

**Montanuniversität Leoben**

**Spannungs- und Mikrostrukturuntersuchungen  
an dünnen Wolframschichten**



Die vorliegende Arbeit wurde am Departement für Materialphysik der Montanuniversität Leoben und dem Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

**Leoben, 31. August 2007**

# Danksagung

Ich möchte mich sehr herzlich bei Prof. Dr. Gerhard Dehm und Dr. Jozef Keckes für die Möglichkeit der Durchführung einer Diplomarbeit am Erich Schmid Institut der Österreichischen Akademie der Wissenschaften danken. Danke vor allem für die große Geduld und Unterstützung.

Ich möchte auch allen Mitarbeitern und Freunden am Erich Schmid Institut danken, die mir immer wieder unterstützend zur Seite gestanden sind. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Klaus Martinschitz, der fachlicher Diskussionen und Erklärungen nie müde wurde. Großen Erkenntnisgewinn konnte ich auch aus Diskussionen mit Kollegen am Departement für Metallkunde und Werkstoffprüfung ziehen; auch Ihnen gilt mein besonderer Dank.

Das Studium an der Montanuni wäre um ein Vielfaches mühsamer gewesen, hätte ich nicht auf einen starken familiären Rückhalt zählen können und so möchte ich vor allem meinen Eltern und meinen Schwestern einen besonderen Dank aussprechen.

Nicht zuletzt möchte ich mich noch bei allen meinen Freunden bedanken, die mir in guten wie in schlechten Zeiten zur Seite gestanden sind.

Leoben, 31. August 2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen und experimentelle Details</b>	<b>3</b>
2.1	Stand der Wissenschaft	3
2.1.1	Morphologie und Mikrostruktur	3
2.1.2	Spannungen in dünnen Wolfram Schichten	4
2.2	Schichtherstellung mittels Laserablation	5
2.2.1	Theoretischer Hintergrund	5
2.2.2	Experimentelle Details	6
2.3	Spannungsmessung mittels $\sin^2\psi$ Methode	7
2.3.1	Theoretischer Hintergrund	7
2.3.2	Experimentelle Details	11
2.4	Spannungsmessung mittels Krümmungsmethode	16
2.4.1	Theoretischer Hintergrund	16
2.4.2	Experimentelle Details	17
2.5	Beugung mit rückgestreuten Elektronen	19
2.5.1	Theoretischer Hintergrund	19
2.5.2	Experimentelle Details	20
2.6	Rasterelektronenmikroskopie	21
2.6.1	Experimentelle Details	21
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>22</b>
3.1	Mikrostruktur	22
3.1.1	Wolfram auf Silizium	22
3.1.1.1	Herstellzustand	22
3.1.1.2	Nach dem Thermozyklus	27
3.1.2	Wolfram auf Kupfer	33
3.1.2.1	Herstellzustand	33
3.1.2.2	Nach dem Thermozyklus	38
3.2	Spannungsanalyse	41
3.2.1	Wolfram auf Silizium	41
3.2.1.1	Spannungsentwicklung während Temperatureinwirkung: Röntgenographische Untersuchungen	41
3.2.1.2	Spannungsentwicklung während Temperatureinwirkung: Untersuchungen mittels Substratkrümmungsmethode	44
3.2.1.3	Analyse der $\sin^2 \psi$ Kurven	46
3.2.2	Wolfram auf Kupfer	48
3.2.2.1	Spannungsentwicklung während Temperatureinwirkung: Röntgenographische Untersuchungen	48
3.2.2.2	Raumtemperaturspannungen	52

	3.2.3 Vergleich der beiden Schichtsysteme	54
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>56</b>
4.1	Ausbildung der Kornstruktur und Orientierung	56
4.1.1	W/Si	56
4.1.2	W/Cu	58
4.2	Entstehung der Eigenspannungen	60
4.2.1	W/Si	60
4.2.2	W/Cu	62
4.3	Eigenspannungsentwicklung während des Thermozyklus und Zusammenhang mit den mikrostrukturellen Veränderungen	62
4.3.1	W/Si	62
4.3.2	W/Cu	64
4.4	Nichtlinearität der $\sin^2\psi$ Kurven	65
4.4.1	W/Si	65
4.4.2	W/Cu	66
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>68</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>70</b>
6.1	Mittels EBSD ermittelte Polfiguren	70
6.2	Lichtmikroskopische Aufnahmen	72
6.3	Spannungs- Temperaturverläufe	73
<b>7</b>	<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</b>	<b>75</b>
7.1	Abbildungsverzeichnis	75
7.2	Tabellenverzeichnis	79
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>80</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>81</b>

# 1 Einleitung und Problemstellung

Beschichtete Materialien nehmen sowohl in industriellen als auch alltäglichen Anwendungen und Gebrauchsgegenständen einen zunehmend wichtigen Stellenwert ein. Durch die Möglichkeit zwei Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften zu kombinieren kann ein deutlicher Funktionalitätsgewinn erreicht werden. So können Bauteile die sehr unterschiedlichen Anforderungen genügen müssen (beispielsweise hohe Härte bei gleichzeitig guter Zähigkeit), oft allein durch Beschichtungen realisiert werden. Zusätzlich ermöglichen Beschichtungen Kosteneinsparungen, wenn ein Bauteil nicht komplett aus dem meist teurerem Werkstoff, der die geforderten Eigenschaften erfüllt, hergestellt werden muss und es genügt dieses Material auf einen kostengünstigeren Werkstoff abzuscheiden. Allgemein gesehen bieten Schichten also eine weite Bandbreite gezielt Eigenschaften einzustellen, was vor allem in der Werkzeugindustrie durch Hartmetallbeschichtungen, in der Halbleiterindustrie durch Metallschichten oder in der Automobilindustrie durch beschichtete Bleche genutzt wird. Weiters gehen aktuelle wissenschaftliche Tätigkeiten unterschiedlicher Felder der Materialwissenschaft hin zu immer kleiner werdenden Dimensionen. Der Grund für das steigende Interesse an immer kleineren Körnern und immer dünneren Schichten ist einerseits die Notwendigkeit zur Miniaturisierung (z.B.: Mikroelektronik) gegeben, vor allem aber der Erkenntnisgewinn, dass diese Werkstoffe oft herausragende mechanische Eigenschaften besitzen. So lässt sich beispielsweise die Festigkeit eines Werkstoffes durch Verkleinerung der kritischen Faktoren wie der Korngröße maßgeblich erhöhen, ohne eine Verringerung der Duktilität in Kauf nehmen zu müssen (normalerweise zwei konträre Eigenschaften) [1; 13; 21].

Wolframschichten sind dabei neben einigen Anwendungen in der Halbleitertechnologie in der modernen Energietechnik zu finden. Im Zeitalter immer knapper werdender fossiler Brennstoffe ist der Mensch auf neue, alternative Energieressourcen angewiesen. Ein potentieller, vermeintlich unerschöpflicher Energielieferant ist die Kernfusion. Die Erforschung der physikalischen Prozesse und die Entwicklung der technischen Realisierung läuft bereits seit Jahrzehnten und es konnten große Problemstellungen gelöst und funktionstüchtige Prozesse entwickelt werden. Eine große Herausforderung stellt allerdings die sehr hohe Temperatur dar. Es ist von essentieller Wichtigkeit Werkstoffe bzw. Werkstoffsysteme zu entwickeln, die dieser Belastung standhalten und damit die Realisierung dieser Prozesse bei einer vertretbaren Wirtschaftlichkeit ermöglichen. Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes und Widerstandes gegen Abbrasion und radioaktive Aktivierung stellt Wolfram hierfür einen ausgezeichneten Kandidaten dar [12]. Dort findet es

bereits in Form von beschichteten faserverstärkten Kohlenstoff Ziegeln den so genannten „Erste Wand Teilen“, also jenen Teilen die mit dem Plasma in Kontakt stehen, breite Anwendung.

Die Motivation der vorliegenden Arbeit ist also, die Erforschung von Wolframschichtsystemen vor allem bezüglich ihres mechanischen und mikrostrukturellen Verhaltens während großer thermischer Belastungen. Hierfür wurden zwei Schichtsysteme hergestellt: Wolfram auf Silizium (W/Si) und Wolfram auf Kupfer (W/Cu). Erstes soll vor allem als Referenzsystem dienen. Durch die breite Anwendung von Silizium als Substratmaterial in wissenschaftlichen Untersuchungen können die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse gut mit ähnlichen Werkstoffsystemen verglichen werden, was zu einem größerem Informationsgewinn führt und damit Aufschlüsse über die wirkenden Mechanismen und Triebkräfte zulässt. Vor allem auch im Vergleich zum zweiten System W/Cu.

Das System W/Cu ist, im Gegensatz zum System W/CFC über das schon erste Erkenntnisse existieren, werkstoffwissenschaftliches Neuland und soll aber in Fusionsreaktoren für Bauteile im Divertor, also dem wärmeabführenden und höchstbelasteten Teil, eingesetzt werden. Dabei ist, aufgrund großer Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Metalle, die Entwicklung großer thermomechanischer Spannungen zu erwarten, was zu Ablösungen der Schicht und damit zu sofortigem Aufschmelzen des darunter liegenden Kupfers führen würden. Es ist deswegen von großem Interesse diese Vorgänge zu verstehen um als weiterführenden Schritt passende Optimierungsmaßnahmen treffen zu können.

In der vorliegenden Arbeit soll nun als Grundlage weiterführender Arbeiten die Herkunft und Entwicklung der Eigenspannungen untersucht werden und, da sie in unmittelbarem Zusammenhang mit der Mikrostruktur stehen, mit mikrostrukturellen Eigenschaften (Korngröße, Orientierung...) und deren Veränderung korreliert werden. Die Mikrostruktur der Schichten lässt sich durch Wahl von Beschichtungsverfahren und -parametern gezielt beeinflussen, was letztendlich die Optimierung des Spannungszustandes ermöglicht. Diese Arbeit soll erste grundlegende Erkenntnisse dazu liefern.

Dazu werden vor allem röntgenographische Messmethoden und Methoden mit Messung der Krümmung zur Spannungsanalyse [2; 15] und zur Charakterisierung der Mikrostruktur vor allem die orientierungsabbildende Rasterelektronenmikroskopie verwendet werden [17].

Ziel ist es nun grundlegende Zusammenhänge der Mikrostruktur- und Spannungsentstehung sowie der Veränderung beider zu verstehen und damit die Grundlage zu weiterführenden Untersuchungen zu liefern.

## 2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Details

### 2.1 Stand der Wissenschaft

#### 2.1.1 Morphologie und Mikrostruktur

Schon 1972 wurde von Petroff *et al.* [3] in RF (Radio Frequency) gesputterten Wolfram Schichten die Existenz zweier Phasen mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) und Widerstandsmessungen nachgewiesen. In den 8 – 50 nm dicken Schichten konnten, bei Abscheidung mit positiver Biasspannung, sowohl die stabile kubisch raumzentrierte  $\alpha$  Phase wie auch die metastabile  $\beta$  Phase festgestellt werden. Laut Petroff *et al.* [3] scheidet sich Wolfram bis zu einer Schichtdicke von etwas 10 nm als reine  $\beta$  Phase ab. Diese nimmt eine geordnete  $A_3B$  Struktur ( $A_{15}$  Struktur) ein und wird vermutlich durch interstitiellen Sauerstoff stabilisiert. Mit größer werdender Schichtdicke findet man zunehmend auch  $\alpha$  Phase, die sich aus der  $\beta$  Phase entwickelt und ab einer kritischen Schichtdicke diese vollkommen ersetzt. Die Umwandlung verläuft temperaturinduziert und setzt bei ca. 100-200°C ein. Aus TEM Untersuchungen geht weiters eine vielfach größere Korngröße der  $\alpha$  Phase gegenüber der  $\beta$  Phase hervor.

Neuere Arbeiten von Djerdj *et al.* [4] bestätigen diese Untersuchungen zum Teil und zeigen anhand von XRD (Röntgendiffraktometrie) Linienanalysen für bis zu 200 nm dicke Schichten das Vorhandensein der  $\beta$  Phase. Sie stellten zudem fest, dass der Anteil an  $\beta$  Phase mit ansteigendem Argon Partialdruck zunimmt. Die Größe der kohärent streuenden Domänen der  $\beta$  Phase wurde als mehr als doppelt so groß (47nm) wie jene der  $\alpha$  Phase (19nm) festgestellt und steht also in Widerspruch mit den Erkenntnissen von Petroff *et al.* [3]. Außerdem wurde der Gitterparameter ermittelt und herausgefunden, dass dieser im Vergleich zu jenem Wert für massives Wolfram, für die gegebene Beschichtungsart und – parameter um einiges größer ist, was auf implantierte Ar Ionen sowie auto-interstitielle Wolfram Atome zurückgeführt werden kann und sich durch Druckspannung in der Schicht äußert. Untersuchungen von Durand *et al.* [5] konnten dies bestätigen, ergaben allerdings eine kleinere Größe der kohärent streuenden Domänen von ca. 5nm, wobei diese aber keiner Phase zugeordnet wurden.

Noyan *et al.* [6] führte die Zweiphasenhypothese weiter fort. Er stellte Asymmetrien in Wolfram Röntgenreflexen fest und erklärte diese durch zwei Annahmen: Erstens ist

bei nachgewiesenem Vorhandensein der  $\beta$  Phase ein Überlapp der zwei Phasen anzunehmen, da manche Reflexe sehr nahe beieinander liegen. Wird hingegen nur  $\alpha$  Phase detektiert, gibt es trotzdem einen Effekt der von der Umwandlung der  $\alpha$  Phase aus der  $\beta$  Phase herrührt. In diesem Fall wird die Summation zwei verschiedener  $\alpha$  Reflexe gemessen, wobei der erste aus dem als  $\alpha$  abgeschiedenem Wolfram und der zweite aus dem aus  $\beta$  umgewandelten Volumen stammt. Diese beiden Volumina bilden sich lagenförmig aus und weisen vermutlich entgegengesetzte Spannungszustände auf.

Scheidet man Wolfram auf einkristallinem Silizium ab so zeigen Studien von Maillé *et al.* [7] eine spezielle Mikrostruktur, bei der die Körner (Korngröße ca. 200 nm) aus normal zur Oberfläche gestapelten Plättchen bestehen. Diese Plättchen zeigen (110) Orientierung. Die (110) Ebene geht zudem aus Feldionenmikroskop Untersuchungen von Müller *et al.* [8] als jene Ebene mit der niedrigsten Oberflächenenergie hervor. Darauf folgen aus energetischer Sicht die (211) und (100) Ebene.

Bezüglich Wolframschichten auf Kupfer gibt es zwar Studien über dicke (mehrere mm) meist Plasma gespritzte Schichten bzw. Schichtkomposite, aber es wurde keine Literatur über dünne Schichten gefunden. Sehr wohl wurde allerdings das Schichtsystem Wolfram auf feinkörnigem Graphit untersucht [9]. Hierbei wurde für gesputterte Schichten kolumnares Kornwachstum beobachtet, was zu einer gewissen intrinsischen Rauigkeit führt, die wesentlich größer ist, als jener von mittels Lichtbogen hergestellten Schichten.

### 2.1.2 Spannungen in dünnen Wolfram Schichten

Obwohl Wolfram isotrope elastische Eigenschaften aufweist, können sich aufgrund der zweiphasigen Mikrostruktur (siehe Kap. 2.1.1) in dünnen Wolfram Schichten auf Silizium komplizierte, heterogene Spannungszustände ausbilden.

Für die röntgenographische Spannungsanalyse bedeutet dies Überlappungen von Reflexen und Spannungsgradienten, die zu Oszillationen in den Werten der Netzebenenabstände  $d$  gegenüber  $\sin^2\psi$  führen. Verschiedene Arbeitsgruppen [6,10] beschäftigten sich mit dieser Problematik und versuchten an 600 nm dicken Magnetron gesputterten Schichten auf Glas mittels streifenden Einfalls und einem Multilagenansatz Spannungen zu ermitteln. Die entwickelten Auswertemodelle zeigen, bei Annahme einer zweilagigen Schicht, für die untere Schicht Zugspannungen von ca. 0.3 GPa und einen starken Spannungsgradienten in der oberen Schicht, der an der Oberfläche einen Wert von  $-4.8$  GPa aufweist, in 100 nm

Tiefe ein Druckspannungsmaximum von  $-6$  GPa durchläuft und danach bis  $317$  nm wieder gegen  $0$  geht.

Durand *et al.* [5] stellten in gesputterten  $100$  nm Schichten eine Druckspannung von  $-5.2$  GPa fest, allerdings ohne Berücksichtigung der Zweiphasigkeit in der Auswertung.

Die ermittelten Druckspannungen können mit dem „Atomic Peening“ Modell erklärt werden, welches grundsätzlich besagt, dass die zuerst entstehende poröse Struktur der Schichten durch nachfolgende hochenergetische Teilchen, die die Schicht durchdringen, verdichtet wird. Dabei werden auch Ar Ionen implantiert, was zu einer Verstärkung der Druckspannungen führt [5].

