^2(\psi)$ -Methode durchgeführt. Der Messaufbau besteht aus einer  $\text{Cu-K}\alpha$  Strahlenquelle, einer auf der Primärseite angebrachten Polykapillare ohne Kollimator und sekundärseitig installierten Soller-Slits mit Kohlenstoffmonochromator und Szintillationsdetektor.

Die Messung ausgewählter Proben erfolgte nach einem Thermozyklus und bei  $50^\circ\text{C}$ ,  $75^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  und  $125^\circ\text{C}$ . Eine  $1000\text{nm}$  dicke Schicht des Schichtsystems B wurde dazu auch während eines Thermozyklus gemessen, um Vergleichswerte zu schaffen. Dies diente dazu die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Substrat-Krümmungs Messanlage zu kalibrieren und Referenzwerte zu schaffen.

## 4. Resultate und Interpretation

Um mechanische Eigenschaften an dünnen Schichten zu untersuchen, muss eine vollständige Charakterisierung der Mikrostruktur im Ausgangszustand erfolgen. Da in dieser Arbeit Schichten von unterschiedlichen Herstellern und auf verschiedenen Substraten verwendet wurden, ist davon auszugehen, dass die Schichten Unterschiede in der Mikrostruktur aufweisen. In den folgenden Kapiteln erfolgt die mikrostrukturelle Beschreibung der verschiedenen Schichten und die Resultate der thermomechanischen Ermüdung und isothermen Relaxationsmessungen.

### 4.1. Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Al-Schichten des Schichtsystems A wurden mit Hilfe von Lichtmikroskopie, REM und EBSD im Ausgangszustand untersucht. Die verwendeten Geräteeinstellungen sind im Kapitel 3.5 angegeben. Die nachfolgenden Abb. 4.1 und 4.2 zeigen ausgewählte SE-Aufnahmen bei a) 2500-facher und b) bei höherer Vergrößerung, c) zeigt die jeweils zugehörige inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

Schichten aus dem Schichtsystem A mit 25nm, 50nm und 100nm Schichtdicke zeigen auf den REM Bildern dunkle Stellen (siehe Anhang C). Jene Stellen zeigen die durchschimmernde  $\alpha$ - $\text{SiN}_x$  Diffusionsbarriere bzw. das Substrat und weisen darauf hin, dass eine nicht vollständig geschlossene Schicht vorliegt. Ab 200nm Schichtdicke (Abb. 4.1) sind diese dunklen Stellen nicht mehr erkennbar und die Schichten weisen eine durchgehend geschlossene Schicht auf.

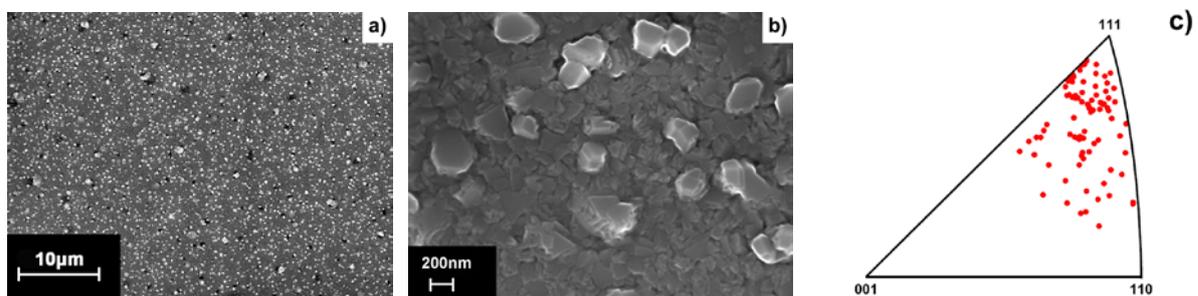


Abb. 4.1: 200nm dicke Schicht des Systems A aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 35000, c) zeigt die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

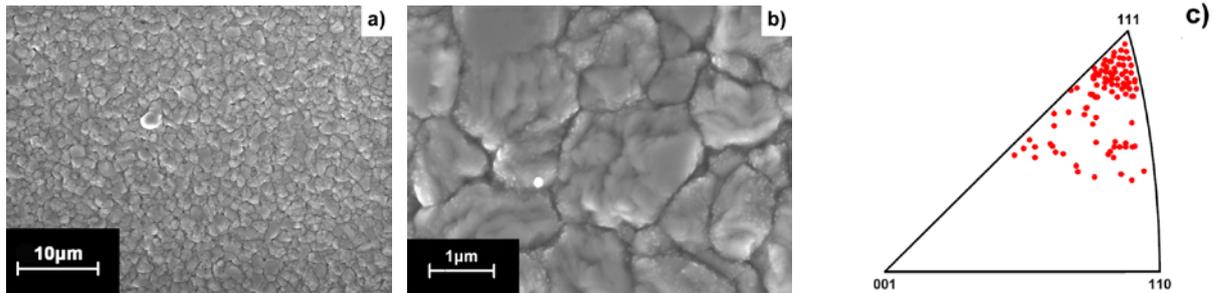


Abb. 4.2: 2000nm dicke Schicht des Systems A aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 20000, c) zeigt die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

In Tabelle 4.1 sind die durchschnittlichen Korngrößen und die zugehörigen Werte der Standardabweichungen aufgelistet. Die Korngrößen wurden mit Hilfe des Linienschnittverfahrens ermittelt. Beim Schnitt einer Messstrecke mit den Grenzlinien eines polyedrischen Gefüges entstehen Schnittsehnen. Die mittlere Korngröße  $\bar{d}$  ist in diesem Fall definiert als Mittelwert der Schnittsehne. Für diesen Zweck wird über das Gefügebild eine Linienschar mit der Gesamtlänge  $L_0$  gelegt. Diese ergibt sich aus der Zahl der Messlinien ( $p$ ) mal der Länge ( $l$ ). Die Anzahl  $N$  der Schnittpunkte Messlinie-Korngrenze werden ermittelt und mit Hilfe von Gl. 4.1 dann die mittlere Korngröße errechnet.

$$\bar{d} = \frac{l \cdot p}{N} \quad (4.1)$$

Tabelle 4.1: mittlere Korngrößen und Standardabweichungen der Schichtsysteme A und B. Die Daten wurden bei allen Schichten im Ausgangszustand vor den thermischen Zyklen ermittelt.

System A	Al / SiN <sub>x</sub> / Si								
Schichtdicke [µm]	0.025	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	1	2
Korngröße und Standardabweichung [µm]	0.07 ±0.01	0.09 ±0.01	0.10 ±0.01	0.16 ±0.01	0.18 ±0.016	0.22 ±0.018	0.80 ±0.08	0.37 ±0.02	1.53 ±0.10
Textur	Polykristallin								
System B	Al / SiO <sub>x</sub> / Si					Al / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Schichtdicke [µm]	0.2	0.4	0.6	1	2	0.2	0.6	1	2
Korngröße und Standardabweichung [µm]	5.71 ±1.31	1.82 ±0.08	4.19 ±0.39	2.83 ±0.30	3.29 ±0.28	4.2 ±0.49	∞	4.68 ±1.04	4.97 ±0.74
Textur	Polykristallin					Epitaktisch			

Auffallend sind die doch sehr kleinen Korngrößen bei größeren Schichtdicken, wird doch allgemein davon ausgegangen, dass Korngrößen und Schichtdicken in einem proportionalen Verhältnis stehen. Weiters sind auch bei allen Schichtdicken präexistente Hillocks erkennbar. Die Oberflächenstruktur der 600nm Schicht unterscheidet sich in ihrer Mikrostruktur grundlegend von den anderen Schichten. Ihre Oberfläche zeigt eine offenporige Topographie (Anhang C). Abweichungen aus dem Beschichtungsprozess sind jedoch nicht bekannt. Im Detail betrachtet sind für alle Schichten des Systems A sehr regelmäßige und kantige Kornformen erkennbar. Diese weisen auf ein kolonnenartiges Wachstum hin, wie es für gesputterte Schichten nach dem Strukturzonenmodell von Thornton [89] am Beginn der Zone 2 üblich ist (Abb. 4.3).

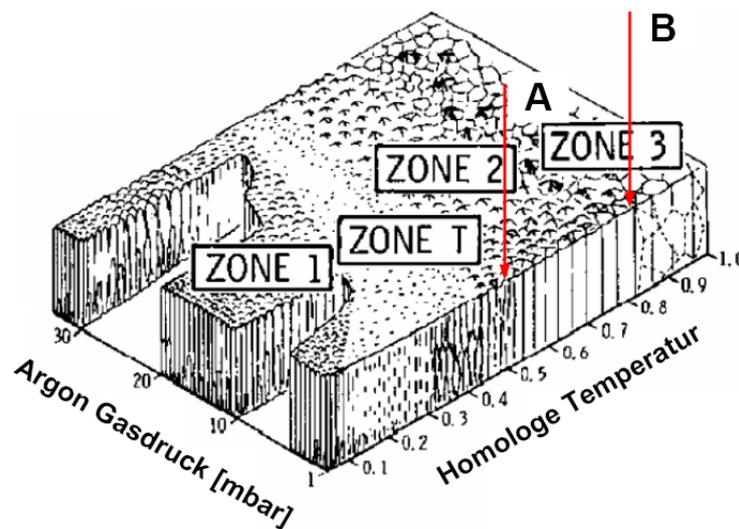


Abb. 4.3: Strukturzonenmodell nach Thornton [89] für gesputterte Schichten. Die roten Pfeile markieren jene Zone der Schichtsysteme, die sich aufgrund der untersuchten Mikrostruktur ergeben haben.

Aus EBSD Messungen ist eine für polykristalline Al Schichten typische (111) Fasertextur mit einer maximalen Misorientierung von  $\sim 9^\circ$  für alle Schichtdicken von 200nm - 2000nm erkennbar. An dünneren Schichten konnte mit EBSD keine erfolgreiche Texturmessung vorgenommen werden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese ebenfalls eine (111) Fasertextur besitzen.

Die Abb. 4.4-4.6 zeigen die Oberflächenstrukturen der polykristallinen Schichten des Schichtsystems B. Im Vergleich mit den Schichten des Schichtsystems A fällt besonders die große Korngröße auf (siehe Tabelle 4.1). Betrachtet man das Strukturzonenmodell von Thornton (Abb. 4.3) ist erkennbar, dass jene Schichten nahe dem Übergang zu Zone 3 entsprechen würden. Aus dem Abscheidungsprozess ist eine nachfolgende Behandlung bei  $450^\circ\text{C}$  über 15 Minuten bekannt. Diese führt zu einer rekristallisierten, grobkörnigen Mikrostruktur. Betrachtet man die Anzahl der Hillocks, fällt auf, dass aufgrund der großen Körner auch die Anzahl der Hillocks kleiner ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine explizite Hillockanalyse durchgeführt, jedoch wurden die gleichen Schichtsysteme von Goldgruber [86] hinsichtlich der Hillockentwicklung unter Druckspannung untersucht. Die EBSD Daten zeigen ebenfalls eine typische (111) Fasertextur mit einer maximalen Misorientierung von  $\sim 7^\circ$ .

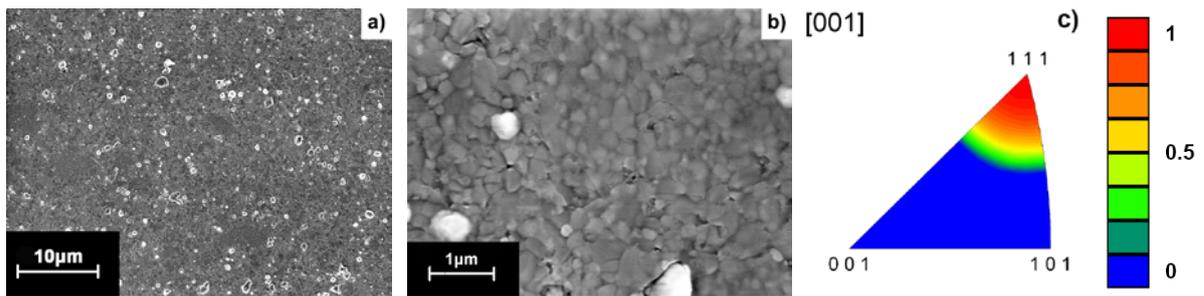


Abb. 4.4: 400nm dicke polykristalline Schicht des Systems B bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 20000, c) zeigt eine (111) Fasertextur aus den EBSD Messungen.

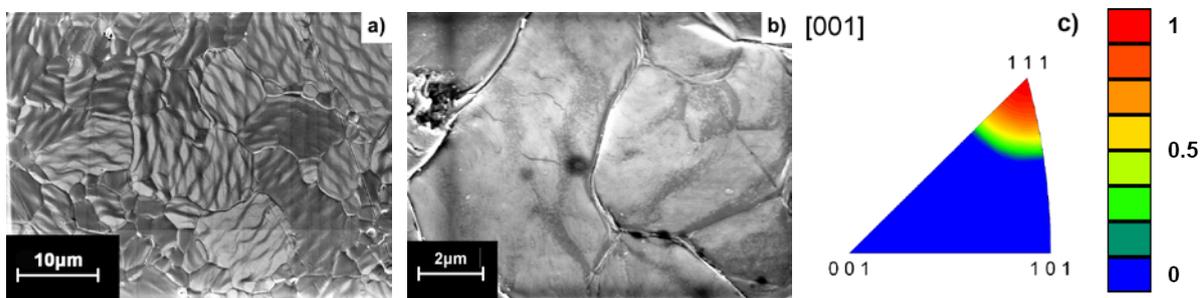


Abb. 4.5: 600nm dicke polykristalline Schicht des Systems B zeigt bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 10000 sehr große Körner und eine Oberfläche ohne Hillocks, c) zeigt die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

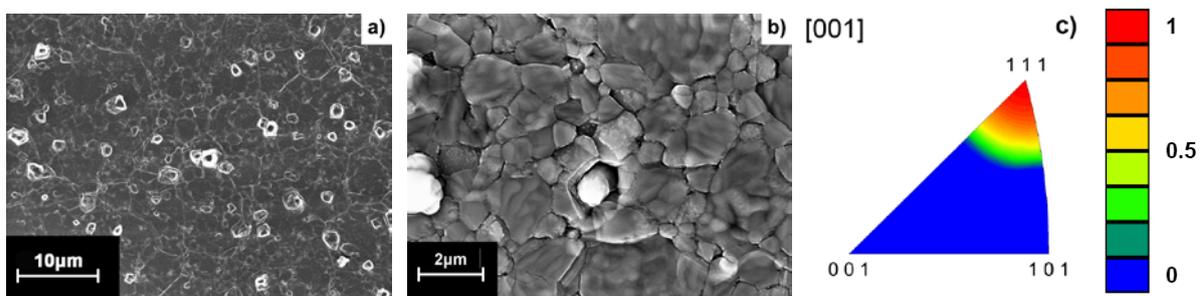


Abb. 4.6: 2000nm dicke polykristalline Schicht des Systems B bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 10000, c) zeigt die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

Die Abb. 4.7 und 4.8 zeigen REM Bilder und jene aus EBSD Messungen gewonnene Polfiguren und inverse Polfiguren zweier epitaktischer Al Schichten des Schichtsystems B. Deutlich erkennbar ist die sehr flache Topographie, welche keine Hillocks aufweist. Im Ausgangszustand sind Korngrenzen nur sehr schwach ausgeprägt erkennbar und weisen auf

eine nicht einkristalline Schicht hin. Einzig die 600nm dicke Schicht (Anhang C) weist keine Korngrenzen auf.

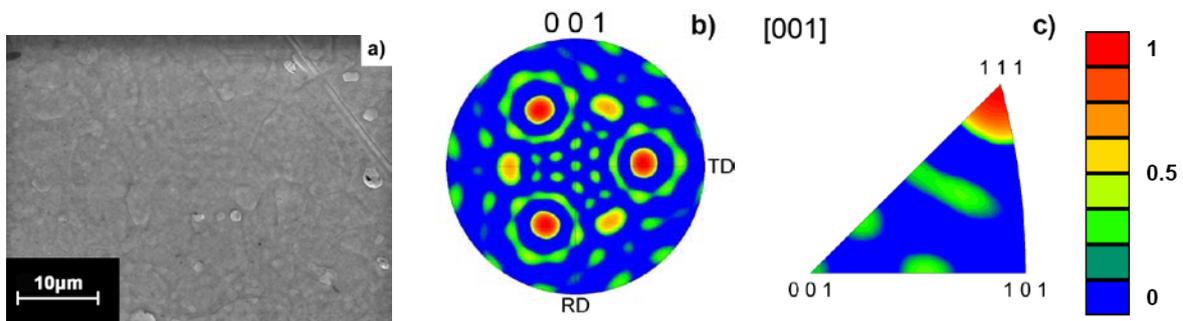


Abb. 4. 7: 200nm dicke epitaktische Al Schicht auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (System B) zeigt bei einer Vergrößerung von a) 2500 eine sehr glatte Oberfläche, b) zeigt die Polfigur, c) die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

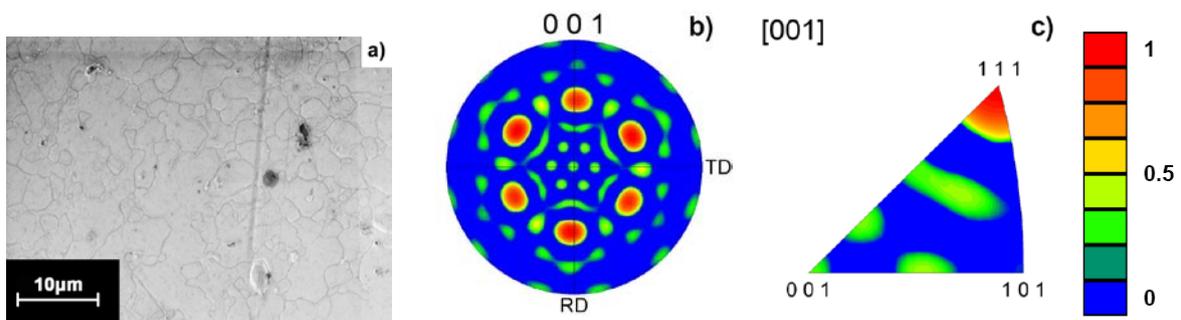


Abb. 4.8: 2000nm dicke epitaktische Schicht auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (System B) aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500, b) zeigt die Polfigur mit 4 unterschiedliche Orientierungen, c) die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

In den EBSD Messungen wird eine von den polykristallinen Schichten sehr unterschiedliche Textur (Abb. 4.9 a, b) offenbart. In den epitaktischen Schichten herrscht aufgrund des Fehlens der amorphen Grenzschicht ein Orientierungsverhältnis zwischen dem hexagonalen Gitter des Saphirs und dem kfz Gitters der Al Schicht. Dies äußert sich in den EBSD Messungen als eine sehr scharfe (111) Orientierung welche aus 4 ausgeprägten Einzelorientierungen besteht, die im Zusammenhang mit den Saphirebenen stehen. Im Prinzip wächst die Al Schicht mit ihrer (111) Ebenen exakt parallel zu den (0001) Ebenen des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Daraus ergeben sich vier mögliche Wachstumsvarianten, welche sich in der In-plane Orientierung um  $\sim 30^\circ$  unterscheiden. Jene Varianten die sich um  $60^\circ$  voneinander unterscheiden, stehen in einem Zwillingsverhältnis miteinander [61]. Aus den Messungen ist auch offensichtlich, dass zwei

der Varianten auch eine größere in-plane Missorientierung besitzen (Abb. 4.9b). Die 600nm dicke Schicht ist in den EBSD Messungen (Anhang C) einkristallin.

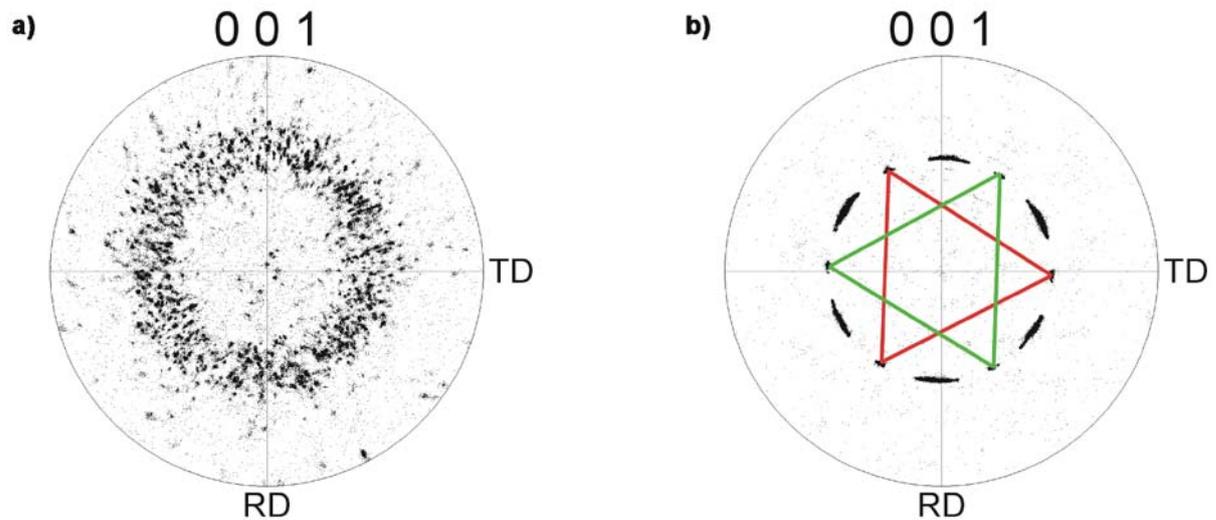


Abb. 4.9: EBSD Polfiguren von einer a) polykristallinen Al Schicht auf (001) Si und b) einer epitaktischen Al Schicht auf (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die epitaktische Schicht zeigt 4 ausgeprägte Einzelorientierungen, welche im Zusammenhang mit dem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat stehen [61]. Die grünen und roten Linien zeigen das Zwillingsverhältnis von zwei Orientierungsvarianten.

## 4.2. Thermozyklen

Mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen System zur Messung von Schichtspannungen mittels der Substratkrümmungsmethode, wurde an allen vorhandenen Proben Thermozyklen mit gleichzeitiger Messung der Schichtspannung vorgenommen. Damit konnte für alle Schichten die Spannungsänderung in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. Die Aufheizrate und Abkühlrate betrug dabei immer 10°C/min. Die Maximaltemperatur von 450°C wurde ebenso wie die minimale Temperatur von 50°C für 30s gehalten. Die Proben befanden sich dabei im Hochvakuum ( $<2 \cdot 10^{-5}$  mbar). Bei diesen Bedingungen wurde mit einer Rate von etwa 20 Datenpunkten pro Minute die Spannungsänderung aufgezeichnet. Da die Al Schichten bei Raumtemperatur (298K) bei  $0.3 \cdot T_m$  liegen, sind durch die lange Zeit zwischen dem Abscheideprozess und der Versuchsdurchführung, aufgrund von Relaxationsprozessen etwaige Spannungen in der Schicht stark reduziert. Damit ergibt sich ein erster Thermozyklus der sich von den nachfolgenden unterscheidet (Abb. 4.10). Im ersten Zyklus wird der Druckspannungsbereich bereits nach 100°C erreicht. Für eine unbehandelte Schicht würde bei

weiterer Temperaturerhöhung ein Druckspannungsmaximum folgen, das von Kornwachstum abgebaut werden würde. Da im vorliegenden Fall bereits eine stabile Mikrostruktur vorliegt, bildet sich kein Druckspannungsmaximum aus. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu keinem weiteren Anstieg der Druckspannung, aufgrund der mit steigenden Temperaturen immer aktiveren Diffusionsprozesse, welche die entstehenden Spannungen sofort abbauen können. Während der ersten Phase der Abkühlung kommt es zu einem kurzen elastischen Bereich. Hier beginnt plastische Verformung durch Versetzungen und/oder Diffusionsprozesse, die bei diesen hohen Temperaturen aktiv sind. Mit sinkenden Temperaturen sinkt der Einfluss der Diffusion und die entstehenden thermischen Spannungen können nicht mehr durch Diffusionsprozesse abgebaut werden. Dies ist den Spannungs-Temperaturkurven durch das Ende des auftretenden Plateaus sichtbar. Es kommt damit mit weiter sinkenden Temperaturen zu einem Anstieg der Spannung. Der Beginn des zweiten Thermozyklus ist gekennzeichnet durch die maximale Zugspannung welche bei 50°C auftritt, und ist gleichzusetzen mit der am Ende des ersten Zyklus erreichten Zugspannung. Ab dem zweiten Zyklus zeigen alle Schichten eine stabile Hysterese. In den Abb. 4.11-4.13 sind ausgewählte Kurven der Schichtsystems A und B bei vergleichbaren Schichtdicken dargestellt. In den Diagrammen sind jene Linien eingezeichnet welche der theoretischen thermoelastischen Gerade beim Aufheizen des Schicht-Substrat Verbundes entsprechen. Deutlich sichtbar ist das unterschiedliche Verformungsverhalten der dünnen Schichten. Während die dickere Schichten eine deutlich ausgeprägte Hysterese zeigen, haben die dünnen Schichten eine kleinere Hysterese und können somit einen größeren Anteil an elastischer Verformung aufnehmen. Auch ersichtlich ist, dass die Unterschiede in der Mikrostruktur beider Schichtsysteme offensichtlich eine Rolle spielen, da die Hysteresen bei vergleichbaren Schichtdicken Unterschiede in Größe und Form aufzeigen. Weitere Thermozyklen und die Eigenspannungsmessungen zur Kontrolle einiger Proben sind im Anhang ersichtlich (Anhang C).

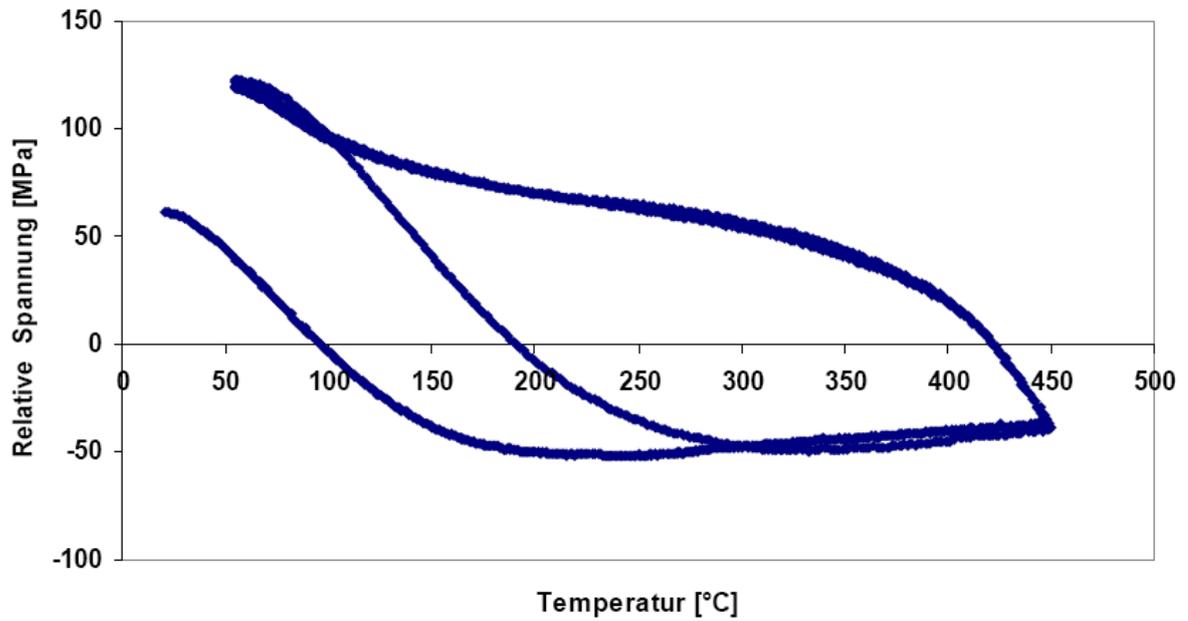


Abb. 4.10: erster und zweiter Thermozyklus einer 1000nm dicken SiO<sub>2</sub> Schicht aus dem Schichtsystem A.

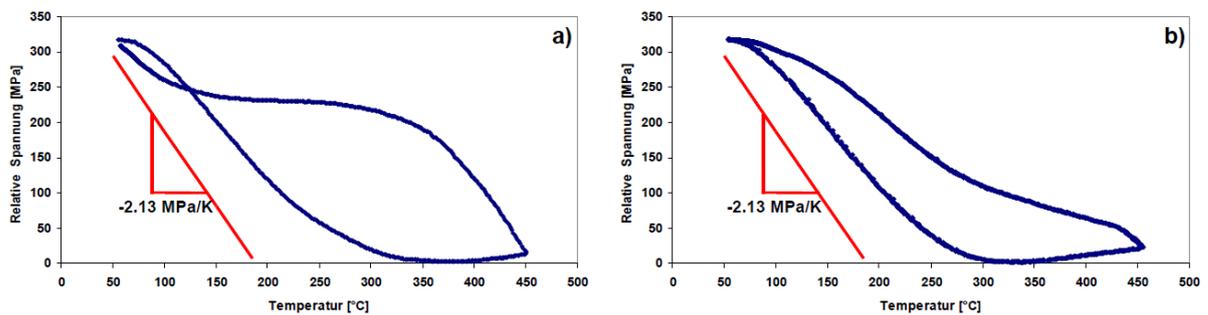


Abb. 4.11: zweiter Thermozyklus von polykristallinen 400nm dicken SiO<sub>2</sub> Schichten aus a) Schichtsystem A und b) Schichtsystem B.

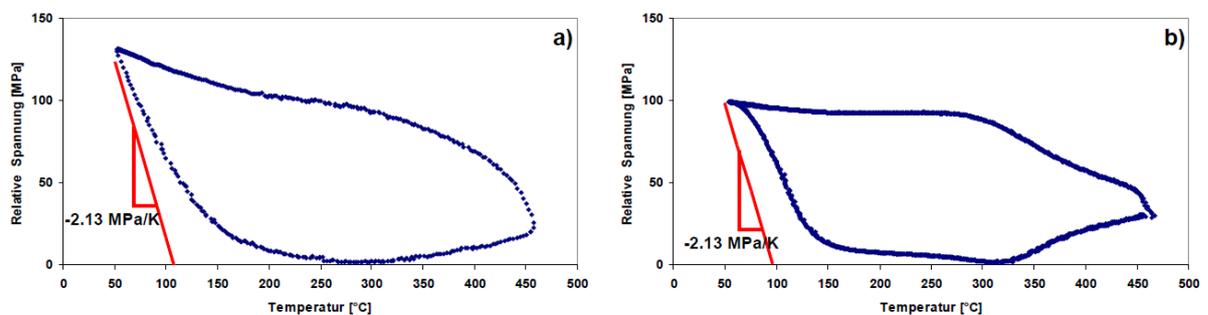


Abb. 4.12: zweiter Thermozyklus von polykristallinen 2000nm dicken SiO<sub>2</sub> Schichten aus a) Schichtsystem A und b) Schichtsystem B.

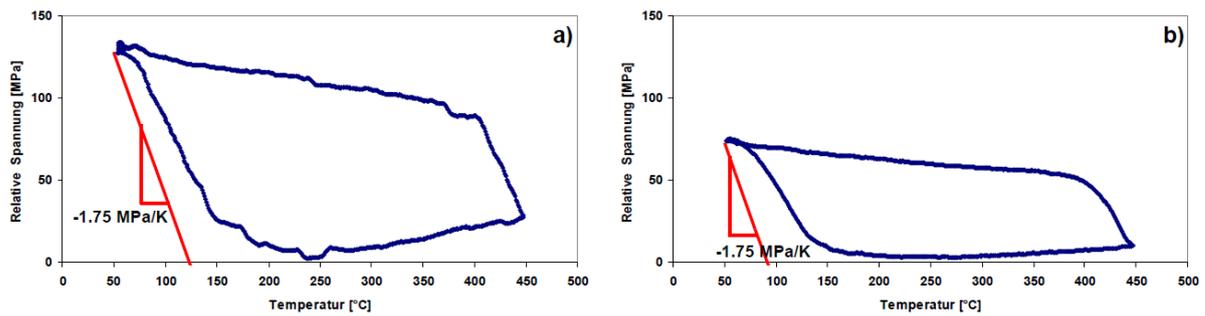


Abb. 4.13: zweiter Thermozyklus einer a) epitaktischen 600nm dicken Schichten, und einer b) epitaktischen 2000nm dicken Schicht aus dem Schichtsystem B.

### 4.3. Isotherme Relaxation

Nach einem vollständigen thermischen Zyklus zur Einstellung eines Ausgangszustandes erfolgte im zweiten Zyklus während des Abkühlens bei unterschiedlichen Temperaturen die Spannungsrelaxation. Die Proben wurden dabei 4 Stunden lang bei der gleichen Temperatur gehalten. Alle 3 Sekunden erfolgte eine Messung der Spannung mithilfe der Substratkrümmungsanlage. In Abb. 4.14 ist exemplarisch für eine Schichtdicke und 5 verschiedene Temperaturen der Verlauf der Spannung über die Zeit gezeigt. Proben mit einer Schichtdicke von 100nm, 200nm, 300nm, 400nm, 600nm und 1000nm des Schichtsystems A wurden jeweils bei 350°C, 300°C, 250°C, 150°C und 70°C für 4 Stunden unter Hochvakuumbedingungen ( $<2 \cdot 10^5$  mbar) untersucht. 200nm, 400nm, 600nm, 1000nm und 2000nm dicke polykristalline Schichten des Schichtsystems B und die 2000nm dicke Schicht des Schichtsystems A wurden zusätzlich zu den vorher genannten Temperaturen bei 375°C, 325°C, 225°C, 175°C und 100°C untersucht. Epitaktische Schichten des Schichtsystems B mit Schichtdicken von 600nm bzw. 2000nm wurden ebenfalls bei allen genannten Temperaturen im Abkühlzyklus untersucht.