Bis dato wurden keine temperaturabhängigen Spannungsmessungen an Wolframschichten weder auf Kupfer noch auf Silizium durchgeführt, sehr wohl aber an Metall- und Hartstoffschichten [[11]; [20]]. So haben Mitterer *et al.* [11] unter anderem Titanbornitridschichten bis  $700^{\circ}\text{C}$  erhitzt und mittels Substratskrümmungsmethode Spannungen ermittelt. Es wurde dabei bis zu einer Temperatur von ca.  $500^{\circ}\text{C}$  und für die gesamte Abkühlphase ein linear thermoelastischer Zusammenhang festgestellt. Ab  $500^{\circ}\text{C}$  bis zur Maximaltemperatur von  $650^{\circ}\text{C}$  wurde Spannungsrelaxation beobachtet.

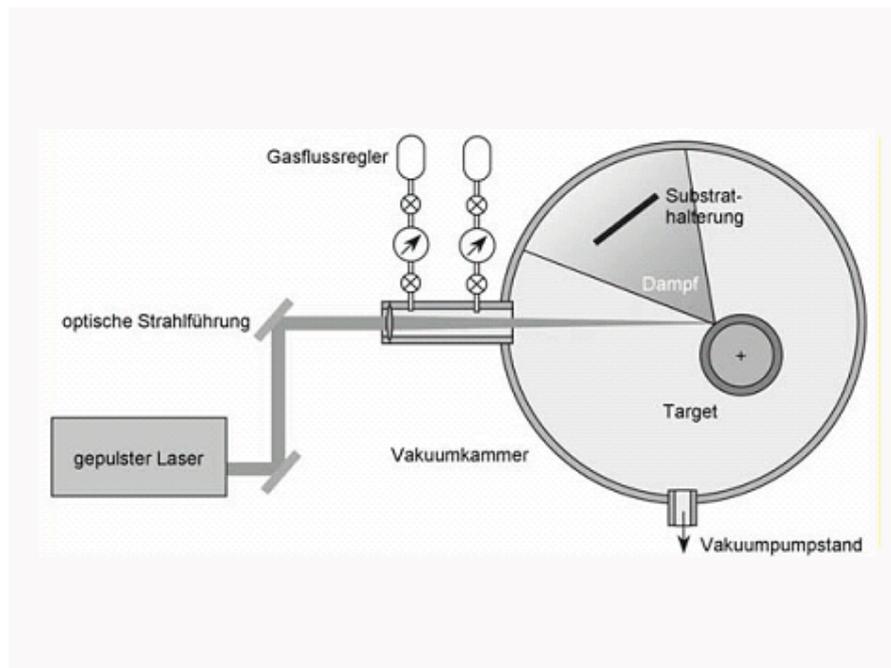
Zum weiteren Vergleich können Untersuchungen des Schichtsystems Wolfram auf Graphit bzw. CFC herangezogen werden. Maier *et al.* [12] wiesen für Wolfram auf feinkörnigem Graphit, abhängig von dem verwendeten Beschichtungsverfahren und vom Argon Restgasdruck [9] Druckspannungen von  $-1.7$  GPa für sputterbeschichtete und  $-0.5$  GPa für Plasma – PVD beschichtete Proben nach. Für Schichten auf CFC Material ist die Spannung abhängig von der Faserachse und weist parallel  $-0.1$  GPa und normal dazu  $-0.5$  GPa Druckspannung auf.

## 2.2 Schichtherstellung mittels Laserablation

### 2.2.1 Theoretischer Hintergrund

Die Laserablation gehört zur Gruppe der PVD Beschichtungsverfahren und wird vor allem für die Herstellung sehr dünner Schichten angewendet.

Dabei trifft ein gepulster Laserstrahl auf ein rotierendes Target und bildet dort aus dem abzuschneidenden Material ein Plasma (Abb. 1). Ein Teil dieses Plasmas erreicht in weiterer Folge das Substrat und scheidet sich dort ab. Die Aufwachsrate ist in aller Regel sehr gering und beträgt nur einige nm/min. Ebenso ist die Energie der auftreffenden Teilchen sehr gering und bewegt sich im Bereich von  $0.1$  bis einigen eV [13].



**Abb. 1:** Schematischer Aufbau der Laserablation [14]. Ein Laserstrahl trifft auf ein rotierendes Target, welches durch die hohe Energiedichte verdampft und ein Plasma bildet. Dieses kondensiert auf dem Substrat.

### 2.2.2 Experimentelle Details

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden am Laserzentrum Leoben hergestellt. Es wurden die Schichtsysteme Wolfram auf Silizium (mit amorpher  $\text{SiO}_x$ - $\text{SiN}_x$  Diffusionssperre) und Wolfram auf Kupfer erzeugt.

Die Substrattemperatur betrug jeweils  $450^\circ\text{C}$  ( $= 0.2 T_M$ ) und der Beschichtungsprozess wurde unter 80 sccm Argon Restgasdruck durchgeführt, was einem Druck von ca.  $2\text{-}3 \times 10^{-2}$  mbar entspricht. Die Beschichtungsrate betrug 0.05 nm/min.

Die Beschichtungszeiten und nominellen Schichtdicken können aus Tab. 1 entnommen werden. Zusätzlich sind die tatsächlichen am REM ausgemessenen Schichtdicken für das System W/Si, die in einigen Fällen erheblich von den nominellen Werten abweichen, angegeben. Sie werden für weitere Berechnungen benutzt sowie auch in den folgenden Ausführungen verwendet den werden. Für W/Cu werden dagegen die nominellen Werte verwendet, da eine experimentelle Bestimmung mittels REM nicht möglich war.

**Tab. 1:** Messparameter der Beschichtung für W/Si und W/Cu. Zusätzlich wurden die tatsächlichen Schichtdicken des Systems W/Si am REM durch Ausmessen des Querschnitts bestimmt und gehen in spätere Rechnungen ein.

Schichtdicke (nominell) [nm]	25	100	200	400	800
Beschichtungs- dauer [min]	8	30	60	120	240
Schichtdicke W/Si (exp. bestimmt *) [nm]	-	74 ± 4	117 ± 4	412 ± 67	1000 ± 40

\*) Die Schichtdicke wurde an jeweils 3 Stellen gemessen und daraus ein Mittelwert berechnet. Die Dicke der Schicht stellte sich dabei als inhomogen heraus.

## 2.3 Spannungsmessung mittels $\sin^2\psi$ Methode

### 2.3.1 Theoretischer Hintergrund

Die Röntgendiffraktometrie stellt heutzutage sowohl in universitärer als auch industrieller Forschung ein häufig genutztes und meist unkompliziertes Instrument zur Messung von Dehnungen in verschiedensten Materialien dar. Die am häufigsten angewandte Methode ist das  $\sin^2\psi$  Verfahren, das im folgenden Abschnitt erläutert wird.

Die Grundlage aller folgenden Spannungsberechnungen ist das Hooksche Gesetz

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \sigma . \quad \text{Formel 1}$$

Es verknüpft die resultierenden Dehnungen  $\varepsilon$  mit der angelegten Spannung  $\sigma$  über den Elastizitätsmodul  $E$ . Unter Annahme eines symmetrischen Spannungszustandes kann der Dehnungstensor  $\varepsilon_{ij}$  in folgender Form beschrieben werden

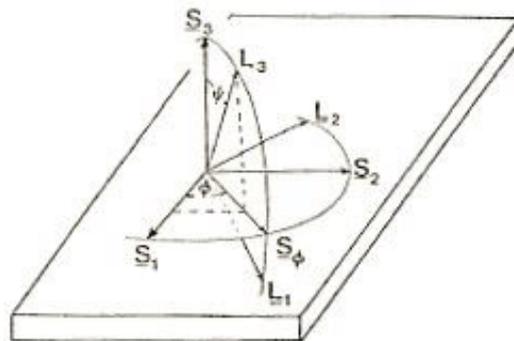
$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \delta_{ij} \frac{\nu}{E} \sum_k \sigma_{kk} . \quad \text{Formel 2}$$

Die Tensorkomponenten  $\varepsilon_{ij}$  können nun röntgenographisch durch die Bestimmung von Netzebenenabständen  $d$  ermittelt werden. Hier stellt  $\nu$  die Querkontraktion und  $\delta_{ij}$  das Kroneckerdelta dar. Dabei wird eine bestimmte Ebenenschar ausgewählt und deren Netzebenenabstand gemäß der Bragg'schen Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Formel 3}$$

in verschiedenen Winkeln  $\psi$  (siehe Abb. 2) zur Probenoberfläche bestimmt.  $\lambda$  sei die Wellenlänge und  $\theta$  der Braggwinkel. Auf einen unverspannten Gitterparameter  $d_0$  bezogen, erhält man die Dehnung normal zur untersuchten Ebene  $hkl$  ( $h$ ,  $k$  und  $l$  stellen die Miller Indizes der jeweiligen Ebene dar):

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = \frac{d - d_0}{d_0} . \quad \text{Formel 4}$$



**Abb. 2:** Darstellung des Laborsystems  $L_i$  und des Probensystems  $S_i$ , mit den Winkeln  $\phi$  (Winkel innerhalb der Schichtebene) und  $\psi$  (Winkel bei Verkipfung der Schichtebene) nach Noyan [2].

Dies entspricht der Dehnung in Richtung der in Abb. 2 dargestellten Richtung  $L_3$  des Laborsystems und kann über eine Umrechnungsmatrix in das Probensystem  $S_i$  umgerechnet werden. Durch Einsetzen des Hookschen Gesetzes und der Tatsache, dass in Dünnschichtsystemen von einem biaxialen Spannungszustand der Form

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{II} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{II} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Formel 5}$$

ausgegangen werden kann, wobei  $\sigma_{II}$  die Spannung innerhalb der Schichtebene darstellt, erhält man den in der Auswertung verwendeten Zusammenhang

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{II} \sin^2 \psi - \frac{2\nu}{E} \sigma_{II} \cdot \quad \text{Formel 6}$$

Dabei wird der Spannungs- und Dehnungszustand vom Winkel  $\phi$  sowie auch von der gemessenen Ebene  $hkl$  als unabhängig angenommen sodass gilt

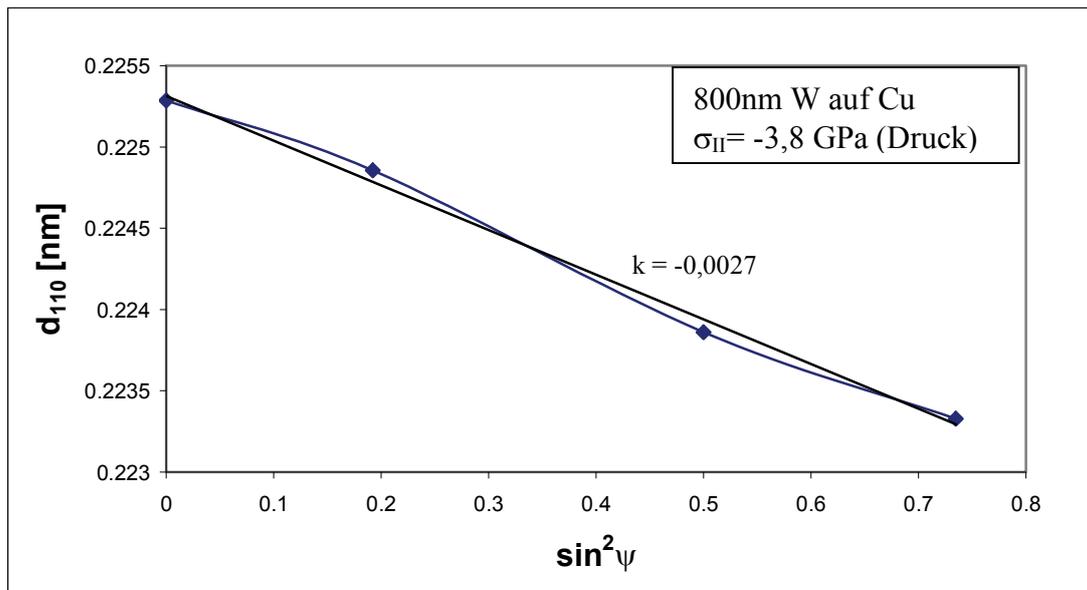
$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = \varepsilon_{\psi} \cdot \quad \text{Formel 7}$$

Dies ist gültig für Schichten mit idealer Fasertextur und Materialien mit elastischer Isotropie. Erstes kann für die untersuchten Schichten nicht bestätigt werden, Zweites trifft für die  $\alpha$  Phase von Wolfram aber zu. Aus demselben Grund kann eine weitere Vereinfachung getroffen werden. So können bei der Auswertung der mechanische E-Modul  $E$  und die mechanische Querkontraktionszahl  $\nu$  statt der sonst üblicherweise verwendeten röntgenographischen elastischen Konstanten gemäß

$$\begin{aligned} E_{hkl} &= E \\ \nu_{hkl} &= \nu \end{aligned}$$

eingesetzt werden.

Die biaxiale Spannung in der Schichtebene  $\sigma_{II}$  kann somit aus der Steigung einer Auftragung von  $d$  gegenüber  $\sin^2 \psi$  bestimmt werden (Abb. 3).



**Abb. 3:** Beispiel einer Auftragung des (110) Netzebenenabstandes  $d$  über  $\sin^2 \psi$ . Aus der Steigung kann die Spannung  $\sigma_{II}$  berechnet werden.

Besonderes Augenmerk muss auf die Bestimmung des unverspannten Gitterparameter  $d_0$  gelegt werden. Dieser wird üblicherweise aus einer Auftragung von  $d$  gegenüber  $\sin^2 \psi$  bei einem aus der Querkontraktionszahl  $\nu$  berechneten Winkel  $\psi^*$

$$\sin \psi^* = \sqrt{\frac{2\nu}{1+\nu}}$$

Formel 8

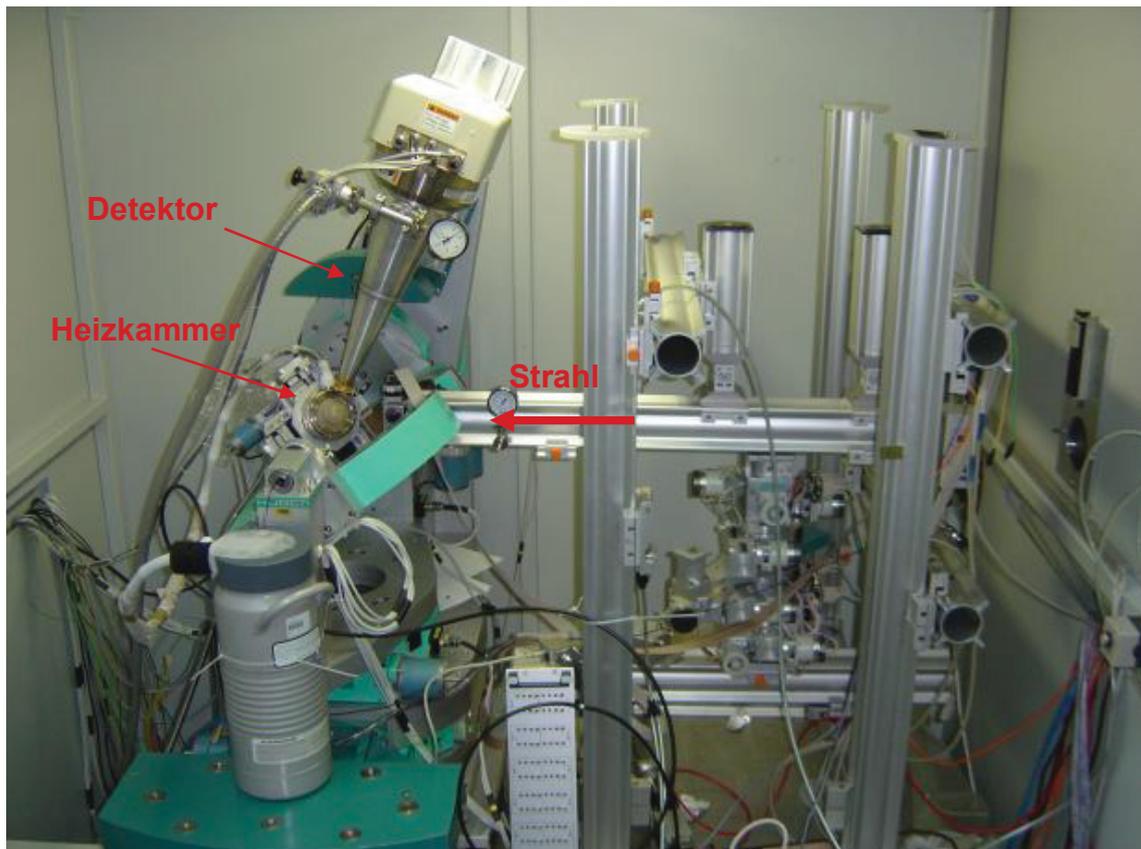
entnommen.

Für weitere Details der  $\sin^2\psi$  Methode sei auf Fachliteratur verwiesen [2]; [15].

### 2.3.2 Experimentelle Details

Zur Durchführung der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Messeinrichtungen verwendet: Die Beamline KMC2 am Berliner Synchrotron und das Röntgendiffraktometer Seifert PTS 3000 am Erich Schmid Institut. Die benutzten Messparameter wurden jeweils auf das zu untersuchende Schichtsystem abgestimmt und werden im Folgenden erläutert.

#### Messungen am Berliner Synchrotron (Bessy)



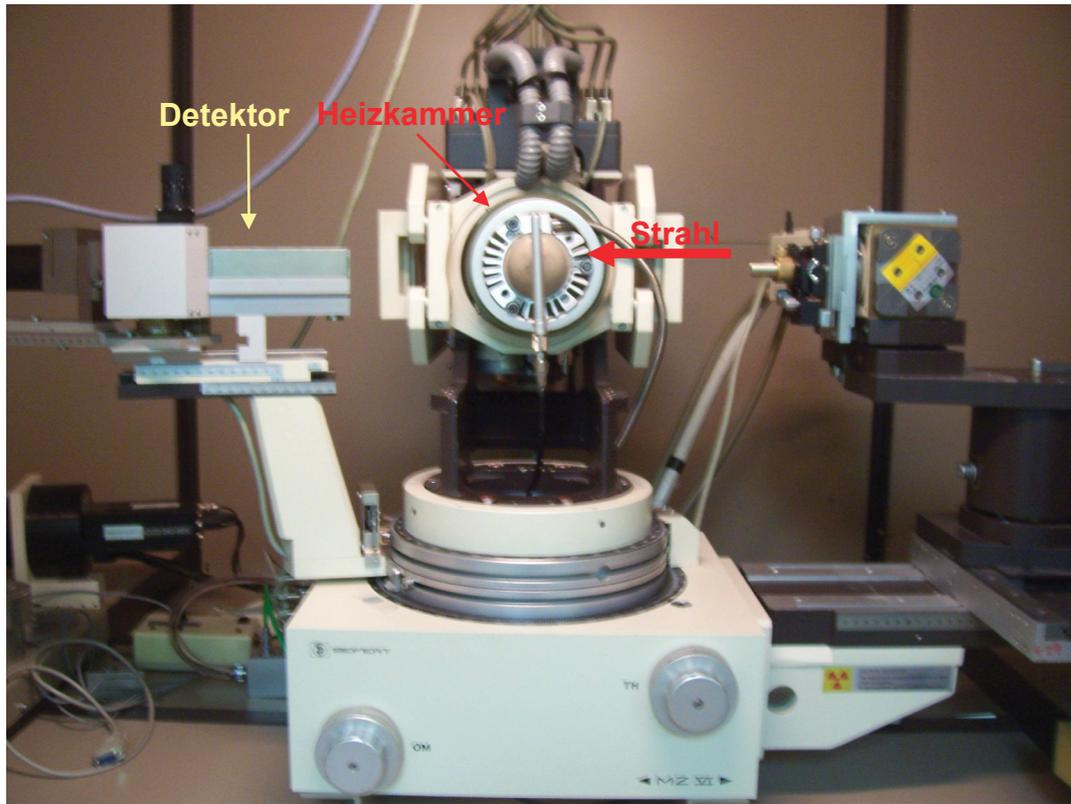
**Abb. 4:** Messaufbau der Beamline KMC2. Der Strahl trifft auf die Probe in der Heizkammer und wird gemäß dem Bragg Gesetz gebeugt; der gebeugte Strahl bildet am Detektor Debye Scherer Ringe und wird mittels CCD Kamera aufgezeichnet.

Die Proben wurden in einer Heizkammer mit Beryllium-Kuppel thermisch gezykelt und die Beugungsringe mittels 2D Detektor aufgenommen. Die verwendete Wellenlänge betrug 0.154 nm. Die wichtigsten Messparameter können aus Tab. 2 entnommen werden. Die Auswertung erfolgte mit der Software GADDS.

**Tab. 2:** Messparameter Bessy. Es sind die jeweils verwendeten Reflexe, die dazugehörigen Beugungswinkel, das verwendete Temperaturintervall, die Messzeit pro Aufnahme, die Aufheizrate und das erreichte Vakuum aufgelistet.

	74 nm W/Cu	100 nm W/Si
Reflex	(310)	(321)
bei Winkel $2\theta$ [deg°]	101	131
Temperaturschritt [°K]	50	50
Messzeit [s/Bild]	15	20
Aufheizrate [K/min]	10	10
Vakuum [mbar]	$10^{-6}$	$10^{-6}$

## Messungen am Erich Schmid Institut



**Abb. 5:** Messaufbau Erich Schmid Institut. Der Strahl trifft die Probe in der Heizkammer und wird gestreut; die Intensität des Photonstroms mittels Liniendetektor in Abhängigkeit des Braggwinkels aufgezeichnet.

Der Messaufbau ist in Abb. 5 dargestellt. Die Proben wurden in der Heizkammer DHS 900 der Firma Anton Paar montiert und unter Vakuum geheizt. Die verwendeten Messparameter sind aus Tab. 3 zu entnehmen.

Es wurde mit einer Wellenlänge von  $0,154 \text{ nm}$  ( $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung) gemessen und Linienscans aufgenommen, die mit der Software PeakFit ausgewertet wurden.

**Tab. 3:** Messparameter Erich Schmid Institut. Es sind die jeweils verwendeten Reflexe, die dazugehörigen Beugungswinkel, das verwendete Temperaturintervall, die Messzeit pro Aufnahme, die Aufheizrate und das erreichte Vakuum aufgelistet. Zusätzlich können die verwendeten Strom- und Spannungswerte der Tabelle entnommen werden.

	100 nm W/Cu	200 nm W/Cu	400 nm W/Cu	1000 nm W/Si
Reflex	(110)	(110)	(110)	(321)
bei Winkel $2\theta$ [deg°]	40	40	40	131
Temperaturschritt [°K]	50	50	50	50
Schrittweite [°]	0.05	0.05	0.05	0.06
Messzeit [s/Schritt]	1	1	1	3
Anodenstrom [mA]	40	40	40	40
Spannung [kV]	40	40	40	40
Aufheizrate [K/min]	20	20	20	20
Vakuum [mBar]	$2 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$

#### Anmerkung zur Auswertung

Die Auswertung der Daten erfolgte wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit der röntgenographischen elastischen Konstanten, des unverspannten Gitterparameters und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten berücksichtigt.

## Experimentelle Schwierigkeiten

### Oxidation

Wolfram stellt in Kombination mit der gegebenen Messvorrichtung eine Herausforderung hinsichtlich der Verhinderung von Oxidation dar. Als einzig wirksames System erwies sich die Messung unter Vakuum und Zugeben von Tantalblech. Tantal, ein noch sauerstoffaffineres Metall als Wolfram, wirkt in der Probenkammer als Sauerstofffänger. In der Messeinrichtung in Leoben ergab sich zusätzlich, aufgrund des konstruktiv bedingt schlechteren Vakuums, eine Temperaturrestriktion von 600°C, da sonst eine nachweisbare Oxidation nicht ausbleibt.

### Nichtlinearität und Streuung der $\sin^2\psi$ Verteilung

Die Linearität in der Auftragung des Netzebenenabstandes über  $\sin^2\psi$  ist eine Grundvoraussetzung der Anwendbarkeit der  $\sin^2\psi$  Methode. Diese Linearität war in kaum einer der Messungen perfekt gegeben. Zusätzlich wurde in den Messungen am Erich Schmid Institut eine große Streuung der aufgenommenen Messwerte festgestellt. Da es keine objektiven Kriterien zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Daten gibt, obliegt es dem Wissenschaftler selbst darüber zu entscheiden. Die im Folgenden als Ergebnisse präsentierten Daten sollen unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden.

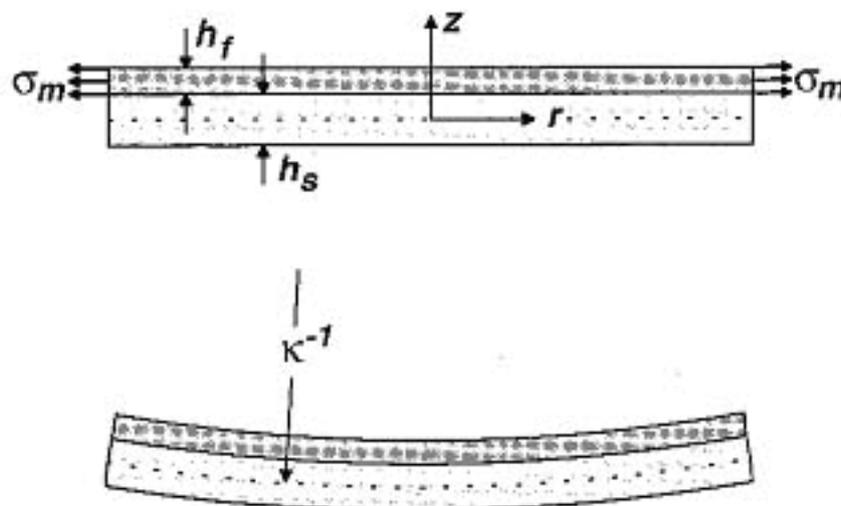
## 2.4 Spannungsmessung mittels Krümmungsmethode

### 2.4.1 Theoretischer Hintergrund

Schon 1909 konnte Stoney aus Prinzipien der Energieminimierung die Korrelation zwischen der Krümmung eines Schicht-Substrat Verbundes und dessen Membrankraft und in weiterer Folge der mittleren Schichtspannung  $\sigma_m$  (Abb. 6)

$$\sigma_m = M_s \frac{h_s^2}{6h_f} \kappa \quad \text{Formel 9}$$

herleiten [1] Dabei sei  $M_s$  der biaxiale Modul des Substrats,  $h_s$  die Substratdicke,  $h_f$  die Schichtdicke und  $\kappa$  die Krümmung.

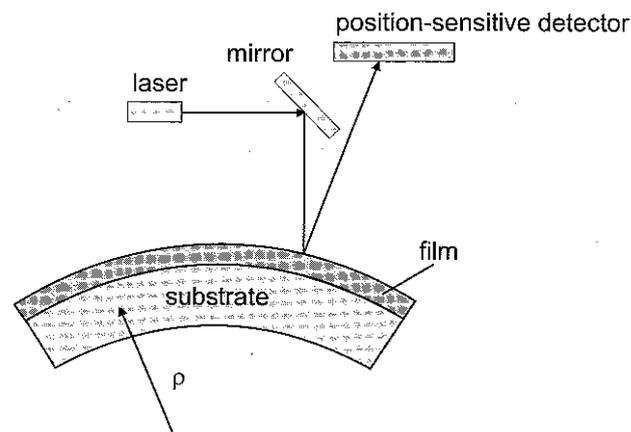


**Abb. 6:** Im oberen Diagramm wird die elastische Fehlpassung durch eine extern aufgebrachte Zugspannung der Höhe  $\sigma_m$  ausgeglichen; das Substrat mit der Dicke  $h_s$  bleibt in diesem Fall unverspannt. Wird die extern aufgebrachte Spannung relaxiert, ruft die Fehlpassungsdehnung, wie im unteren Diagramm ersichtlich, eine Krümmung  $\kappa$  im Substrat-Schicht-Verbund hervor [1].

Zur Bestimmung dieser Kenngrößen werden lediglich Substratparameter, wie der biaxiale elastische Modul, die Querkontraktionszahl und die Schichtdicke benötigt und zusätzlich die Dicke der Schicht bei Ermittlung der Schichtspannung. Details der Methode können in der Referenz [1] nachgelesen werden.

Die Krümmung kann nun durch mechanische, kapazitive, röntgenographische und optische Methoden ermittelt werden. Zu den optischen Methoden zählt die Messung mittels Laserstrahl, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Die Krümmung

wird durch ein Laser – Spiegelsystem ermittelt. Es treffen zwei Laserstrahlen auf die Probe und werden unter einem bestimmten Winkel, der mit der Probenkrümmung korreliert, zurückreflektiert. Die zurückreflektierten Strahlen treffen im vorliegenden Messsystem auf einen Spiegel und werden auf eine ebene Stelle des Messtisches projiziert. Aus dem Abstand der Laserpunkte kann die Krümmung der Probe berechnet werden.



**Abb. 7:** Schematischer Aufbau einer Substrat-Krümmungsapparatur, die mit einem Laserstrahl arbeitet, der mit Hilfe eines Spiegels auf die Probe gelenkt wird und von dort auf einen Photodetektor reflektiert wird. Eine Änderung der Krümmung ändert die gemessene Position am Photodetektor.

## 2.4.2 Experimentelle Details

Es wurden die Schichtdicken 25, 74, 117, 412 und 1000nm des Schichtsystems Wolfram auf Silizium untersucht. Das Schichtsystem Wolfram auf Kupfer erwies sich als ungeeignet für diese Methode.

Die Messung wurde unter Vakuum am Departement für Metallkunde und Werkstoffprüfung an der Messeinrichtung „MUTTI 2000“ entsprechend im Kapitel 2.4.1 beschrieben durchgeführt. Es sei hierbei angemerkt, dass der Abstand der Laserpunkte mittels Lineal gemessen wurde, was eine eingeschränkte Genauigkeit der Messdaten zur Folge hat. Folgende Messparameter wurden verwendet:

**Tab. 4:** Messparameter der Messung mittels Krümmungsmethode für W/Si. Es sind die Temperaturintervalle zwischen den Messungen, die Aufheizrate und das erreichte Vakuum aufgelistet.

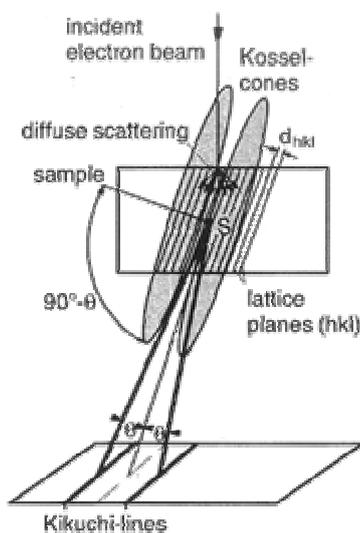
Temperaturschritt für $T < 200^{\circ}\text{C}$	20 K
Temperaturschritt für $T > 200^{\circ}\text{C}$	10 K
Aufheizrate	5 K/min
Vakuum	$4.4 \times 10^{-3}$ mBar

## 2.5 Beugung mit rückgestreuten Elektronen

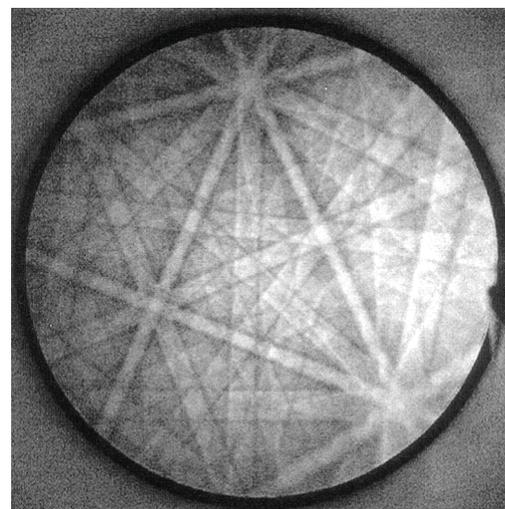
### 2.5.1 Theoretischer Hintergrund

Die Beugung rückgestreuter Elektronen (engl.: Electron Backscatter Diffraction, Abk.: EBSD) stellt ein Instrument am Rasterelektronenmikroskop, das für die Ermittlung von strukturellen Informationen, wie der Kristallstruktur oder Orientierung eines kristallinen Materials, verwendet werden kann.

Trifft ein Elektronenstrahl auf ein kristallines Material, wird er diffus in alle Richtungen gestreut. Das bedeutet, dass auf eine Vielzahl von Ebenen im Kristall Elektronen mit dem richtigen Einfallswinkel  $\theta$  zur Erfüllung der Bragg-Bedingung auftreffen. Diese werden, wie in Abb. 8 gezeigt, kegelförmig in alle Richtungen gestreut. Die Beugungsbilder dieser großwinkligen Kegel erscheinen in der Nähe des Streuzentrums als annähernd parallele Geraden (Kikuchi-Linien) und können mittels Phosphorschirm und CCD-Kamera aufgenommen werden. Während bei TEM-Analysen die durch die Probe hindurch tretenden Elektronen das Beugungsbild erzeugen, erfasst man bei EBSD die an Ebenen nahe der Probenoberfläche rückgestreuten Elektronen. Üblicherweise wird hierzu die Probe um ca.  $70^\circ$  verkippt, da in dieser Anordnung mehr gebeugte Elektronen den Detektor erreichen.



(a)



(b)

**Abb. 8** : Es ist die Erzeugung der Kikuchi-Linien (a) und deren Erscheinungsform auf dem Phosphorschirm (b) dargestellt [17].

In diesem Beugungsbild (Abb. 8) ist nun die gesamte kristallographische Information des untersuchten Gebietes enthalten. Jedes Kikuchi Linienpaar kann einer Netzebenenfamilie zugeordnet werden. Durch Indizierung der Linien und Vergleich ihrer relative Positionen und Bandbreiten mit einem Standardreferenzbild können nun Aussagen über die Orientierung der oberflächennahen Ebenen getroffen werden. Die Indizierung der Ebenen erfolgt voll automatisch mittels Hough Transformation.

Lässt man den Elektronenstrahl über eine polykristalline Oberfläche rastern verändern sich die Beugungsbilder je nach Orientierung des darunter liegenden Kornes. Teilt man den verschiedenen Orientierungen Farben zu erhält man eine Kornverteilung, die auf Korngröße und Orientierung untersucht werden kann [17].

### 2.5.2 Experimentelle Details

Da das hier zu untersuchende Material in Schichtform vorliegt und somit von einer genügend glatten Oberfläche ausgegangen werden kann, beschränkte sich die Probenpräparierung auf Reinigen mit Aceton im Ultraschallreiniger, nachfolgendem mehrstündigen Ausheizen bei niedriger Temperatur und Beseitigen der letzten organischen Reste durch Plasmareinigen.