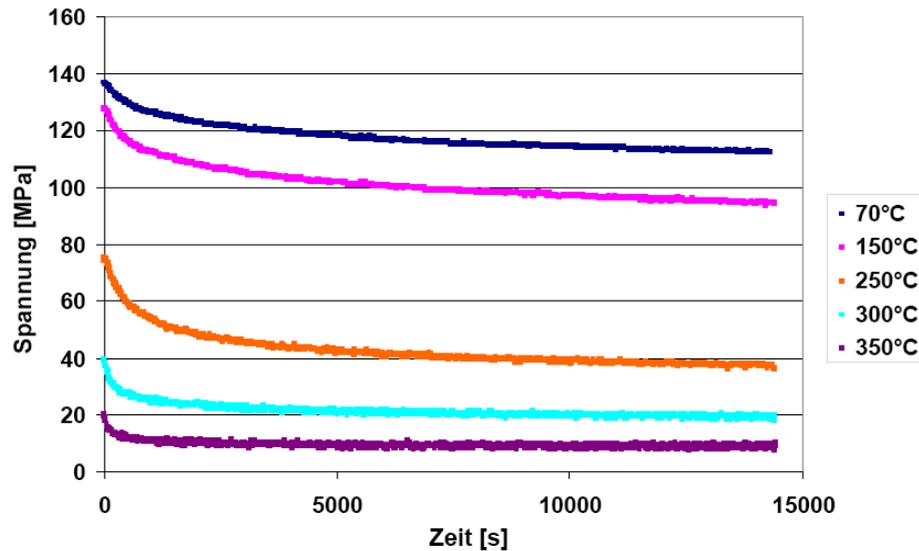


Abb. 4.14: Gemessener Spannungsverlauf bei verschiedenen Temperaturen über die Zeit an einer 1000nm dicken Schicht des Schichtsystems B.

Um die Relaxationskurven auszuwerten, werden Modellannahmen getroffen. Als Möglichkeiten für die Spannungsrelaxation stehen verschiedene thermisch aktive Prozesse zur Verfügung, die sich mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschreiben lassen.

In Abb. 4.15 ist anhand einer experimentell bestimmten Relaxationskurve der Fitvorgang an einer 1000nm polykristallinen Schicht des Schichtsystems B bei 70°C gezeigt. Zuerst wurden die Messdaten mit einer eindimensionalen Exponentialfunktion ( $\sigma = \sigma_1 \cdot \exp(-t/\tau_1)$ ) gefittet.

Wie Abb. 4.15 anhand einer Relaxationskurve einer 1000nm dicken polykristallinen Al-Schicht verdeutlicht, reicht diese eindimensionale Exponentialfunktion zum Beschreiben der Messdaten nicht aus. Der Fehlbetrag wurde mit Hilfe einer zweidimensionalen Exponentialfunktion ( $\sigma = \sigma_2 \cdot \exp(-t/\tau_2)$ ) gefittet. Durch das Zusammensetzen der beiden Exponentialfunktionen ergibt sich eine Summenkurve (Gl. 3.3) welche die Originaldaten beschreibt. Diese zweidimensionale Exponentialfunktion wurde dann für die Auswertung herangezogen.

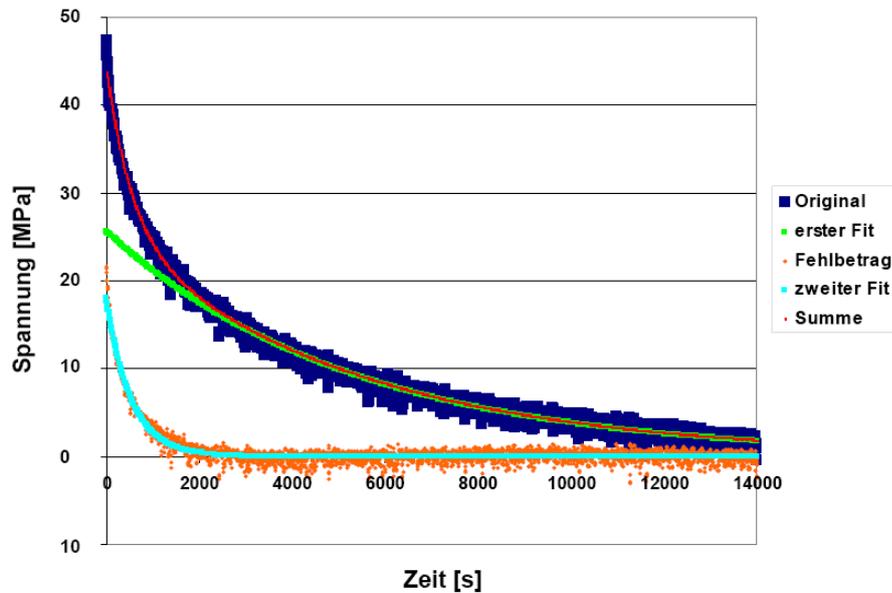


Abb. 4.15: Relaxationskurve (dunkelblau) bei  $70^{\circ}\text{C}$  für eine  $1000\text{nm}$  dicke polykristalline Schicht aus dem Schichtsystem B, mit den zwei eindimensionalen Exponentialfunktionen (erster Fit: Grün, zweiter Fit: Hellblau), die zusammen eine zweidimensionale Exponentialfunktion (Summe: Rot) ergeben, welche die Messkurve bei der Auswertung ersetzt. Der Fehlbetrag (orange) ergibt sich aus der Differenz zwischen Messkurve und erstem Fit.

#### 4.3.1. Ermittlung der Aktivierungsenergien

Mit Hilfe der gemessenen absoluten Spannungsänderung und einer Arrhenius Auftragung ( $\ln \Delta\sigma$  über  $1/T$ ) (Abb. 4.16) wurde die Aktivierungsenergie für den verantwortlichen Prozess bestimmt. Die Abb. 4.16 zeigt exemplarische für eine a)  $400\text{nm}$  und b)  $2000\text{nm}$  dicke polykristalline Schicht des Schichtsystems B eine Arrhenius Auftragung, mit der aus der Steigung ermittelten Aktivierungsenergie und dem Bestimmtheitsmaß für die lineare Regression.

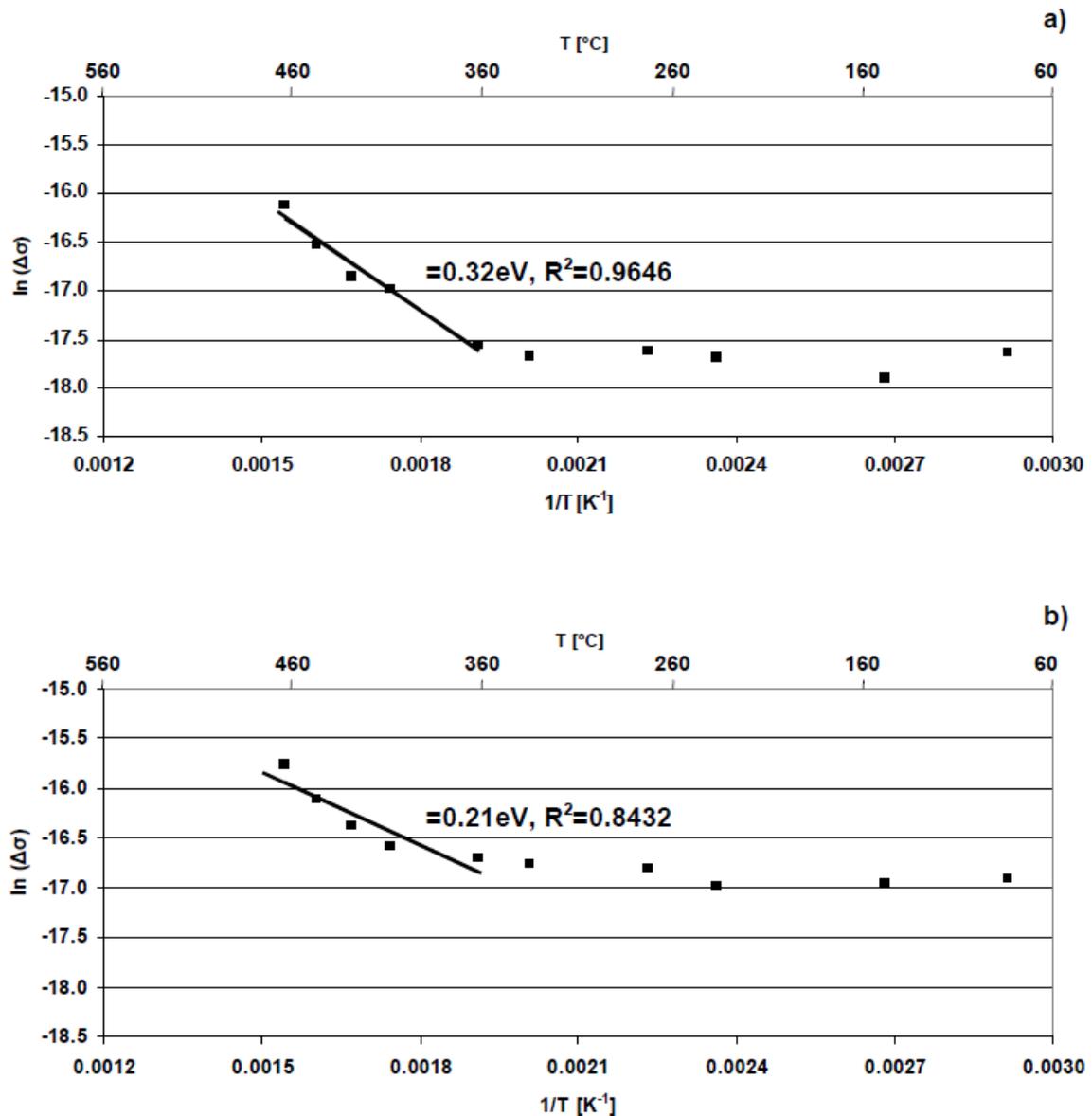


Abb. 4. 16: Arrhenius-Auswertung für eine a) 400nm dicke polykristalline Si-Schicht des Schichtsystems B und eine b) 2000nm dicke polykristalline Schicht des Schichtsystems A. Beide Schichtdicken zeigen eine Änderung der Aktivierungsenergie bei 250°C ( $\sim 0.5 \cdot T_m$ ). Die Werte der Aktivierungsenergie sowie die Bestimmtheitsmaße der linearen Regression sind gültig für Werte  $\geq 250^\circ\text{C}$  ( $\leq 0.019\text{K}^{-1}$ ).

In Abb. 4.16a, b zeigt sich, dass es mit abnehmender Temperatur bei etwa 250°C zu einer Änderung der Aktivierungsenergie des beteiligten Prozesses kommt. Dies bedeutet, dass unter 250°C der Prozess zum Erliegen kommt, da die ermittelte Aktivierungsenergie nahe 0 liegt. Markant ist dabei, dass alle polykristallinen Schichten dieses Verhalten zeigen und zwar Schichtdickenunabhängig. Die zwei untersuchten epitaktischen Si-Schichten hingegen zeigen

keine Änderung ihrer Aktivierungsenergie über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Die Abb. 4.17a und 4.17b zeigen jeweils die ermittelten Aktivierungsenergien für beide Schichtsysteme. Die polykristallinen Schichten beider Systeme zeigen sehr niedrige Werte für Aktivierungsenergien und liegen zwischen 0.21 eV und 0.49 eV. Die epitaktischen Schichten des Systems B zeigen noch niedrigere Werte (0.08 eV bei 600 nm Schichtdicke und 0.09 eV bei 2000 nm Schichtdicke).

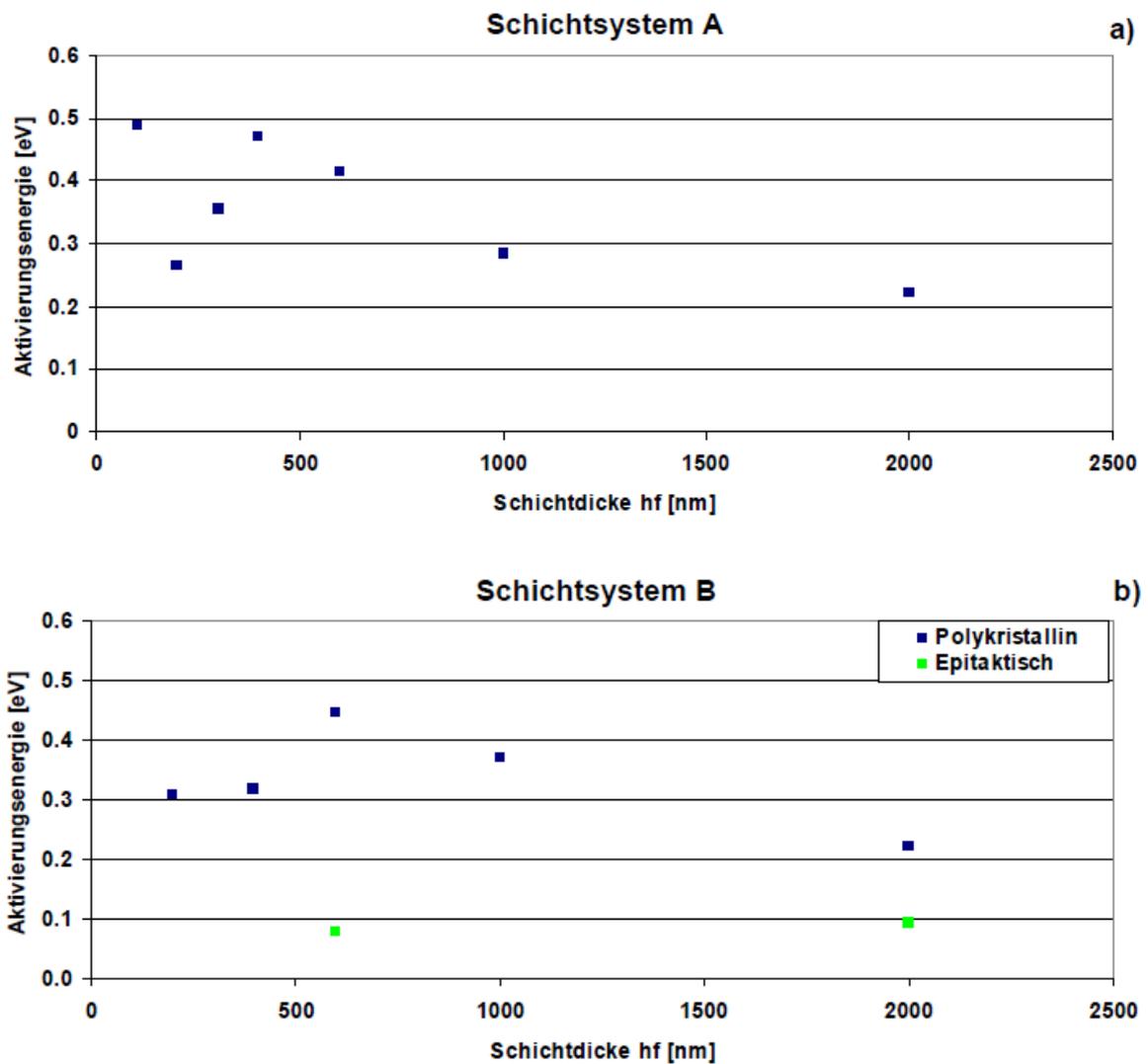


Abb. 4.17: Ermittelte Aktivierungsenergien für a) das Schichtsystem A und b) Schichtsystem B.

### 4.3.2. Ermittlung der Aktivierungsvolumina

Für die Ermittlung der Aktivierungsvolumina wird die Ableitung der Spannung über der Zeit benötigt. Durch die Streuung der einzelnen Messwerte kommt es zu erheblichen Rauschen der Datenpunkte für die Ermittlung der Aktivierungsvolumina.

Für die Auswertung der Aktivierungsvolumina wurden die ersten 600 Sekunden der Relaxationsmessung herangezogen. Da hierbei die Messung wie aus Abb. 4.15 ersichtlich, hauptsächlich durch die zweite Exponentialfunktion beeinflusst wird, wurde nur die zweite Exponentialfunktion für die Auswertung der Aktivierungsvolumina herangezogen.

Die Auswertung der zweiten Exponentialfunktion erfolgte mit Hilfe einer  $\ln(-d\sigma/dt) \cdot k \cdot T/m$  über  $\sigma$  Darstellung. Ein linearer Anteil in dieser Darstellung weist auf hinderniskontrolliertes Gleiten als Verformungsmechanismus hin. Die Steigung der eingezeichneten Kurven in diesem Plot entsprechen dem Aktivierungsvolumen  $v^*$  [ $m^3$ ] (Gl. 4.2).

$$v^* = \frac{1}{m} \cdot k \cdot T \cdot \frac{\partial \left( \ln \left( -\frac{d\sigma}{dt} \right) \right)}{\partial \sigma} \quad (4.2)$$

Dabei entspricht  $m$  dem Schmidfaktor, der für eine (111)-Fasertextur den Wert 0,27 besitzt,  $k$  der Boltzmannkonstante und  $T$  der Temperatur. Das Aktivierungsvolumen bezieht sich auf die Spannungsempfindlichkeit der freien Aktivierungsenthalpie [90, 91]. Aufgrund des Aktivierungsvolumens lässt sich eine Aussage über die Abstände der Hindernisse in der Schicht treffen, welche die Versetzungsbewegung behindern. Für die Auswertung wurden die linearen Anteile der Kurven herangezogen (entspricht den ersten ca. 10 Minuten der Relaxationsmessung). In Abbildung 4.18 sind jene mittels Gl. 4.2 ermittelten Kurven der in Abb. 4.14 gezeigten Relaxationskurven aufgezeigt.

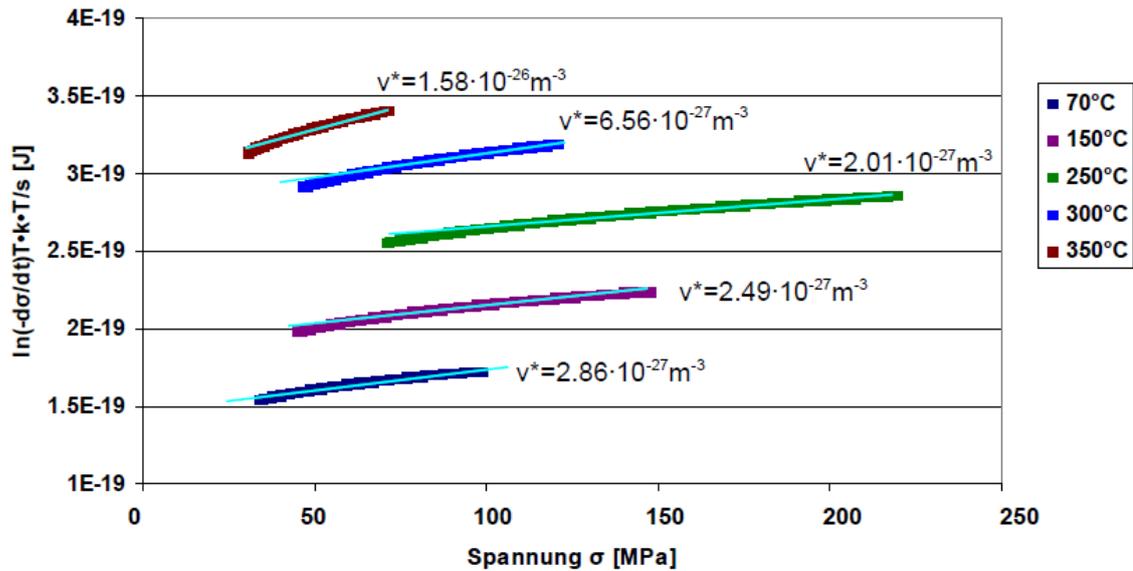


Abb. 4.18: Darstellung des gefitteten zweiten Terms der biaxialen Spannungsrelaxation aus Abb. 4.15 in einem  $\ln(-d\sigma/dt)_T \cdot k \cdot T/s - \sigma$  Diagramm. Die eingezeichneten Geraden stellen die lineare Regression für die einzelnen Temperaturen über die ersten 10 Minuten der Relaxationszeit dar und entsprechen dem Aktivierungsvolumen  $v^*$  [ $m^3$ ].

In Tabelle 4.2 sind die auf diese Weise ermittelten Aktivierungsvolumina aller Schichten aufgelistet. Für das einfachere Verständnis des Aktivierungsvolumens wird dieses meist in Einheiten eines Burgersvektors angegeben. Der Burgersvektor  $b$  für Aluminium beträgt  $2.86 \cdot 10^{-10} m$ .

Tabelle 4.2: Ermittelte Aktivierungsvolumina  $v^*$  aufgeführt in  $\text{Å}^3/b^3$ . A und B be schreiben jeweils die Zugehörigkeit zu dem Schichtsystemen. Im Anhang C.3 sind die dazugehörigen Diagramme gezeigt.

	70°C	100°C	150°C	175°C	225°C	250°C	300°C	325°C	350°C	375°C
<b>100nm A</b>	37.9		74.5			113.3	97.3		297.7	
<b>200nm A</b>	54.8		81.8			119.3	119.9		132.0	
<b>200nm B</b>	43.0	126.7	101.3	147.8	219.2	169.1	123.7	217.9	163.3	233.4
<b>300nm A</b>	33.7		83.5			109.2	148.7		431.2	
<b>400nm A</b>	44.3		160.8			125.3	272.3		401.6	
<b>400nm B</b>	58.5	46.5	65.4	66.8	66.8	87.4	184.0	255.0	383.4	621.5
<b>600nm A</b>	48.7		74.6			91.2	244.7		641.5	
<b>600nm B</b>	50.3	32.0	58.7	70.1	78.8	74.8	254.8	477.6	516.9	
<b>1000nm A</b>	86.4		119.0			202.6	247.9		605.3	
<b>1000nm B</b>	122.3	115.6	106.6	112.2	132.9	86.1	280.5	358.3	674.9	592.1
<b>2000nm A</b>	126.1	104.8	128.4	165.3	165.1	191.8	277.4	371.3	708.2	1919.1
<b>2000nm B</b>	219.8	206.7	238.4	271.4	212.6	181.7	142.6	225.7	488.8	1066.1
<b>600nm Epi</b>	57.7	43.5	155.3	68.5	146.5	168.1	102.0	65.4	218.0	
<b>2000nm Epi</b>	175.9	309.8	190.9	333.8	337.9	259.6	311.2	391.9	381.2	

Mit Hilfe der Gl. 4.3 ergibt sich laut Argon [90] für den Fall von hinderniskontrollierten Versetzungsgleiten das Aktivierungsvolumen aus:

$$v^* = b \cdot \Delta y^* \cdot \lambda \quad (4.3)$$

wobei hier  $b$  der Burgersvektor und  $\Delta y^*$  die Aktivierungsdistanz ist, die dem Burgersvektors  $b$  gleichgesetzt wird.  $\lambda$  kann interpretiert werden als Abstand zwischen zwei Hindernissen, die eine Versetzung in ihrer Fortbewegung behindern. Mit Hilfe von Gl. 4.3 ist es möglich aus den Aktivierungsvolumina den Abstand zwischen den Hindernissen zu ermitteln.

Bei 70°C (siehe Abb. 4.19) zeigen die mit Gl. 4.3 ermittelten Abstände  $b$  bis zu einer Schichtdicke von 600nm annähernd konstante Werte, und erst mit zunehmender Schichtdicke

eine lineare Zunahme von  $\lambda$ . Wobei jedoch das Schichtsystem A eine weniger starke Zunahme von  $\lambda$  mit zunehmender Schichtdicke aufweist, als das Schichtsystem B.

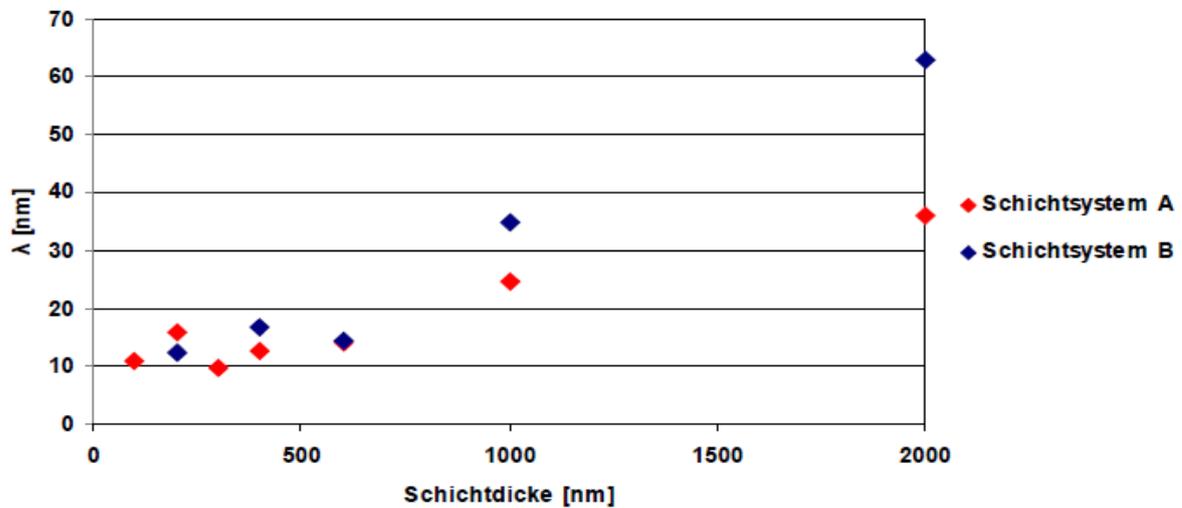


Abb. 4. 19: Aus den Aktivierungsvolumina bei 70°C mit Hilfe von Gl. 4.3 ermittelten Abstände  $\lambda$  beider Schichtsysteme weisen bis 600nm annähernd konstante Werte auf. Über 600nm kommt es in beiden Schichtsystem zu einem linearen Anstieg.

Die Abb. 4.20 zeigt eine deutliche Abhängigkeit von  $\lambda$  über der Temperatur. Bei Temperaturen unter 250°C ist ein lineares Verhalten erkennbar. Steigen die Temperaturen ist ein markanter Anstieg von  $\lambda$  erkennbar. Es ist auch eine Schichtdickenabhängigkeit von  $\lambda$  erkennbar. Im Schichtsystem A zeigen Schichten  $\leq 300$ nm nur einen leichten Anstieg von  $\lambda$  bei höheren Temperaturen, wogegen im Schichtsystem B nur die 200nm dicke Schicht keinen markanten Anstieg von  $\lambda$  bis 350°C zeigt.

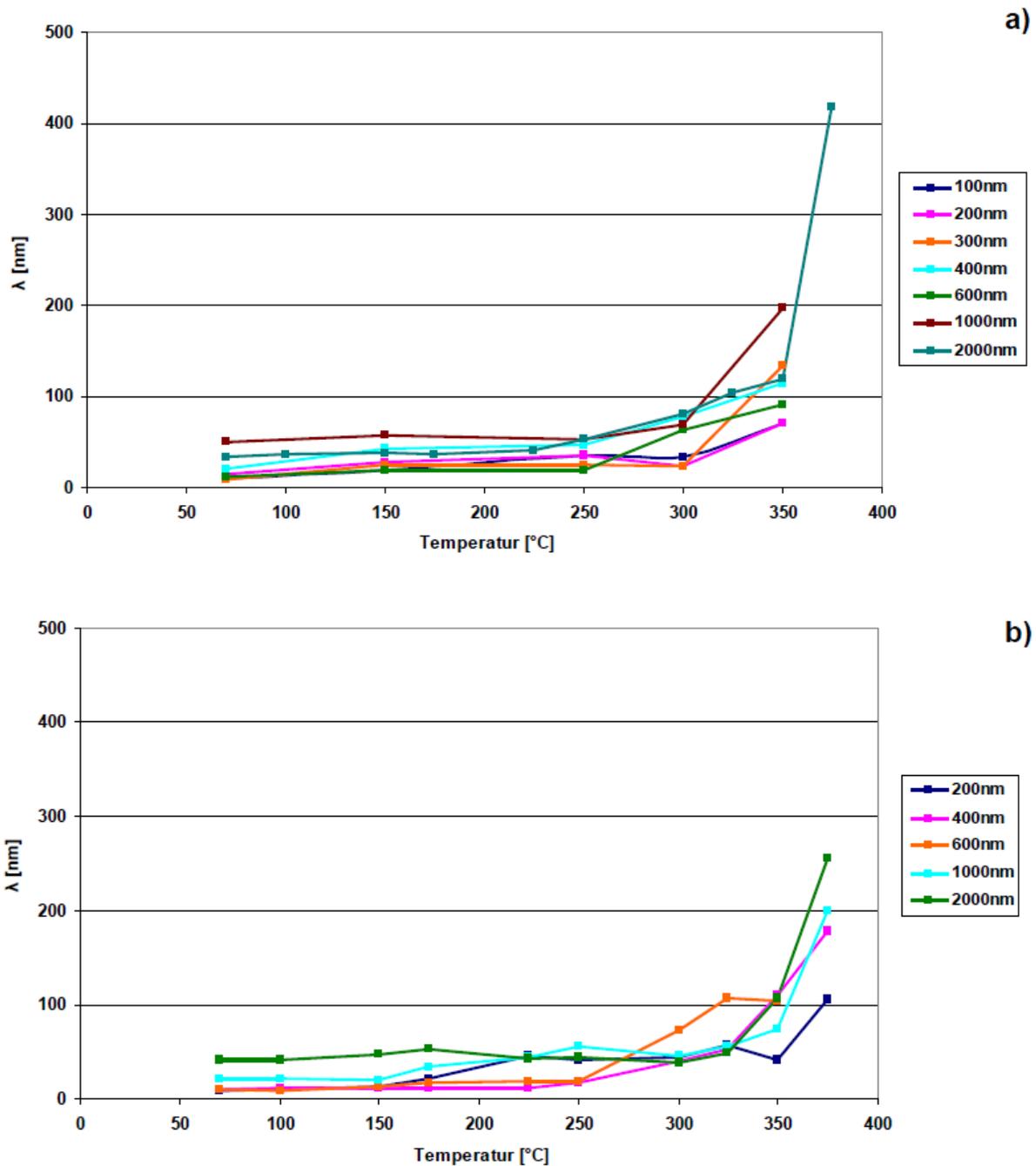


Abb. 4. 20: A us de n Aktivierungsvolumina e rmittelte A bstärkungsfaktor (a) d as Schichtsystem A und b) Schichtsystem B. Deutlich erkennbar ist bis 250°C e in a n nähernd lineares Verhalten und bei höheren Temperaturen ein markanter Anstieg von  $\lambda$ .

#### 4.4. Thermisches Zyklieren

Um e ine t hermische E rmudung z u e rzielen, w urden P roben a us de m S chichtsystem B wiederholten Aufheizen und A bkuhlen i n e inem m it N<sub>2</sub> gefluteten I nfrarotstrahlungs-

Rohrofen (Abb. 3.3) unterzogen. Dabei wurde eine Gesamtzyklenzahl von 10000 thermischen Zyklen erzielt. Mit Hilfe von REM und EBSD wurde die thermische Ermüdung bei gewissen Zyklenzahlen untersucht. In den Abbildungen 4.2 1-4.24 sind jeweils REM Abbildungen der untersuchten Proben gezeigt. Deutlich zusehen ist die Evolution der Oberflächenschädigung für polykristalline Proben mit einer Schichtdicke  $\geq 600\text{nm}$ . Polykristalline Proben mit einer Schichtdicke von  $\leq 400\text{nm}$  und epitaktische Schichten zeigen so gut wie keine Schädigung nach 10000 thermischen Zyklen.

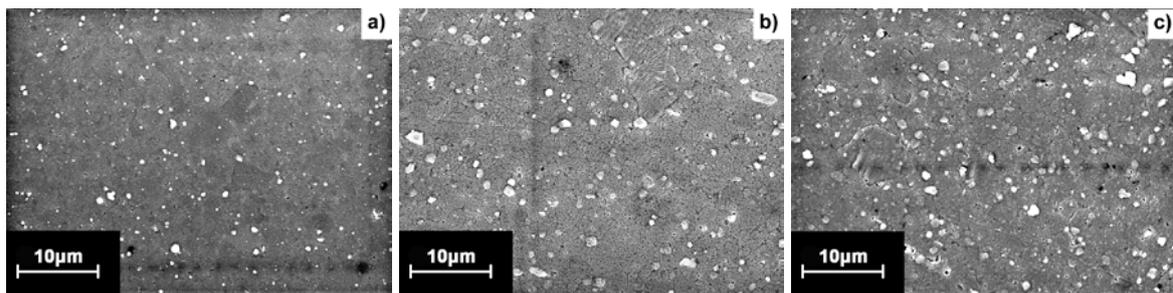


Abb. 4.2 1: Topographische Entwicklung einer 400nm dicken polykristallinen Schicht des Schichtsystems B über 10000 thermischen Zyklen aufgenommen bei 5000facher Vergrößerung, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen, c) 10000 Zyklen.

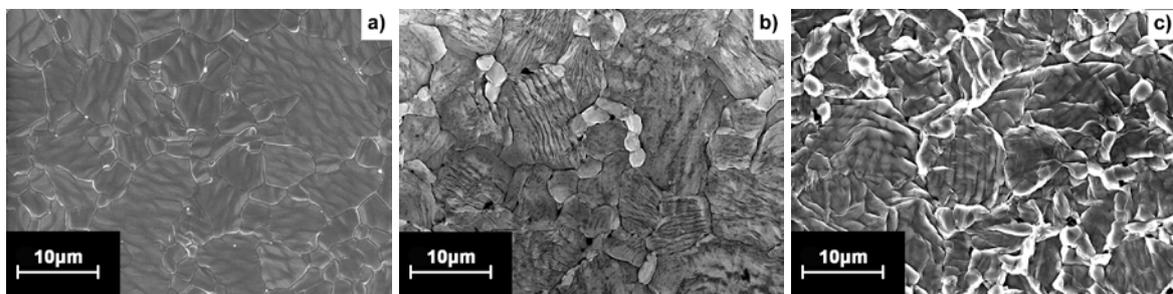


Abb. 4.2 2: Topographische Entwicklung einer 600nm dicken polycristallinen Schicht des Schichtsystems B über 10000 thermischen Zyklen aufgenommen bei 2500facher Vergrößerung, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen, c) 10000 Zyklen.