Am REM wurden 20 kV als Beschleunigungsspannung gewählt und die 30 und 60  $\mu\text{m}$  Blenden für die Aufnahme verwendet.

Die Datenaufnahme und Auswertung erfolgte mittels der Software Original Image Data Acquisition and Analysis. Die Abmaße der Aufnahmen wurden auf die jeweilige Korngröße abgestimmt und belaufen sich auf  $0.5 \times 0.5$  bis  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Auf die Rohaufnahmen wurde jeweils die Funktion

- Cleanup  $\rightarrow$  Neighbour Correlation  $< 0.1$  und
- Confidence Interval  $> 0.1$  angewendet.

Die Datenaufnahme wurde durch massive Kohlenstoffkontamination erschwert. Zusätzlich konnten, eventuell aufgrund nicht perfekter Oberfläche oder den hohen Spannungen in den Schichten, nur mäßige Kontraste in den Beugungsaufnahmen, die nicht immer von ausreichender Qualität für eine Indizierung waren, erzielt werden.

## **2.6 Rasterelektronenmikroskopie**

### **2.6.1 Experimentelle Details**

Es wurde nur das Schichtsystem Wolfram auf Silizium untersucht, da die angefertigten Schliffe von Wolfram auf Kupfer, aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Materialien, keine zufriedenstellenden Kontraste und Detailschärfen zuließen. Um für die Querschnittsaufnahmen saubere Bruchflächen zu gewährleisten, wurden die Proben erst kurz vor der Untersuchung gebrochen und anschließend sofort eingebaut.

Für die Aufnahme hochauflösender Bilder wurde mit 10 – 12 kV Beschleunigungsspannung und der 20 µm Blende gearbeitet. Mit Verwendung des Inlens Detektors konnte mit vierzigtausendfacher Vergrößerung Aufnahmen von ausreichender Detailschärfe erzeugt werden.

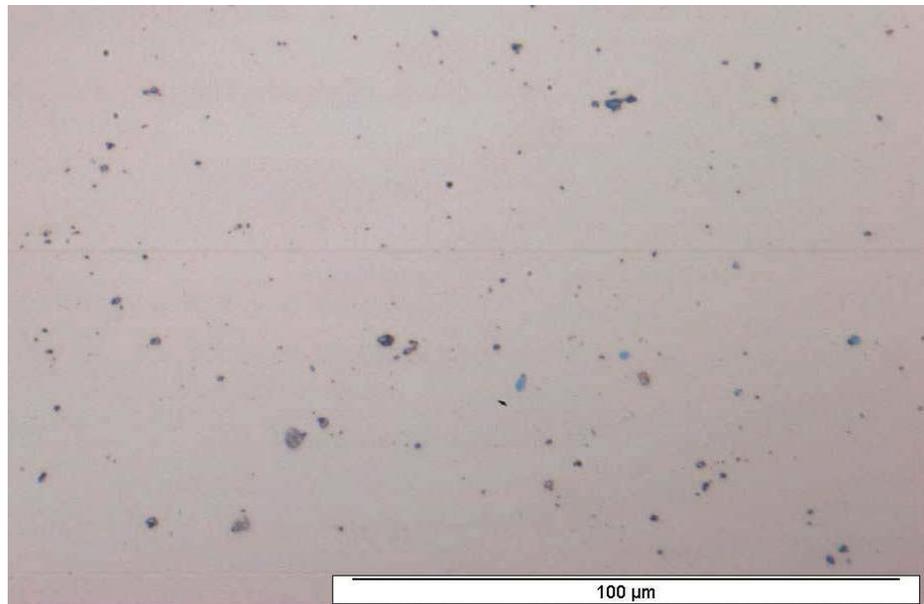
## 3 Ergebnisse

### 3.1 Mikrostruktur

#### 3.1.1 Wolfram auf Silizium

##### 3.1.1.1 Herstellzustand

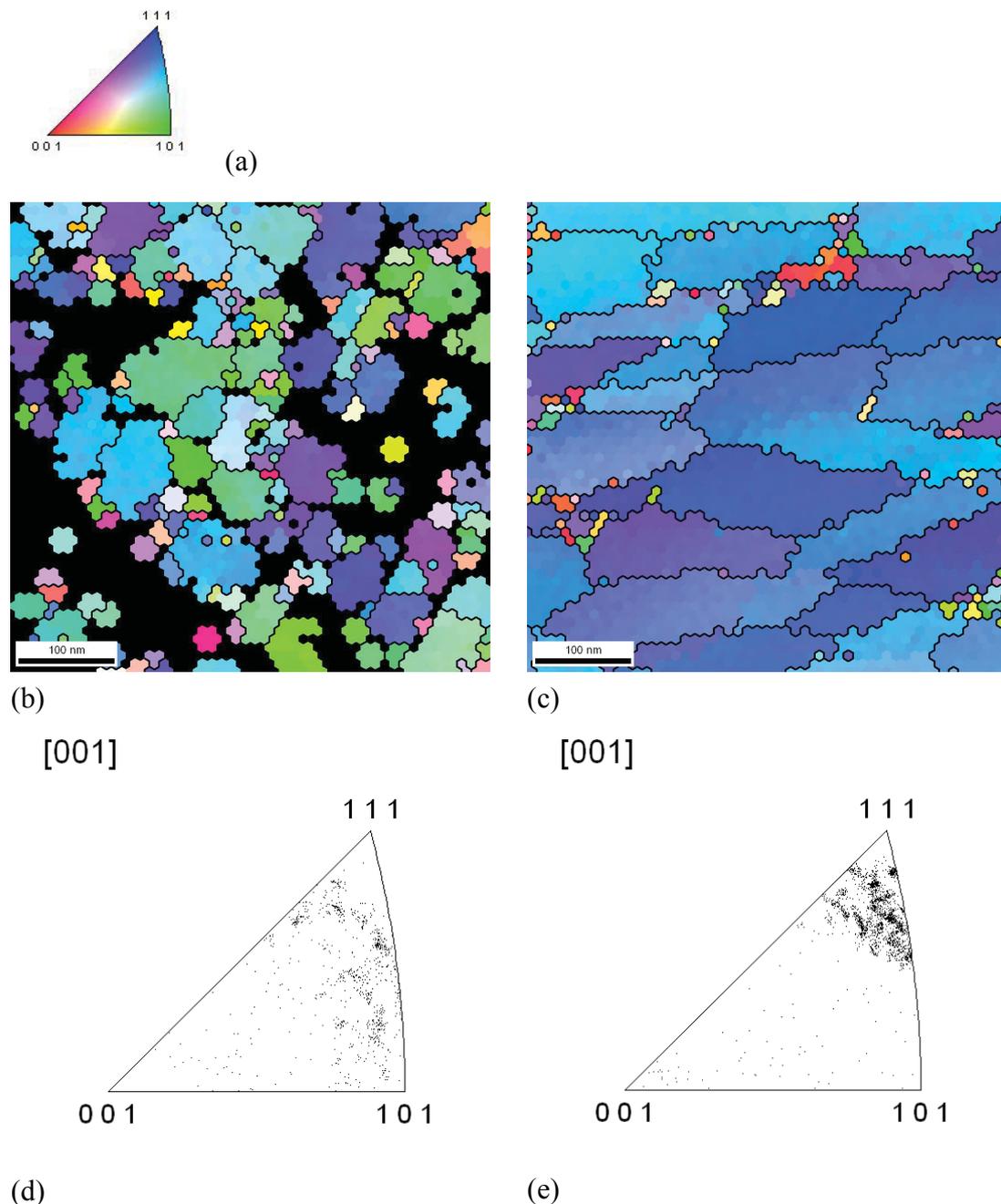
Die Schichten wurden im Lichtmikroskop auf Dichtigkeit, Defekte (Poren und Risse) und Haftung untersucht. Die Haftung war bei allen Schichtdicken gegeben, es wurde kein Ablösen beobachtet. Allerdings wurden bei allen Schichten, in größerer Dichte aber auf der 25 und 100 nm Schicht, Defekte von einer Größe von ca. 5  $\mu\text{m}$ , vereinzelt auch bis 25  $\mu\text{m}$  beobachtet (Abb. 9). Zudem wurde teilweise fein verteilter Staub, mit einer Größe von 1-10  $\mu\text{m}$ , mitbeschichtet, wobei vor allem bei den dünneren Schichten ein Wegbrechen einzelner Staubkörner beobachtet wurde. Defekte und weggebrochene Staubkörner sind im Lichtmikroskop als blaue Stellen, welche als die Diffusionssperre  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$  des Substrats identifiziert werden können, erkennbar.



**Abb. 9:** Lichtmikroskopaufnahme der 74 nm dicke Wolframschicht auf Silizium im Herstellzustand. Es sind lokale Ausbrüche und mitbeschichtete Staubpartikel zu erkennen.

REM und AFM Aufnahmen zeigen, dass in den Wolframschichten auf Silizium stängeliges Wachstum vorherrscht. Dabei ist eine Tendenz zu gerichtetem Wachstum erkennbar, da in der Kornstruktur diagonal ausgerichtete Mäander erkennbar sind. Weiters sind an einigen Stellen sehr feine plättchenförmige Strukturen zu erkennen, wie sie auch schon in anderen Arbeiten festgestellt wurden [7].

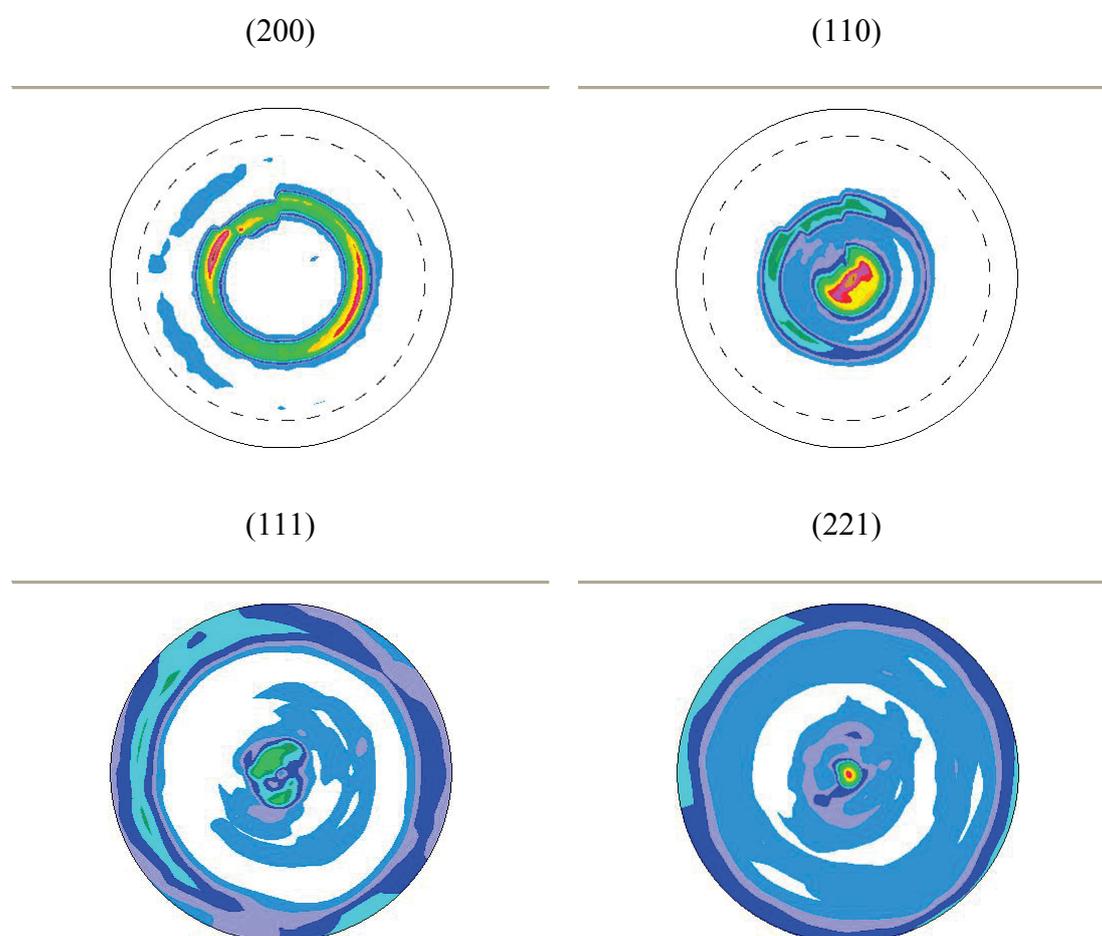
In den REM Querschnittaufnahmen kann die Wolframschicht, gut von der amorphen Diffusionssperre und dem Siliziumsubstrat unterschieden werden und man erkennt ein kolumnares Wachstum mit, mit zunehmender Schichtdicke vergrößernden Körnern. In EBSD Aufnahmen wurden Korngröße und Orientierung bestimmt. Die durchschnittliche Korngröße der *412 nm* Schicht beträgt 48 nm, jene der *1000 nm* Schicht 134 nm längs (für Abb. 10 (b) bestimmt) und 56 nm quer (dies entspricht einem äquivalentem Kreisdurchmesser von 111 nm). Vor allem bei der *1000 nm* dicken Schicht wurden lokal Bereiche mit lang gestreckten Körnern beobachtet. Weiters konnte in den untersuchten Bereichen keine  $\beta$  Phase mit EBSD festgestellt werden.



**Abb. 10:** Mittels Farbdreieck (a) können den jeweiligen Orientierungen Farben zugeordnet werden. EBSD Aufnahme der (b) 412 nm und (c) 1000 nm Wolframschicht auf Silizium im Herstellzustand. Die Farbverteilung gibt die unterschiedlichen Orientierungen wieder. Die schwarzen Bereiche konnten nicht indiziert werden. Aus den inversen Polfiguren (d) und (e) kann eine leichte Verschiebung der Orientierung erkannt werden.

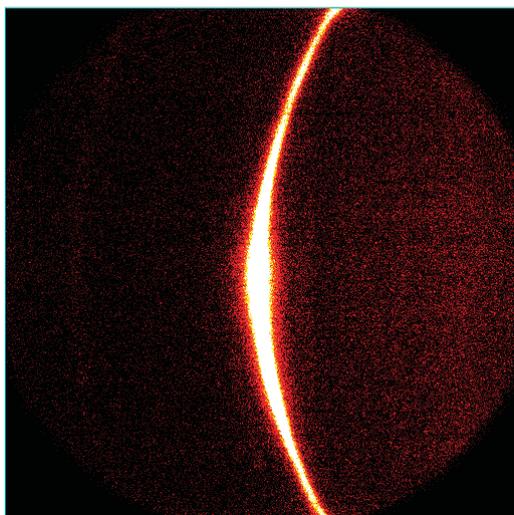
Die Farbverteilung spiegelt die Orientierung der einzelnen Körner an der Oberfläche wieder. Während bei der 412 nm dicken Schicht etwa 60% der Körner nahe (101) und 40% der Körner nahe (111) liegen, weist die 1000 nm dicke Schicht beinahe 100% (111) nahe orientierte Körner auf. Röntgenographisch gemessene Polfiguren

ergaben als Vorzugsrichtung (221), es wurden aber auch (111) und (110) Texturanteile festgestellt.



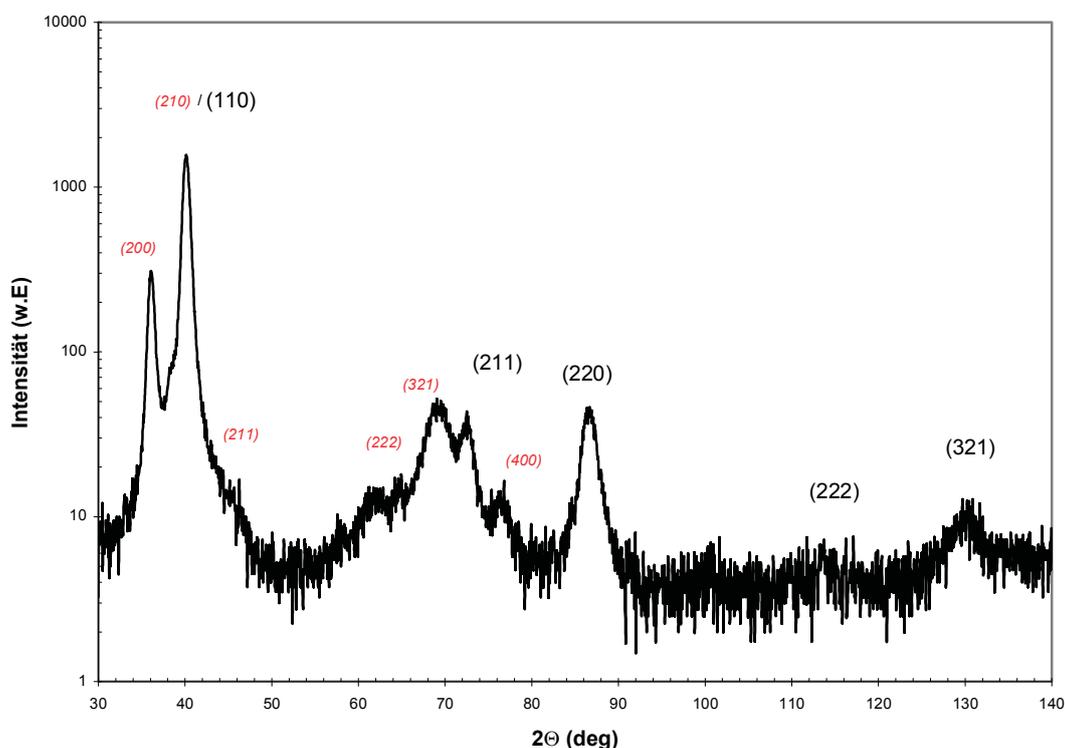
**Abb. 11:** Röntgenographisch bestimmte Polfiguren für die 1000nm Wolframschicht auf Silizium, wobei (200), (110) und (111) gemessen und (221) berechnet wurde. Als Vorzugsorientierung scheint die (221) Richtung auf, aber auch (110) und (111) scheinen als wichtige Komponenten der Textur auf.