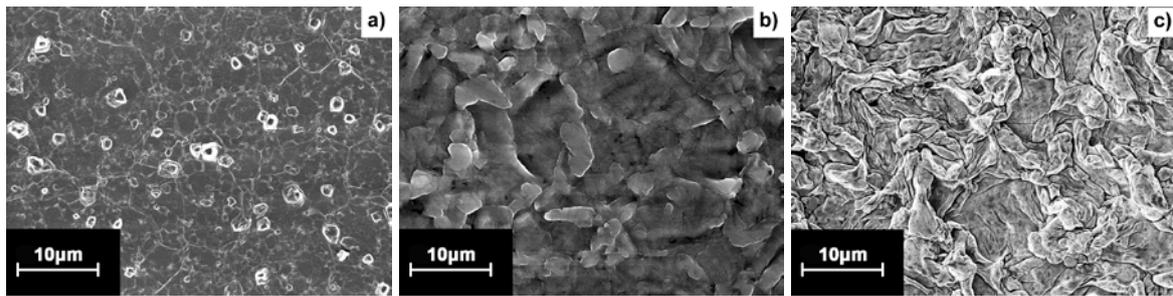


Abb. 4.23: Topographische Entwicklung einer 2000nm dicken polykristallinen Schicht des Schichtsystems B über 10000 thermischen Zyklen aufgenommen bei 2500facher Vergrößerung, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen, c) 10000 Zyklen.

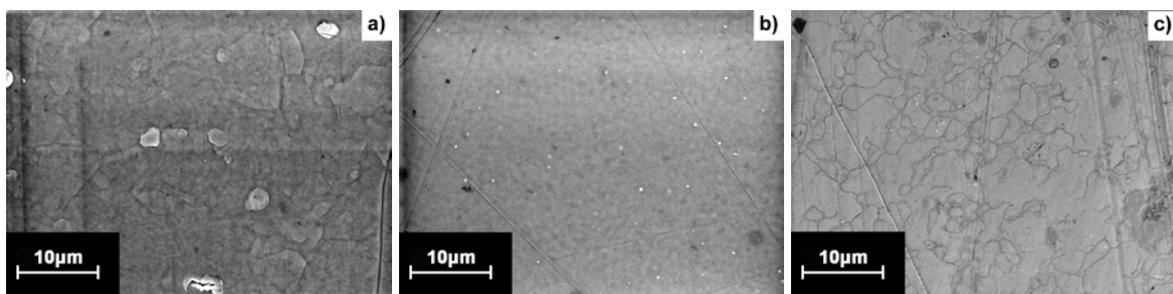


Abb. 4.24: Topographie der epitaxialen Schichten des Schichtsystems B nach 10000 thermischen Zyklen aufgenommen bei 2500facher Vergrößerung in der Reihenfolge a) 200nm, b) 600nm, c) 2000nm

Auch in den EBSD Untersuchungen zeigt sich die Evolution der Schädigung. Während die Proben mit einer Schichtdicke  $\leq 400$ nm, ebenso wie die epitaxialen Schichten keinen Einfluss der thermischen Ermüdung zeigen, tritt bei dickeren Schichten eine nicht erwartete Texturentwicklung auf. Die Abb. 4.25-4.29 zeigen die inversen Polfiguren der untersuchten Proben während der thermischen Ermüdung bei verschiedenen Zyklenzahlen.

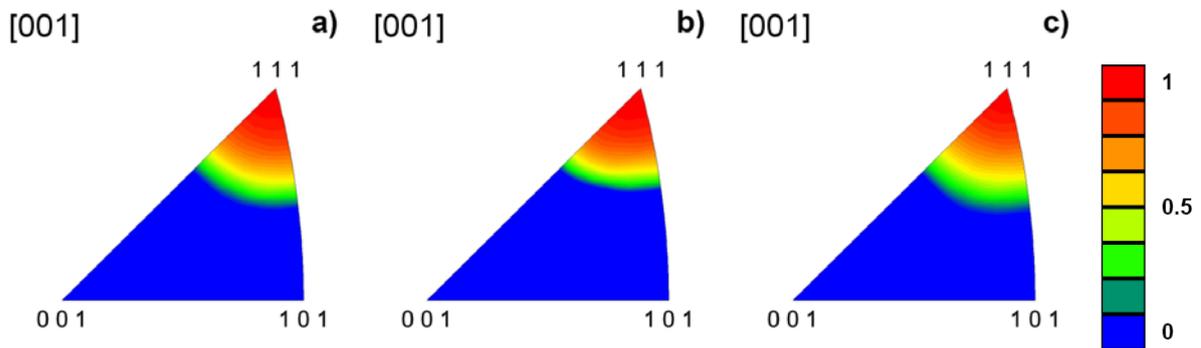


Abb. 4. 25: Texturentwicklung einer 400nm dicken polykristallinen S schicht des Schichtsystems B anhand inverser Polefiguren über 10000 thermischen Zyklen, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen und c) nach 10000 Zyklen ist keine Veränderung der Textur erkennbar.

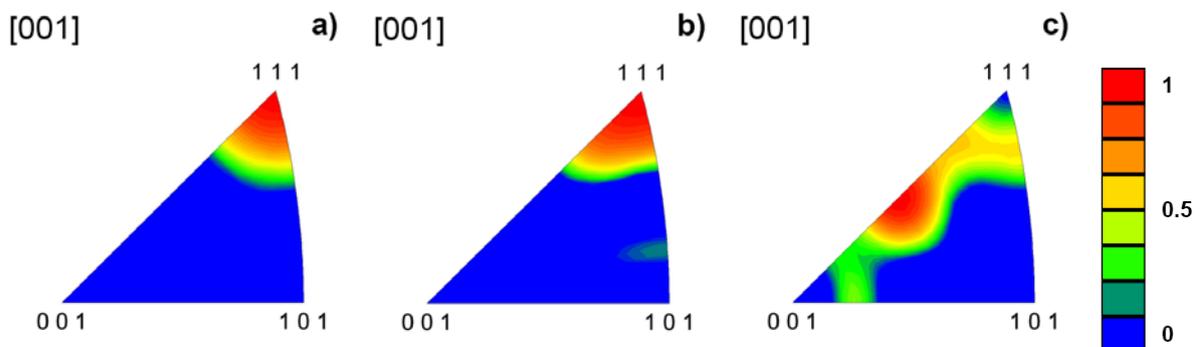


Abb. 4. 26: Texturentwicklung einer 600nm dicken polykristallinen S schicht des Schichtsystems B anhand inverser Polefiguren über 10000 thermischen Zyklen, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen und c) nach 10000 Zyklen ist einer Veränderung der Textur erkennbar.

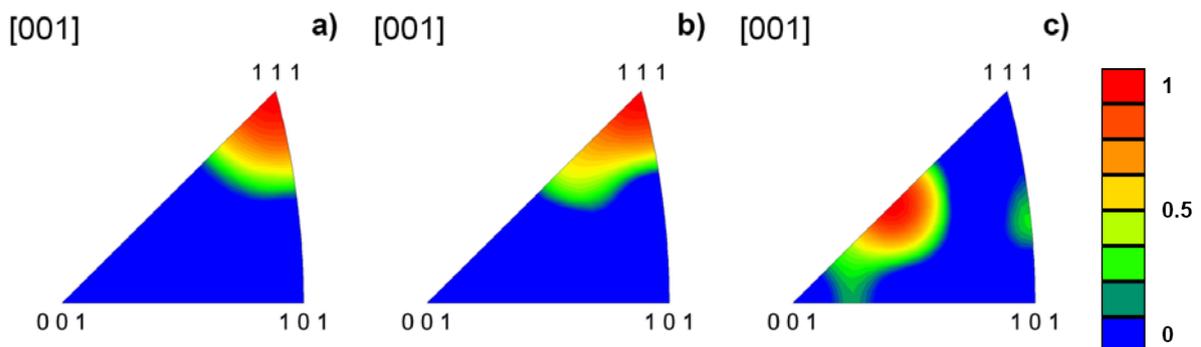


Abb. 4. 27: Texturentwicklung einer 2000nm dicken polykristallinen S schicht des Schichtsystems B anhand inverser Polefiguren über 10000 thermischen Zyklen, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen und c) nach 10000 Zyklen ist keine Ausgangsorientierung mehr vorhanden.

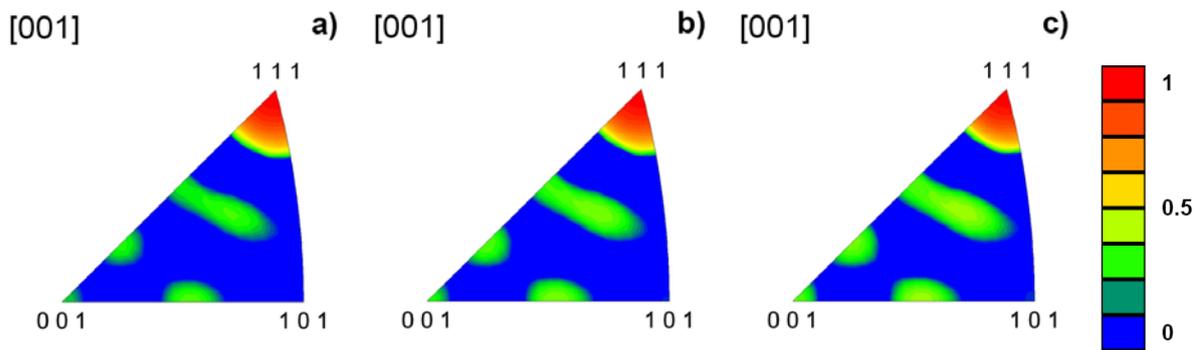


Abb. 4.28: Die inversen Polfiguren der epitaktischen Al Schichten nach 10000 thermischen Zyklen mit Schichtdicke a) 200nm, b) 600nm, c) 2000nm zeigen eine stabile (111) Textur.

Bei allen polykristallinen Proben mit einer Schichtdicke von 600nm kommt es ab 1000 thermischen Zyklen zu einer Änderung der Textur. Während im Ausgangszustand eine typische (111) Textur vorherrscht kommt es mit steigender Zyklenzahl zu einer Rotation der Körner. Im Endzustand herrscht in diesen Schichten eine Textur vor, welche mit einer (112) Fasertextur vergleichbar wäre. In Anhang C sind die röntgenographische Kontrollmessungen einer 600nm und 2000nm dicken polykristallinen Schicht des Schichtsystems B gezeigt.

Um diesen Effekt der Kornrotation genauer zu untersuchen wurden Proben der 600nm dicken Schicht des Systems B genauer untersucht. Zuerst wurde ein Bereich einer Probe vor und nach 100 thermischen Zyklen untersucht. Einzelne Körner des untersuchten Bereiches wurden in inversen Polfiguren hinsichtlich ihrer Orientierungsänderung während der thermischen Belastung verglichen (Abb. 4.29). Als nächstes wurde das Untersuchungsintervall verkleinert und ein Bereich einer neuen Probe wurde alle 10 thermischen Zyklen bis zu einer Gesamtzyklenzahl von 80 untersucht (Abb. 4.30). Als letzter wurde ein Bereich einer neuen Probe nach jedem thermischen Zyklus bis zu einer Gesamtzyklenzahl von 35 untersucht (Abb. 4.31). Sofort nach Beendigung der Zyklen wurden die Proben in das REM eingeschleust und stets der gleiche Bereich mit EBSD vermessen. In den Abb. 4.29-4.31 sind jeweils ein Übersichtsbild der untersuchten Probe und die inversen Polfiguren mit dem Verlauf der Orientierung für einige ausgewählte Körner dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass sich bereits bei sehr kleinen Zyklenzahlen die Orientierungen von einzelnen Körnern ändern können. Die höchsten Orientierungsänderungen betragen dabei bis zu  $13^\circ$  bei 100 Zyklen (Korn 3 in Abb. 4.29). Dabei zeigen Körner die der perfekten (111) Orientierung nahe liegen ein stabileres Verhalten.

Ebenfalls unerwartet ist das V erhalten eines E inzelkorns ( Abb. 4. 32). Es ist de utlich z u erkennen, dass ni cht das g anze Korn e inheitlich di e R otation vol lführt, sondern dass es i m Korn Bereiche gibt, die in unterschiedliche Richtungen rotieren können.

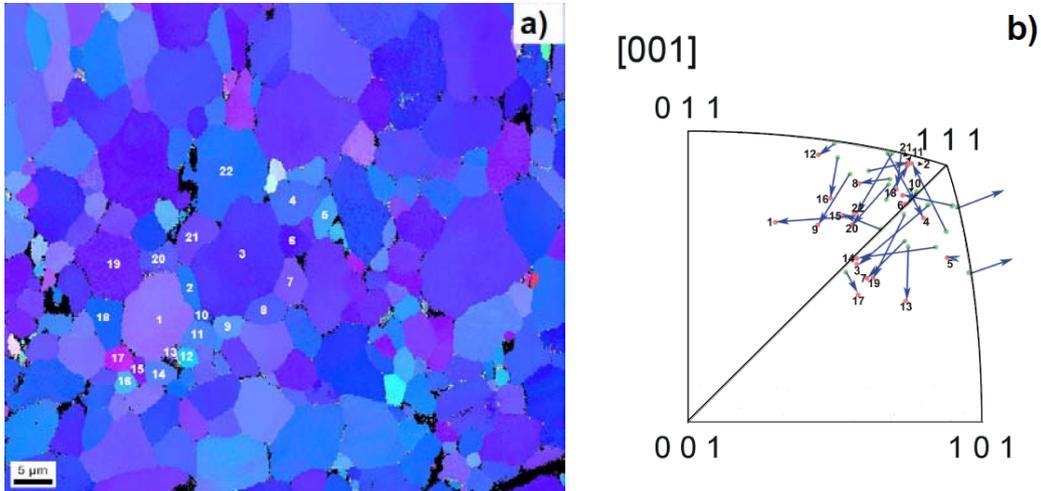


Abb. 4.29: a) Übersichtsbild der untersuchten Einzelkörner und b) die dazugehörige inverse Polfigur in der die lokalen Änderungen der Orientierung nach 100 t hermischen Zyklen mit Pfeilen veranschaulicht ist. Die Schichtdicke beträgt 600nm (Schichtsystem B)

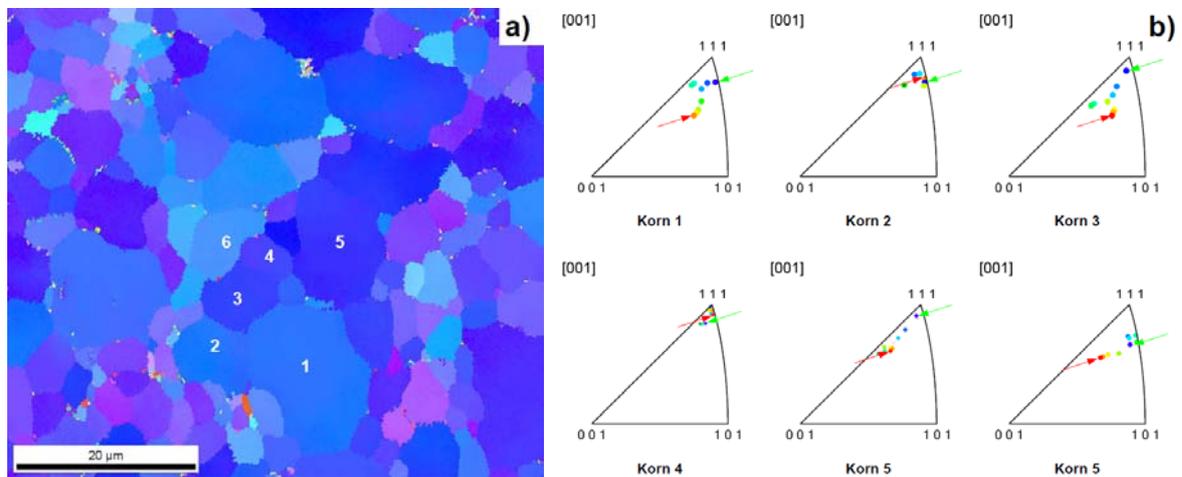


Abb. 4.30: a) Übersichtsbild der ausgewählten Einzelkörner und b) die dazugehörigen inversen Polfiguren nach insgesamt 80 t hermischen Zyklen für ausgewählte Körner. Die Orientierung der Körner wurde nach jeweils 10 Zyklen mit EBSD bestimmt. Der grüne und rote Pfeil stehen jeweils für die Ausgangsorientierung bzw. Endorientierung.

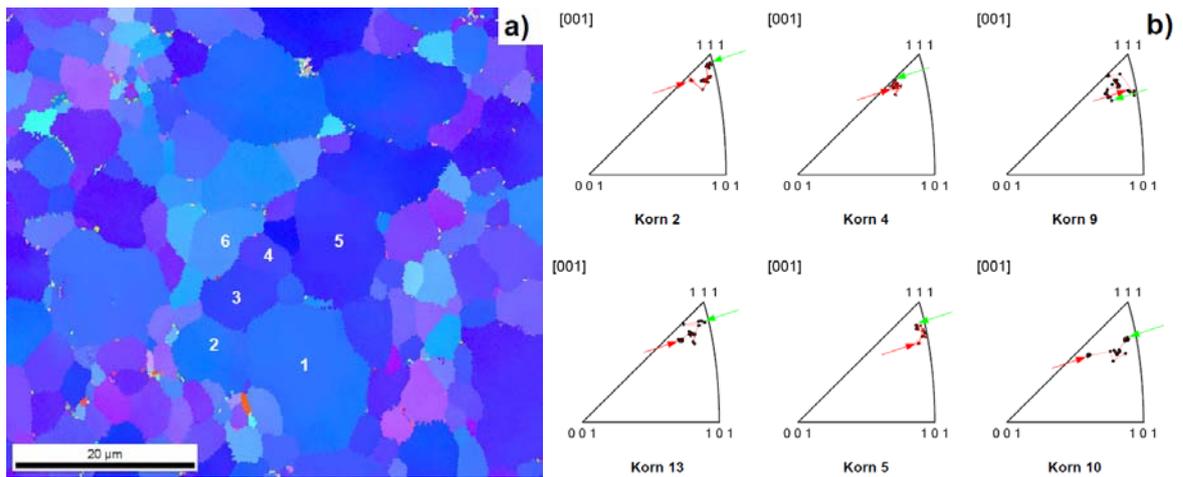


Abb. 4.3 1: a) Übersichtsbild der untersuchten Fläche und b) die dazugehörigen inversen Polfiguren nach insgesamt 35 thermischen Zyklen für ausgewählte Körner. Der grüne Pfeil zeigt auf die anfängliche Orientierung, der rote Pfeil zeigt die Orientierung nach der thermischen Belastung.

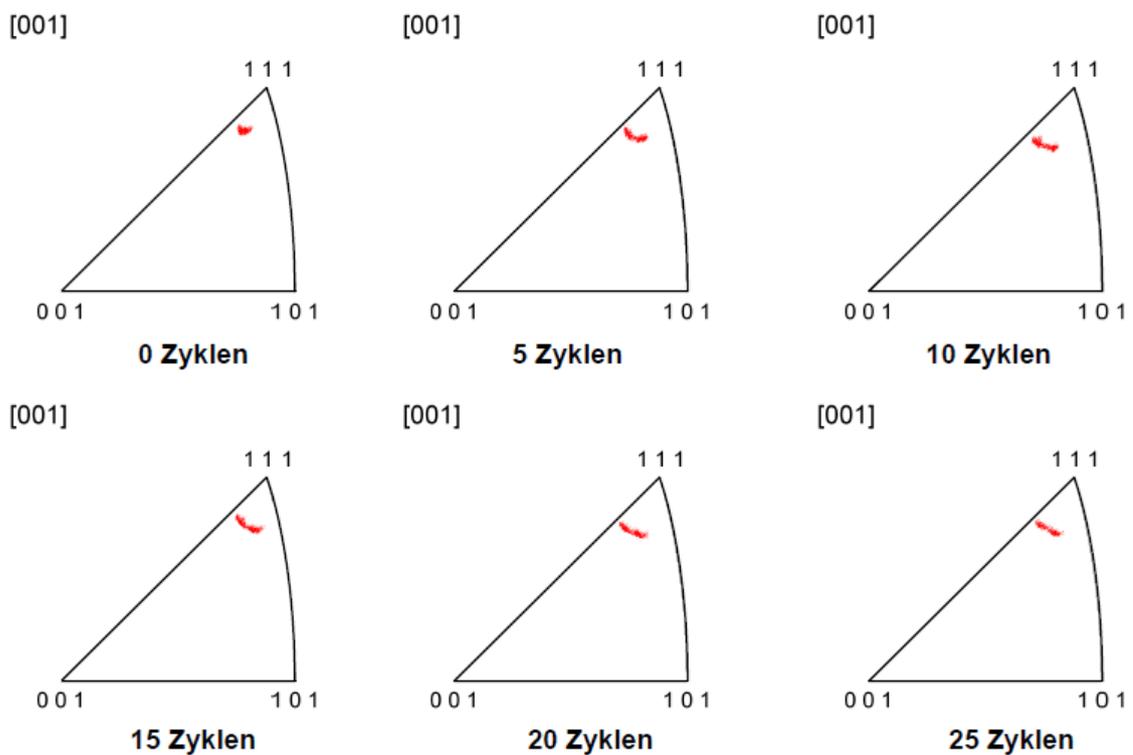


Abb. 4.32: Anhand des Orientierungsverlaufes des Kornes 6 aus Abb. 4.31a sieht man, dass nicht das Korn als ganzes rotiert, sondern dass einzelne Bereiche unterschiedlich rotieren können.

Im Ausgangszustand ist innerhalb des Korn eine maximale Orientierungsunterschied von  $\sim 1^\circ$  vorhanden. Nach 25 Zyklen zeigt dieses Korn einen maximalen Orientierungsunterschied von  $\sim 4^\circ$  [Abb. 4.33]. Innerhalb des Korn sind weder in REM Aufnahmen noch in den EBSD Scans eine Subkornbildung auszumachen. Die Rotation des gesamten Korn über die 25 Zyklen beträgt  $\sim 3^\circ$ .

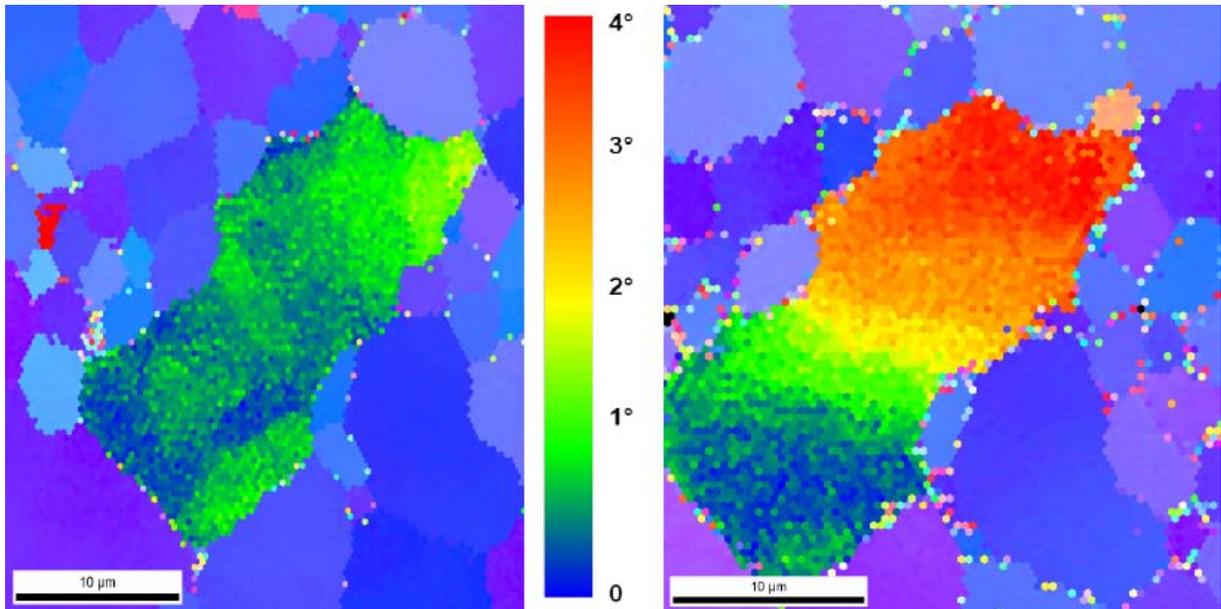


Abb. 4.35: Aufspaltung der Orientierung in einem Korn (Korn 6 aus Abb. 4.31) über 25 thermische Zyklen. a) zeigt den Ausgangszustand mit einem Orientierungsunterschied von etwa  $\sim 1^\circ$  innerhalb des gesamten Korn, b) zeigt den Orientierungsunterschied von  $\sim 4^\circ$  im Korn nach 25 thermischen Zyklen.

Tabelle 4.3: Übersicht über die Ergebnisse der thermomechanische Schädigung

System	Al / SiO <sub>x</sub> / Si					Al / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	0.2	0.4	0.6	1	2	0.2	0.6	1	2
Schichtdicke [μm]									
Ausgangskorngröße [μm]	5.71 ±1.31	1.82 ±0.08	4.19 ±0.39	2.83 ±0.30	4.37 ±1.46	4.2 ±0.49	∞	4.68 ±1.04	6.80 ±2.16
Korngröße nach 1000 Zyklen	6.68 ±1.03	2.08 ±0.20	5.43 ±0.54	4.23 ±0.48	5.31 ±1.87	4.45 ±0.60	∞	6.70 ±1.03	5.54 ±1.92
Korngröße nach 10000 Zyklen	6.45 ±0.87	1.78 ±0.19	4.87 ±0.54	3.98 ±0.48	6.38 ±2.48	4.06 ±0.71	∞	6.47 ±0.87	7.02 ±2.30
Oberflächen-schädigung	-	-	1000 Zyklen	1000 Zyklen	1000 Zyklen	-	-	-	-
Orientierungswechsel Richtung (112)	-	-	1000 Zyklen	1000 Zyklen	1000 Zyklen	-	-	-	-
ε <sub>el</sub> [%] pro Thermozyklus	0.32	0.25	0.20	0.18	0.07	0.18	0.14	0.15	0.14
ε <sub>pl</sub> [%] pro Thermozyklus	0.36	0.43	0.48	0.50	0.61	0.40	0.44	0.43	0.44
ε <sub>th</sub> [%] = ε <sub>el</sub> + ε <sub>pl</sub>	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.58	0.58	0.58	0.58

Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse in einer Übersicht und ebenfalls die Entwicklung der Korngrößen. Es ist ersichtlich, dass bei allen untersuchten Schichten es zu keinem ausgeprägten Kornwachstum kommt.

#### 4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die beschriebenen Experimente, und die daraus gewonnenen Resultate umfassen verschiedene thermische Beanspruchungen der Proben sowie deren strukturelle Charakterisierungen.

In den Spannungsmessungen wird einerseits das bekannte Verhalten von dünnen Schichten, die Zunahme der Schichtfestigkeit mit abnehmender Schichtdicke, bestätigt. Andererseits wurden neue Erkenntnisse über das Verhalten der Schichten bei thermomechanischer Belastung gewonnen. Das Auftreten von signifikanten Kornrotationen bei thermomechanischer Belastung und die Schichtdickenabhängigkeit dieser sind vorher nicht berichtet oder untersucht worden. Ebenfalls die massiv auftretende Schädigung der Schichtoberfläche aufgrund oftmaliger thermischer Zyklen ist überraschend. Weiters konnte gezeigt werden, dass es für die Schädigung eine kritische Schichtdicke gibt. Das Verhalten der epitaktischen Schichten verdeutlicht, dass die Mikrostruktur eine entscheidende Rolle in der thermomechanischen Ermüdung spielt.

Interessant sind auch die Unterschiede in der Hysterese der thermischen Zyklen, die nicht erwartet wurden. Da in der Literatur oft von einem „Al Typ“ oder „Cu Typ“ berichtet wird, zeigen die Daten, dass auch Al eine „Cu Typ“ Hysterese ausbilden kann.

Die Resultate aus den isothermischen Relaxationsversuchen zeigen, dass während einer Relaxation von thermischen Spannungen ein Diffusionsmechanismus aktiv sein muss, um die auftretende thermische Spannung abzubauen. Es konnten Aktivierungsenergien aus den Relaxationsdaten ermittelt werden, und dabei konnte gezeigt werden, dass unter 250°C dieser Mechanismus zum Erliegen kommt. Erstmals wurden aus den Relaxationsexperimenten Aktivierungsvolumina auch bei höheren Temperaturen bestimmt. Durch die Bestimmung der Aktivierungsvolumina konnte auch der Abstand zwischen den Hindernissen berechnet werden, welche Versetzungen am Weiterkommen behindern. Es konnte dabei eine Schichtdickenabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der Abstände festgestellt werden.

Aus den gewonnenen Resultaten sollten sich Antworten oder Erkenntnisse bezüglich folgender Fragestellungen ergeben:

- Gibt es einen Einfluss der Mikrostruktur oder der Grenzschicht auf den Thermozyklus?
- Warum gibt es Unterschiede in der Spannungs-Temperatur Hysterese?
- Spielt dabei die Art der Grenzschicht eine entscheidende Rolle?
- Welche Mechanismen sind während der Relaxation dafür verantwortlich, dass die thermische Spannung abgebaut wird?
- Was sind die Aussagen der Aktivierungsvolumina?
- Kann man aus den Aktivierungsvolumina auf den ablaufenden Mechanismus des Spannungsabbaus schließen?
- Ist es möglich die in der Literatur diskutierten theoretischen Modelle anzuwenden?
- Welchen Einfluss hat die Mikrostruktur auf die thermomechanische Ermüdung?

In dem folgenden Kapitel werden diese Punkte diskutiert und es wird versucht theoretische Ansätze und Modelle auf die experimentell ermittelten Resultate anzuwenden.

## 5 Diskussion

### 5.1 Einfluss der Mikrostruktur auf den Thermozyklus

In den Abb. 4.10-4.13 sind eindeutige Unterschiede im Aufheiz- und Abkühlverhalten der polykristallinen Schichten erkennbar. Allgemein wird da von ausgegangen, dass es zwei unterschiedliche Typen der Spannungs-Temperatur Hysterese gibt. In der Literatur wird oft zwischen einem „Cu Typ“ oder „Al Typ“ unterschieden (Abb. 5.1). Der Unterschied zwischen den beiden Typen ist, dass der so genannte „Al Typ“ eine Passivierungsschicht besitzt, welche maßgeblich das Verhalten bei im Aufheizen und Abkühlen beeinflussen soll. Die Abb. 5.1 zeigt den prinzipiellen Kurvenverlauf der beiden Typen. Vergleicht man Abb. 5.1 mit den Abb. 4.10-4.13 ist eindeutig ersichtlich dass auch Al eine Hysterese ausbilden kann, die ähnlich dem sogenannten „Cu Typ“ ist. Auch epitaktische Cu Schichten zeigen [17] prinzipiell einen Verlauf, der dem so genannten Al Typ entspricht. Im weiteren Verlauf wird daher nur mehr vom Versetzungstyp („Al Typ“) oder Diffusionstyp („Cu Typ“) gesprochen.



Abb. 5.1: Modell der biaxialen Spannungsevolution über der Temperatur für eine passivierte (Al Typ) und eine unpassivierte (Cu Typ) Schicht.

Flinn [9] veröffentlichte 1987 ein Modell zur Simulation eines Thermozyklus für Al Schichten mit Hilfe eines thermisch aktivierten Versetzungsgleitens als dominierenden Verformungsmechanismus. Thouless [57, 59] schlug denselben Mechanismus vor, um Thermozyklen von passivierten Edelmetallschichten zu erklären. Mit diesen Modellen gelang es jedoch nicht die Form der Thermozyklen von unpassivierten Schichten zu simulieren. Der schnelle Abbau der thermischen Spannungen bei hohen Temperaturen ist ein Hinweis auf aktive Kriechmechanismen. Mit Hilfe von für Massivmaterialien gültige Gesetze fürs Kriechen gelang es verschiedenen Autoren [1, 57] die Form des Thermozyklus einer

unpassivierten Cu Schicht zu simulieren. Die aus verschiedenen Kriechmechanismen zusammengesetzten Kurven zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Jedoch wurden Gleichungen für Materialmaterialien verwendet, welche nicht die speziellen Eigenschaften einer Schicht beinhalteten. Die Kombination aus mehreren Gleichungen, und daher einer großen Anzahl an freien Parametern, ermöglichen eine Simulation der Kurve ohne diese jedoch erklären zu können. Erst das Modell von Gao [28] berücksichtigte die spezielle Geometrie bei Schichten. Sein Modell eines eingeschränkten Diffusionskriechens zeigt das durch Oberflächen diffusion und gleichzeitigiger Anwesenheit einer Schichtspannung Atome in die Korngrenzen diffundieren. Dadurch werden nur die Korngrenzen entspannt und es entwickelt sich ein inhomogener Spannungszustand in der Schicht. Mit diesem Modell allein konnten keine Thermozyklen simuliert werden. Erst durch die Kombination von behinderten Diffusionskriechen und Versetzungsgleiten durch thermische Aktivierung gelang es Weiss [19] eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment von Spannungs-Temperatur Kurven bei unpassivierten Schichten zu finden. Unpassivierte epitaktische Cu Schichten [17] zeigen einen Verlauf der dem Versetzungstyp entspricht, aufgrund der epitaktischen Mikrostruktur und dem Fehlen von Korngrenzen. Der versetzungskontrollierte Typ soll für passivierte Schichten gelten, welche keine Möglichkeit der Oberflächendiffusion besitzen, und daher die auftretenden thermischen Spannungen über Versetzungen abbauen müssen. Ebenfalls zeigen die Thermozyklen des Schichtsystems B eine Form der Hysterese die dem Diffusionstyp entspricht, ob wohl diese Schichten eine natürliche Passivierung besitzen und daher jener Kriechprozess unterdrückt werden sollte, der für die Form der Kurve verantwortlich gemacht wird. Daher stellt sich hier die Frage inwieweit die Modelle Gültigkeit besitzen, wenn unpassivierte Schichten ein Verhalten von passivierten Schichten, und passivierte Schichten ein Verhalten von unpassivierten Schichten aufzeigen. Abbildung 5.2 zeigt eine Gegenüberstellung der beiden Modelle mit den experimentell ermittelten Spannungs-Temperaturkurven.