In, mittels zweidimensionalen Detektor aufgenommenen Debye – Scherer Ringen (Abb. 12) sind innerhalb der Ringe Intensitätsmaxima zu erkennen, was auf eine nicht perfekte Fasertextur hindeutet, wobei diese bei der  $412 \text{ nm}$  dicken Schicht stärker ausgeprägt sind, als bei der  $1000 \text{ nm}$  dicken Schicht. Dies bedeutet, dass die Kristallite innerhalb der Schichtebene keine vollkommen zufällige Orientierung sondern eine oder mehrere bevorzugte Lagen aufweisen, wie bereits EBSD Messungen ergaben.



**Abb. 12:** Debye Scherer Ring der  $412 \text{ nm}$  Wolframschicht auf Silizium im Herstellzustand. Es ist ein Intensitätsmaximum zu erkennen.

Ein wichtiger Aspekt dünner Wolfram Schichten auf Silizium ist das gleichzeitige Vorhandensein der zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ . In  $\theta/2\theta$  Analysen (Abb. 13) sind Reflexe beider Phasen identifizierbar und ihre gleichzeitige Existenz kann daher angenommen werden, wobei die exakten Reflexpositionen aufgrund der Überlappungen allerdings nicht bestimmt werden konnten.

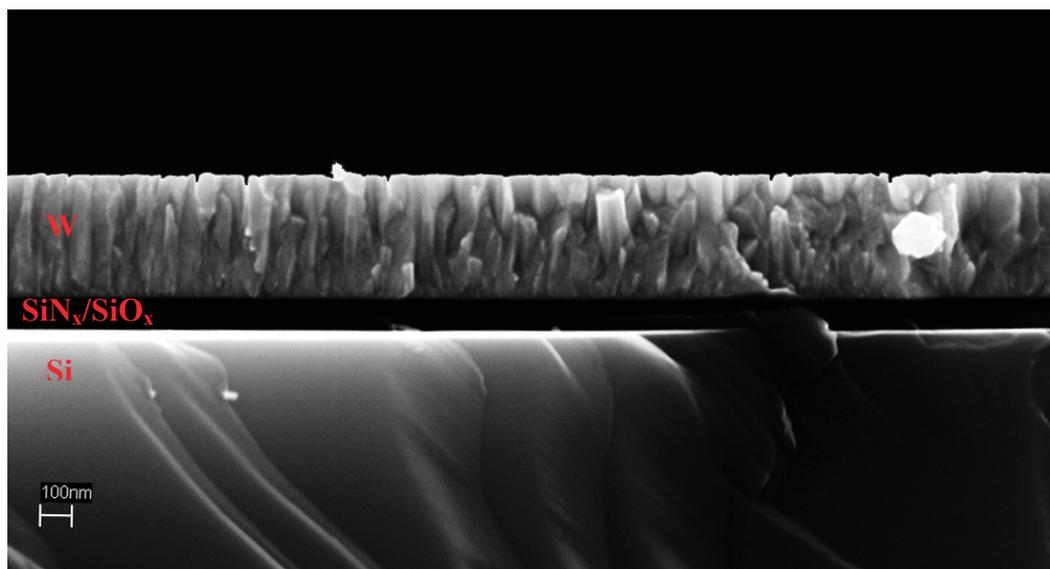


**Abb. 13:**  $\theta/2\theta$  Analyse der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium. Die schwarz indizierten Reflexe gehören zur  $\alpha$  Phase die rot indizierten bzw. kursiv geschriebenen zur  $\beta$  Phase.

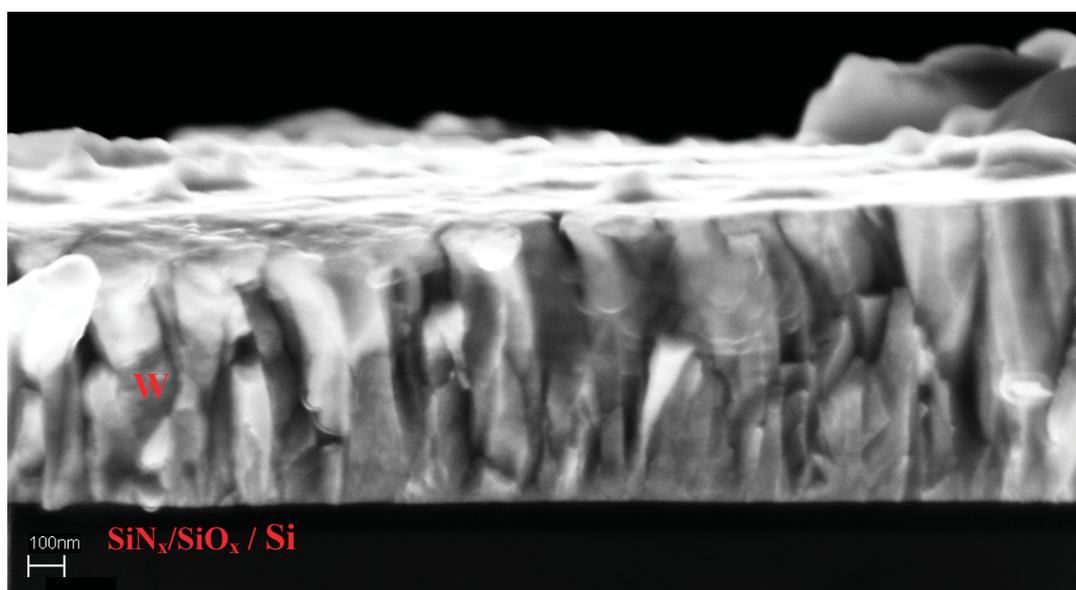
### 3.1.1.2 Nach dem Thermozyklus

Die Schichthaftung bleibt nach der Wärmebehandlung unverändert und es wurde keine thermisch bedingte Ablösung beobachtet. Die Oxidation konnte mittels Vakuum und Tantal-Sauerstoffbinder unterbunden werden, an manchen Proben ist sie aber im beginnenden Stadium vorhanden.

Die Schichten zeigen nach dem Heizzyklus eine kolumnare Struktur (Abb. 14), die der Zone T nach Grovenor [[19] entspricht. An der Schichtoberfläche wurde die Korngröße der 412 nm Schicht dabei als 56 nm und jene der 1000 nm dicken Schicht mittels Linienschnittmethode als 120 nm festgestellt.



(a)

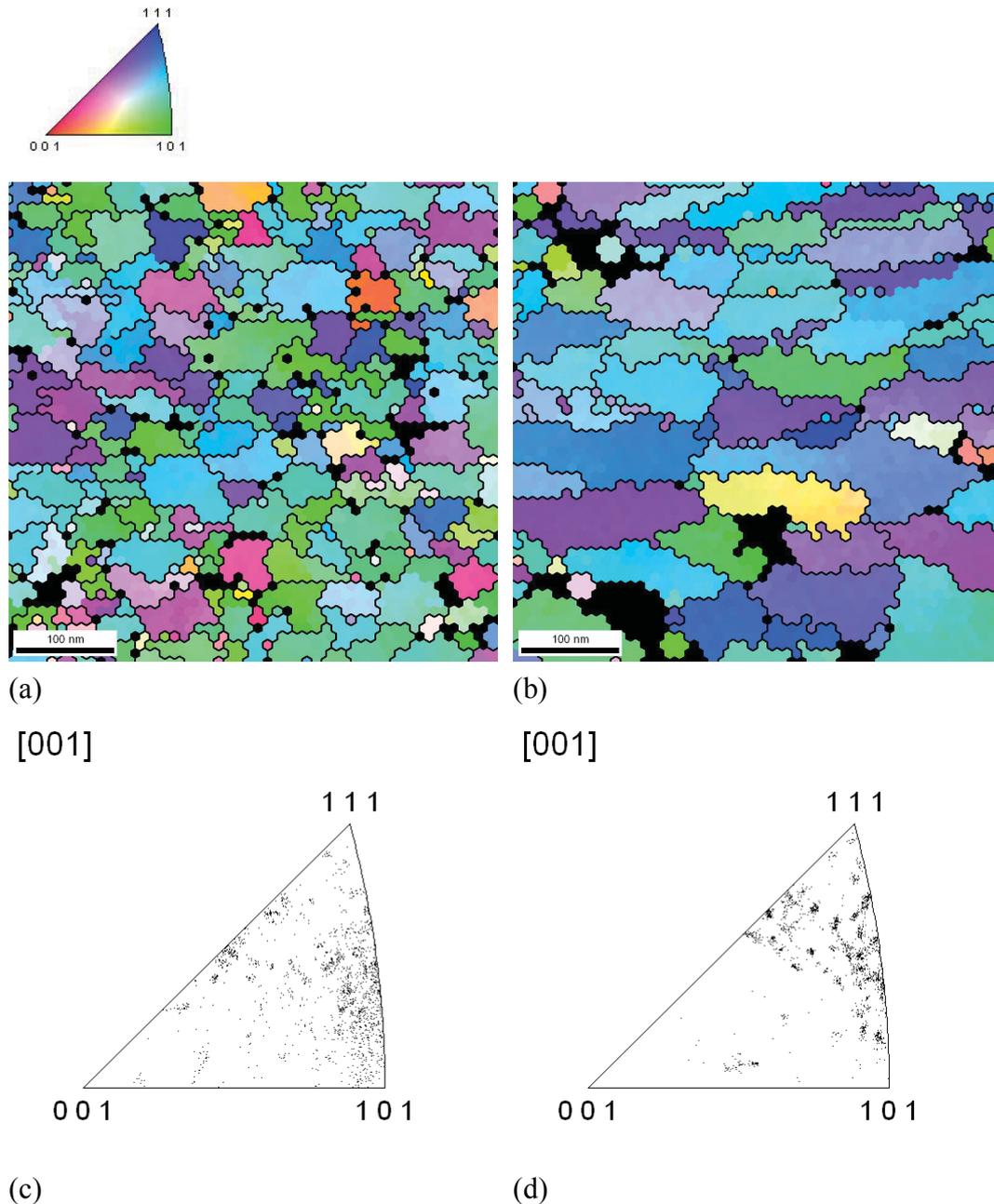


(b)

**Abb. 14:** Die REM Aufnahmen der 412 nm (a) und der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium zeigen stängeliges Wachstum der Kristallite. Die Körner vergrößern mit zunehmender Schichtdicke.

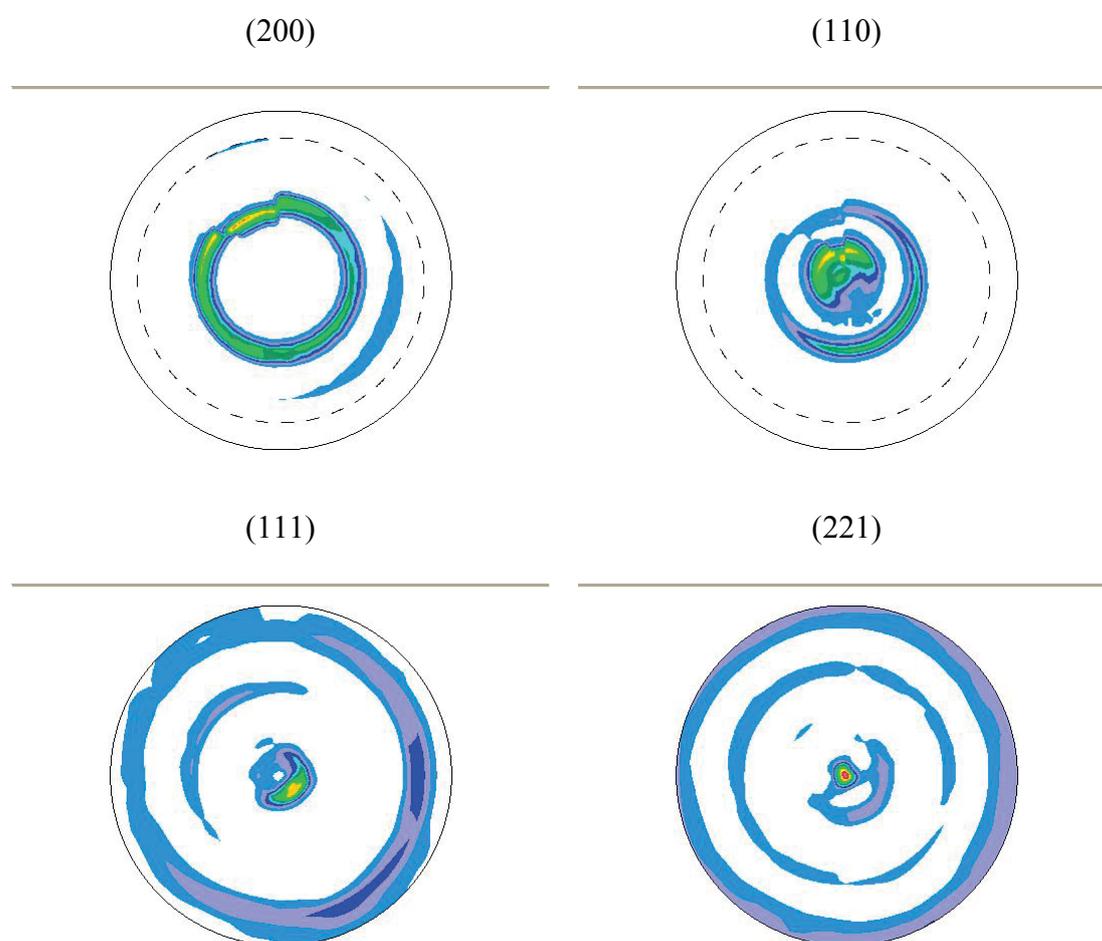
Demgegenüber stehen, aus EBSD Aufnahmen ermittelte Korngrößen von 39 nm bei der 400 nm dicken und 77 nm bei der 1000 nm dicken Schicht (Abb. 15 (a) und (b)). Im Vergleich zum Herstellzustand ist den Schichten nun ein höherer Anteil der (101) nahen Orientierung zuzuordnen nämlich ca. 80% der 400 nm und 50% der 1000 nm dicken Schicht, erkennbar an der leicht in Richtung (101) verschobenen Textur der inversen Polfiguren nach dem Heizzyklus ( Abb. 15 (c) und (d)) im Vergleich zu

jenen vor dem Heizzyklus. Zudem ist erkennbar, dass die dünnere Schicht eine Vorzugsorientierung näher bei (101) einnimmt als die dickere Schicht.



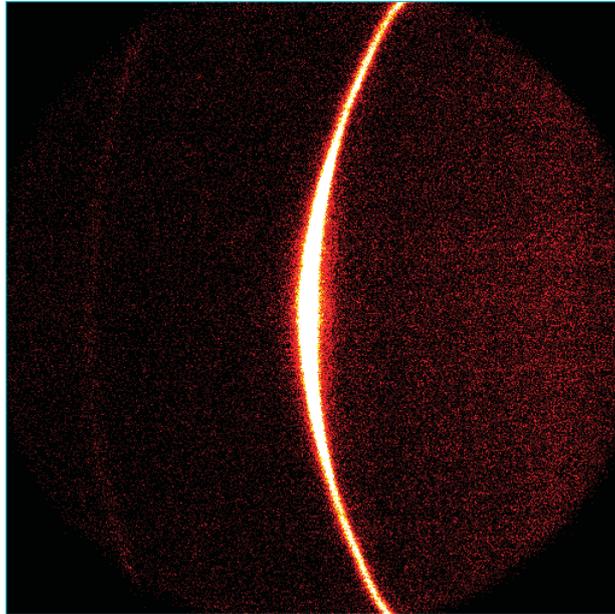
**Abb. 15:** EBSD Aufnahme der 412 nm (a) und der 1000 nm (b) dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus. Die Farbverteilung gibt die unterschiedlichen Orientierungen wieder. Die schwarzen Bereiche konnten nicht indiziert werden. Die dazugehörigen Inversen Polfiguren (c) und (d) zeigen eine leichte Verschiebung zu (111) mit zunehmender Schichtdicke.

Röntgenographische Messungen ergaben eine Vorzugsorientierung von (221) mit zusätzlichen (110) und (111) Texturkomponenten.