Deutlich zu sehen ist, dass beide epitaktischen Schichten (Abb. 4.13) eine Hysterese ausbilden, die dem Versetzungstyp entspricht. In epitaktischen Schichten befinden sich nur wenige bis gar keine Korngrenzen, welche als Diffusionspfade zur Verfügung stehen. Weiters ist anzunehmen, dass die semikohärente Grenzfläche und das Schichtvolumen nur langsame Diffusionspfade im verwendeten Temperaturbereich darstellen. Damit ist logisch, dass diese Art von Schicht sich zwangsweise nur über Versetzungen verformen kann.

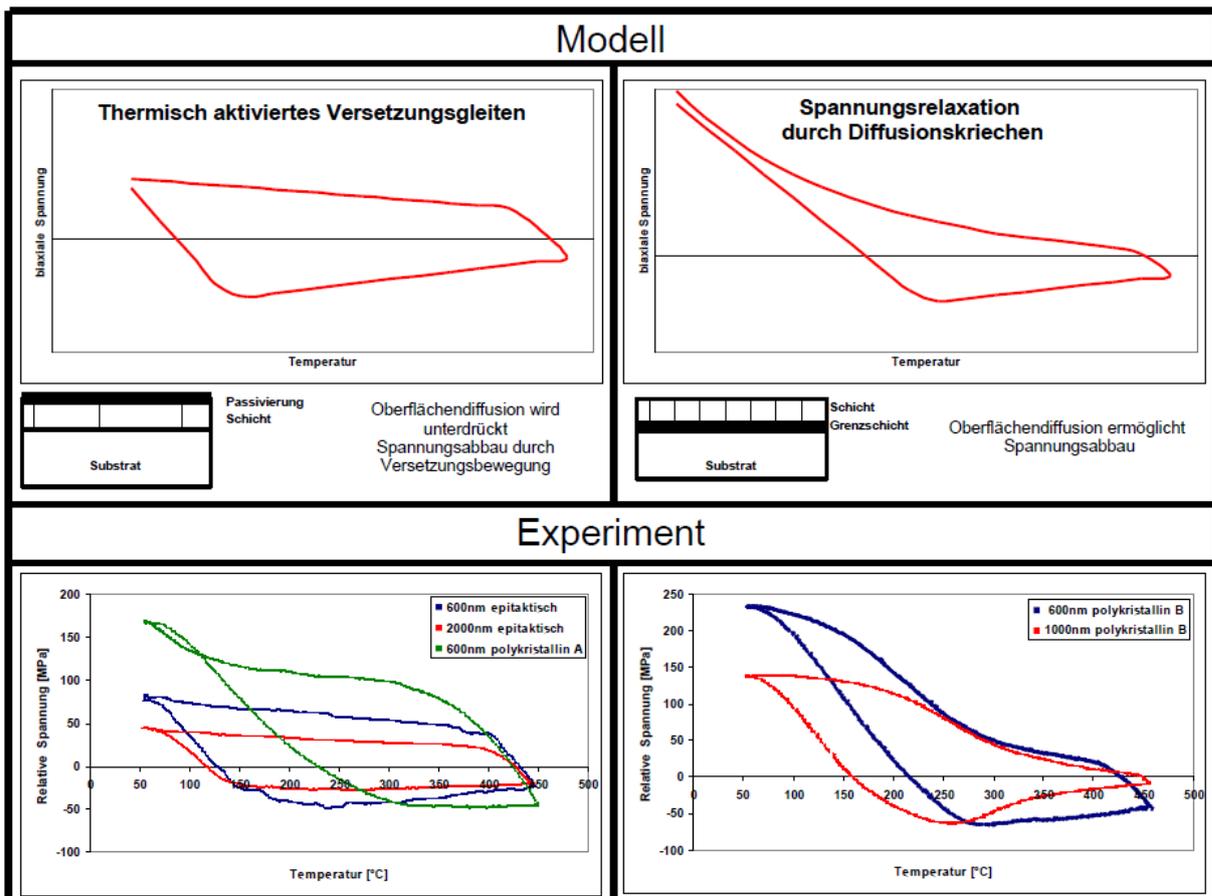


Abb. 5.2: Gegenüberstellung von Versetzungstyp, Diffusionstyp und den experimentell ermittelten Kurvenverläufe ausgewählter Schichten.

Die Schichten des Systems A zeigen ein Verhalten, das dem Versetzungstyp entspricht und damit dem alten Modell einer passivierten Schicht entspricht. Jedoch wäre in diesem System bedingt durch die kleinen Korngrößen ein hoher Teil an Korngrenzendiffusion möglich, und an der Grenzfläche zwischen dem kristallinen Al und der amorphen Diffusionsbarriere aus  $\text{SiO}_x$  oder  $\text{SiN}_x$  („amorphe Grenzfläche“) ist zusätzlich Diffusion möglich. Man könnte daraus folgern, dass eben diese Schichten eher die Möglichkeit besitzen sollten eine Hysterese auszubilden, die dem Diffusionstyp entspricht, welches aber nicht der Fall ist. Gegenteilig verhalten sich die Schichten des Systems B. Sie zeigen ein Verhalten, dass dem Diffusionstyp zugeordnet werden kann. Aufgrund des geringeren Korngrenzenanteils sollte auch die Anzahl der Diffusionspfade dementsprechend geringer sein gegenüber dem System A, und daher würde man bei diesen Schichten eher das typische Verhalten eines Versetzungstyps erwarten. Das Verhalten der epitaktischen Schichten kann eindeutig über thermisch aktiviertes Versetzungsgleiten beschrieben werden. Am Übergang zwischen Schicht und Substrat werden die Versetzungen als Fehlpassungsversetzungen eingebaut und können somit die auftretenden

Spannungen direkt an der Grenzfläche abbauen. Eine Grenzflächendiffusion ist bei diesen Schichten nicht zu erwarten, da sie bedingt durch die epitaktische Mikrostruktur keine amorphe Grenzfläche, sondern einen kristallinen Übergang von Substrat auf Schicht zeigt. Das Verhalten von epitaktischen Kupferschichten [17] lässt sich ebenfalls darauf zurückführen. Da die eingebrachten Spannungen an der Grenzfläche durch Fehlpassungsversetzungen abgebaut werden können, kann der Ansatz von Gao [28] nicht greifbar gemacht werden, da hierfür eine Spannung an der Schichtoberfläche vorausgesetzt wird. Außerdem müssten für den Ansatz von Gao [28] auch Korngrenzen vorhanden sein, welche aber in epitaktischen Schichten nicht oder nur sehr vereinzelt anzutreffen sind.

Das Schichtsystem B hat im Verhältnis zur Schichtdicke sehr große Körner. Wird dieses System einer thermischen Spannung ausgesetzt, können mehrere Versetzungsquellen pro Korn aktiv werden und mehr Versetzungen liefern, als dies bei kleineren Körnern wie im Schichtsystem A der Fall wäre. Es wurde von Dehm [51] gezeigt, dass sich der Versetzungskern einer bewegten Versetzung in einer amorphen Grenzfläche auflöst. Während des Abkühlens werden Versetzungen auf den Gleitsystemen erzeugt. Diese Versetzungen werden, ähnlich wie bei den epitaktischen Anpassungsversetzungen, in die amorphe Grenzfläche eingebaut. Jedoch werden, bedingt durch die hohen Temperaturen, diese aufgelöst und es kann zu keinem Versetzungsaufstau auf dem aktiven Gleitsystem kommen. Die thermischen Spannungen können durch die Diffusion an der amorphen Oberfläche abgebaut werden. Mit sinkender Temperatur vermindert sich der Einfluss der Grenzflächendiffusion und da die zuvor vorhandenen Versetzungen sich an der Grenzfläche „aufgelöst“ haben, müssen neue Versetzungen erzeugt werden. Da nur wenige Versetzungsquellen vorhanden sind, steigt die Spannung mit abnehmender Temperatur stark an. Der Einfluss der sinkenden Diffusion kann in Abb. 5.3 betrachtet werden. Senkt man die maximale Temperatur des Thermozyklus, wird der sinkende Einfluss der Grenzflächendiffusion sichtbar. Die Spannungstemperatur Hysterese zeigen bei geringeren Maximaltemperaturen ein Verhalten, das der Form nach, dem Versetzungstyp zugeordnet werden kann. Durch die verminderte Temperatur sinkt die Aktivität der Grenzflächendiffusion und unter einer Grenztemperatur von etwa 300°C ist der Einfluss so gering, dass es während der Abkühlung zu einem elastischen Anstieg der Spannung in der Schicht kommt, ehe bei ca. 200 MPa bzw. 120 MPa Versetzungsplastizität für die 600 nm bzw. 1000 nm dicke Schicht (System B) einsetzt.

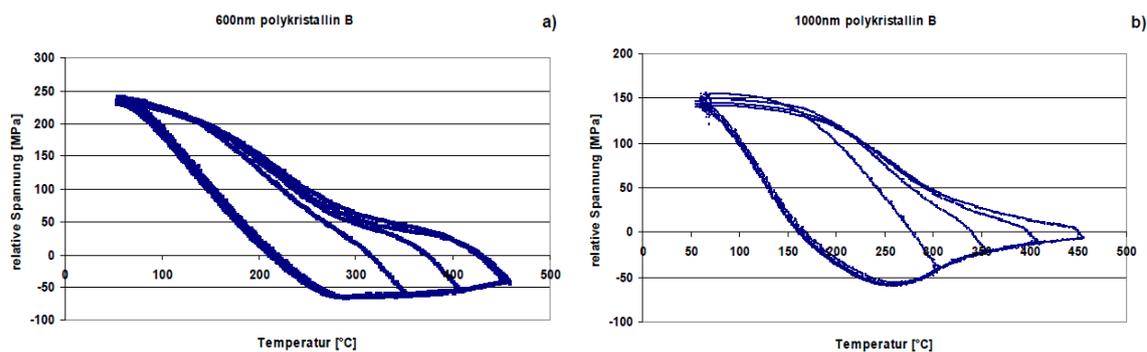


Abb. 5.3: Spannungs-Temperatur Verläufe mit sinkenden Maximaltemperaturen für eine a) 600nm und b) 1000nm dicke Schicht des Schichtsystems B zeigen den sinkenden Einfluss der Grenzflächendiffusion mit abnehmender Temperatur. Es kommt zu einem Wechsel von Diffusionstyp zu Versetzungstyp.

Das Schichtsystem A weist in allen Schichtdicken ein Versetzungstyp-Verhalten auf, bedingt durch die im Vergleich zu Schichtsystem B kleineren Korngrößen und den daraus resultierenden niedrigeren Fließspannungen, da mehr Versetzungsquellen durch Nukleation an Korngrenzen zur Verfügung stehen. Aufgrund der Einschränkung durch die Korngrenzen erreichen nur wenige Versetzungen die amorphe Grenzfläche und disintegrieren. Während der Abkühlung kommt es leichter zu Versetzungsnukleation als im System B, da mehr Versetzungsquellen durch die höhere Korngrenzendichte vorhanden sind. In Abb. 5.4 zeigen die Schichten keine Änderung ihres Abkühlverhaltens bei sinkenden Maximaltemperaturen.

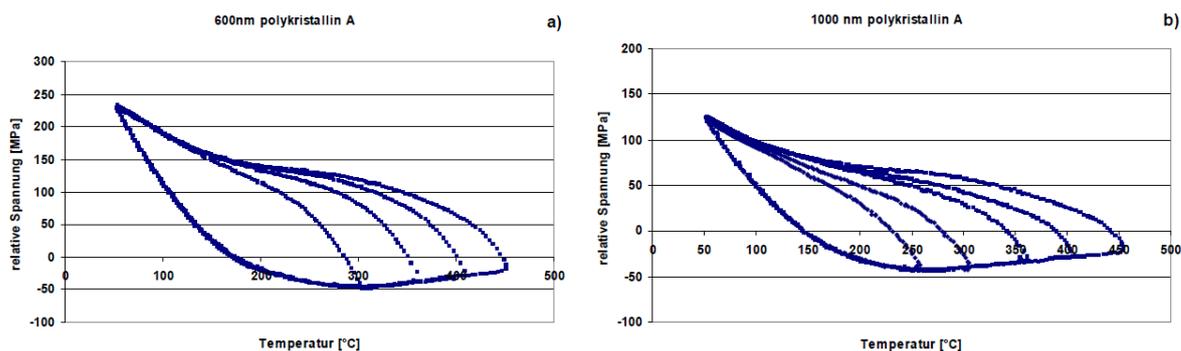


Abb. 5.4: Die Spannungs-Temperatur Verläufe mit sinkender Maximaltemperatur zeigen bei feinkristallinen a) 600nm und b) 1000nm dicken Schichten des Schichtsystems A keinen Wechsel des Kurvenverlaufs.

Inwieweit der Unterschied in der Chemie der Grenzflächen ( $a\text{-SiO}_x$ ,  $a\text{-Si}_x\text{N}_y$ ) einen Einfluss hat, kann mit den vorhandenen Ergebnissen nicht abgeschätzt werden. Dass jedoch die

Beschaffenheit der Grenzfläche einen Einfluss auf das Verhalten der Schichtspannungen haben kann, zeigte bereits Weiss [19] bei 1  $\mu\text{m}$  Cu Schichten. Hier hatte eine Behandlung der Grenzfläche mittels Sputtern vor der Beschichtung eine Verschiebung des Kurventyps in Richtung Versetzungstyp zur Folge. Einen ähnlichen Einfluss beobachteten Schmid et al. [92] wenn sie Ag und Ti als Zwischenschicht zwischen Cu und Substrat aufbrachten

## 5.2 Mikrostrukturelle Entwicklung aufgrund von thermomechanischer Belastung

In den Abbildungen 4.21-4.24 ist anhand von REM Bildern die Entwicklung der Schichtoberfläche aufgrund oftmaliger thermischer Zyklen gezeigt. Bereits nach 1000 Zyklen zeigen polykristalline Schichten mit einer Schichtdicke  $\geq 600\text{nm}$  erste Anzeichen einer Oberflächenschädigung während kleinere Schichtdicken und epitaktische Schichten keine Anzeichen einer Oberflächenschädigung aufweisen. Nach 10000 thermischen Zyklen zeigen jene polykristallinen Schichten mit einer Schichtdicke  $\geq 600\text{nm}$  schwere Schädigungen an der Oberfläche. Polykristalline Schichten  $\leq 400\text{nm}$  Dicke und epitaktische Schichten zeigen auch nach 10000 thermischen Zyklen keine erkennbaren Schädigungen an der Oberfläche.

### 5.2.1 Einfluss der Mikrostruktur auf die thermomechanische Ermüdung

Polykristalline Schichten mit einer Schichtdicke  $\geq 600\text{nm}$  zeigen nach 10000 thermischen Zyklen an der Oberfläche Strukturen wie sie für Massivmaterialien [93] und für Schichten unter dem Einfluss von mechanischer Spannung [94] bekannt sind. Die Aufrauung der Oberfläche und die darauf sichtbaren Gleitstufen werden auf die Aktivität von Versetzungen zurückgeführt. Bekannt ist, dass es in epitaktischen Schichten ebenfalls Aktivitäten von Versetzungen gibt [48, 56], jedoch kommt es nach 10000 thermischen Zyklen zu keiner Aufrauung oder Bildung von Gleitstufen an der Oberfläche.

Frühere Studien und theoretische Modelle von Nix et al. [7, 20, 21, 45] zeigen, dass es durch die Bewegung einer Versetzung in der Schicht, zum Ablagen von Versetzungssegmenten an der Grenzfläche kommt. Kraft et al. [77, 78, 80, 94] schlugen vor, dass durch die Auslöschung dieser abgelegten Grenzflächensegmente an der Grenzfläche Leerstellencluster entstehen und an der Oberfläche Gleitstufen erzeugt werden. Dieser Mechanismus sollte bei einem steiferen Substrat wie dem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  stärker sein als für das weniger steife Si Substrat.

Da jedoch hier die epitaktischen Schichten eine kristalline Grenzfläche und die polykristallinen Schichten eine amorphe Grenzfläche besitzen, müssen eine andere Ansatz herangezogen werden um die Schädigung der Oberfläche zu erklären. Dehm und Gao [51, 95] beschreiben das Auflösen von Versetzungssegmenten an amorphen Grenzflächen. Die amorphe Struktur der Diffusionsbarriere an der Grenzfläche erscheint dem Schichtmaterial wie eine freie Oberfläche und die Versetzungen können dort Gleitstufen bilden die durch die dort herrschende Möglichkeit einer Grenzflächendiffusion sehr schnell abgebaut werden. Das heißt, die Versetzungssegmente lösen sich an der Grenzfläche auf. Bei epitaktischen Schichten kann dies nicht geschehen, da die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht eine kristalline Struktur besitzt. Diese Grenzfläche ist gekennzeichnet durch den Übergang von der Kristallstruktur des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu der Kristallstruktur des Al. Sie besitzt Spannungen durch die Verzerrung des Al Gitters, um sich an das Gitter des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (siehe Kapitel 2.1.1) anzupassen. Werden die Spannungen zu groß werden in der Schicht Fehlpassungsversetzungen eingebaut. Eine sich bewegende Versetzung hinterlässt das Versetzungssegment zumeist nicht direkt in der Grenzfläche, sondern etwas entfernt davon, aufgrund der höheren Steifigkeit des Substrates. In diesem Fall kann das Versetzungssegment nicht aufgelöst werden, wie es in einer amorphen Grenzfläche der Fall wäre [17, 48, 50].

In polykristallinen Al Schichten erfolgt die Bildung von Versetzungen zumeist an den Korngrenzen [96, 97]. Durch die eingebrachte thermische Spannung werden die Versetzungen bewegt und erzeugen Gleitstufen an der Schichtoberfläche, wenn sie diese verlassen. In epitaktischen Schichten oder in kristallinen Schichten, die keine Korngrenzen oder nur spezielle Korngrenzen (Zwillinge) besitzen, können keine Versetzungen an den Korngrenzen erzeugt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden [17, 48, 50], dass in epitaktischen Schichten gleitende Versetzungen, Versetzungssegmente in der Nähe der Grenzfläche ablegen. Kommt es zu einer Veränderung der Spannung, z.B. von Druck- auf Zugspannung, kann sich eine Versetzung von Hindernissen lösen, und auf dem gleichen Gleitsystem wieder zurückbewegen, wobei jene zuerst erzeugte Gleitstufe wieder rückgängig gemacht wird. Dieses Verhalten würde erklären warum die epitaktische Schichten keine Oberflächenschädigung nach 10000 thermomechanischen Zyklen zeigen. Durch die kristalline Grenzfläche und der darin herrschenden Spannungen kommt es zu einem Ablegen der Versetzungssegmente nach der Grenzfläche. Da die Grenzflächenversetzungssegmente nicht durch Diffusion aufgelöst werden können, stehen diese Segmente als bevorzugte Gleitwege zur Verfügung wenn die Spannung umgekehrt wird. Dabei wird die vorher eingebrachte Störung des Gitters wieder entfernt.

### 5.2.2 Einfluss der Schichtdicke polykristalliner Al-Schichten auf die thermomechanische Schädigung

Die REM-Aufnahmen der thermomechanischen Ermüdung zeigen für die polykristallinen Schichten eine eindeutige Abhängigkeit der Schichtdicke (Abb. 4.21-4.24). Jene Schichten die eine Schichtdicke  $\geq 600\text{nm}$  besitzen zeigen schwere Schädigungen an der Oberfläche. Zhang [94] konnte für die mechanische Ermüdung in Kupfer-Schichten zeigen, dass es eine Abhängigkeit der Schädigung von der Schichtdicke/Korngröße gibt. Der kritische Größenwert in den Kupferschichten wird von Zhang mit  $1\mu\text{m}$  angegeben. Zurückgeführt wird dies darauf, dass mit abnehmender Schichtdicke keine ermüdungstypischen Versetzungszellstrukturen mehr gebildet werden können. Andere Autoren [98-100] konnten ebenfalls durch Untersuchungen an verschiedenen Materialen zeigen, dass für die Entstehung von Versetzungszellstrukturen eine minimale dimensionale Größe (Korngröße oder Schichtdicke) zwischen  $0.5\mu\text{m}$  und  $1\mu\text{m}$  existieren muss. Mit abnehmender Schichtdicke sinkt auch das Vorhandensein von aktiven Quellen an Korngrenzen und Grenzflächen, um Versetzungen zu erzeugen [54]. Es ist durch Beobachtungen im TEM [50, 96] bekannt, dass in dünnen Al-Schichten die plastische Verformung von Versetzungsplastizität dominiert wird. Es wurde beobachtet, dass es mit sinkender Korngröße und Schichtdicke zu einer Behinderung der Versetzungsbewegung kommt [76, 83]. Durch eine Reduktion der Schichtdicke kommt es zu einer Verringerung der Aktivität von Versetzungen und damit zu geringerer Versetzungsplastizität [2, 13, 23, 42]. In einigen Modellen [20, 21, 73, 101] wurde dies durch die Analyse von Versetzungsbewegung erklärt und konnte von Zhang [101] experimentell an  $200\text{nm}$  dicken Cu-Schichten nachgewiesen werden. Damit ist gemeint, dass durch die zu wenig vorhandenen Versetzungsquellen und die Behinderung der Versetzungsbewegung für eine angelegte Dehnung, viel zu wenige Versetzungen auf den primären Gleitsystemen vorhanden sind. Daher kommt es auf den primären Gleitsystemen nicht zu den notwendigen Schneidprozessen von Versetzungen miteinander um jene typischen Versetzungsstrukturen zu schaffen.

Dies spiegelt sich in der mit abnehmender Schichtdicke an steigenden Fließspannung in dünnen Schichten wider. Dadurch kommt es während des thermomechanischen Zyklierens zu einem größeren elastischen Bereich als bei dickeren Schichten (siehe Tabelle 4.3). Die abnehmende Oberflächenschädigung mit abnehmender Schichtdicke ist daher in guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Ergebnissen in der Literatur [2, 13, 23, 42]. Allerdings zeigen auch die dünnen Schichten mit Schichtdicken  $\leq 400\text{nm}$  eine messbare

plastische Dehnung (siehe Tabelle 4.3) und so ist zu erwarten, dass bei höherer Zyklenzahl ebenfalls thermomechanische Ermüdung eintreten wird.

### 5.2.3 Einfluss der Textur auf die thermomechanische Schädigung

Die Auswertung der EBSD Messungen (Abb. 4.25 -4.28) zeigte einen Wechsel der anfänglichen (111) Orientierung in Richtung einer (112) Orientierung für polykristalline Schichten >600nm. Polykristalline Schichten mit 400nm und weniger Schichtdicke wiesen hingegen nach 10000 thermischen Zyklen noch immer die anfängliche (111) Orientierung auf. Aufgrund von Beobachtungen im TEM an dünnen Al Schichten [50, 96] ist bekannt, dass die plastische Verformung durch Versetzungsplastizität getragen wird und eine Abnahme der Schichtdicke mit einer Abnahme der Aktivität von Versetzungen einhergeht (siehe auch Kapitel 5.2.2). Ebenfalls seit Schmid und Boas [103] ist bekannt, dass eine plastische Verformung durch Versetzungsgleiten zu Orientierungsänderungen führen kann, unabhängig davon ob das Material polykristallin oder einkristallin ist. Für kfz Materialien kommt es während eines uniaxialen Zugversuches zu einer Rotation der Kristallachse in  $\langle 112 \rangle$  Richtung (Abb. 5.1a), während eines Druckversuches zu einer Rotation in  $\langle 110 \rangle$  Richtung (Abb. 5.1b) [103, 104]. Dabei ist die anfängliche Orientierung die Kristallachse gegenüber der Zugachse ohne Bedeutung.

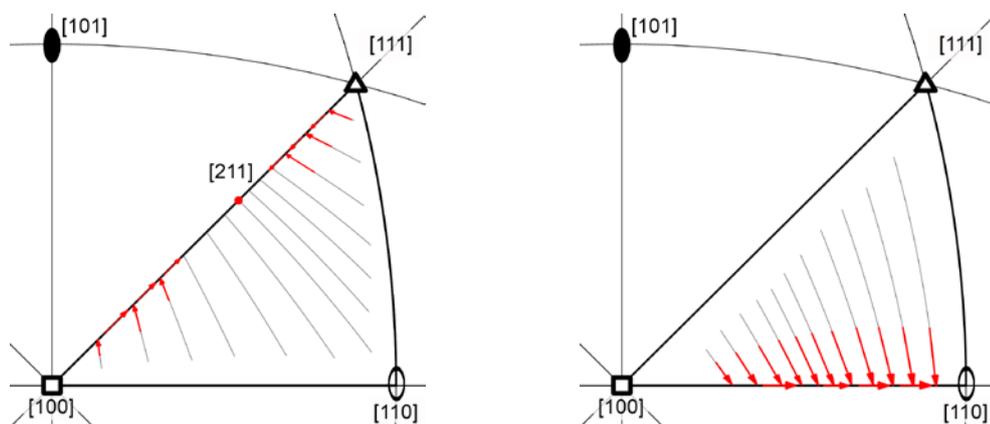


Abb. 5.1: Idealierte Verformung im Standarddreieck unter a) Zug- und b) Druckbeanspruchung bei einer uniaxialen Probe.

Anfänglich verformt der Kristall durch Aktivierung des primären Gleitsystems. Bei Zugbelastung kommt es zu einer Änderung der Kristallachse in Richtung der Zugachse. Dies ist im Standarddreieck durch eine Bewegung der Kristallorientierung in Richtung der

Verbindungsachse  $[100]$ - $[111]$  erkennbar. Wird die Verbindungsachse  $[100]$ - $[111]$  geschnitten, wird ein zweites Gleitsystem aktiviert. Durch gegenseitiges Behindern der Versetzungen beider Gleitsysteme kommt es zu einem Überschneiden der Verbindungsachse. Die Kristallachse läuft wieder zurück und pendelt um die Verbindungsachse  $[100]$ - $[111]$  hin und her auf die Kristallorientierung  $[112]$  zu. Für den Druckfall gilt dasselbe, nach der Aktivierung des primären Gleitsystems kommt es beim Überschreiten der Verbindungsachse  $[100]$ - $[110]$  zur Aktivierung des zweiten Gleitsystems und in Folge zu einer Gesamtorientierungsänderung in Richtung  $[110]$ .

Um die Orientierungsänderung der Schichten zu verstehen, ist es wichtig zu wissen wie die uniaxiale Spannung des Zugversuches mit der biaxialen Spannung der dünnen Schicht zusammenhängt. Wie in Abb. 5.2 gezeigt ist es offensichtlich, dass eine biaxiale Zugspannung einer Schicht einem uniaxialen Druck und eine biaxiale Druckspannung einem uniaxialen Zug einer Massivprobe entspricht.

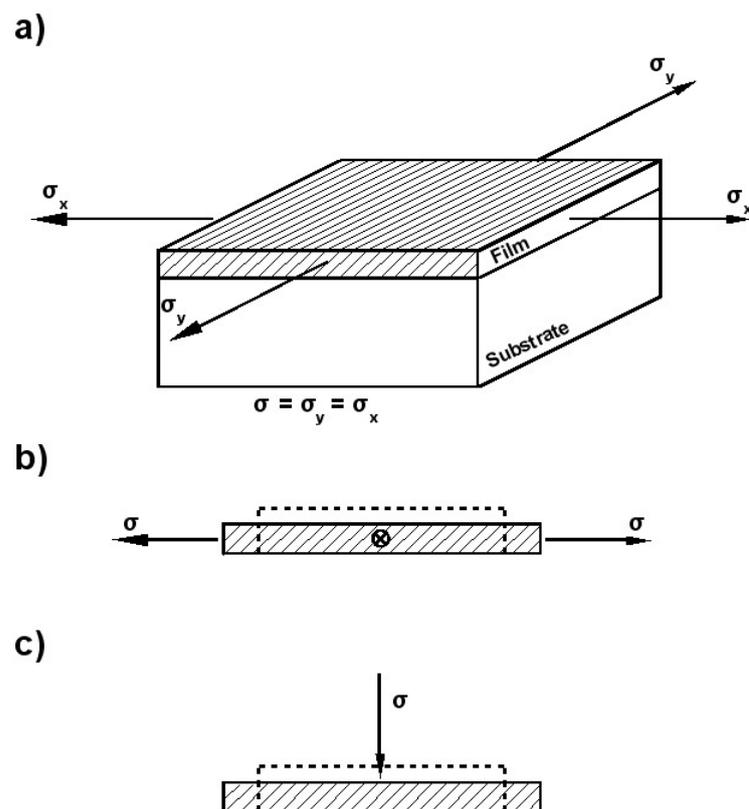


Abb. 5.2: Eine biaxiale Zugspannung einer dünnen Schicht (a, b) kann verstanden werden als eine uniaxiale Druckspannung normal auf die Schichtoberfläche (c).

Aufgrund dessen entspricht während der Heizphase einer Schicht, die biaxiale Druckspannung einer uniaxialen Zugspannung normal auf die Oberfläche und während des

Abkühlens die biaxiale Zugspannung der Schicht einer uniaxialen Druckspannung. Aufgrund der Orientierungsänderung der Schichten  $\geq 600\text{nm}$  in Richtung  $\langle 112 \rangle$  kann davon ausgegangen werden, dass die Orientierungsänderung während der Aufheizphase entsteht. Während der Heizphase werden Versetzungen (siehe Kapitel 2.4) durch das Schichtmaterial getrieben. Dabei kommt es zu Abgleiten von Versetzungssegmenten an der Grenzfläche zwischen Schichtmaterial und der amorphen Diffusionsbarriere [20, 45]. Dehm und andere [17, 25, 47, 51, 52] konnten anhand von in situ TEM Untersuchungen zeigen, dass diese an der Grenzfläche abgelegten Segmente disintegrieren. Aufgrund dessen lässt sich darauf schließen, dass jene während der Aufheizphase erzeugten und durch die Schicht bewegten Versetzungen, in ihrer an der Grenzschicht abgelegten Versetzungssegmente durch Disintegration des Versetzungskerns verlieren und somit die beobachtete Rotation der Orientierung verursachen. Während der Abkühlung kommt es in einem Temperaturbereich ( $< 0.5 T_m$ ) nur mehr zum Aufstau der Versetzungen im Material und damit zum Speichern der Versetzungen. Diese können dann während der ersten Phase des Heizens zurück geleiten. Der Orientierungswechsel während des Abkühlens ist dadurch nicht so ausgeprägt als während der Aufheizphase. Dadurch kommt es zu einer Gesamtrotaion der Orientierung in Richtung einer  $\langle 112 \rangle$  Orientierung, wie es für eine Zugbeanspruchung normal zur Schichtoberfläche erklärbar ist. Erstaunlich ist, dass jene untersuchte 600nm dicke polykristalline Schicht (Abb. 4.29-4.31) bereits eindeutige Orientierungsänderungen während weniger thermischer Zyklen zeigten. Nach nur 100 thermischen Zyklen wiesen einzelne Körner bereits eine Rotation von  $13^\circ$  gegenüber ihrer Ausgangsorientierung auf. Die Untersuchungen nach jeweils 10 thermischen Zyklen zeigen im Fall des Kornes 1 eine sehr klare Veränderung der Rotation um die Verbindungsline (100)-(111) wie es für den uniaxialen Zug beschrieben wird. Im Fall des Kornes 4 aus Abb. 4.30 ist ersichtlich dass dies in einer Orientierungsstabiler bleibt als andere Körner. Aus den Ergebnissen der Einzelzyklusuntersuchung ist ebenfalls ersichtlich, dass etwaige der Achse (100)-(111) nahe Körner in ihrer Orientierung stabiler sind als achsferne. Der Grund dafür ist, dass der Achse (100)-(111) nahe oder der idealen (111) Orientierung nahe orientierte Körner bereits von Beginn an die Möglichkeit besitzen ein zweites Gleitsystem zu aktivieren. Durch diesen Umstand ist keine großen Orientierungsänderung mehr möglich, da die Verformung von zwei oder mehr Gleitsystem aufgenommen werden kann, und da mit nicht mehr lokalisiert an ein Gleitsystem gebunden ist. Auch aus der Beobachtung heraus, dass bei polykristallinen Schichten mit Schichtdicken  $\leq 400\text{nm}$  kein Orientierungswechsel sichtbar ist, lässt auf einen Versetzungsmechanismus schließen. Bei dünneren Schichten ist die plastische Dehnung für

einen thermischen Zyklus deutlich kleiner als bei dicken Schichten (siehe Tabelle 4.1) und durch Beobachtungen [105] ist auch eine geringere Versetzungsaktivität bei dünnen Schichten bekannt. Somit ist eine Änderung der Kornorientierung unwahrscheinlicher.

Im Gegensatz zu den polykristallinen Schichten weisen die epitaktischen Schichten keine Orientierungsänderungen durch thermisches Zyklieren auf. Aufgrund gleicher Bedingungen für polykristalline und epitaktische Schichten stellt sich die Frage, warum epitaktische Schichten keinen Orientierungswechsel zeigen. Dafür eröffnen sich zwei Möglichkeiten. Zum einen ist die scharfe (111) Orientierung der epitaktischen Schichten mit einer sehr kleinen Abweichung aus der idealen (111) Orientierung eine Möglichkeit. Dadurch ist es dem Material möglich 6 gleichwertige Gleitsysteme zu aktivieren, um die (111) Orientierung zu stabilisieren. Polykristalline Schichten zeigen eine Abweichung aus der idealen (111) Orientierung von einigen Grad und zwingen daher das Material zuerst mit einem Gleitsystem die Verformung aufzunehmen, und später ein zweites Gleitsystem zu aktivieren, dass letztendlich zu den beobachteten Orientierungsänderungen führt.

Die zweite Möglichkeit warum epitaktische Schichten keine Schädigung zeigen liegt in der Struktur der Grenzfläche. Die polykristallinen Schichten haben eine amorphe Grenzfläche am Übergang zum Substrat, während die epitaktischen Schichten direkt an das kristalline Substrat grenzen, und somit eine kristalline Grenzfläche besitzen. In beiden Grenzflächen wurde das Ablegen von Versetzungssegmenten während der Bewegung einer Versetzung bereits experimentell nachgewiesen [17, 25, 47, 51, 52]. Während an der amorphen Grenzfläche die Versetzungssegmente direkt in der Grenzfläche abgelegt werden, so werden an der kristallinen Grenzfläche diese Segmente in der Nähe der Grenzfläche abgelegt [17, 47-50]. Diese Segmente lösen sich nicht wie in polykristallinen Schichten mit einer amorphen Grenzfläche auf, sondern bleiben auch bei hohen Temperaturen stabil und bilden dort ein Netzwerk an Fehlpassungsversetzungen. Aufgrund dessen ergibt sich auch keine Möglichkeit der Kornrotation. Während der Abkühlphase agieren die Fehlpassungsversetzungen als Quellen für die Rückverformung. Die während des Aufheizens entstandenen Deformationen werden während des Abkühlens wieder rückgängig gemacht. Dies führt zu relativ reversiblen zyklischen Bewegungen von Versetzungen in epitaktischen Al Schichten auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  während zyklischer thermischer Belastung.

### 5.3 Erkenntnisse aus der Isothermen Relaxation

Die Auswertung der isothermen Relaxationsdaten zeigt, dass zwei Exponentialfunktionen (Abb. 4.15) benötigt werden um die Messkurve zu fitten. Diese Notwendigkeit ergibt sich aus der mathematischen Nachbehandlung der Daten und aus der großen Menge an Datenpunkten. Hwang und andere [38, 106, 107] verwendeten bei isothermen Relaxationsexperimenten an Cu Schichten ebenfalls eine zweidimensionale Exponentialfunktion ähnlich Gl. 3.3, um ihre Messdaten zu fitten.

#### 5.3.1 Aussage der Aktivierungsenergien

Die aus der Literatur bekannten Werte für Aktivierungsenergien von Diffusionsarten in Aluminium liegen bei  $1.47\text{ eV}$  [108] (Volumendiffusion),  $0.5\text{--}0.87\text{ eV}$  [108-111] (Korngrenzendiffusion),  $0.8\text{--}0.9\text{ eV}$  [110] (Versetzungskernendiffusion) und  $0.5\text{ eV}$  [112, 113] (Oberflächendiffusion). Peterson [114] zeigte in seiner Arbeit eine Aktivierungsenergie von  $42\text{ kJ/mol}$  ( $\sim 0.43\text{ eV}$ ) für ein durch Grenzflächendiffusion kontrolliertes Diffusionskriechen.

Die untersuchten polykristallinen Schichten beider Schichtsysteme zeigen Werte die zwischen  $0.2\text{ eV}$  und  $0.5\text{ eV}$  liegen. Im Gegensatz dazu zeigen die epitaktischen Schichten noch kleinere Werte die unter  $0.1\text{ eV}$  liegen. Eine signifikante Schichtdickenabhängigkeit ist nicht erkennbar, lediglich eine leichte Zunahme der Aktivierungsenergie mit abnehmender Schichtdicke könnte interpretiert werden. Die Aktivierungsenergien der polykristallinen Schichten beider Systeme zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den von Peterson [114] ermittelten Werten für einen Relaxationsmechanismus eines durch Grenzflächendiffusion kontrollierten Diffusionskriechens. Datypische Werte von Aktivierungsenergien eines Versetzungsprozesses (z.B. Quergleiten) über  $1\text{ eV}$  liegen (z.B.  $1.1\text{--}1.17\text{ eV}$  [115] für einen Kinkenpaar Mechanismus) kann ein Versetzungsprozess als Relaxationsmechanismus über  $250^\circ\text{C}$  ausgeschlossen werden. Gan [107] zeigt bei Cu Schichten einen Wert von  $0.54\text{ eV}$  für Grenzflächendiffusion während isothermer Relaxationsexperimente.

Aufgrund der hohen Stapelfehlenergie des Aluminiums ist das Material dafür bekannt eine starke Erholung aufzuweisen. Die in kürzester Zeit sehr großen abgebauten Spannungen können ein Indiz für eine durch thermische Aktivierung erfolgte Versetzungsbewegung sein. Eine Erholung ist gekennzeichnet durch Ausheilen nulldimensionaler Fehler im Gitter und durch die Bewegung von Versetzungen in energetisch günstige Positionen. Bei hohen

Temperaturen kommt es dadurch zum Quergleiten von Schraubenversetzungen und Klettern von Stufenversetzungen. In der Literatur wird von Aktivierungsenergien für die Erholung in Aluminium von 0.15 bis 0.6 eV [116-118] berichtet. Diese Werte werden entweder durch thermische Aktivierung erfolgte Bildung und Bewegung von Doppelkinken zugeschrieben, welche unter dem Einfluss einer äußeren Spannung auseinander diffundieren. Diese Werte wurden bei Temperaturen  $< 273\text{K}$  mit elektrischen Widerstandsmessungen von deformierten hochreinen polykristallinen Al ermittelt. Diese Werte für Erholung in Aluminium stehen in guter Übereinstimmung mit den ermittelten Aktivierungsenergien aus den isothermen Relaxationsexperimenten. Dadurch kann auf eine durch thermische Aktivierung erfolgte Versetzungsbewegung und/oder einem durch Grenzflächendiffusion kontrollierten Diffusionskriechen als Relaxationsmechanismus über  $250^\circ\text{C}$  in polykristallinen Schichten geschlossen werden. Unter  $250^\circ\text{C}$  kommt es zum Erliegen des bestimmenden Prozesses und die Relaxation der thermischen Spannung erfolgt über Versetzungsplastizität. Die untersuchten epitaktischen Schichten zeigen sehr kleine Werte  $< 0.1\text{eV}$ . Aufgrund der Mikrostruktur der epitaktischen Schichten kann hier nur auf Versetzungsplastizität und/oder Grenzflächendiffusion geschlossen werden. Da in den epitaktischen Schichten jedoch die Werte in der Arrhenius Auswertung keine Temperaturabhängigkeit wie in den polykristallinen Schichten aufweisen, und die gemessenen Werte für Grenzflächendiffusion zu niedrig sind, bleibt Versetzungsplastizität als einziger Relaxationsmechanismus in Übereinstimmung mit TEM Experimenten in der Literatur [50] übrig.

### 5.3.2 Aktivierungsvolumina und Quellenmodell

Die Aktivierungsvolumina der polykristallinen Schichten zeigen eine Schichtdickenabhängigkeit in beiden Schichtsystemen bei Schichtdicken über 600 nm. Darunter weisen beide Schichtsysteme einen eher konstanten Wert der Aktivierungsvolumina auf, der um  $30b^3$  liegt. Die ermittelten Aktivierungsvolumina stehen in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [34, 35]. Bei der tiefsten Temperatur ( $70^\circ\text{C}$ ) ist in Schichten  $> 600\text{nm}$  in beiden Systemen eine annähernd lineare Zunahme des Aktivierungsvolumens mit der Schichtdicke ersichtlich. Jedoch zeigen beide eine unterschiedliche Steigung bei der Zunahme des Aktivierungsvolumens. Dies ist begründet mit den unterschiedlichen Korngrößen in beiden Schichten. Schichtsystem A hat sehr kleine Körner, in der Größenordnung der Schichtdicke, daher wird hier das Aktivierungsvolumen

eher limitiert, als dies der Fall wäre für die Schichten des Schichtsystems B, die wesentlich größere Körner zeigen.

Ersichtlich ist auch die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsvolumina. Bis zu einer Temperatur von 250°C zeigen die Aktivierungsvolumina eine nur sehr geringfügige annähernd lineare Zunahme. Über 250°C ist eine exponentielle Zunahme der Volumina erkennbar, die jedoch schichtdickenabhängig zu sein scheint. Während dünnere Schichten aufgrund der dimensional Begrenztheit nur eine geringe Zunahme zeigen, weisen dickere Schichten ab Schichtdicken von 600nm eine enorme Zunahme des Aktivierungsvolumens mit zunehmender Temperatur auf. Der markante Anstieg des Aktivierungsvolumens über 250°C für die polykristallinen Schichten könnte auf zwei Annahmen zurückgeführt werden. Einerseits könnte darauf geschlossen werden, dass im Abkühlprozess zuerst nur wenige Versetzungen im Material existieren, und damit ein sehr großes Volumen für Versetzungen zum Quergleiten zur Verfügung steht. Mit weiterer Abnahme der Temperatur kommt es aufgrund der Zunahme an Versetzungen im Material zu einer Abnahme des Volumens. Ab dieser Temperatur kommt es zu Versetzungsplastifikation im Gefüge, da für weiteres thermisch aktiviertes Quergleiten von Versetzungen entweder die thermische Anregung fehlt oder das umgebende Volumen zu klein geworden ist um quertzugleiten. Eine zweite Annahme ist, dass jenes für die Auswertung angewandte Modell eines hinderniskontrollierten Versetzungsgleitens bei einer Temperatur größer 250°C versagt. Dies würde auch in guter Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien stehen. Mit abnehmender Temperatur kommt es bei polykristallinen Schichten zum Erliegen des verantwortlichen Diffusionsprozesses unter einer Temperatur von 250°C. Epitaktische Schichten weisen keine Änderung der Aktivierungsenergie über der Temperatur auf. Dieses Verhalten zeigen auch die ermittelten Aktivierungsvolumina. Bis zu einer Temperatur von 250°C zeigen die polykristallinen Schichten ein lineares Verhalten, darüber ist eine exponentielle Zunahme des Aktivierungsvolumens in allen polykristallinen Schichten erkennbar. Epitaktische Schichten hingegen zeigen ein lineares Verhalten über den gesamten Temperaturbereich. Damit ist ersichtlich, dass das angewandte Modell des hinderniskontrollierten Versetzungsgleitens für polykristalline Schichten über einer Grenztemperatur von 250°C versagt.

Wird angenommen, dass jene mit Hilfe Gl. 4.3 ermittelte Länge  $\lambda$ , einem Abstand zwischen zwei Hindernissen entspricht, welche eine Versetzung an ihrer Fortbewegung hindert, kann mit Hilfe des Quellenmodells von von Blanckenhagen [53, 54] (Gl. 2.17) eine Fließspannung ermittelt werden. Wird nun  $\lambda$  anstatt der Quellengröße  $d$  eingesetzt, ergibt sich mit  $m=0,27$  für (111) orientierte Körner,  $\mu_f=26.4\text{GPa}$ ,  $b=2,86\text{\AA}$  und einem konstanten  $A=3$  [53] jene in Abb.

5.3. gezeigten Werte bei 70°C für alle Schichten. In Abb. 5.3 sind zusätzlich jene absoluten Fließspannungswerte beider polykristallinen Schichtsysteme eingezeichnet, die sich aus den Messdaten von Temperaturzyklen bei 70°C ergeben haben.

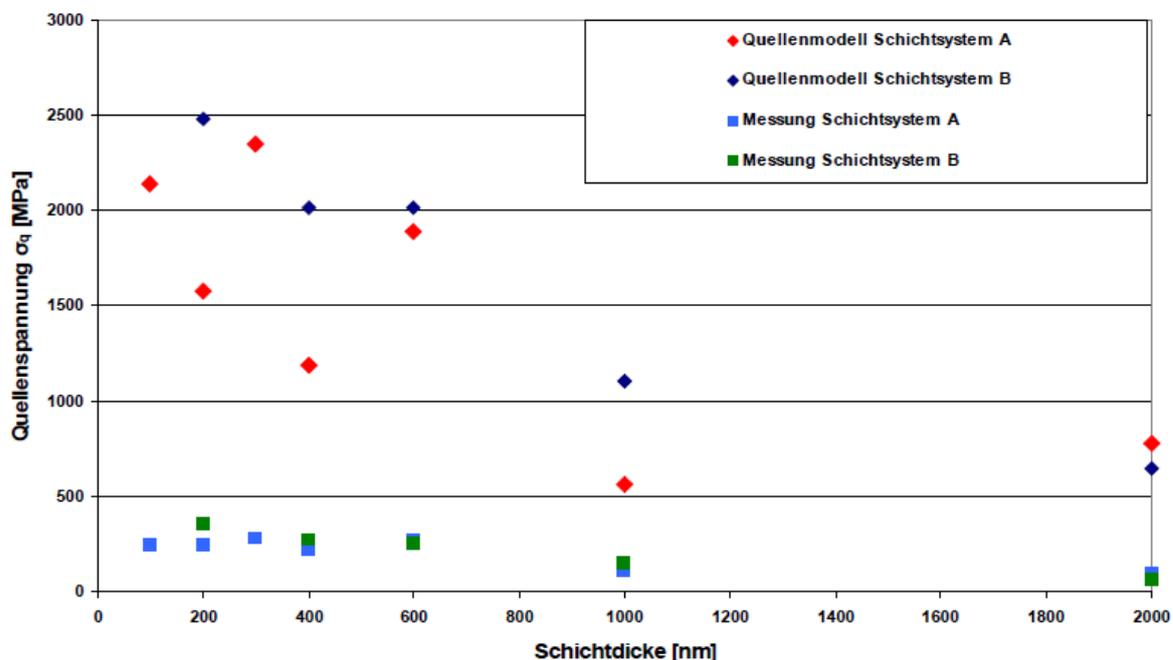


Abb. 5.3: Mithilfe des Quellenmodells (Gl. 2.17) von von Blanckenhagen [53, 54] ermittelten Fließspannungswerte bei 70°C aufgetragen über die Schichtdicke und verglichen mit jenen bei 70°C gemessenen absoluten Spannungen aus den Thermozyklen.

Die so berechneten Fließspannungswerte überschätzen bei weitem jene aus Thermozyklen gewonnenen Messwerte bei 70°C. Auch bei höheren Temperaturen (150°C und 250°C) (Anhang C) ist dieses Verhalten ersichtlich. Dem Quellenmodell (Gl. 2.17) zufolge müssten sehr hohe Spannungen in die Schicht eingebracht werden, um Versetzungen aus Quellen, deren kritische Größe mit den  $\lambda$  Werten korreliert zu erzeugen. Da die  $\lambda$  Werte auch nicht zu Taylorhardening (Kaltverfestigung) passen, da sonst extrem hohe Versetzungsdichten auftreten müssten, was in TEM Untersuchungen nie beobachtet wurde [25, 96], ist anscheinend eine Kombination aus Versetzungsverarmung (exhaustion hardening [119]) und thermisch aktivierter Versetzungsbewegung für die Fließspannungen bei 70°C verantwortlich. Unklar bleibt allerdings wieso die berechneten Hindernisabstände ( $\lambda$  Werte) derart klein sind. Hier sollten Simulationen basierend auf Molekulardynamik und diskreter Versetzungsdynamik neue Einblicke ermöglichen, und zu einer eindeutigen Interpretation der Daten verhelfen.

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es zum Verständnis der mechanischen Eigenschaften von dünnen Schichten durch thermomechanische Versuche beizutragen. Es sollte anhand ofmaligen thermischen Heizens Verformungsvorgänge beobachtet werden und anhand theoretischer Modelle beobachtete Phänomene erklärt werden. Durch unterstützende isotherme Relaxationsexperimente sollte versucht werden auf beteiligte Verformungsmechanismen zurückzuschließen. Dazu wurden Al Schichten mit unterschiedlicher Korngröße, Schichtdicke und Textur thermomechanisch zyklert, und isothermische Relaxationsmessungen in der Abkühlphase durchgeführt, und die Mikrostruktur charakterisiert.

Die verschiedenen Mikrostrukturen beider Schichtsysteme führen zu einem unterschiedlichen Verhalten in den Aufheiz- und Abkühlkurven. Es zeigt sich, dass jenes Schichtsystem mit sehr großen Körnern eine Spannungs-Temperatur Hysterese zeigt, die gewöhnlich für unpassivierte Schichten erwartet wird. Das feinkörnige Schichtsystem und die epitaktischen Schichten hingegen zeigen ein Verhalten in der Spannungs-Temperatur Hysterese, das für Schichten mit einer Passivierungsschicht erwartet wird. Durch theoretische Überlegung kann gezeigt werden, dass es unabhängig von der Passivierungsschicht zwei verschiedene Typen der Spannungs-Temperatur Hysterese gibt (Versetzung- und Diffusionstyp). Der Unterschied zwischen beiden Typen zeigt sich dadurch, dass im grobkörnigen Schichtsystem zusätzlich zur Grenzflächendiffusion bei hohen Temperaturen auch ein maßgeblicher Einfluss der Versetzungsplastizität vorliegt, und somit bei hohen Temperaturen geringere Spannungen als in feinkristallinen Al Schichten gleicher Dicke gemessen werden.

Die aus den isothermen Relaxationsversuchen gewonnenen Aktivierungsenergien zeigen für alle polykristallinen Schichten einen Wechsel von Werten zwischen  $0.21\text{ eV}$  und  $0.49\text{ eV}$  bei Temperaturen über  $250^\circ\text{C}$  zu  $<0.1\text{ eV}$  unterhalb von  $250^\circ\text{C}$ . Unterhalb von  $250^\circ\text{C}$  wird die Relaxation durch Versetzungsplastizität getragen. Oberhalb von  $250^\circ\text{C}$  ergibt ein Vergleich der Aktivierungsenergien mit Daten in der Literatur, dass die Relaxation durch thermische Aktivierung von Doppelkinken, die durch den Einfluss einer äußeren Spannung [116] auseinander diffundieren und/ oder durch Grenzflächendiffusion kontrolliertes Diffusionskriechen erfolgt. Epitaktische Schichten zeigen keine Änderung der Aktivierungsenergie über den gesamten beobachteten Temperaturbereich. Aufgrund der sehr

niedrigen Werten von  $<0.1\text{eV}$  und ihrer Mikrostruktur wird hier angenommen, dass die Relaxation durch Versetzungsplastizität getragen wird.

Die aus den Relaxationsversuchen gewonnenen Aktivierungsvolumina zeigen unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Aktivierungsenergien einen Zusammenbruch des angenommenen Modells bei Temperaturen  $>250^\circ\text{C}$ . Unterhalb dieser Temperatur besitzen die Aktivierungsvolumina mit Werten zwischen  $48b^3$  und  $220b^3$  eine Schichtdickenabhängigkeit bei Schichtdicken  $\geq 600\text{nm}$ . Unterhalb  $600\text{nm}$  Schichtdicke zeigen die Aktivierungsvolumina einen konstanten Wert der bei  $70^\circ\text{C}$  bei ca.  $45b^3$  liegt. Durch Berechnungen mit Hilfe des Quellenmodells von von Blanckenhagen [53, 54] kann gezeigt werden, dass die aus den Aktivierungsvolumina gewonnenen Längen  $\lambda$ , nicht mit einem Abstand für Versetzungsquellen korrelieren.

Die aus den Relaxationsmessungen gewonnenen Daten implizieren, dass bis zur Grenztemperatur von  $250^\circ\text{C}$  ein hinderniskontrolliertes Gleiten der dominierende Relaxationsmechanismus ist und über  $250^\circ\text{C}$  von einer durch thermische Aktivierung erfolgte Bildung und Bewegung von Doppelkinken, die durch den Einfluss einer äußeren Spannung [116] aufeinander diffundieren und/ oder einem durch Grenzflächendiffusion kontrollierten Diffusionskriechen abgelöst wird. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass über  $250^\circ\text{C}$  beide Mechanismen nebeneinander aktiv sein können, da sich in der Auswertung der Relaxationskurven gezeigt hat, dass eine zweidimensionale Exponentialfunktion nötig ist um die Messdaten zu fitten.

In den thermomechanischen Ermüdungsversuchen sind eindeutige Unterschiede aufgrund der Mikrostruktur ersichtlich. Die polykristalline Mikrostruktur hat aufgrund ihrer amorph Grenzfläche die Möglichkeit, jene in der amorphen Grenzfläche abgelegten Versetzungssegmente durch Grenzflächendiffusion aufzulösen. Im Gegensatz dazu besitzen die epitaktischen Schichten eine kristalline Grenzfläche. Hier bleiben Versetzungssegmente in der Nähe der Grenzfläche. Die Versetzungen haben die Möglichkeit aufgrund veränderter Umgebungsbedingungen (Wechsel von Druck- und Zugspannung), sich von Hindernissen zu lösen und auf dem selben Gleitsystem wieder zurückzubewegen, wobei jene davor erzeugte Gleitstufe wieder rückgängig gemacht wird. In polykristallinen Schichten ist dies nicht der Fall, da jene zuvor eingebrachten Segmente an der Grenzfläche, die als bevorzugte Gleitwege zur Verfügung stehen sollten, aufgelöst wurden. Bei Umkehrung der Belastung entstehen wieder Gleitstufen an der Oberfläche. Dies führt zu den in den thermomechanischen Ermüdungsversuchen beobachteten schweren Oberflächenschädigungen.

Die polykristallinen Schichten zeigen ein schichtdickenabhängiges Verhalten der thermomechanischen Ermüdung. Ab Schichtdicken von  $\geq 600$  nm zeigen alle polykristallinen Schichten schwere Schädigungen an der Oberfläche. Schichten mit kleinerer Schichtdicke zeigen bis zu 10000 thermischen Zyklen keine Anzeichen einer Oberflächenschädigung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit abnehmender Schichtdicke das Vorhandensein von aktiven Quellen an Korngrenzen und Grenzflächen abnimmt. Daraus folgt, dass durch zu wenige vorhandene und aktive Quellen, viel zu wenige Versetzungen auf den primären Gleitsystemen vorhanden sind, um eine Schädigung herbeizuführen. Auch spiegelt sich dies in der mit abnehmender Schichtdicke zunehmenden Fließspannung in dünnen Schichten wider. Dünne Schichten haben gegenüber dickeren Schichten einen größeren elastischen Bereich. Jedoch weist die dünnste untersuchte Schicht (200 nm Schichtdicke) immer noch ungefähr die Hälfte ihrer thermischen Dehnung als plastische Dehnung auf.

Ein sehr großer Einfluss auf die thermomechanische Ermüdung wurde in der Textur festgestellt. Die polykristallinen und epitaktische Schichten zeigen einen grundsätzlichen Unterschied in ihrer Ausgangstextur. Die polykristallinen Schichten besitzen eine anfängliche (111) Fasertextur mit einer Misorientierung von  $\sim 7^\circ$ . Im Gegensatz dazu weisen die epitaktischen Schichten eine sehr scharfe (111) Textur auf, die aus 4 Orientierungen, die miteinander in Beziehung stehen, besteht. Polykristalline Schichten mit Schichtdicken  $\geq 600$  nm zeigen mit zunehmenden Zyklenzahlen einen Wechsel der anfänglichen Orientierung in Richtung einer (112) Orientierung. Dünnere Schichten ( $\leq 400$  nm) hingegen weisen nach 10000 thermischen Zyklen die anfängliche Orientierung auf. Durch theoretische Überlegungen konnte gezeigt werden, dass jenes Modell von Schmid und Boas [103] in dem eine plastische Verformung durch Versetzungsgleiten zu einer Gitterrotation im uniaxialen Zug- und Druckversuch führt, ebenfalls auf die beobachteten Orientierungsänderungen der polykristallinen Schichten  $\geq 600$  nm Schichtdicke angewendet werden kann. Dieses Verhalten konnte auch an einzelnen Körnern einer 600 nm dicken polykristallinen Schicht in Einzelzyklusuntersuchungen nachgewiesen werden. Es konnte auch aufgezeigt werden, dass ein einzelnes Korn nicht einheitlich die Orientierungsänderung durchführt, sondern dass sich innerhalb eines Korns während der thermomechanischen Belastung einen Orientierungsgradienten ausbilden kann.

Die epitaktischen Schichten zeigen keine Veränderung ihrer anfänglichen Textur während des thermomechanischen Zyklierens. Dies ist zum einen in ihrer sehr scharfen (111) Orientierung begründet, die es dem Material ermöglicht 6 gleichwertige Gleitsysteme zu aktivieren, um die (111) Orientierung zu stabilisieren. Andererseits ermöglicht die kristalline Grenzfläche dem

Material e in Netzwerk an Fehlpassungsversetzungen zu bilden und so eine Kornrotation zu verhindern.

## 6.1 Ausblick

Aufgrund der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse und Schlussfolgerungen ergeben sich Vorschläge für weiterführende Untersuchungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht einen sehr großen Einfluss auf das thermomechanische Verhalten eines Schicht-Substrat Verbundes hat. Zukünftige Experimente sollten mit unterschiedlichen Grenzflächen oder Grenzflächenmaterialien durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde nur mit einer kristallinen Grenzfläche und mit amorphen Grenzflächen bestehend aus  $\alpha$ - $\text{SiO}_x$  und  $\alpha$ - $\text{SiN}_x$  gearbeitet. Systematische Untersuchungen mit verschiedenen amorphen Grenzflächenmaterialien einerseits und verschiedenen kristallinen Grenzflächen andererseits würden einen Aufschluss über den Einfluss der Grenzfläche auf das thermomechanische Verhalten eines Schicht-Substrat Verbundes geben. Ebenfalls sollte mit verschiedenen Texturen des Schichtmaterials gearbeitet werden, um den maßgeblichen Einfluss auf die thermomechanische Ermüdung festzustellen. Von Interesse wäre auch eine genauere Untersuchung der in dieser Arbeit festgestellten Orientierungsänderung an Einzelkörnern während nur weniger Temperaturzyklen mittels TEM. Für die Ermittlung von Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumen wären Untersuchungen mit kleineren Temperaturintervallen und längeren Haltezeiten notwendig, um festzustellen ob gleichzeitig 2 verschiedene Relaxationsmechanismen bei höheren Temperaturen aktiv sind. Die in dieser Arbeit aufgebaute Substratkrümmungsanlage hat sich als bestens geeignet erwiesen. Zusätzliche TEM Untersuchungen zu den thermomechanischen Versuchen und Relaxationsmessungen wären notwendig um theoretische Annahmen bestätigen zu können.

**7. Literaturverzeichnis:**

1. G.B. Gibbs, Diffusion creep of a thin foil, *Philosophical Magazine* 13 (1966) 589-593
2. J.R. Black, Metallization failures in integrated circuits, Technical Report No. RADC-TR.68-243 Rome Air Development Center, Air Force Systems Command, Griffiss Air Force Base (1968)
3. J. R. Black, Electromigration- A brief survey and some recent results, *IEEE Transactions on Electron Devices* 16 (1969) 338
4. F. M. d'Heurle, R. Rosenberg, Electromigration in thin films, *Physics of Thin Films*, Academic Press 7 (1973) 257-310
5. P. Chaudhari, Grain Growth and stress relief in thin films, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 9 (1972) 520-522
6. A.K. Sinha, T.T. Sheng, The temperature dependence of stresses in Aluminium films on oxidized silicon substrates; *Thin Solid Films* 48 (1978) 117-126
7. P. Chaudhari, Plastic properties of polycrystalline thin films on a substrate, *Philosophical Magazine* 39 (1979) 507-516
8. P. Chaudhari, Hillcock growth in thin films, *Journal of Applied Physics* 45 (1979) 4339-4346
9. P.A. Flinn, D.S. Gardner, W.D. Nix, Measurement and interpretation of stress in Aluminum-based metallization as a function of thermal history, *IEEE Transactions on Electron Devices* 34 (1987) 689-699
10. R. Venkatraman, Plasticity and flow stresses in Aluminum thin films on silicon, Ph.D. Thesis (1992) Stanford University
11. R. Venkatraman, J. Chen, J.C. Bravman, The effect of laser reflow on the variation of stress with thermal cycling in aluminum thin films, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 9 (1991) 2536-2542
12. R. Venkatraman, J.C. Bravman, An anodic process for the determination of grain boundary and film thickness strengthening effects in aluminum films on oxidized silicon, *Thin films: Stresses and Mechanical Properties III*, Material Research Society Symposium Proceedings 239 (1992) 127-132

13. R. Venkatraman, J.C. Bravman, Separation of film thickness and grain boundary strengthening effects in Al thin films on Si, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 2040-2048
14. C.A. Volkert, C.F. Alofs, J.R. Liefting, Deformation mechanisms of Al films on oxidized Si wafers, *Journal of Materials Research* 9 (1994) 1147-1155
15. Y.-L. Shen, S. Suresh, Thermal Cycling and stress relaxation response of Si-Al and Si-Al-SiO<sub>2</sub> layered thin films, *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 3915-3926
16. P.A. Flinn, Stress, strain and failure in interconnection materials: Study by wafer curvature and X-ray diffraction techniques, *Stress-Induced Phenomena in Metallization*, AIP Conference Proceeding 263 (1992) 73-89
17. G. Dehm, T. Balk, H Edongue, E. Arzt, Small-scale plasticity in thin Cu and Al films, *Microelectronic Engineering* 70 (2003) 412-424
18. M.F. Doerner, W.D. Nix, Stresses and deformation processes in thin films on substrates, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 14 (1988) 225-268
19. D. Weiss, Deformation mechanisms in pure and alloyed copper films, Dissertation (2000) Universität Stuttgart
20. W.D. Nix, Mechanical properties of thin films, *Metallurgical and Materials Transaction A* 20 (1989) 2217-2245
21. C.V. Thompson, The yield stress of polycrystalline thin films, *Journal of Materials Research* 8 (1993) 2217-2218
22. M. Murakami, T.-S. Kuan, I.A. Blech, Mechanical properties of thin films on substrates, *Preparation and Properties of Thin Films*, *Treatise on Materials Science and Technology* 24 (1982) 163-210
23. K. Kinoshita, Recent developments in the study of mechanical properties of thin films, *Thin Solid films* 12 (1972) 17-28
24. G.G. Stoney, The tension of metallic films deposited by electrolysis, *Proceedings of the Royal Society London A* 82 (1909) 172-175
25. M. Legros, K.J. Hemker, A. Gouldstone, S. Suresh, R.M. Keller-Flaig, E. Arzt, Microstructural evolution in passivated Al films on Si substrates during thermal cycling, *Acta Materialia* 50 (2002) 3435-3452
26. E.C. Chu, Temperature dependent yield properties of passivated aluminum thin films on silicon wafers, Dissertation (1996) Massachusetts Institute of Technology, 39

- 
27. M.S. Jackson, L. Che-Yu, Stress relaxation and hillock growth in thin films, *Acta Metallurgica* 30 (1982) 1993-2000
  28. H. Gao, L. Zhang, W. D. Nix, C. V. Thompson, E. Arzt, Crack-like grain boundary diffusion wedges in thin metal films, *Acta Materialia* 47 (1999) 2865-2878
  29. T. J. Balk, G. Dehm, E. Arzt, Parallel Glide: Unexpected dislocation motion parallel to the substrate in ultrathin copper Films, *Acta Materialia* 51 (2003) 4471-4485
  30. C.Y. Chang, R.W. Cook, Thermally induced hillock formation in Al-Cu films, *Journal of Materials Research* 4 (1989) 1172-1181
  31. D.K. Kim, Study of the effect of grain boundary migration on hillock formation in Al thin films, *Journal of Materials Research* 4 (1989) 1172
  32. S.J. Hwang, W.D. Nix, Y.C. Joo, A model for hillock growth in Al thin films controlled by plastic deformation, *Acta Materialia* 55 (2007) 5297-5301
  33. A.J. Griffin, Jr., F.R. Brotzen, C.F. Dunn, Hall-Petch Relation in thin film metallizations, *Scripta Metallurgica* 20, (1986), 1271-1272
  34. M.J. Kobrinsky, C.V. Thompson, Activation volume for inelastic deformation in polycrystalline Ag thin films, *Acta Materialia* 48 (2000) 625-633
  35. M.J. Kobrinsky, G. Dehm, C.V. Thompson, E. Arzt, Effects of thickness in the characteristic length scale of dislocation plasticity in Ag thin film, *Acta Materialia* 49 (2001) 3597-3607
  36. V.M. Koleshko, V.F. Belitsky, V. Kiryushin, Stress relaxation in thin aluminum films, *Thin Solid Films* 142, (1986) 199-212
  37. D. Gerth, D. Katzer, M. Krohn, Study of thermal behaviour of thin aluminium alloy films, *Thin Solid Films* 208 (1992) 67-75
  38. S.J. Hwang et al., In situ study of stress relaxation mechanisms of pure Al thin films during isothermal annealing, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1841-1846
  39. R. Mönig, R.R. Keller, C.A. Volkert, Thermal fatigue testing of thin metal films, *Review of Scientific Instruments* 75 (2004) 4997-50
  40. R. Mönig, Thermal fatigue of Cu thin films, Dissertation (2004) Universität Stuttgart
  41. M.F. Doerner, D.S. Gardner, W.D. Nix, Plastic properties of thin films on substrates as measured by submicron indentation hardness and substrate curvature techniques, *Journal of Materials Research* 1 (1986) 845-851
  42. J.-H. Jou, C.-S. Chung, Mechanical characteristics of aluminum thin films on silicon gallium arsenide, *Thin Solid Films* 235 (1993) 149-155
  43. [http://global.kyocera.com/prdct/fc/product/pdf/s\\_c\\_sapphire.pdf](http://global.kyocera.com/prdct/fc/product/pdf/s_c_sapphire.pdf)
-