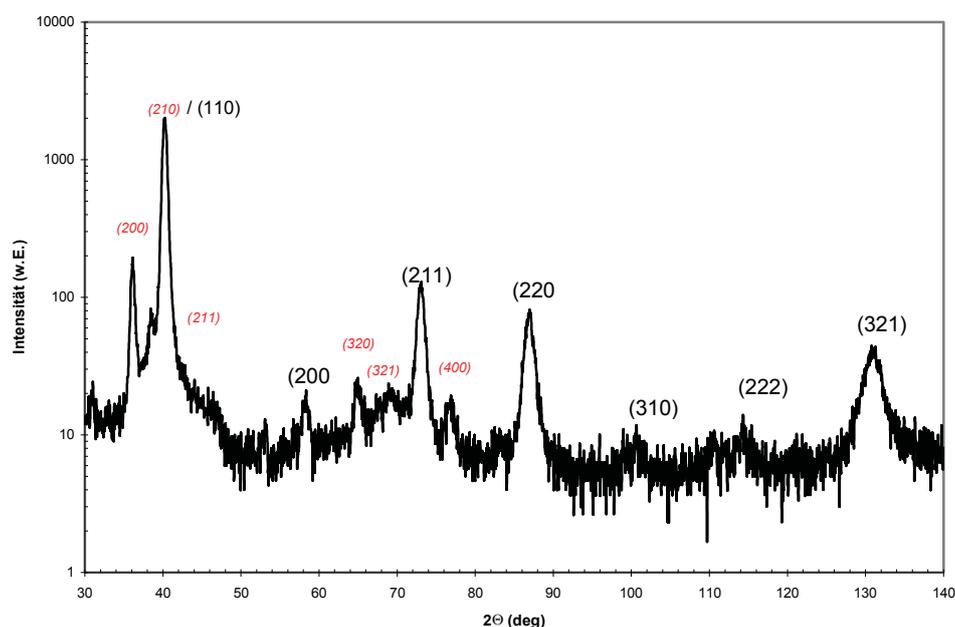
**Abb. 16:** Röntgenographisch bestimmte Polfiguren für die 1000nm Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus, wobei (200), (110) und (111) gemessen und (221) berechnet wurde. Als Vorzugsorientierung scheint die (221) Richtung auf.

Wie auch schon für den Ausgangszustand festgestellt gehen aus Debye Scherer Ringen (Abb. 17) Intensitätsmaxima hervor, die, auf eine bzw. mehrere bevorzugte Lagen der Kristallite innerhalb der Schichtebene schließen lassen.



**Abb. 17:** Debye Scherer Ring der *400 nm* dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus. Es ist ein Intensitätsmaximum zu erkennen.

Auch nach dem Heizzyklus konnte in den untersuchten Proben sowohl die Existenz der  $\alpha$  Phase als auch der  $\beta$  Phase nachgewiesen werden (Abb. 18), wobei die exakten Reflexpositionen aufgrund der Überlappung zwar nicht bestimmt werden konnten, eine Zuordnung der Reflexe zu den  $2\theta$  Positionen aber möglich war. Im Vergleich zum Herstellzustand ist die relative Höhe der Reflexe der  $\alpha$  Phase zu jenen der  $\beta$  Phase deutlicher ausgeprägt, was einerseits auf einen verringerten Volumsanteil der  $\beta$  Phase zurückgeführt werden kann, aber auch auf eine ungleichmäßige Fasertextur.



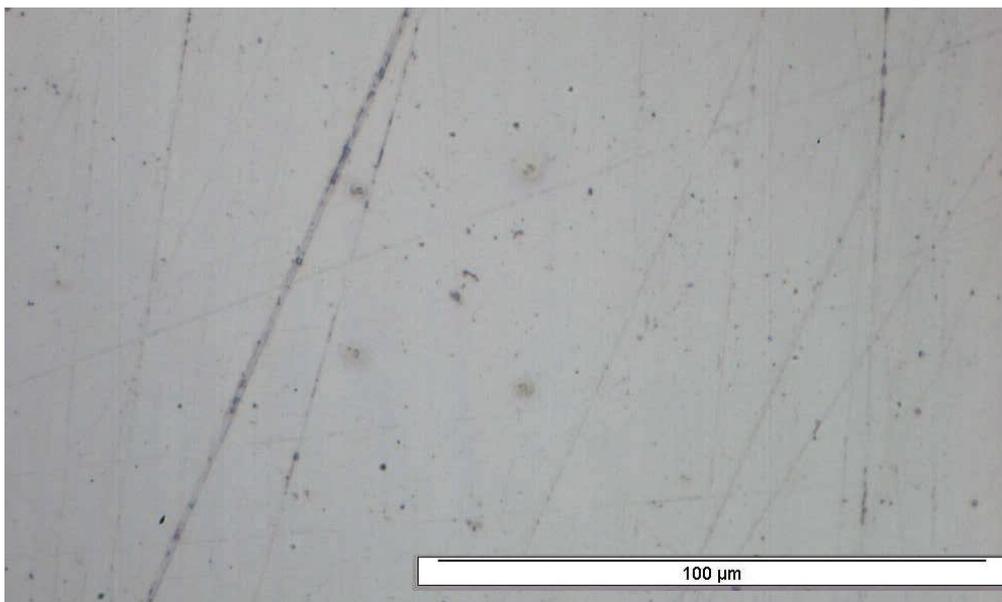
**Abb. 18:**  $\theta/2\theta$  Analyse der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus. Die schwarz indizierten Reflexe stellen  $\alpha$  die rot indizierten bzw. kursiv geschriebenen  $\beta$  Phase dar.

### 3.1.2 Wolfram auf Kupfer

#### 3.1.2.1 Herstellzustand

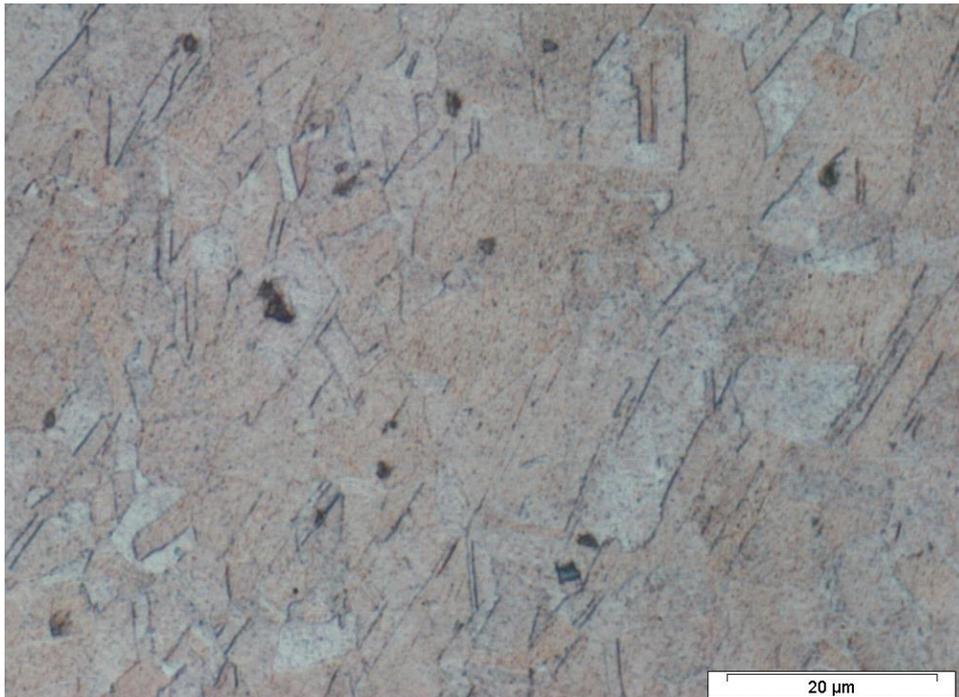
Die Schichten haften im Herstellzustand gut; es konnte lichtmikroskopisch keine Ablösung beobachtet wurde (Abb. 19). Die Schicht ist dicht, aber die Oberflächenbeschaffenheit stellte sich aber aufgrund einer großen Anzahl von Kratzern als nicht optimal heraus. Zudem wurde Staub mitbeschichtet, der vereinzelt weggebrochen ist. Es sind beschichtete kraterförmige „Hügel“ zu erkennen, deren Durchmesser mit zunehmender Schichtdicke kleiner wird. Diese gehen eindeutig auf das Kupfersubstrat zurück und sind kein Produkt der Beschichtung. Das Substrat zeigt eine Korngröße  $>20\ \mu\text{m}$  und Zwillinge mit einer Breite von durchschnittlich  $3\text{-}5\ \mu\text{m}$  (Abb. 20).

Die Proben weisen eine leichte Krümmung auf.



**Abb. 19:** Lichtmikroskopaufnahme der  $100\ \text{nm}$  dicken Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand. Kratzer, mitbeschichteter Staub und Substratunebenheiten sind erkennbar.

Die Korngröße des Substrats beträgt ca.  $10\ \mu\text{m}$  in Querrichtung und  $20\ \mu\text{m}$  in Walzrichtung (Abb. 20). Neben den für Kupfer typischen Zwillingen, die eine Breite von  $3\text{-}5\ \mu\text{m}$  besitzen, ist die Walzrichtung des Bleches an den lang gestreckten Körnern zu erkennen.



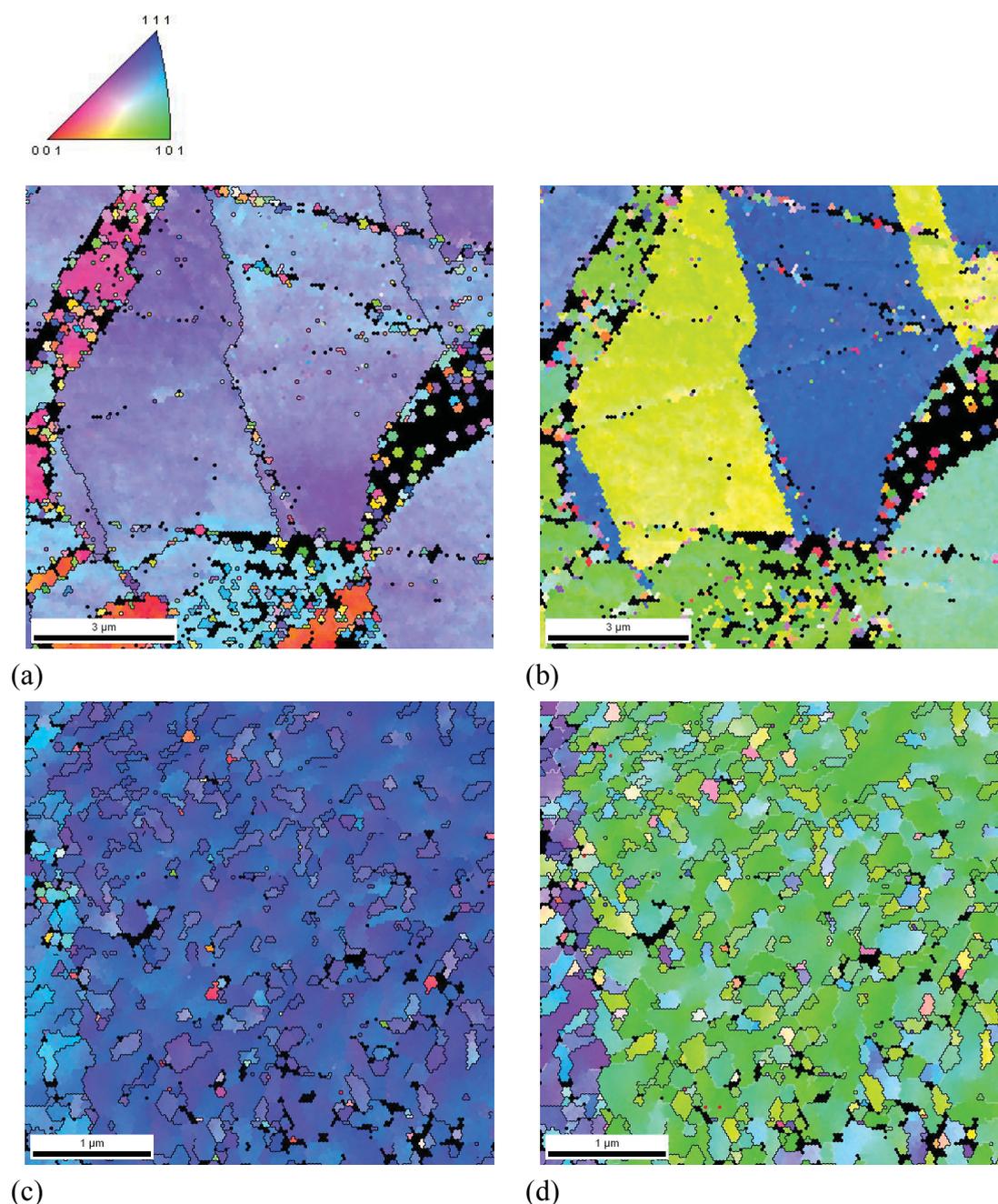
**Abb. 20:** Lichtmikroskopische Aufnahme des Kupfersubstrates. Es sind Zwillinge erkennbar. Die Korngröße kann in Walzrichtung auf über 20  $\mu\text{m}$  abgeschätzt werden.

Im Gegensatz zu W/Si zeigt W/Cu wesentlich weniger Korngrenzen bei gleichen Abbildungsverhältnissen. Die Oberfläche weist Riefen auf, die von Kratzern des Substrats herrühren, auf denen die Schicht jedoch defektfrei aufgewachsen ist.

Die Schichten zeigen große gleich orientierte Bereiche (Abb. 21), die keine Großwinkelkorngrenzen aufweisen, in welchen sich die Orientierung aber dennoch um bis zu  $16^\circ$  dreht, erkennbar am Übergang der Farben von violett (111) nach türkis (221) innerhalb eines Kornes. Anhand dieser Erkenntnisse kann auf korreliertes Aufwachsen von Wolfram auf Kupfer geschlossen werden, ersichtlich aus Abb. 21 (b), in der parallel laufende, scharf begrenzte Bereiche gleicher Orientierung von ca. 3  $\mu\text{m}$  Breite zu erkennen sind. Diese entsprechen dem Aussehen und den Abmaßen nach Kupferzwillingen.

In der 800 nm dicken Schicht konnte zusätzlich bei einer das Vorhandensein kleiner Körner innerhalb der großen gleich orientierten Bereiche festgestellt werden (Abb. 21).

Bei keiner der Proben wurde mittels EBSD die Wolfram  $\beta$  Phase detektiert.

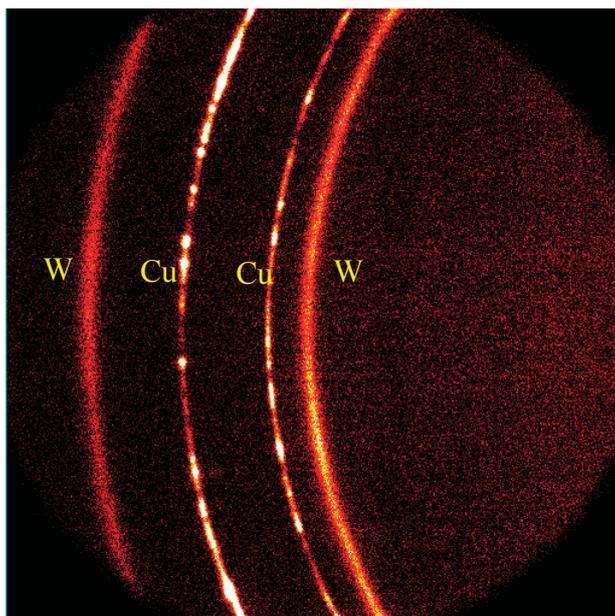


**Abb. 21:** EBSD Aufnahme der  $400\text{ nm}$  Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand. Die Farbverteilung entspricht den Orientierungen der Ebenen in Aufsicht (a) und in Seitenansicht (b). Die schwarzen Bereiche konnten, wegen hier verlaufender Kratzer nicht indiziert werden. Darunter die Aufnahme der  $800\text{ nm}$  Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand in Aufsicht (c) und in Seitenansicht (d). In (d) ist eine Korngrenze erkennbar.

Die Orientierung der Wolframschicht ist sowohl abhängig von der Schichtdicke als auch von der Orientierung des jeweils darunter liegenden Kupferkornes und ist allgemein als (111) nahe festzustellen. Die Definition der exakten Orientierung der untersuchten Proben ist aus den in diesem Maßstab durchgeführten Untersuchungen

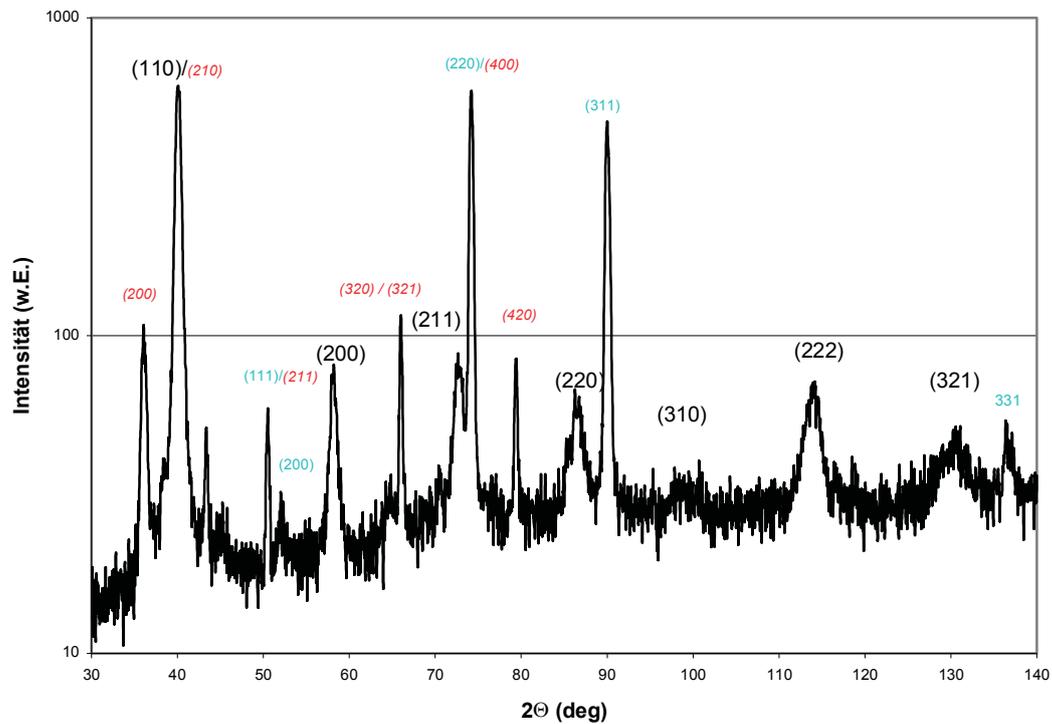
allerdings nicht möglich, da nur Teile von Körnern detektiert wurden und die tatsächliche Korngröße die Abmaße der untersuchten Fläche übersteigt.