44. H. Windischmann, Intrinsic stress in sputtered thin films, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 9 (1991) 2431-2435
45. L.B. Freund, The stability of a dislocation threading a strained layer in a substrate, *Journal of Applied Mechanics* 54 (1987) 553-557
46. G. Dehm, B.J. Inkson, T.J. Balk, T. Wagner, E. Arzt, Influence of film/substrate interface structure on plasticity in metal thin films, *Material Research Society Symposium Proceedings* 673 (2001) 2.1.1-12
47. G. Dehm, B.J. Inkson, T.J. Balk, T. Wagner, E. Arzt, Dislocations and deformation mechanism in thin films and small structures, *Material Research Society Symposium Proceedings* 673 (2001) 2.6.1-12
48. G. Dehm, T. Wagner, T.J. Balk, E. Arzt, B.J. Inkson, Plasticity and interfacial dislocation mechanisms in epitaxial and polycrystalline Al films constrained by substrates, *Journal of Materials Science & Technology* 18 (2002) 113-117
49. H. Edongué, Dünnschichtplastizität und Wechselwirkung von Gitterversetzungen mit der Film/Substrat Grenzfläche, *Dissertation* (2004) Universität Stuttgart
50. B.J. Inkson, G. Dehm, T. Wagner, In situ TEM observation of dislocation motion in thermally strained Al nanowires, *Acta Materialia* 50 (2003) 5033-5047
51. G. Dehm, E. Arzt, In situ transmission electron microscopy study of dislocations in a polycrystalline Cu thin film constrained by a substrate, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 1126-1129
52. G. Dehm, D. Weiss, E. Arzt, In situ transmission electron microscopy study of thermal-stress-induced dislocations in a thin Cu film constrained by a Si substrate, *Materials Science & Engineering A* 309-310 (2001) 468-472
53. B. von Blanckenhagen, Versetzungen in dünnen Metallschichten, *Dissertation* (2002) Universität Stuttgart
54. B. von Blanckenhagen, P. Gumbsch, E. Arzt, Dislocation sources and the flow stress of polycrystalline thin metal films, *Philosophical Magazine Letters* 83 (2003) 1-8
55. E. Eiper, In-Situ Röntgendiffraktion zur Charakterisierung von mechanischen Spannungen in dünnen Schichten, *Dissertation* (2006) Montanuniversität Leoben
56. C.A. Paszkiet, M.A. Korhonen, L. Che-Yu, The effect of a passivation over-layer on the mechanisms of stress relaxation in continuous films and narrow lines of aluminum, *Materials Reliability Issues in Microelectronics Symposium*, *Material Research Society* (1991) 161-166

- 
57. M. D. Thouless, K.P. Rodbell, C. Cabrall Jr., Effect of a surface layer on the stress of thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A14* (1996) 2454-2461
  58. R.L. Coble, A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials, *Journal of Applied Physics* 34 (1963) 1679-1682
  59. M. D. Thouless, Effect of surface diffusion on the creep of thin films and sintered arrays of particles, *Acta Metallurgica et Materialia* 41(1993) 1057-1064
  60. G. Dehm, T. J. Balk, B. von Blanckenhagen, P. Gumbsch, E. Arzt, Dislocation dynamics in sub-micron confinement: recent progress in Cu thin film plasticity, *Zeitschrift fur Metallkunde* 93 (2002) 383-391
  61. T. J. Balk, G. Dehm, E. Arzt, Dislocations and deformation mechanisms in thin films and small structures, *Material Research Society Symposium Proceedings* 673 (2001) 2.7.1-6
  62. T. J. Balk, G. Dehm, E. Arzt, Thin films: stresses and mechanical properties IX, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 695 (2002) 53-8
  63. T. J. Balk, G. Dehm, E. Arzt, Multiscale phenomena in materials - experiments and modelling related to mechanical behavior, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 779 (2003) 87-96
  64. F. Ericson, N. Kristensen, J. A. Schweitz, U. Smith, A transmission electron microscopy study of hillocks in thin aluminum films, *Journal of Vacuum Science & Technology B9* (1991) 58
  65. E. Iwamura, T. Ohnishi, K. Yoshikawa, Influence of formation and decomposition of solid solution on resistivity and hillock suppression in sputtered Al-Ta thin films, *Journal of the Japan Institute of Metals* 59 (1995) 673
  66. S.J. Hwang, J.H. Lee, C.O. Jeong, Y.C. Joo, Effect of film thickness and annealing temperature on hillock distributions in pure Al films, *Scripta Materialia* 56 (2007) 17-20
  67. L.A. Berla, Y.-C. joo, W.D. Nix, A model for power law creep controlled hillock growth, *Materials Science and Engineering A488* (2008) 594-600
  68. U. Essmann, H. Mughrabi, Annihilation of dislocations during tensile and cyclic deformation and limits of dislocation densities, *Philosophical Magazine A40* (1979) 731-756
  69. D. T. Read, Tension-tension fatigue of copper thin films, *International Journal of Fatigue* 20 (1998) 203-209
  70. S. Suresh, *Fatigue in Materials*, Cambridge University Press, Cambridge (1999)
-

71. E. Philosky, K. Ravi, K. Hall, J. Black, Surface reconstruction of aluminum metallization - a new potential wearout mechanism, 9th Annual Proceedings of Reliability Physics (1971) 120
72. K. N. Subramanian, A. Lee, S. Choi, P. Sonje, Material issues in electronic interconnects and packaging, Journal of Electronic Materials 30 (2001) 372-378
73. E. Arzt, Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review, Acta Materialia 46 (1998) 5611-5626
74. M. Hommel, O. Kraft, Deformation behavior of thin copper films on deformable substrates, Acta Materialia 49 (2001) 3935-3947
75. S. Hong, R. Weil, Low cycle fatigue of thin copper foils, Thin Solid Films 283 (1996) 175
76. R.R. Keller, R. Mönig, C.A. Volkert, E. Arzt, R. Schwaiger, O. Kraft, Interconnect Failure due to Cyclic Loading, Stress-Induced Phenomena in Metallizations: 6th Int. Workshop (2002) 119-132
77. O. Kraft, R. Schwaiger, P. Wellner, Fatigue in thin films: Lifetime and damage formation, Materials Science and Engineering A319 (2001) 919
78. O. Kraft, P. Wellner, M. Hommel R. Schwaiger, E. Arzt, Fatigue behavior of polycrystalline thin copper films, Zeitschrift für Metallkunde 93 (2002) 392
79. R. Schwaiger, O. Kraft, High Cycle Fatigue of Thin Silver Films Investigated by Dynamic Microbeam Deflection, Scripta Materialia 41 (1999) 823
80. R. Schwaiger, O. Kraft, Size effects in the fatigue behavior of thin Ag films, Acta Materialia 51 (2003) 195
81. G.P. Zhang, R. Schwaiger, C.A. Volkert, O. Kraft, Effect of film thickness and grain size on fatigue-induced dislocation structures in thin Cu films, Philosophical Magazine Letters 83 (2003) 477
82. M. Judlewicz, H.U. Künzi, N. Merk, B. Ilschner, Microstructural development during fatigue of copper foils 20-100 $\mu$ m thick, Materials Science and Engineering A186 (1994) 135
83. M. Hommel, O. Kraft, A new method to study cyclic deformation of thin films in tension and compression, Journal of Materials Research 14 (1999) 2373
84. S. Eve, N. Huber, A. Last, O. Kraft, Fatigue behavior of thin Au and Al films on polycarbonate and polymethylmethacrylate for micro-optical components, Thin Solid Films 517(8) (2009) 2702-2707

- 
85. G. Wiederhirn, The strength limits of ultra-thin copper films, Dissertation (2007) Universität Stuttgart
  86. I. Goldgruber, Untersuchung der Hillockbildung in Al-Schichten als Mechanismus zur Druckspannungsrelaxation, Diplomarbeit (2009) Montanuniversität Leoben
  87. <http://www.tectra.de/heater.htm>
  88. I.C. Noyan, J.B. Cohen, Residual stress - Measurements by Diffraction and Interpretation, Springer, New York, Berlin, Heidelberg (1987)
  89. J. A. Thornton, The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings, Journal of Vacuum Science and Technology A 4, 6 (1986) 3059-3065
  90. A.S. Argon, Physical Metallurgy3: Mechanical properties of single phase crystalline media: Deformation at low temperatures, Elsevier Science B.V., Amsterdam (1996)
  91. U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, Thermodynamics and kinetics of slip Vol. 19, Progress in Materials Science, Pergamon Press (1975)
  92. T. K. Schmidt, T.J. Balk, G. Dehm, E. Arzt, Influence of tantalum and silver interlayers on thermal stress evolution in copper thin films on silicon substrates, Scripta Materialia 50 (2004) 733-737
  93. H. Mughrabi, Dislocation wall and cell structures and long-range internal stresses in deformed metal crystals, Acta Metallurgica 31 (9) (1983) 1367-1379
  94. G.P. Zhang, C.A. Volkert, R. Schwaiger, P. Wellner, E. Arzt, O. Kraft, Length-scale-controlled fatigue mechanisms in thin copper films, Acta Materialia 54(11) (2006) 3127-3139
  95. H. Gao, L. Zhang, S.P. Baker, Dislocation core spreading at interfaces between metal films and amorphous substrates, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 50 (10) (2002) 2169-2202
  96. M. Legros, G. Dehm, R. M. Keller-Flaig, E. Arzt, K. J. Hemker, S. Suresh, Dynamic observation of Al thin films plastically strained in a TEM, Materials Science and Engineering A 309-310 (2001) 463-467
  97. G. Dehm, C. Motz, C. Scheu, H. Clemens, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, Mechanical size-effects in miniaturized and bulk materials, Advanced Engineering Materials 8 (11) (2006) 1033-1045
  98. F. Ackermann, L.P. Kubin, J. Lepinoux, H. Mughrabi, The dependence of dislocation microstructure on plastic strain amplitude in cyclically strained copper single crystals, Acta Metallurgica 32 (1984) 715-725

- 
99. J.C. Grosskreutz, H. Mughrabi In: A.S. Argon, Editor, Constitutive Equations in Plasticity, MIT Press, Cambridge, MA (1975), 251
  100. Mughrabi H. In: Lowe TC, Valiev RZ, editors. NATO Science Series, Vol. 3/80. Norwell: Kluwer; 2000. p. 241
  101. W.D. Nix, Yielding and strain hardening of thin metal films on substrates, Scripta. Mater. 39 (1998) 545–554
  102. W.D. Nix, Yielding and strain hardening of thin metal films on substrates, Scripta. Mater. 39 (1998) 545–554
  103. E. Schmid, W. Boas, Kristallplastizität, mit besonderer Berücksichtigung der Metalle, Springer, Berlin 1935
  104. W. Hosford, The mechanics of crystals and textured polycrystals, Oxford University Press, Oxford 1993
  105. E. Eiper, J. Keckes, K.J. Martinschitz, I. Zizak, M. Cabié, G. Dehm, Size independent stresses in Al thin films thermally strained down to -100°C, Acta Materialia 55 (2007) 1941-1946
  106. S.J Hwang, Y.-C. Joo, J. Koike, Stress relaxation during isothermal annealing in electroplated Cu films, Thin Solid Films 516 (21) (2008) 7588-7594
  107. D. Gan, P.S. Ho, R. Huang, J. Leu, J. Maiz, T. Scherban, Isothermal stress relaxation in electroplated Cu films. I. Mass transport measurements, Journal of Applied Physics 97 (2005) 103531
  108. H. J. Frost, M. F. Ashby, Deformation-Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics, Pergamon Press, Oxford (1982)
  109. F.M. d'Heurle, P.S. Ho. In: J.M. Poate, K.N. Tu and J.W. Mayer, Editors, Thin-Film-Interdiffusion and Reactions, Wiley, New York (1978) Ch. 8
  110. I. Kaur and W. Gust, Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data, Ziegler Press, Stuttgart, 1989, Vol. 1, pp. 118-123
  111. C.-K. Hu, M.B. Small, P.S. Ho, Electromigration in Al(Cu) two level structures: Effect of Cu and kinetics of damage formation, Journal of Applied Physics 74 (1993), 969
  112. G. Neumann, G.M. Neumann, Surface Self Diffusion of Metals edited by F.H. Wöhliker, Diffusion Monograph Series No.1, Diffusion Information Center, Bay Village OH, 1972
  113. R. Stumpf, M. Scheffler, Theory of self-diffusion at and growth of Al(111), Physical Review Letters 72, (1993) 254
-

114. A.K. Peterson, Measurements and Observations of Interfacial Creep in Engineering Systems, PHD Thesis (2002), Monterey
115. D. Caillard, J. L. Martin, Thermally activated mechanisms in crystal plasticity 8, Pergamon Materials Series
116. J. Völkl, W. Weinländer, J. Carsten, Relaxationserscheinungen in hochreinem, polykristallinen Aluminium nach plastischer Verformung bei tiefen Temperaturen, Physica Status Solidi 10 (1965) 739
117. K. Isebeck, R. Müller, W. Schilling, H. Wenzl, Reaction Kinetics of Stage II Recovery in Aluminium after Neutron Irradiation, Physica Status Solidi 18 (1966) 467
118. T. Tsuchida, R. Kaneko, Temperature Dependence of Activation Energy in Stage II Recovery in deformed Aluminium, Physica Status Solidi A 104 (1987) 627
119. S. Rao, D. Dimiduk, T. Parthasarathy, M. Uchic, M. Tang, C. Woodward, Athermal mechanisms of size-dependent crystal flow gleaned from three-dimensional discrete dislocation simulations, Acta Materialia 56 (2008) 3245-3259

## 8. Anhang

### Anhang A:

#### Einfluss des Ausgangsradius auf Spannungsmessung nach Stoney

Für die Messungen von Schichtspannungen ist es laut Stoney [24] notwendig den Ausgangsradius des unbeschichteten Substrates zu kennen. Da es bei bereits beschichteten Proben nur durch die Zerstörung der Schicht gelingt den Ausgangsradius zu ermitteln, wurde durch mathematische Überlegungen eine Möglichkeit entwickelt, die Spannungs-Temperatur Kurven der Substratkrümmungsmethode zu korrigieren. Abb. A.1 zeigt typische Messkurven von Schichten des Schichtsystems A in denen die Ausgangskrümmung der Substrate unbekannt ist, und als  $R_0$  ein ebener Spiegel mit einer Krümmung von  $\infty$  angenommen wurde. Durch die unbekannte Ausgangskrümmung kommt es zu einer Verschiebung der Messkurven.

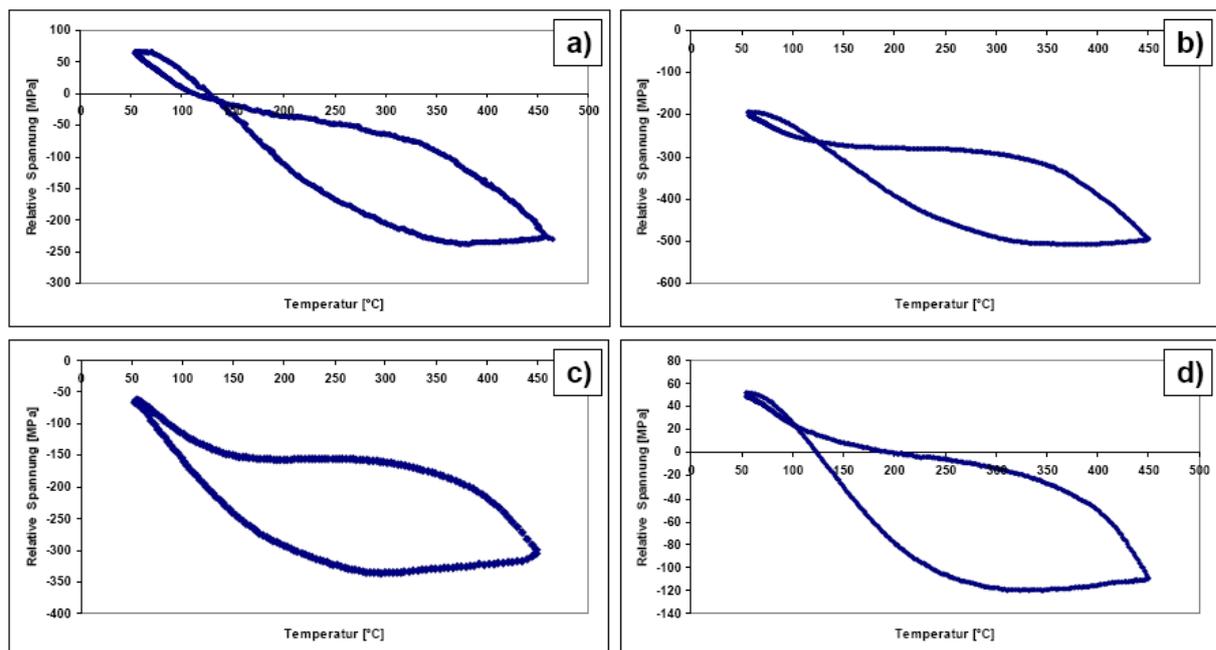


Abb. A.1: Messkurven des Schichtsystem A bei einer Schichtdicke von a) 200nm, b) 400nm, c) 600nm, d) 1000nm. Aufgrund der unbekanntenen Krümmung des Substrats vor der Beschichtung kommt es zu einer Verschiebung der Kurven in Richtung der y-Achse.

In Abb. A.2 sind Kurven einer 600nm dicken Schicht aus Abb. A.1.c gezeigt. Hier wurden unterschiedliche  $R_0$  als Referenzwerte genommen. Deutlich zu sehen ist, dass es zu einer

Verschiebung der Kurven in der y-Achse (Spannung) kommt, ohne jedoch einen Einfluss auf die Größe der Hysterese zu haben.

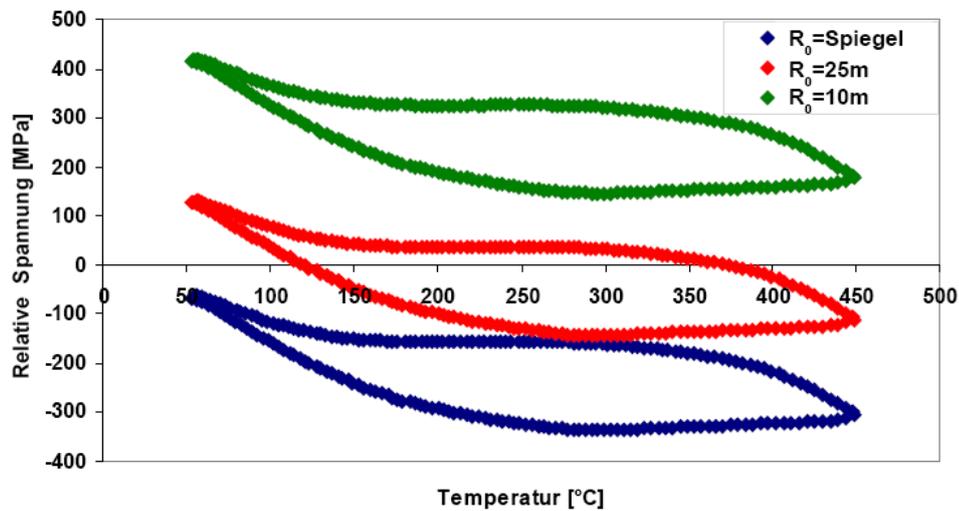


Abb. A.2: Einfluss unterschiedlicher Referenzwerte für  $R_0$  auf die Kurve einer 600nm dicken Schicht des Schichtsystems A.

Abb. A.3 zeigt den Einfluss des Spannungsunterschiedes im Bezug auf  $R_0$ . Ist die reale Ausgangskrümmung des Substrates 500m, ist bei einer 600nm dicken Al Schicht eine Spannungsverschiebung von  $\Delta\sigma = 9.63\text{MPa}$  zu erwarten. Bei einer Ausgangskrümmung des Substrats von 100m ist die Spannungsverschiebung bereits 48.2MPa.

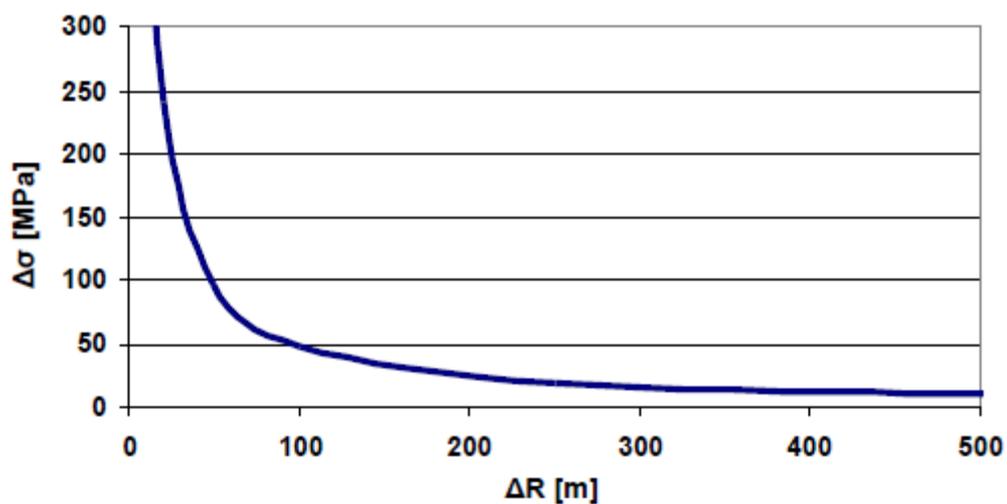


Abb. A.3: Einfluss der Ausgangskrümmung  $R_0$  des Substrates auf die Abweichung der Kurven von der realen Spannung in der Schicht.

Als Ausgangspunkt gilt hierfür, dass der elastische Bereich für alle Schichtdicken identisch sein sollte. Jedoch ist bekannt dass es mit sinkender Schichtdicke zu einem Anstieg der Fließspannung bei Raumtemperatur kommt (Abb. 2.4, Kapitel 2.4). Um eine identische Skala für alle Schichtdicken und Temperaturen zu schaffen, werden alle Temperaturwerte auf die Schmelztemperatur  $T_m$  normiert, und alle Spannungswerte werden auf den höchsten auftretenden Spannungswert normiert. Im Fall eines geschlossenen Thermozyklus einer Al Schicht zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  ist dies der Wert bei  $50^\circ\text{C}$ .

Stoney Formel: 
$$\sigma_f = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot \left( \frac{1}{R_m} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

Mit  $M_s$  = biaxialer Modul des Substrates,  $h_s$  = Substratdicke,  $h_f$  = Schichtdicke,  $R_m$  = Krümmung des Schicht-Substrat Verbundes und  $R_0$  = Krümmung des unbeschichteten Substrates.

Durch den Radius des Spiegels als Referenzwert  $R_0 = \infty \rightarrow 1/R_0 = 0$  sieht die Stoney Formel während einer Messung folgendermaßen aus:

Messung: 
$$\sigma_f = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot \left( \frac{1}{R_m} \right) \quad (2)$$

Dies führt zu den bereits gezeigten Spannungs-Temperatur Kurven aus Abb.1. Durch die Normierung der Temperaturen auf  $T_m$  und der Spannung auf jene bei  $50^\circ\text{C}$  ( $\sigma_{50}$ ) sehen die Messungen aus Abb. 1 wie in Abb. A.4a gezeigt aus. Abb. A.4b zeigt dabei eine Spannungsmessung mit bekannten  $R_0$ .

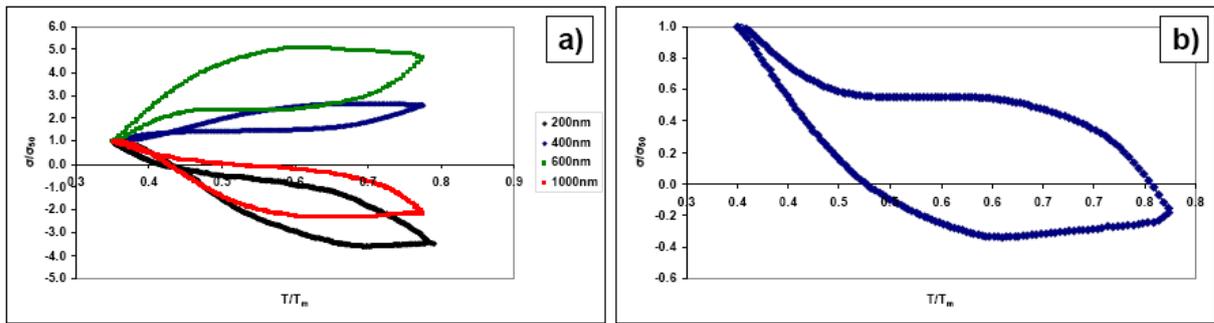


Abb. A.4: a) zeigt normierte Spannungs-Temperatur Kurven aus Abb. A.1, b) zeigt eine normierte Spannungs-Temperatur Kurve einer 600nm dicken Schicht des Schichtsystems A mit bekannten Ausgangsradius  $R_0$

Durch Änderung von  $R_0$  der Messungen aus Abb. 4a ist es möglich die Werte an die korrekt gemessene Kurve aus Abb. 4b anzugleichen (Abb. 5) und dabei ist es wichtig dass die Steigung der Kurven im elastischen Bereich übereinstimmen.

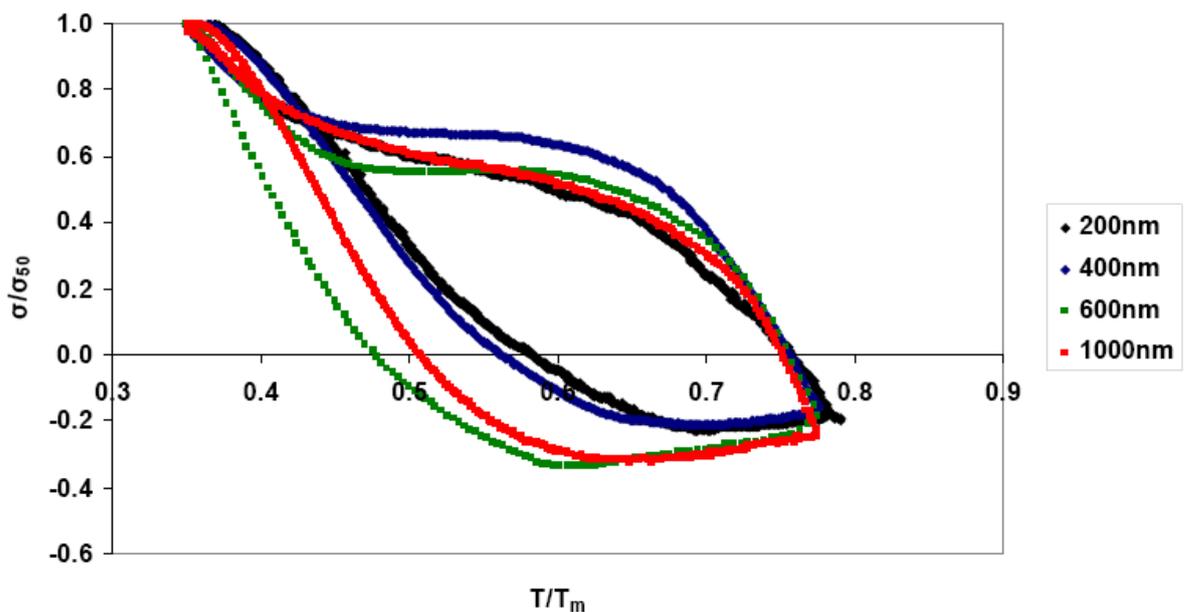


Abb. A.5: normierte Spannungs-Temperatur Kurven aus Abb. A.4.a jedoch um  $R_0$  korrigiert

Die mathematische Überlegung dazu sieht folgendermaßen aus:

$$\text{Messung mit bekannten } R_0: \quad \sigma_f = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot (k_m - k_s) \quad (3)$$

Messung mit  $R_0 = \infty$  
$$\sigma_m = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot (k_m) \quad (4)$$

Mit  $k_m = 1/R_m$  und  $k_s = 1/R_0$

Aus Gl. 3 und 4 ist ersichtlich dass aufgrund des unbekanntes  $k_s$  (Krümmung des Substrates) die tatsächlich Spannung  $\sigma_f$  in der Schicht unbekannt sind.

Wird  $\frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} = \text{konstant} \rightarrow x$  angenommen vereinfachen sich Gl. 3 und 4 zu:

Messung mit bekannten  $R_0$ : 
$$\sigma_{Real} = x \cdot (k_1 - k_s) \quad (5)$$

Messung mit  $R_0 = \infty$  
$$\sigma_{Mess} = x \cdot k_1 \quad (6)$$

Erfolgt eine Erhöhung um  $\Delta T$  so erfolgt eine Spannungsänderung  $\Delta\sigma$  um

$$\Delta\sigma_{th} = M_f \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot \Delta T \quad (7)$$

Im Spannungs-Temperatur Diagramm ergibt sich die Steigung  $s_{Real}$  der Geraden im elastischen Bereich aus:

$$s_{Real} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = M_f \cdot \Delta\alpha \quad (8)$$

Im normalisierten Diagramm ergibt sich die Steigung  $s_{norm}$  aus folgenden Überlegungen:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_{50}} = x \cdot (k_1 - k_s) \quad (9)$$

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_{50}} = x \cdot k_1 \quad (10)$$

$$\Delta y = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_{50}} \quad (11)$$

$$\sigma_1 \cong \sigma_{50} \quad (12)$$

$$\sigma_2 \cong \sigma_1 + \Delta\sigma_{th} \quad (13)$$

$$\Delta y = 1 - \frac{\sigma_1 + \Delta\sigma_{th}}{\sigma_{50}} = \frac{\Delta\sigma_{th}}{\sigma_{50}} \quad (14)$$

$$\Delta x = \frac{T_1 - T_2}{T_m} \quad (15)$$

$$s_{norm} = \frac{\Delta\sigma_{th} \cdot T_m}{\sigma_{50} \cdot \Delta T} = \frac{\Delta\alpha \cdot M_f \cdot \Delta T \cdot T_m}{\sigma_{50} \cdot \Delta T} \quad (16)$$

$$\Delta\alpha \cdot M_f \cdot \Delta T \rightarrow \Delta\sigma_{th} = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot \Delta k = x \cdot \Delta k \quad (17)$$

$$s_{norm} = \frac{x \cdot \Delta k \cdot T_m}{\sigma_{50} \cdot \Delta T} \quad (18)$$

$$s_{real} = \frac{x \cdot \Delta k \cdot T_m}{\sigma_{50} \cdot \Delta T} \quad s_{norm} = \frac{x \cdot \Delta k \cdot T_m}{\sigma_{50} \cdot \Delta T} \quad (19)$$

$$\sigma_{50-real} = x \cdot (k_m - k_s) \quad \sigma_{50-mess} = x \cdot (k_m - k) \quad (20)$$

$$\rightarrow k \cong k_s \rightarrow \sigma_{50-mess} \cong \sigma_{50-real} \rightarrow s_{real} \cong s_{mess}$$

Einzigste Unbekannte bei einer Messung ohne bekannten Ausgangsradius ist nur mehr jene tatsächliche Spannung bei 50°C ( $\sigma_{50}$ ).

Um jene Spannung bei 50°C zu ermitteln gibt es einerseits die experimentelle Methode mittels XRD (Messung des Spannungswertes in der Schicht bei 50°C nach einem Thermozyklus) oder durch eine Abschätzung aus den theoretischen Modellen (Hall-Petch oder Quellenmodell). Durch Gleichsetzen der beiden normierten Steigungen (Real und Messung) ergibt sich für die unbekannte Krümmung:

$$k = \frac{6 \cdot h_f}{M_s \cdot h_s^2} \cdot \left( \frac{\sigma_{50-Mess}}{\sigma_{50-Real}} - 1 \right) \quad (21)$$

Besteht die Möglichkeit einer absoluten Spannungsmessung mittels XRD vereinfacht sich die Ermittlung der Krümmung auf folgende Formel:

$$\sigma_{50-XRD} = \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot \frac{1}{R_{mess}} - \frac{M_s \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \cdot \frac{1}{R_0} \quad (22)$$

$$\Rightarrow \frac{6 \cdot h_f}{-M_s \cdot h_s} \cdot \sigma_{50-XRD} - \sigma_{Mess} = \frac{1}{R_0} = k \quad (23)$$

## Anhang B:

### Aufbau der Substratkrümmungsanlage:

In Abb. B.1 ist eine Übersichtsbild der kompletten Substratkrümmungsanlage gezeigt. Die Hauptkomponenten der Anlage kann wie folgt aufgeteilt werden: Vakuumkammer (Abb. B.1.a), Laserkopf (Abb. B.1.b), Detektorkopf (Abb. B.1.c), Heizsystem (Abb. B.1.d) und PC-Einheit (Abb. B.1.e). Die Abb. B.2 zeigt eine Innenaufnahme der Anlage und ihre wichtigsten Komponenten. In den Abb. B.3 und B.4 werden der Laserkopf mit seinen Komponenten und der Detektorkopf aufgezeigt.

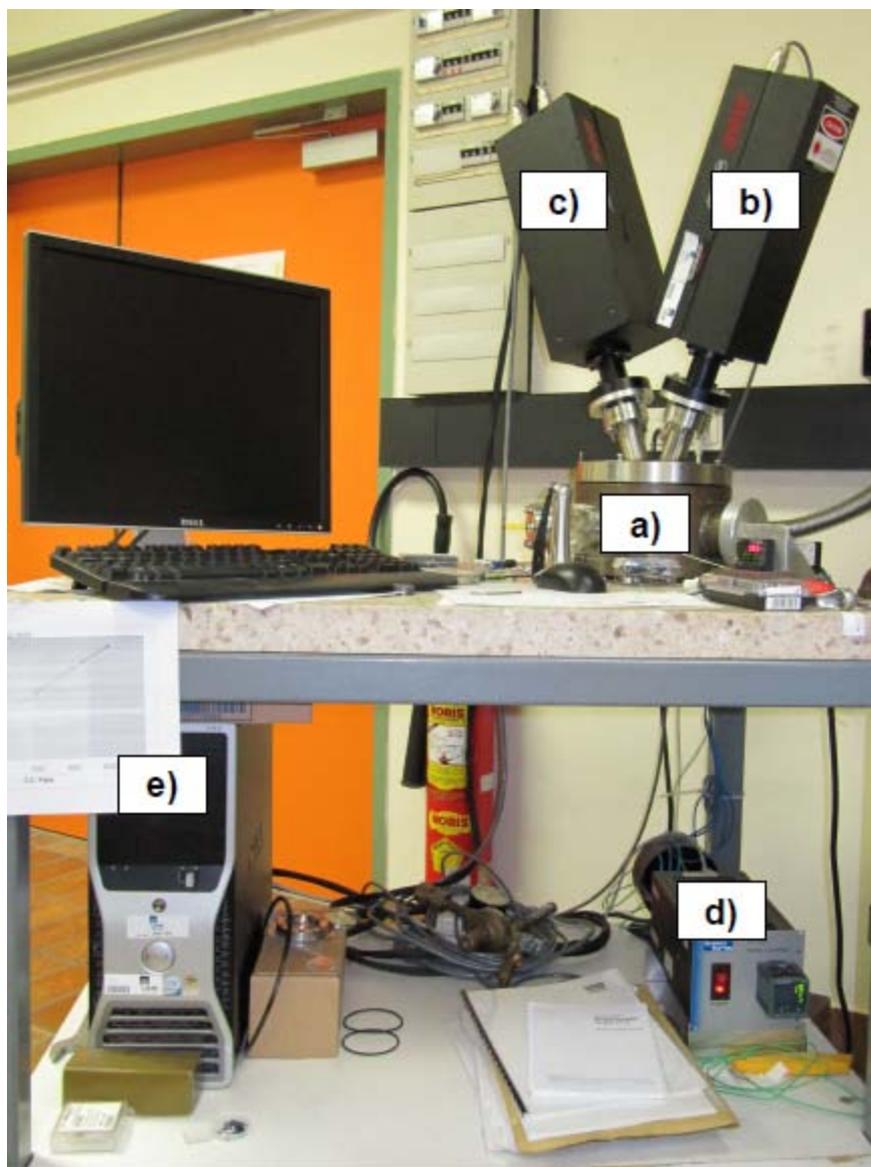


Abb. B.1: Übersicht der Substratkrümmungsanlage wobei a) Vakuumkammer, b) Laserkopf, c) Detektorkopf, d) Heizsystem und e) PC-Einheit bezeichnen.

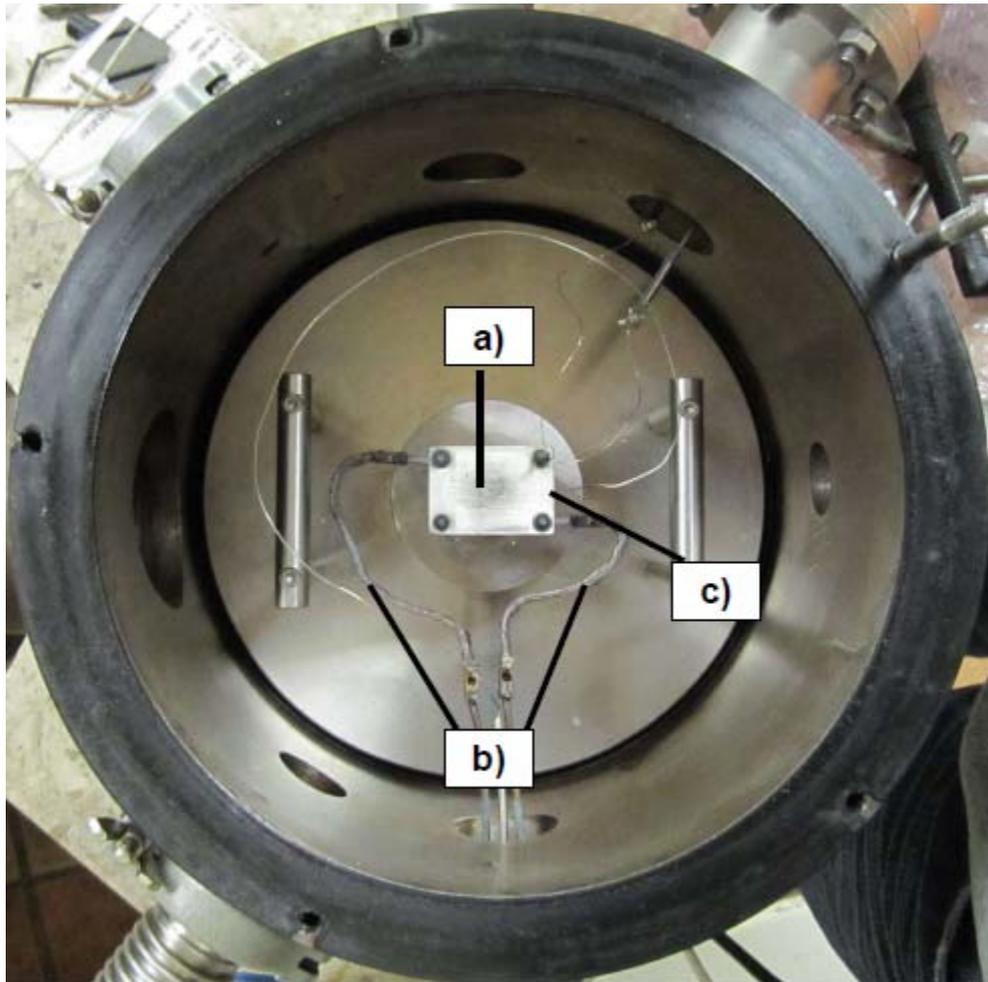


Abb. B .2: Innenansicht der Vakuumkammer aus Abb. B .1.a. In ihr befindet sich a) die Heizplatte aus pyrolitischen Bornitrid, b) die Stromzuleitungen für die Heizplatte, c) das in der Heizplatte versenkte Thermoelement.

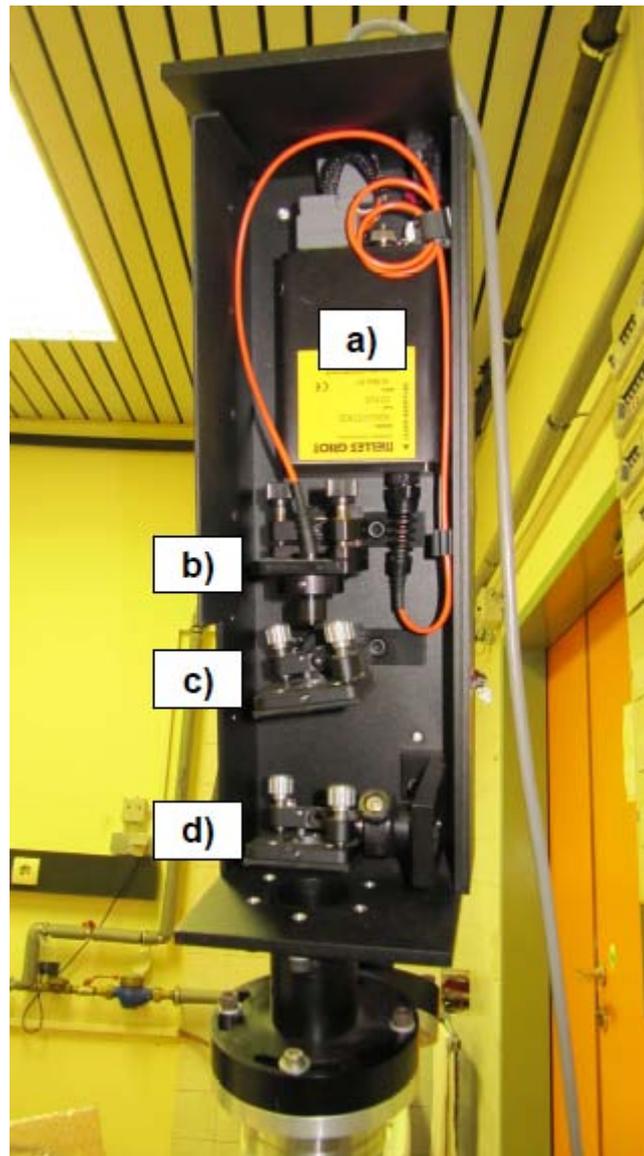


Abb. B.3: Innenansicht des Laserkopfes mit a) Laserdiode, b) fokussierbare Linse, c) Etalon für die X-Achse, d) Etalon für die Y-Achse.

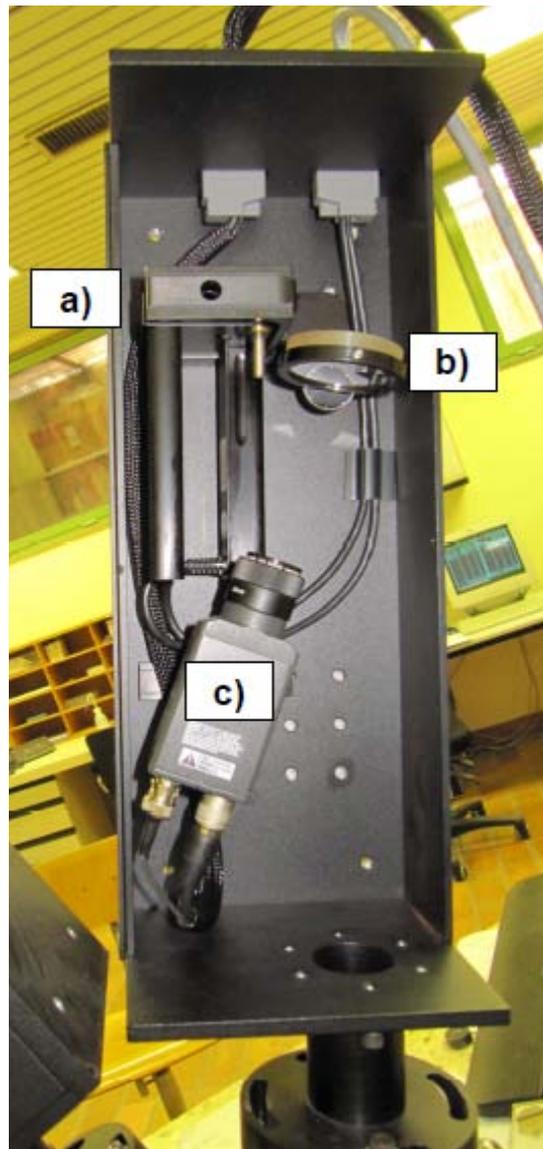


Abb. B.4: Innenansicht des Detektorkopfes mit a) Servoeinheit für den Spiegel, b) steuerbaren Spiegel, c) 2D CCD Detektor.

Die folgenden Kapitel sollen einen Überblick über den Aufbau der gesamten Substratkrümmungsanlage geben, sowie die Kalibrierung und den Betrieb für die Messung von Spannungs-Temperatur Kurven von dünnen Schichten bis zu einer Temperatur von 1000°C erläutern.

## Vakuunkammer

Alle an der Vakuunkammer angebrachten Flanschen sind genormte CF- oder KF-Flanschen. Damit soll ermöglicht werden, verschiedene zusätzliche Geräte einfach anzuschließen. In der Mitte der Kammer befindet sich die Heizplatte aus pyrolitischen Bornitrid. Sie ist aufgelegt auf einem keramischen Stempel, welcher wiederum in einer Stahlplatte angebracht ist. Die Heizplatte ist auf der Stahlplatte mittels zweier Molybdän Gewindestangen angebracht. Auf diesen Gewindestangen befinden sich Molybdänmuttern, damit die Heizplatte fixiert werden kann, und ebenfalls ihre Position geändert werden kann. Die Heizplatte muss mittels einer Wasserwaage ins Lot gebracht werden. Dies ist wichtig, da jede Verkippung der Heizplatte gegenüber der Ebene des Messkopfes, die Messungen massiv beeinflusst. Ebenfalls wichtig ist die genaue Ausrichtung der Heizplatte gegenüber dem Laser- und Detektorkopf. Idealerweise sind die Längs- und Querachse der Heizplatte identisch mit den Achsen des Laser- und Detektorkopfes. Es ist darauf zu achten, dass die Anschlüsse für Strom keinen Kontakt mit der Vakuunkammer bekommen, da sehr hohe Ströme fließen. Die Anschlüsse der Heizplatte sind mittels eines Widerstandprüfgerätes zu überprüfen. Steigt der Gesamtwiderstand über 0.02 Ohm sind alle Anschlüsse bis hin zum Steuergärt zu überprüfen. Die Spitze des Thermoelementes wird in eine kleine Öffnung an der schmalen Seite der Heizplatte eingesteckt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Thermoelement keinen Kontakt mit anderen Komponenten in der Vakuunkammer erfährt (Temperaturmessung wird beeinflusst). Wird in der Kammer mit N<sub>2</sub> Spülung gearbeitet, so ist dabei zu beachten, dass der einströmende N<sub>2</sub> nicht direkt auf die Heizplatte gerichtet ist. Für den Vakuumbetrieb ist darauf zu achten, dass die große Flanschdichtung mit etwas Vakuurfett geschmiert ist. Für die korrekte Position des Messkopfes mit der Vakuunkammer sind 5 Bohrungen an der Oberseite vorgesehen. Mit Hilfe von Schrauben wird eine korrekte Position erreicht, und es kann dabei auch noch eine leichte Vorspannung aufgebracht werden, um einen gesicherten Vakuumbetrieb zu ermöglichen.

## Laser und Laseroptik:

In dieser Anlage ist ein AlGaInP Diodenlaser mit einer maximalen Leistung von 20mW und einer Wellenlänge von 658nm eingebaut. Aufgrund dieser Eigenschaften ist der Laser der Klasse 3B zuzuordnen, und darf nicht ohne dementsprechende Sicherheitsvorschriften bedient werden. Der direkte Strahl ist gefährlich für das menschliche Auge und es treten irreparable

Schädigungen auf. Das diffuse Streulicht des Lasers ist allgemein nicht schädlich. An der Austrittsstelle des Lasers aus dem Glasfaserkabel sitzt eine fokussierbare Linse. Mit ihr ist es möglich den Laser im CCD Detektor zu fokussieren und auf das unterschiedliche Reflexionsverhalten der Schichten zu reagieren. Die beiden Etalons (Abb. 3c, d) sind für die Aufspaltung des Erststrahls in mehrere parallele Laserstrahlen verantwortlich. Die Anzahl der Laserspots ist variierbar und von der Kippstellung der beiden Etalons abhängig. Mit Hilfe der beiden Etalons ist es möglich die Anzahl und Anordnung der Laserspots zu verändern (z.B. 4x4, 4x3, 5x2, 3x1 oder auch 10x10). Zu beachten ist dabei, dass niemals eine Kippstellung erreicht wird, in welcher der direkte Laserstrahl in die fokussierbare Linse reflektiert wird. Wichtig für die Kalibrierung der Substratkrümmungsanlage ist, dass der Erststrahl (Direktstrahl ohne eingebaute Etalons) in die Mitte der Flanschöffnung adjustiert wird, und dabei gleichzeitig die Mitte der Heizplatte auftrifft (Kontrolle möglich über die Detektorflanschöffnung). Um dies zu ermöglichen ist es auch notwendig die Ausrichtung des Laserlinse zu kontrollieren.

### **Detektorkopf**

Die Hauptkomponenten im Detektorkopf bestehen aus der Servo-Einheit für den steuerbaren Spiegel und der CCD Kamera. Die Servo-Einheit beinhaltet zwei Motoren, welche den Spiegel in zwei verschiedenen Achsen (X und Y) steuern, damit sich die von der Probenoberfläche reflektierten Laserstrahlen zu jedem Zeitpunkt in der Mitte der CCD Kamera befinden. Dazu ist es notwendig, dass der Spiegel exakt ausgerichtet ist und die Motoren sich während der Kalibrierung in der Mitte ihres Verfahrweges befinden. Um dies zu gewährleisten, sind zuerst in die Motoren mit Hilfe der Spiegelsteuerung manuell so zu verfahren, dass sich an der Oberseite der Servo-Einheit keine spürbare Erhebung mehr befindet. Es ist dazu auch notwendig die kleine Schraube an der Vorderseite der Servo-Einheit mit zu bedienen. Der Spiegel ist in eine Position zu bringen, wo der Erststrahl (Direktstrahl ohne eingebaute Etalons) die Mitte des Spiegels trifft. Der Spiegel muss einen Winkel von 10 Grad zum Lot des Strahles aufweisen, um die Wegdifferenz aufgrund der 20° Kippung von Laserkopf und Detektorkopf, teilweise aufzuheben. Erst danach ist mit Hilfe der kleinen Schraube an der Servo-Einheit der Strahl in die Mitte der CCD Kamera zu adjustieren. Wichtig dabei ist, dass sich der durch den Flanschanschluss des Detektorkopfes austretende Erststrahl in der Mitte des Flanschanschlusses befindet. Abweichungen können grob über die Position des Detektor- und Laserkopfes an den Anschlussstellen für den

Flanschdeckel der Vakuumkammer berichtigt werden. Dabei ist aber immer zu beachten, dass die beiden Detektorköpfe parallel zu einander stehen (kontrollierbar über beiden Kanten der beiden Gehäuse zueinander). Feine Korrekturen sind über die Justierschrauben am Laserkopf möglich. Dabei ist immer zu beachten, dass die Abweichung des Laserspots aus der idealen Mittellage an der Eintrittsstelle (Laserkopfflansch) und Austrittsstelle (Detektorflansch) gleich groß sein muss.

### **Kalibrierung**

Um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten müssen folgende Punkte im Vorfeld kontrolliert werden:

- Heizplatte muss sich in der Mitte der Vakuumkammer befinden und ihre Längsachse muss sich mit der Längsachse von Laser und Detektorkopf decken. Ihre Stellung ist mittels Wasserwaage zu kontrollieren. Der Abstand von der Heizplatte bis zur Oberkante der Vakuumkammer beträgt 5 cm.
- Der Deckel der Vakuumkammer muss durch die dafür vorgesehenen 5 Schrauben in der richtigen Position sein.
- Nach dem Aufsetzen des Messkopfes muss die Lage von Laser und Detektorkopf zueinander kontrolliert werden.
- Der Erststrahl muss die Mitte der Laserkopf-Flanschöffnung und die Mitte der Heizplatte treffen.
- Der von der Heizplatte reflektierte Erststrahl muss die Mitte der Detektorkopf-Flanschöffnung treffen.
- Der steuerbare Spiegel ist um 10 Grad zu verkippen und so zu positionieren, dass der reflektierte Erststrahl in der Mitte des steuerbaren Spiegels liegt.
- Beide verlängerten Längsachsen der CCD Kamera sind so einzurichten dass sie die Mitte des steuerbaren Spiegels treffen.
- Mittels Stellschraube an der Servo-Einheit ist der reflektierte Erststrahl in die Mitte der CCD Kamera zu positionieren.
- Nach dem Einsetzen der Etalons ist die gewünschte Anordnung der Laserstrahlen einzustellen.
- Die Lage der Laserspotanordnung muss nachjustiert werden. Die Mitte der Laserspotanordnung ist in die Mitte der Heizplatte zu positionieren.

Für den Fall dass Abstände oder bauliche Veränderungen vorgenommen werden, ist es wichtig, den steuerbaren Spiegel zu kalibrieren. Für diesen Fall sind beide Etalons zu entnehmen und mit dem Erststrahl zu arbeiten. Der Erststrahl ist in der CCD Kamera zu fokussieren und es ist mit der kleinsten Leistung ( $P=0.27\text{mW}$ ) zu arbeiten. Die Kameraeigenschaften in der Software sind so einzustellen, dass der angezeigte Erstrahl nicht übersättigt angezeigt wird. Mit der „Snapshot“ Funktion ist eine Aufnahme des angezeigten Spots zu nehmen. Über die Funktion „Histogramm and Statistics“ wird ein Fenster angezeigt. Gleichzeitig wird auf dem „Snapshot“ eine rote Box angezeigt. Diese rote Box ist über den Spot zu ziehen und ihre Größe so zu regulieren, dass der gesamte Spot abgedeckt wird. Im Fenster werden nun die X und Y Koordinaten (Centroid Location) des Spots angezeigt. Diese sind zu notieren. Der „Snapshot“ ist nun zu schließen (Speichern des Bildes ist nicht notwendig). Mittels der Spiegelsteuerung ist der Spot jetzt in X-Richtung um 10000 zu verfahren. Um an die Position des Spots zu gelangen ist es notwendig einen neuen „Snapshot“ zu tätigen und die Analysefunktion auszuführen. Die Position des Spots ist erneut zu notieren. Sind alle Einstellungen korrekt, sollte sich nur die X-Koordinate geändert haben. Dividiert man jetzt 10000 durch die Differenz der beiden X-Koordinaten erhält man eine Zahl für die Kalibrierung der Spiegelsteuerung. Diese ist in den „Mirror Control Properties“ in der Registerkarte „Automatic Mirror Control“ einzusetzen. Für die Kalibrierung der Y-Achse wird genau gleich verfahren. Der X-Wert muss dabei negativ sein und der Y-Wert positiv. In der Registerkarte „Motor Configuration“ sind die Werte für die Motorensteuerung zu überprüfen. Die Achsmotoren müssen die gleichen Werte haben. Sind alle diese Punkte erfüllt, kann mit dem Einsetzen der beiden Etalons die Kalibrierung fortgesetzt werden.

Für die Aufnahme einer Referenz ist der Flat-Mirror einzusetzen und die Distanz zwischen Oberfläche und CCD Kamera im Optics/Laser Setup um 5 mm zu verringern. Durch Verkippung der beiden Etalons ist die gewünschte Messanordnung einzustellen.

Im Normalfall ist zu empfehlen mit einer 4x4 Anordnung der Laserstrahlen zu arbeiten. Mit dieser Anordnung ist es möglich eine Fläche von ca. 5 x 5mm auf der Probe abzudecken. Es ist jedoch auch möglich kleinere Proben zu untersuchen, jedoch ist hierbei die Anzahl der Laserspots und der Abstand zwischen diesen so zu verringern, dass noch mindestens 6 Laserstrahlen auf der Probenoberfläche reflektiert werden können, um korrekte Messungen zu erzielen. Sehr wichtig ist es dabei eine ungefähre Vorstellung der zu erwarteten Daten zu haben. Plasmenveränderungen im Material können zu sehr großen Sprüngen in der

Schichtspannung führen, und können dabei eine so große Änderung der Laserspotsabstände verursachen, dass nicht mehr alle Spots am CCD Detektor angezeigt werden oder dass sie so nahe zusammen rücken, dass diese von der Software nicht mehr als einzelne Spots detektiert werden können. Die Entwicklung großer Druckspannung in der Schicht führt zu einem Auseinanderlaufen der Spots und bei Zugspannung kommt es zu einem Zusammenrücken der Spots. In beiden Fällen kommt es zu einem Abbruch der Messung, da entweder nicht mehr alle Spots am CCD Detektor vorhanden sind oder sie nicht mehr von der Software unterschieden werden können. Da es während einer Messung keine Möglichkeit gibt den CCD Detektor nachzuregeln muss vor einer Messung die Intensität der Laserspots eingestellt werden, dass diese nicht im CCD Detektor übersättigen oder die Einstellungen des CCD Detektors ändern (Edit → Properties → Black Level / White Level / Filter). Geschieht dies, ist es der Software nicht möglich die Laserspots richtig zu initialisieren und liefert Fehlmessungen, die sich durch sehr große Sprünge in den Spannungswerten bemerkbar machen. Im Livebild zeigt sich dies durch ein Springen der Messboxen.

Nach der Einstellung der Laserspots sind diese am Livebild zu überprüfen. Dies geschieht durch die Toolbox Focus Mode. Hier sind die Laserspots so anzuordnen dass diese in einer exakten rechtwinkligen Anordnung sind (Abb. B.5). Dies geschieht durch die Stellschrauben an den Etalons. Diese können sowohl den Abstand zwischen den Laserspots ändern, sowie eine Rotation einer Reihe von Laserspots in X oder Y Richtung verursachen. Dies entsteht aus der Notwendigkeit, dass die Software nur horizontale und vertikale Abstände berechnen kann. Ist die Anordnung der Spots verdreht kommt es während einer Messung in den meisten Fällen zu einem Abbruch der Messung durch die Software.

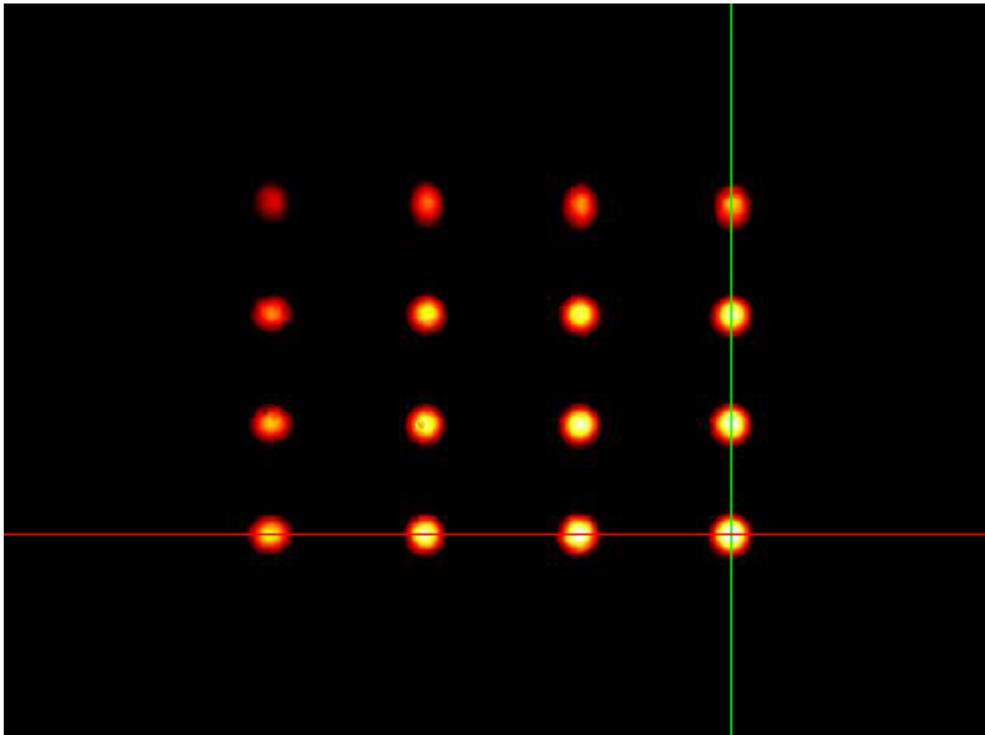


Abb. B.5: Überprüfung der rechtwinkligen Anordnung der Laserpunkte durch die Toolbox Focus Mode.

Nach der Einstellung der gewünschten Anordnung wird eine Referenzmessung benötigt. Für absolute Schichtspannungswerte wird dafür das unbeschichtete Substrat verwendet. Hier in dieser Arbeit wurde als Referenz immer ein ebener Spiegel verwendet. Durch die unbekannte Ausgangskrümmung der Substrate kommt es zu einer Verschiebung der Messwerte (siehe Anhang A). Durch Öffnung des Toolbox „Curvature Mode“ werden die Einstellungen für eine Messung aufgerufen. Unter dem Punkt „Reference...“ wird das Referenz Fenster aufgerufen. Hier sind die gewünschten Einstellungen vorzunehmen, oder auch bereits abgespeicherte Referenzen aufzurufen. Durch Anklicken von „Acquire flat reference only“ wird beim Start einer Messung nur die Referenz aufgenommen und kann danach abgespeichert werden. Diese Referenz wird während der gesamten Messung als Ausgangswert herangezogen. Nach dem Abspeichern des Referenzwertes des „Flat Mirrors“ ist dieser gegen den „10m Mirror“ auszutauschen. Durch den Start einer Messung ist es sofort möglich die Kalibrierung zu überprüfen. Wird in der Live Messung der Wert von 10m in der X-Koordinate genau angezeigt, ist die Kalibrierung erfolgreich. Die Y-Koordinate hat bei einer 20° Verkippung eine leichte Abweichung und sollte nicht über  $\pm 0.2\text{m}$  Abweichung hinausgehen, um die Verzerrung der Werte in der Y-Achse klein zu halten.

## Starten einer Messung

Die zu messende Probe muss bei geöffneter Vakuumkammer in die Mitte der Heizplatte gelegt werden. Es muss gewährleistet sein, dass alle Laserspots die Probe erfassen können und dass die Probe auf beiden Seiten gereinigt ist. Nach dem Schließen der Vakuumkammer und dem Einrichten des Vakuumdeckels durch die Verschraubungen kann mit dem Messvorgang begonnen werden. Nach der Aktivierung des Lasers und dem Aufrufen des Programms gilt es als erstes die Laserspots durch die Spiegelsteuerung in die Mitte des CCD Detektors zu bringen. Die Laserspots können dabei aufgrund der Krümmung der Probe außerhalb des Erfassungsbereichs des Detektors sein. Ist dies der Fall, ist es notwendig den Detektorkopf zu öffnen und die Position der Laserspots mit einem Blatt Papier über dem Laserkopf zu erfassen und mit Hilfe der Spiegelsteuerung auf den CCD Detektor zu lenken (Die manuelle Verstellung der Spiegelsteuerung hat keinen Einfluss auf die Messung). Nach dem Aufrufen der Toolbox „Curvature Mode“ muss als erster die Erfassung der Laserspots auf der Probe überprüft werden. Durch Betätigen des Icons „Detect“ erfasst die Software alle möglichen Laserspots im Detektor. Wird mittels der Boxen nicht die gewünschte Messanordnung angezeigt, so sind die Einstellungen des CCD Detektors (Edit → Properties → Black Level / White Level / Filter) sowie die Laserleistung zu korrigieren. Erscheinen die Laserspots hingegen verzerrt auf dem Livebild ist mittels der beiden Etalons und der fokussierbaren Laserlinse die gewünschte Messanordnung einzustellen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass nicht die Abstände der Laserspot verändert werden (ein Etalon hat zwei Stellschrauben, eine für die Abstandsveränderung und eine für die Verkippung). Sind diese Punkte erledigt, gilt es mittels des Icons „Material Data“ die Materialdaten der Probe einzugeben. Mindestens notwendig für Messungen sind dabei die Substratdicke, der biaxiale E-Modul des Substrates und die Schichtdicke. Ist der biaxiale Modul der Schicht bekannt, kann dieser eingegeben werden, ansonsten ist dieser Betrag 0. Über das Icon „Reference...“ erreicht man die Einstellungen für den benötigten Referenzwert. Hier kann ein zuvor gespeicherter Wert ausgewählt werden, oder eine neuer Referenzwert aufgenommen werden. Über das Icon „Advanced“ ist es möglich Einstellungen für die Messung vorzunehmen. Dabei ist in der Registerkarte „Delay“ die Messzeit zwischen den einzelnen Datenpunkten einstellbar. Die Registerkarte „General“ ermöglicht die Einstellung wie viele Messpunkte für einen Datenpunkt herangezogen werden sollen (ideal sind 15 Messpunkte ergeben 1 Datenpunkt → entspricht ca. 1s Messzeit pro Datenpunkt). In der Registerkarte „Curvature/Strain“ sind die Einstellungen für die Laserspot Anordnung beeinflussbar. Hier ist

die gewünscht Messanordnung einzustellen (z.B. 4x4 oder 3x2 usw.). Über die Laufzeit oder Nummer der Datenpunkte ist die gewünschte Messzeit einzustellen. Dabei muss beachtet werden dass die maximale Anzahl an Datenpunkte (>50000) nicht überschritten wird. Ist dies der Fall so muss entweder die Zeit zwischen den Datenpunkten erhöht oder die Anzahl der Messpunkte pro Datenpunkt erhöht werden. Bei einem 1 Messpunkt pro Datenpunkt und keiner Pause zwischen den Datenpunkten beträgt die maximale Messzeit 30min. Danach kann der Start einer Messung erfolgen. Es hat sich gezeigt dass dabei eine manuelle Steuerung der Laserleistung von Vorteil ist. Nach Beendigung der Messung sind die Messdaten abzuspeichern.

Wird eine Messung mit einer Temperaturänderung benötigt, so ist jene zuvor aufgeführte Messung ebenfalls durchzuführen, um zu gewährleisten dass korrekte Einstellungen gewählt wurden. Durch Schließen des Programms „Curvature Mode“ und Aufrufen der Toolbox „Thermal Scan“ ist es möglich eine temperaturgesteuerte Messung vorzunehmen. Es werden die vorher eingestellten Werte für eine Messung von der Toolbox „Curvature Mode“ übernommen. Durch das Icon „Segment“ gelangt man zu den Voreinstellungen für eine Thermische Messung (Starttemperatur, Höchste Temperatur, Tiefste Temperatur, maximale Abweichung der Temperatur zwischen Ist und Soll Wert). Durch das Icon „Dwell Points“ wird das Menü für das geforderte Temperatur Zeit Profil erreicht. Hier ist zu beachten dass alle Zeitwerte (Haltezeit und Heiz/Kühlrate) in Sekunden einzusetzen sind. Es sind maximal 30 Haltepunkte definierbar. Sind alle Werte eingestellt, kann mit der Messung begonnen werden.