Es wurde beobachtet, dass die Wolframschicht nicht perfekt fasertexturiert ist, sondern die Körner auch innerhalb der Schichtenebene eine oder mehrere Vorzugsorientierungen aufweisen. Dies lässt sich aus Intensitätsmaxima der Debye-Scherer Ringe ableiten (Abb. 22). Dabei weist Kupfer eine deutliche Mosaiktextur auf.



**Abb. 22:** Debye Scherer Ringe für Kupfer und Wolfram der 800 nm Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand. Die Kupferringe weisen ausgeprägte die Wolframringe leichte Mosaiktextur auf .

Auch für das Schichtsystem W/Cu wurden  $\theta/2\theta$  Analysen durchgeführt (Abb. 23) um eine etwaige Zweiphasigkeit nachzuweisen. Einige Reflexe, wie (200) oder (320/321) können (bei Ausschluss anderer Phasen) nur mit dem Vorhandensein der Wolfram  $\beta$  Phase erklärt werden und so wird auch im System W/Cu von der Existenz beider Wolfram Phasen ausgegangen.



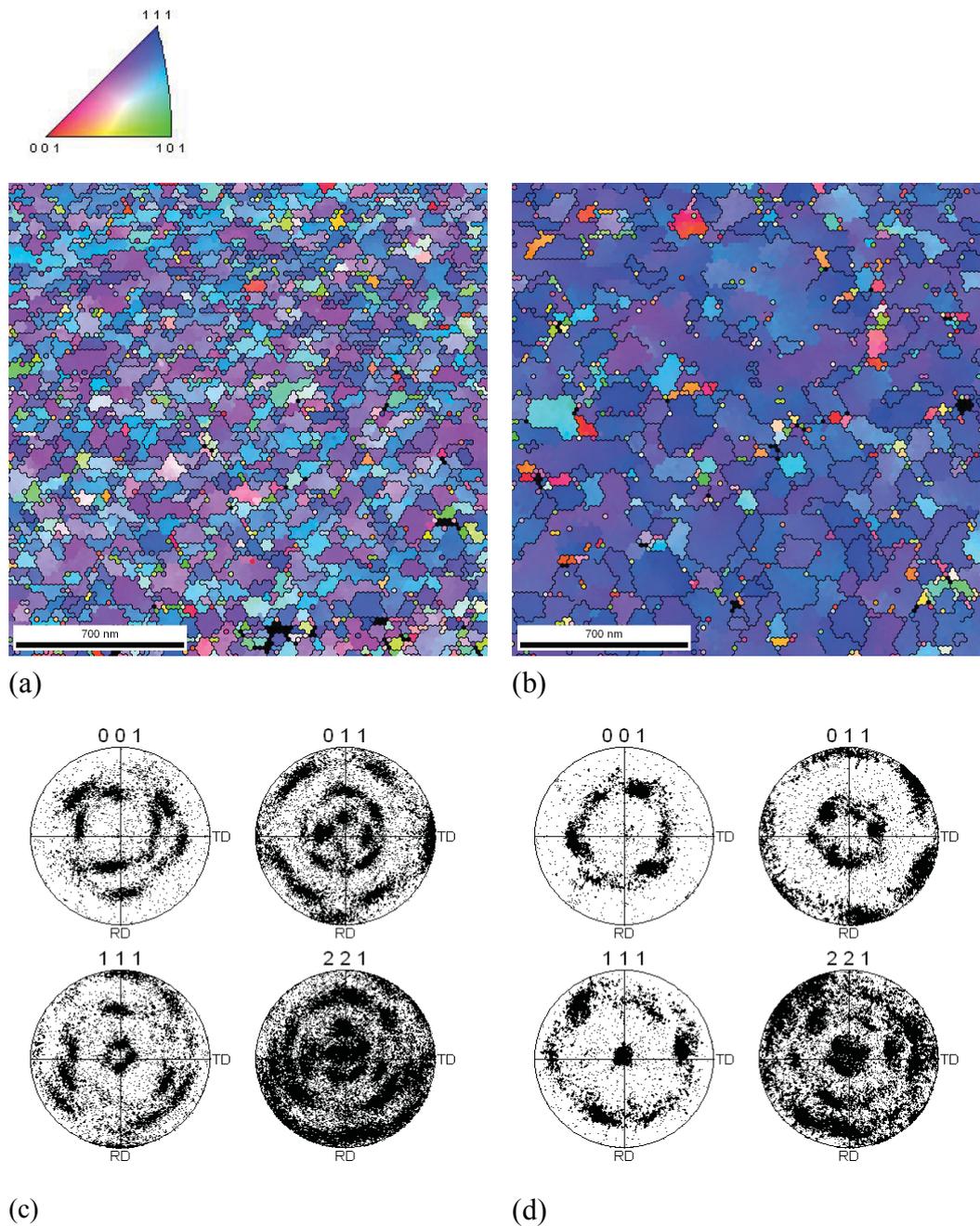
**Abb. 23:**  $\theta/2\theta$  Analyse der 800 nm Wolframschicht auf Kupfer im Herstellungsstand. Die schwarz bzw. groß geschriebenen Reflexe stellen die Wolfram  $\alpha$  - Phase, die roten bzw. kursiv geschriebenen  $\beta$  Phase und die blauen klein geschriebenen Kupfer dar.

### 3.1.2.2 Nach dem Thermozyklus

Die Haftung der Wolframschichten auf Kupfer erscheint im Lichtmikroskop nach dem Thermozyklus unverändert. Es sind weder Schichtablösungen noch Spuren von Oxidation zu erkennen. Das Kupfersubstrat weist Kornwachstum mit einer durchschnittlichen Korngröße von  $70\mu\text{m}$  auf. Es sind keine Zwillinge mehr zu erkennen.

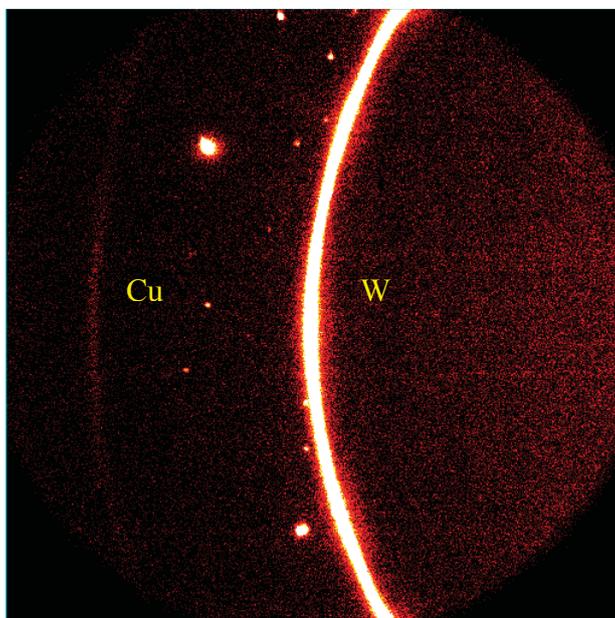
Im Gegensatz zum System W/Si zeigt die W/Cu Mikrostruktur große Veränderungen nach dem Thermozyklus. Es haben sich in den ursprünglich mehreren  $\mu\text{m}$  großen gleich orientierten Bereichen des ungeheizten Zustandes Körner eingeformt (Abb. 24), deren durchschnittliche Korngröße  $76\text{ nm}$  für die  $400\text{ nm}$  dicke Schicht und  $168\text{ nm}$  für die  $800\text{ nm}$  dicke Schicht beträgt, was ungefähr der doppelten Größe der Körner in den äquivalenten W/Si Schichtsystemen entspricht.

Die Vorzugsorientierung liegt nahe (111) und ist schichtdickenabhängig: Je dünner die Schicht umso mehr ist eine Verschiebung zu einer (110) Vorzugsorientierung (farblich: violett nach türkis) erkennbar. Auch hier wurde eine nicht perfekte Fasertextur festgestellt, vielmehr gibt es zwei oder mehrere dominante Verkippungen der Körner innerhalb der Schichtebene, erkennbar an den komplexen, unregelmäßigen Texturringen. Die nach dem Heizzyklus eingeformten Körner weisen dabei normal zur Grenzfläche betrachtet im Vergleich zum Herstellzustand veränderte Orientierungen auf. Sie „schwimmen“ in einer Art Wolfram Matrix, die die ursprüngliche Orientierung behalten hat und erzeugen so zwei oder mehrere unterschiedliche Vorzugsorientierungen innerhalb der Schichtebene.



**Abb. 24:** EBSD Aufnahme der 400 nm (a) und der 800 nm (b) Wolframschicht auf Kupfer nach dem Heizzyklus. Die Farbverteilung gibt die unterschiedlichen Orientierungen wieder und ist in (c) für die 400 nm und in (d) für die 800 nm dicke Schicht in Form von Polfiguren dargestellt. Die schwarzen Bereiche konnten nicht indiziert werden.

Während sich durch die Temperatureinwirkung in der Wolframschicht Körner einformen, zeigt das Kupfersubstrat massives Kornwachstum, wie man auch anhand der sich zu wenigen Reflexen reduzierten Debye-Scherer Ringen erkennen kann (Abb. 25).



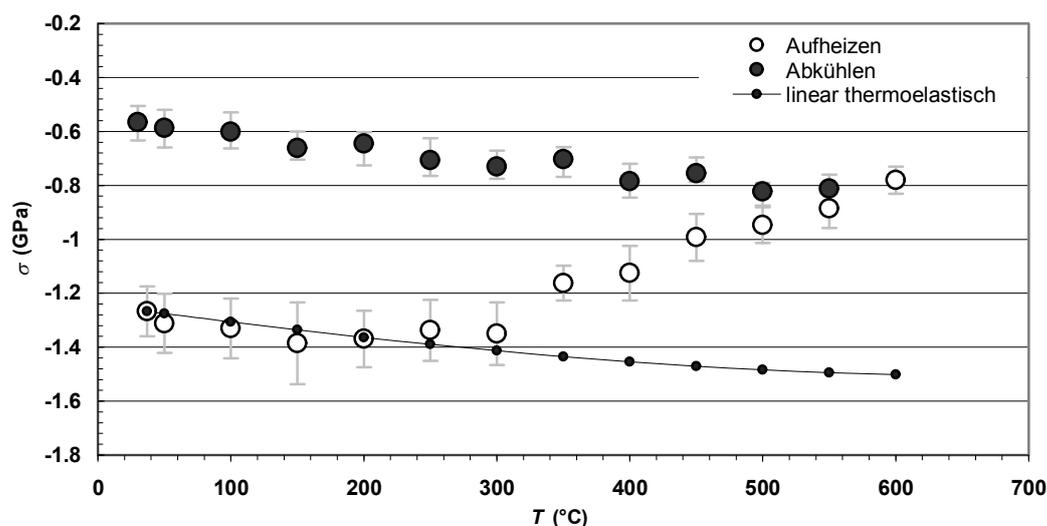
**Abb. 25:** Debye Scherer Ringe für Kupfer und Wolfram der  $800\text{ nm}$  Wolframschicht auf Kupfer nach dem Thermozyklus. Der Kupfering kann nur mehr annäherungsweise ausgemacht werden, da aufgrund der Korngröße nur mehr wenige Körner detektiert wurden.

## 3.2 Spannungsanalyse

### 3.2.1 Wolfram auf Silizium

#### 3.2.1.1 Spannungsentwicklung während Temperatureinwirkung: Röntgenographische Untersuchungen

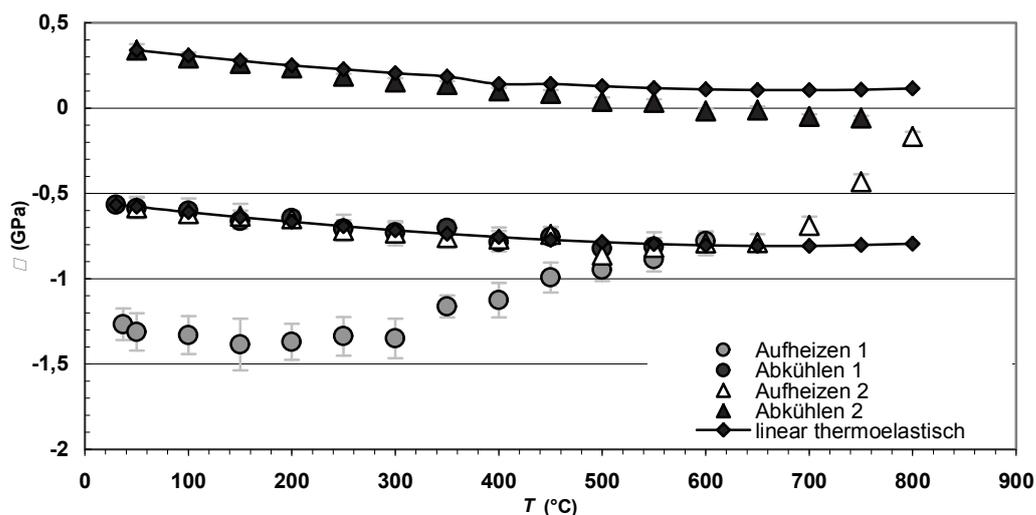
Die temperaturabhängige Spannungsmessung der *74 nm dicken Wolframschicht* auf Silizium wurde am Berliner Synchrotron an der Beamline KMC2 durchgeführt (Abb. 26). Die Erwärmung erfolgte mittels Heizplatte und wurde im Vakuum durchgeführt. Es wurde der Reflex der (321) Ebene bei  $131^\circ$  zur Messung verwendet. Die Auftragungen des Netzebenenabstands über  $\sin^2\psi$  ergaben selten perfekte Linearität. Die Schicht weist bei Raumtemperatur Druckspannung von -1.3 GPa auf und verhält sich bei beginnendem Heizen annähernd linear thermoelastisch. Ab  $200^\circ\text{C}$  ist aber eine mit einer Relaxationsrate von  $0.2 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$  deutliche Abweichung von der thermoelastischen Kurve festzustellen. Die Spannungsrelaxation erreicht zwischen  $300$  und  $450^\circ\text{C}$  vorerst ihr Maximum (bis zu  $2.2 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ ), flaut danach bis  $600^\circ\text{C}$  aber wieder ab (durchschnittlich  $1.4 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ ). Insgesamt werden ca.  $0.6 \text{ GPa}$  abgebaut. Die Abkühlung verläuft linear thermoelastisch und endet bei Raumtemperatur auf einem Spannungsniveau von  $-0.6 \text{ GPa}$ . Die Substrattemperatur von  $450^\circ\text{C}$  scheint im Spannungs-Temperaturverlauf nicht als charakteristischer Wert auf.



**Abb. 26:** Spannungs-Temperaturverlauf der 74 nm Wolframschicht auf Silizium. Die Spannungen liegen bei Raumtemperatur im Druckbereich und beginnt ab 200°C zu relaxieren. Die Abkühlung verläuft linear thermoelastisch.

Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurde ein zweiter Heizzyklus mit einer Maximaltemperatur von 800°C ( $\sim 0.3 T_M$ ) gestartet. Dabei entwickelte sich die Spannung bis 650°C rein linear thermoelastisch, ab 650°C startet erneut Relaxation und es werden mit der 2.5 fachen Relaxationsrate (4.2 MPa/°C) des ersten Heizzyklus weitere 0.6 GPa abgebaut. Nach Erreichen der 800°C baut sich beim Abkühlen bis 200°C über den linear thermoelastischen Anteil hinaus weiter Spannung ab, erkennbar an der durchschnittlich doppelt so großen Steigung der Abkühlkurve (0.6 MPa/°C) im Vergleich zur thermoelastischen Kurve (0.3 MPa/°C).

Bei 500°C durchläuft das System den Punkt der Spannungsfreiheit. Danach bauen sich großteils thermoelastische Zugspannungen auf, was zu einem Spannungsendwert von 0.34 GPa führt. Die Schicht weist nach den beiden Thermozyklen also Zugspannung auf.