Bei sehr hohen Temperaturen ist darauf zu achten dass der Infrarotfilter am CCD Detektor eingelegt ist. Da ab einer Temperatur von 550 °C die Heizplatte im sichtbaren Licht zu strahlen beginnt, muss diese Strahlung durch den Filter beseitigt werden. Kritisch ist ein Temperaturbereich von 590 -660°C da in diesem Bereich die Heizplatte einen Wellenlängenbereich der Laserstrahlung erreicht. Werden Temperaturen bis 1000°C benötigt, so ist darauf zu achten, dass durch eine fehlende aktive Kühlung, eine maximale Haltezeit von 10 Minuten nicht überschritten wird.

### **Auswertung einer Messung**

Die Software mitgelieferte Software hat eine Vielzahl an Möglichkeiten die Messdaten zu analysieren. Die Software beinhaltet auch die Möglichkeit dass die Messdaten entweder als „.txt“ oder „.xls“ Dateien ausgelesen werden können. Es kann die komplette Messung mit

allen Daten ausgelesen werden oder auch nur vereinzelte gewünschte Messergebnisse. Das Auslesen der kompletten Messung ist sehr nachteilig, da hier sehr große Dateien zustande kommen, die eine Weiterverarbeitung erschweren, da alle aufgenommenen Daten ausgelesen werden.

## Anhang C.

### 1. Mikrostruktur

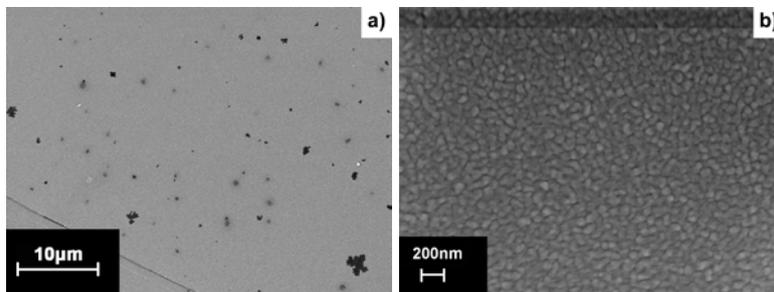


Abb. C.1.1: 25nm dicke Schicht des Systems A aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 35000.

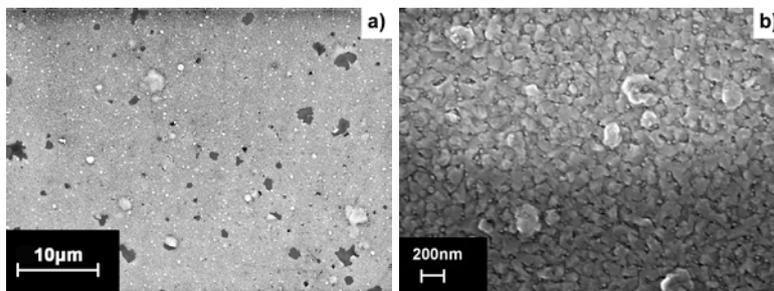


Abb. C.1.2: 50nm dicke Schicht des Systems A aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 35000.

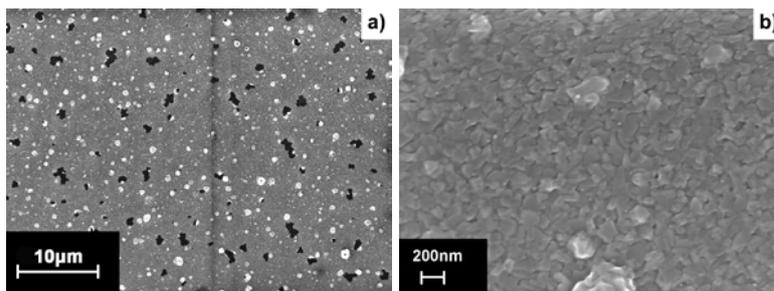


Abb. C.1.3: 100nm dicke Schicht des Systems A aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 35000.

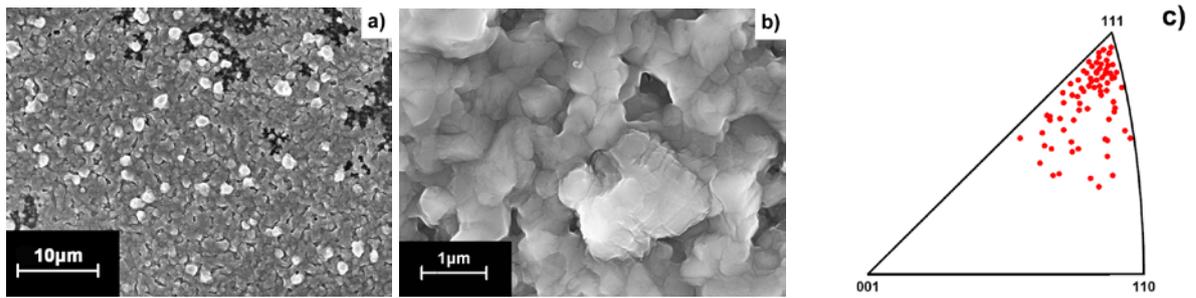


Abb. C.1.4: 600nm dicke Schicht des Systems A aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 20000, c) zeigt die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

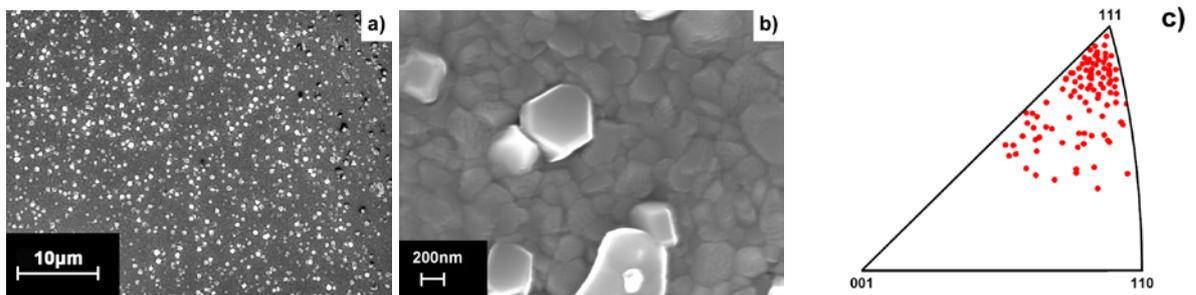


Abb. C.1.5: 1000nm dicke Schicht des Systems A aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 35000, c) zeigt die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

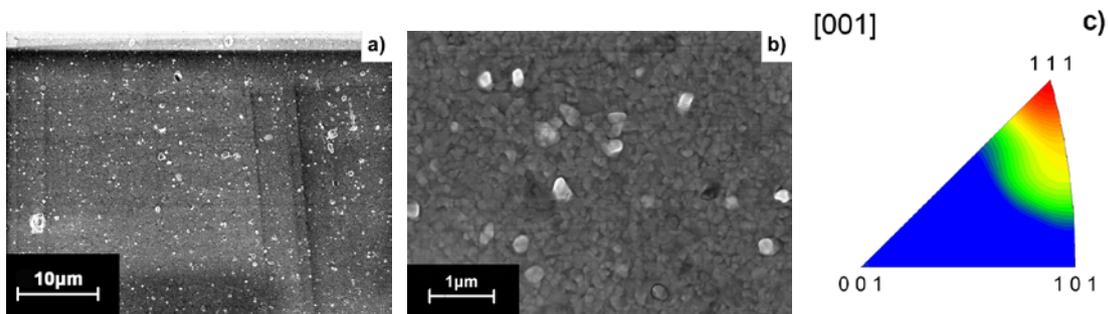


Abb. C.1.6: 200nm dicke polykristalline Schicht des Systems B bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 20000, c) zeigt die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

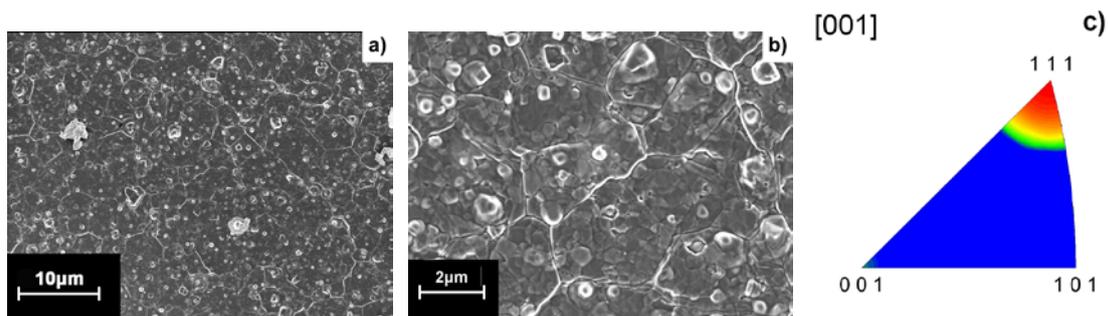


Abb. C.1.7: 1000nm dicke polykristalline Schicht des Systems B bei einer Vergrößerung von a) 2500 und b) 10000, c) zeigt die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

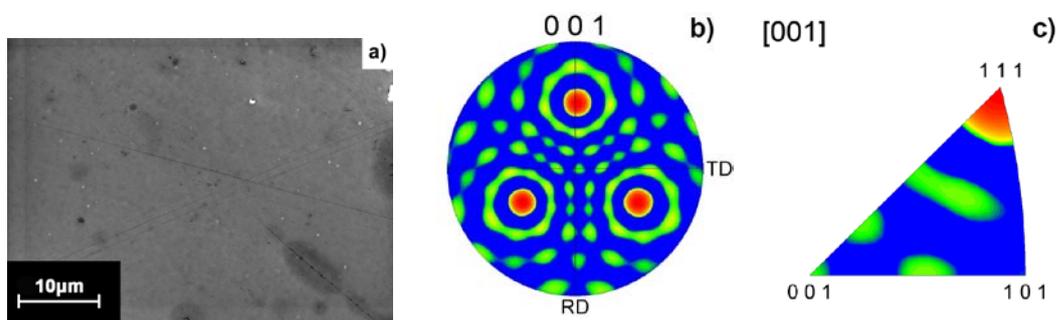


Abb. C.1.8: 600nm dicke epitaktische Schicht auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (System B) aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500, b) zeigt die Polfigur, c) die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

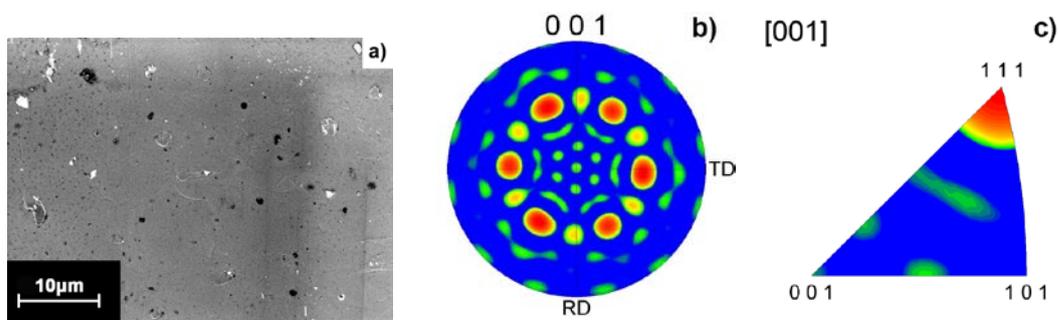


Abb. C.1.9: 1000nm dicke epitaktische Schicht auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (System B) aufgenommen bei einer Vergrößerung von a) 2500, b) zeigt die Polfigur, c) die inverse Polfigur aus EBSD Messungen.

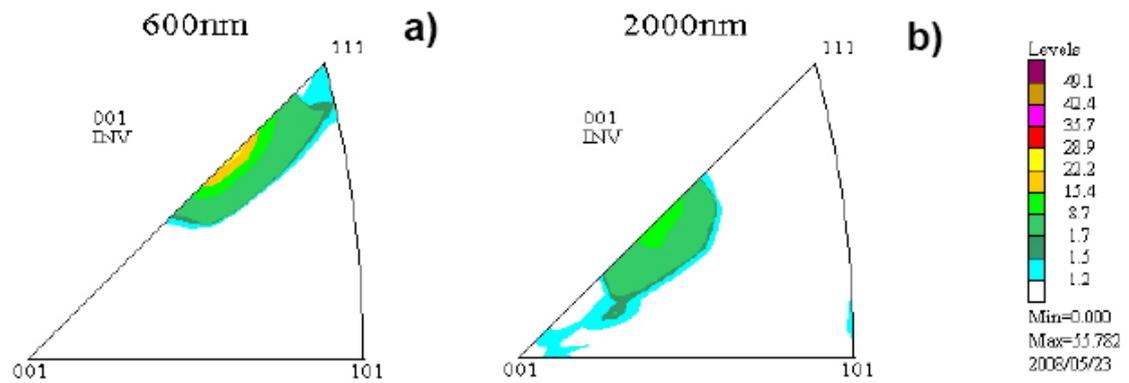


Abb. C .1.10: T exturmessung e iner a ) 600n m und b) 2000nm d icken S chicht de s Schichtsystems B mittels XRD zur Kontrolle der EBSD Resultate nach 10000 thermischen Zyklen.

## 2. Thermozyklen

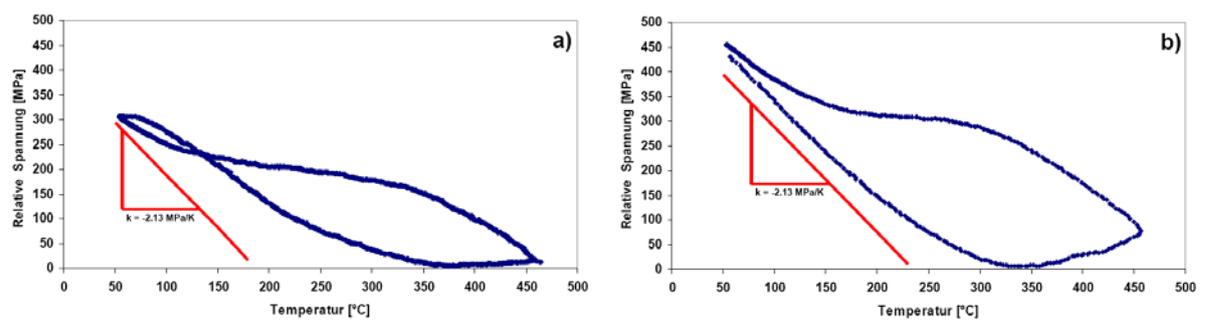


Abb. C .2.1: Zweiter T hermozyklus von pol ykristallinen 200nm d icken S chichten a us a) Schichtsystem A und b) Schichtsystem B.

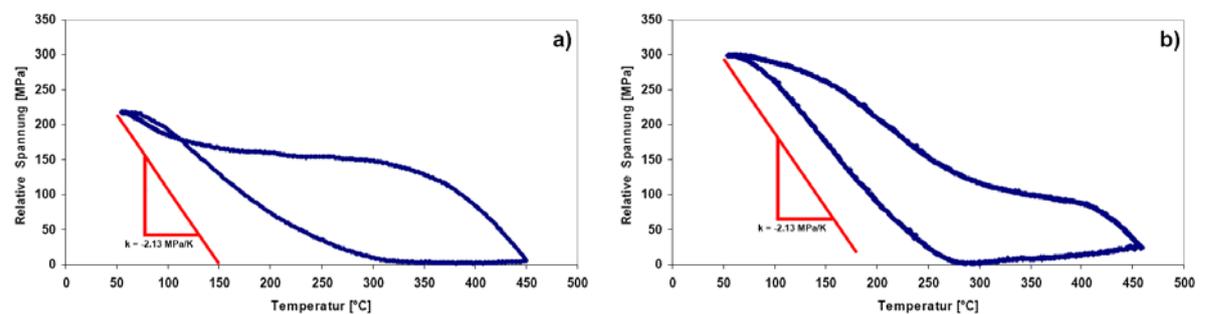


Abb. C .2.2: Z weiter T hermozyklus von pol ykristallinen 600nm d icken S chichten au s a) Schichtsystem A und b) Schichtsystem B.

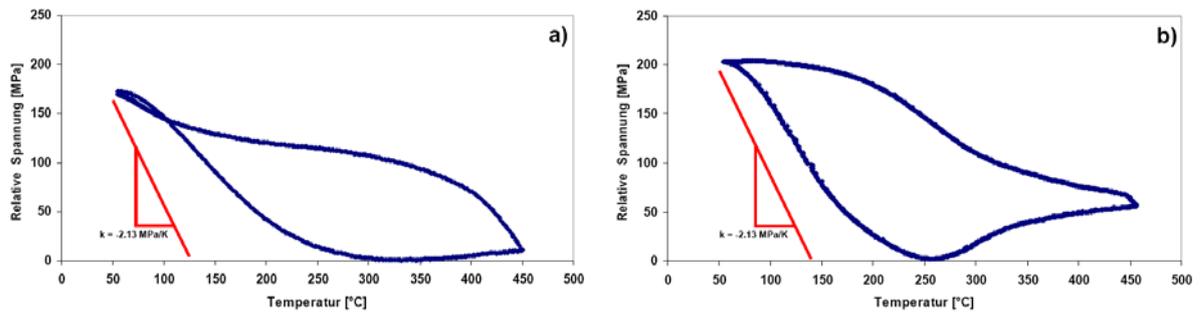


Abb. C.2.3: Zweiter T hermozyklus von pol ykristallinen 1000nm di cken S chichten a us a) Schichtsystem A und b) Schichtsystem B.

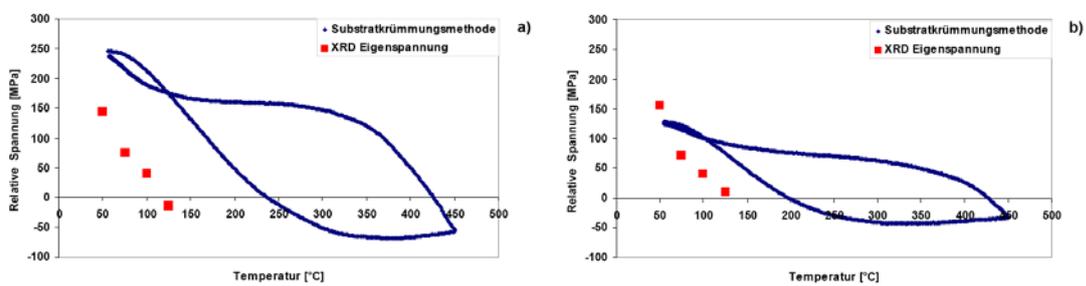


Abb. C.2.4: S pannungsmessung mittel S substratkrümmungsmethode e iner a) 400nm und b ) 1000nm dicken Schicht des Schichtsystems A verglichen mit Werten aus XRD Messungen.

### 3. Isotherme Relaxation

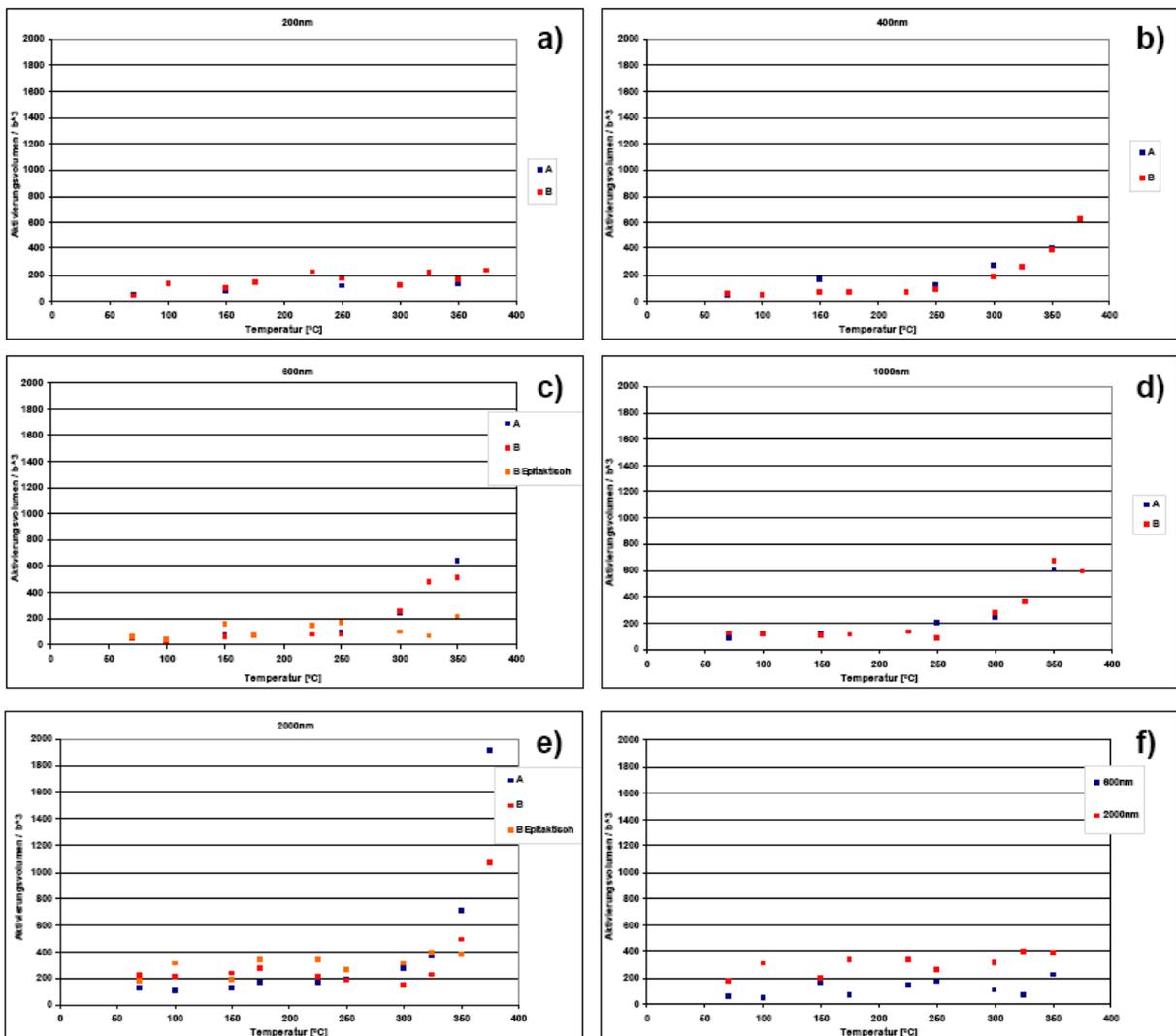


Abb. C .3.1: Aktivierungsvolumina in  $\text{b}^3$  für jeweils das Schichtsystem A und B für vergleichbare Schichtdicken: a) 200nm, b) 400nm, c) 600nm, d) 1000nm, e) 2000nm und für die f) epitaktischen Schichten.

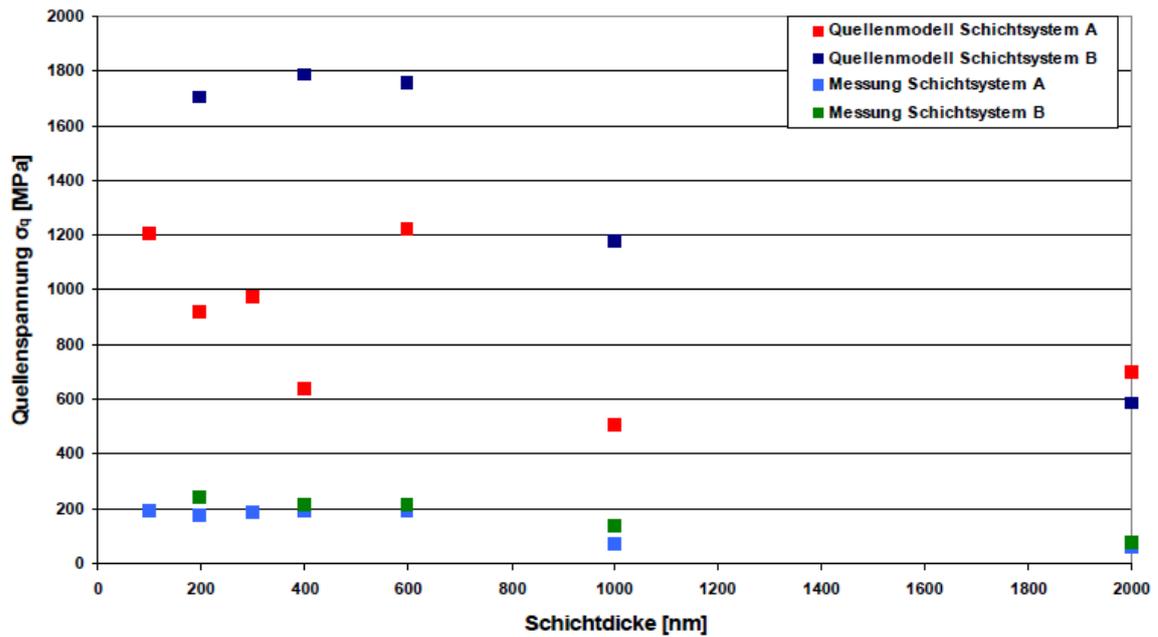


Abb. C.3.2: Mit Hilfe des Quellenmodells (Gl. 2.15) von von Blanckenhagen [53, 54] ermittelten Fließspannungswerte bei 150°C aufgetragen über die Schichtdicke und verglichen mit jenen bei 150°C gemessenen absoluten Spannungen aus den Thermozyklen.

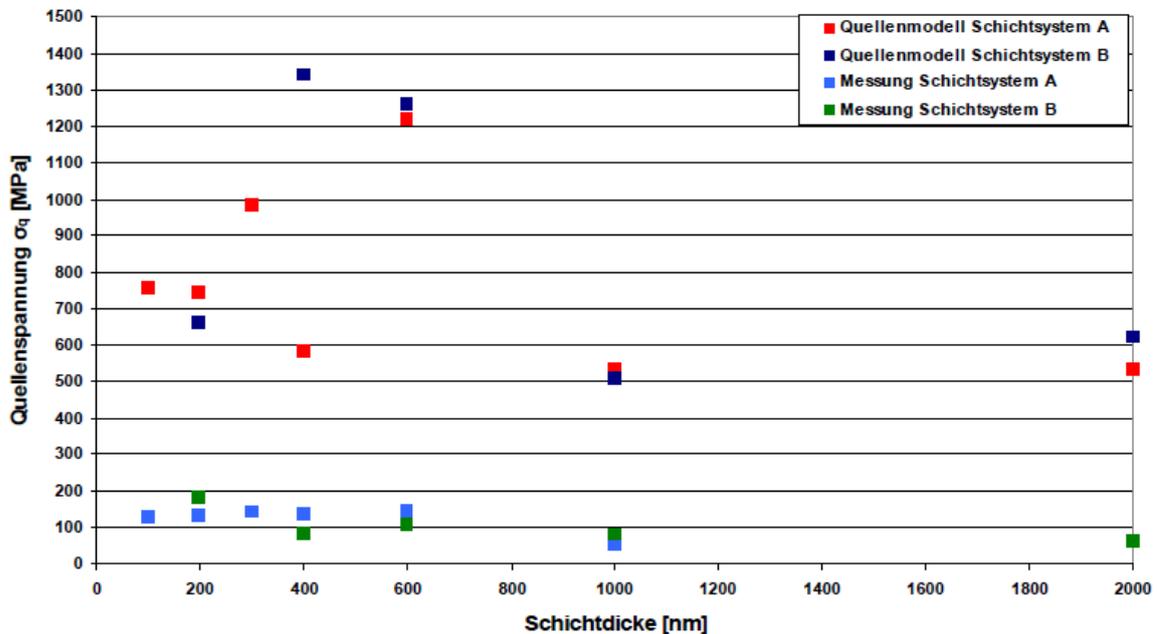


Abb. C.3.3: Mit Hilfe des Quellenmodells (Gl. 2.15) von von Blanckenhagen [53, 54] ermittelten Fließspannungswerte bei 250°C aufgetragen über die Schichtdicke und verglichen mit jenen bei 250°C gemessenen absoluten Spannungen aus den Thermozyklen.

#### 4. Thermisches Zyklieren

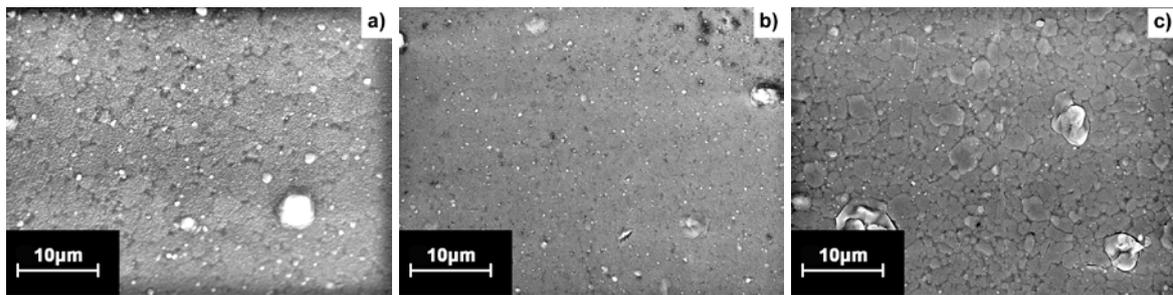


Abb. C.4.1: Topographische Entwicklung einer 200 nm dicken polykristallinen Schicht des Schichtsystems B über 10000 thermischen Zyklen aufgenommen bei 5000facher Vergrößerung, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen, c) 10000 Zyklen.

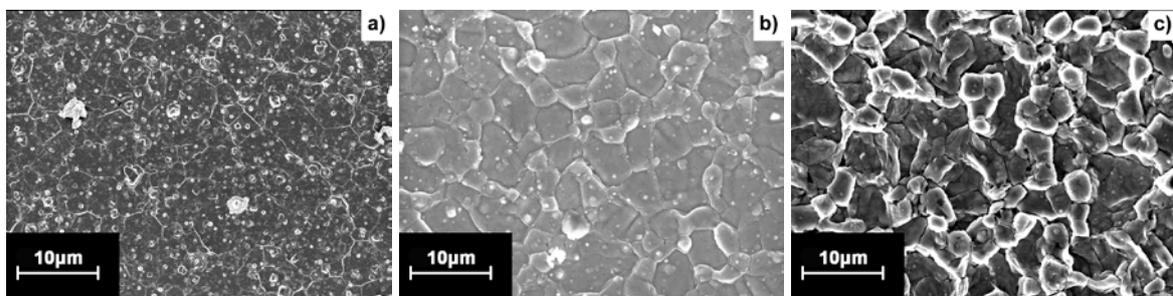


Abb. C.4.2: Topographische Entwicklung einer 1000 nm dicken polykristallinen Schicht des Schichtsystems B über 10000 thermischen Zyklen aufgenommen bei 2500facher Vergrößerung, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen, c) 10000 Zyklen.

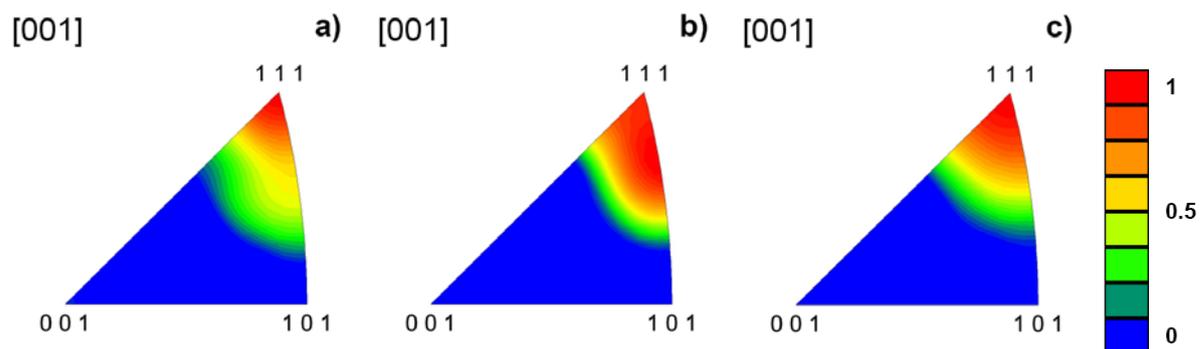


Abb. C.4.3: Texturentwicklung einer 200 nm dicken polykristallinen Schicht des Schichtsystems B anhand inverser Polefiguren über 10000 thermischen Zyklen, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen, c) 10000 Zyklen.

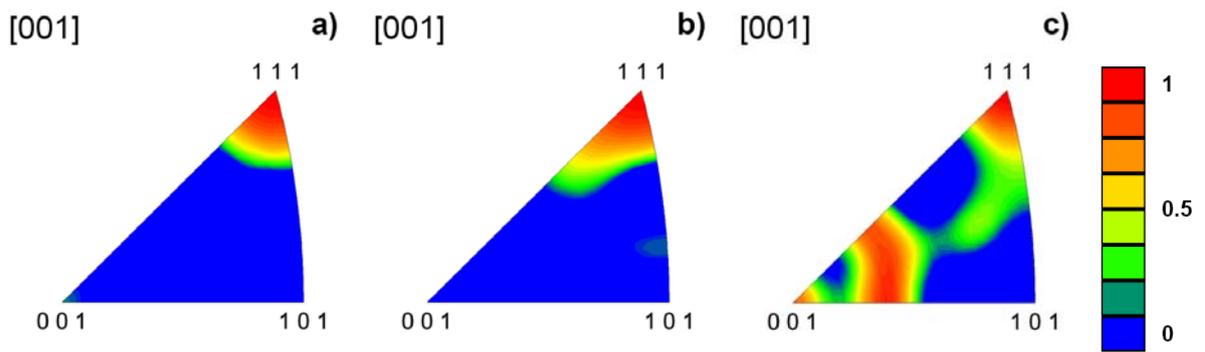


Abb. C .4.4: Texturentwicklung einer 1000nm dicken polykristallinen Schicht des Schichtsystems Ba anhand inverser Polefiguren über 10000 thermischen Zyklen, a) im Ausgangszustand, b) nach 1000 Zyklen, c) 10000 Zyklen.