**Abb. 27:** Spannungs-Temperaturverlauf der 74 nm dicken Wolframschicht auf Silizium. Es sind beide Thermozyklen dargestellt, wobei der erste bis 600°C und der zweite bis 800°C geführt wurde. Die Spannungen verschieben sich vom Druck- in den Zugbereich.

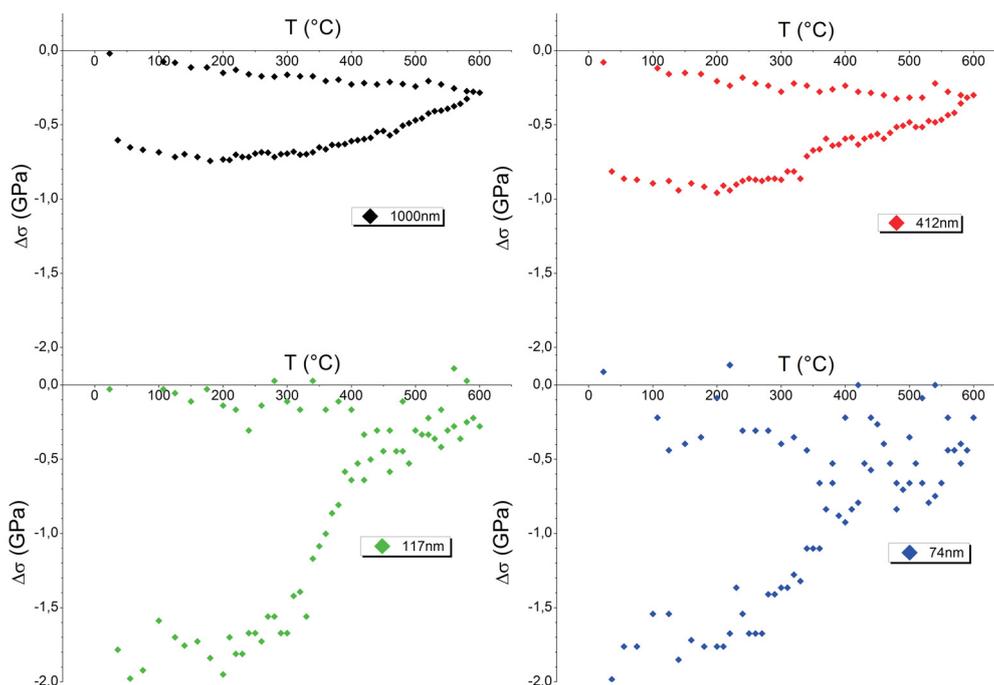
Die Messungen wurden am Erich Schmid Institut wurden fortgeführt. Die 412 nm (Abb. 48) und 1000 nm (Abb. 49) dicke Schicht wurden unter Vakuum bis 600°C geheizt. Die Messungen lieferten wegen zu großer Streuung und Oszillationen der  $\sin^2\psi$  Kurven keine zufrieden stellenden Ergebnisse. Dennoch können einige Feststellungen getroffen werden. So befinden sich beide Schichtsysteme im Herstellzustand im Druckbereich (-2 bis -3 GPa). Ebenfall bei beiden Schichten wurde deutliche Relaxation ab 300°C beobachtet, die zu einem messbaren Spannungsabbau führen.

### 3.2.1.2 Spannungsentwicklung während Temperatureinwirkung: Untersuchungen mittels Substratkrümmungsmethode

Durch Ermittlung der Substratkrümmung der *74, 117, 412 und 1000 nm* W/Si Schichten in Abhängigkeit der Temperatur, wurde, ergänzend zu den röntgenographischen Untersuchungen, die Schichtspannung ermittelt.

Wie aus der relativen Auftragung der Spannung in Abhängigkeit der Temperatur (Abb. 28) zu entnehmen ist, weisen die untersuchten Schichten untereinander Ähnlichkeiten im Spannungs- Temperaturverlauf auf. So ist bei anfänglicher Erwärmung ein linear elastisches Verhalten zu erkennen. Ein erstes Abweichen davon ist aber schon bei 200°C festzustellen; merkliche Spannungsrelaxation ab 300°C. Eine weitere Gemeinsamkeit der Schichten ist die linear thermoelastische Abkühlung.

Beim Vergleich der dünnen (*74 und 117 nm*) mit den dicken (*412 und 1000 nm*) Schichten, fällt ein größerer Spannungsabbau pro °C der dünneren Schichten über ein schmaleres Temperaturintervall auf (Tab. 5).



**Abb. 28:** Spannungs-Temperaturverläufe der Schichtdicken 1000 nm, 412 nm, 117nm, und 74 nm des Systems Wolfram auf Silizium. Die Spannungsauftragung erfolgte relativ.

**Tab. 5:** Der intensivste Spannungsabbau passiert zwischen 200 und 400°C. Die 412 und 1000 nm dicken Schichten weisen dabei einen sehr viel geringeren Spannungsabbau auf als die 74 und 117 nm dicken Schichten.

Schichtdicke [nm]	Spannungsabbau (200<T<400) [MPa/°C]
74	4.2
117	6.5
412	1.8
1000	0.6

Die dünnen Schichten bauen also sehr stark, fast sprunghaft, (der Spannungsverlauf bildet eine S-Kurve) und intensiv Spannungen ab, während die 1000 nm dicke Schicht kontinuierlich, gemäß

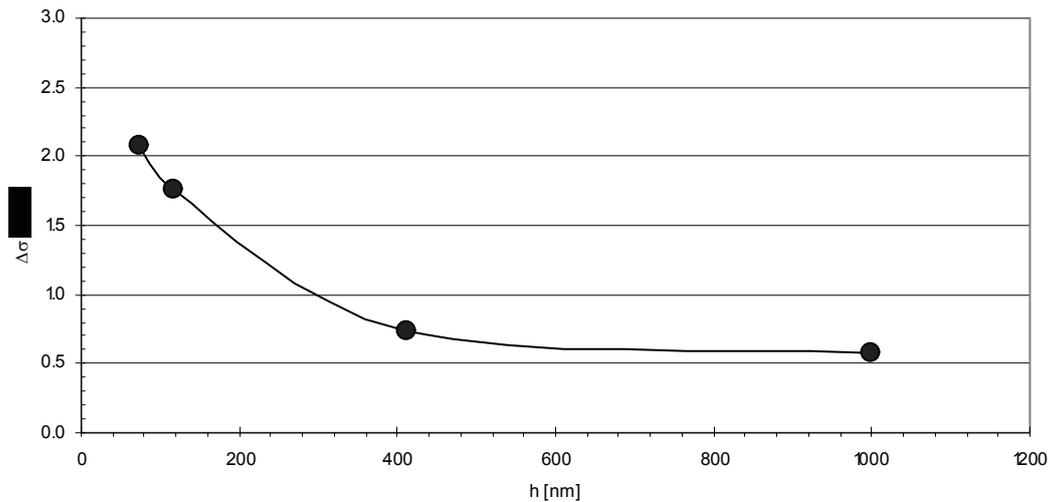
$$\sigma \sim T^2 \quad \text{Formel 10}$$

relaxiert.

Die 412 nm dicke Schicht bildet liegt in der Stärke der Spannungsrelaxation zwischen der 1000 nm Schicht und der 74 bzw. 117 nm dicken Schicht (ein leichter Sprung ist bei ca. 325°C zu erkennen), danach wird die Spannung ebenfalls proportional zu  $T^2$  abgebaut. Zudem ist der S-Kurvenverlauf der dünnen Schichten so stark ausgeprägt, dass sich regelrecht eine „Nase“ ab 400°C ausbildet. Ab dieser Temperatur wird im Vergleich zum Temperaturintervall zwischen 200 und 400°C (4.5 MPa/°C) nur mehr wenig Spannung abgebaut (1.7 MPa/°C).

Weitere Unterschiede zeigen sich in den absolut abgebauten Spannungen, die 74 und 117 nm dicken Schichten bauen 2.7 und 1.8 GPa ab (Abb. 29), die 412 und 1000 nm dicken Schichten 0.6 und 0.7 GPa. Die entspricht einem Zusammenhang von

$$\Delta\sigma \sim h^{-\alpha} \quad \text{Formel 11}$$



**Abb. 29:** Die während des Heizzyklus abgebauten Spannungen nehmen mit abnehmender Schichtdicke gemäß  $\Delta\sigma \sim h^{-\alpha}$  zu. Es wurden dabei jeweils die Spannungen bei Raumtemperatur vor und nach dem Heizzyklus zur Berechnung verwendet.

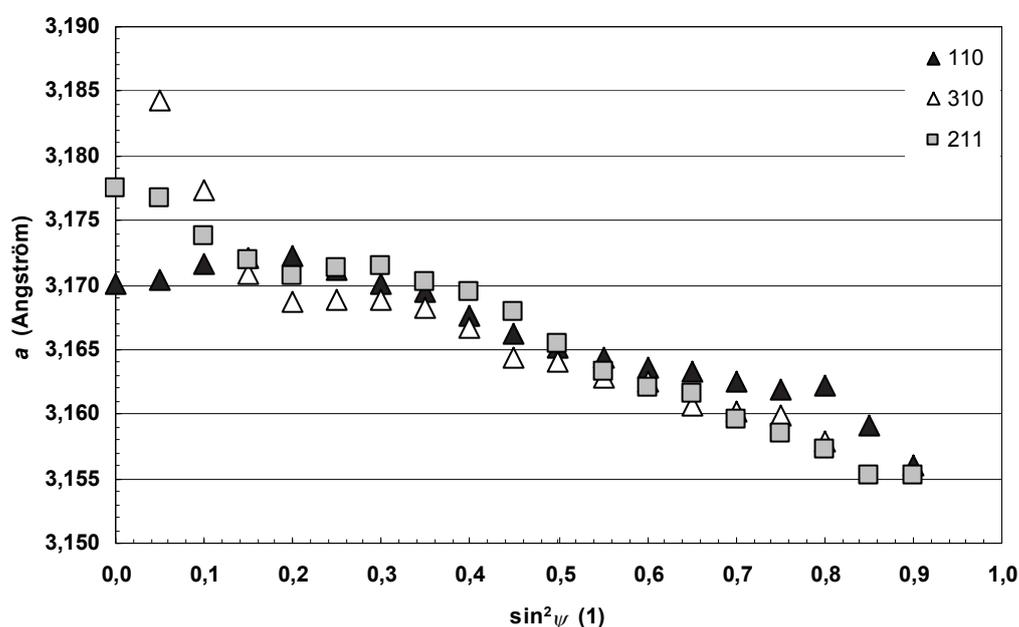
### 3.2.1.3 Analyse der $\sin^2\psi$ Kurven

Es ergaben sich bei Durchführung der Thermozyklen Schwierigkeiten der erhaltenen Netzebenenabstände in Abhängigkeit von  $\sin^2\psi$  (kurz:  $\sin^2\psi$  Kurven). So wurden in allen Messungen Oszillationen in denselben festgestellt; zudem, allerdings nur in den am Erich Schmid Institut durchgeführten Messungen, zeigen die Spannungswerte in Abhängigkeit der Temperatur große Sprünge.

Zur genaueren Untersuchung dieser Phänomene wurde die Verteilung der Gitterkonstante über  $\sin^2\psi$  für 3 verschiedene Reflexe der  $\alpha$  Phase aufgenommen und daraus ein Mittelwert der Spannung berechnet.

Die verwendeten Reflexe wurden zuerst auf Wechselwirkung mit Reflexen der  $\beta$  Phase untersucht, wobei festgestellt wurde, dass sich der (110) Reflex der  $\alpha$  Phase mit dem (210) Reflex der  $\beta$  Phase überlagert und daher hier von Unregelmäßigkeiten in den Geraden ausgegangen werden kann. Normalerweise äußert sich die Überlappung der beiden Reflexe, wie in den Arbeiten von *Ely et al.* [10] nachgewiesen, als Schulter in den Reflexen; dies konnte in der vorliegenden Arbeit aufgrund zu großer Schrittweite allerdings nicht festgestellt werden. Der (211) und der (321) Reflex, die ebenfalls zur Auswertung herangezogen wurden, sollten von Reflexen der  $\beta$  Phase unbeeinflusst bleiben.

In Auftragungen der Gitterkonstante über  $\sin^2\psi$  (Abb. 30) wird der nichtlineare Zusammenhang der beiden Größen deutlich. Insbesondere sichtbar wird die Aufspaltung der Kurven im niedrigen wie auch im hohen  $\sin^2\psi$  Bereich. Dazwischen verlaufen die Kurven mit gleicher Steigung. Es wurde für alle untersuchten Reflexe und Schichtdicken die gleiche Tendenz in der Aufspaltung gefunden. Stets steigt der (310) Reflex im niedrigen  $\sin^2\psi$  Bereich stark an, wohingegen der (110) Reflex ein Absinken der Werte verzeichnet. Diese Aufspaltung ist typisch beim Vorhandensein eines Spannungsgradienten oder von Spannungsinhomogenitäten.



**Abb. 30:** Auftragung des Gitterabstandes  $a$  über  $\sin^2\psi$  der  $1000\text{ nm}$  dicken Wolframschicht auf Silizium. Die Kurven spalten sich sowohl im niedrigen als auch im hohen  $\sin^2\psi$  Bereich auf, was ein Anzeichen für das Vorhandensein von Spannungsgradienten oder Spannungsinhomogenitäten ist.

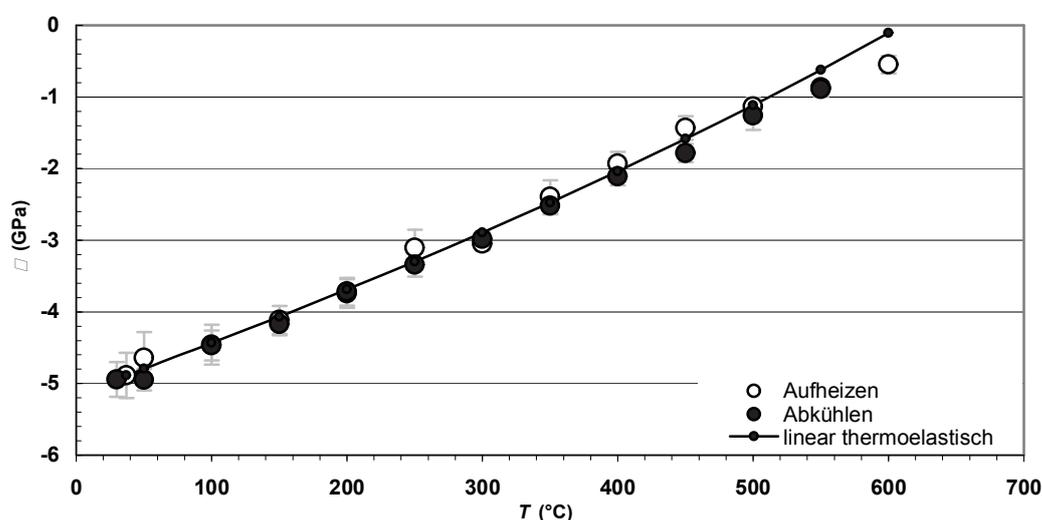
Die Spannungen in den Schichten wurden im Folgenden aus einem reduzierten  $\sin^2\psi$  Bereich, der von  $0.2 - 0.65$  reicht, als Mittelwert der einzelnen Reflexe berechnet. Alle Schichten befinden sich nach der Herstellung im Druckzustand.

## 3.2.2 Wolfram auf Kupfer

### 3.2.2.1 Spannungsentwicklung während Temperatureinwirkung: Röntgenographische Untersuchungen

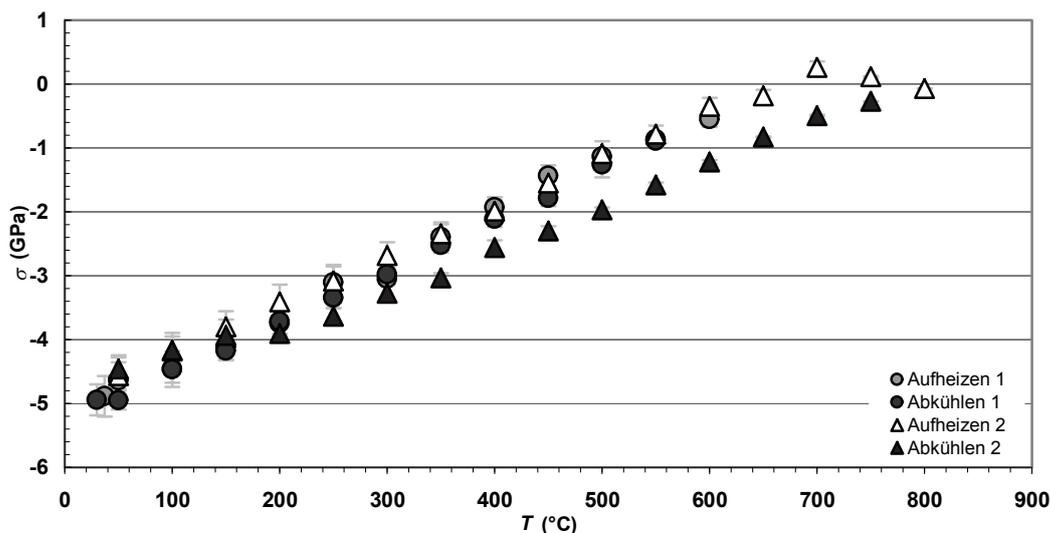
Die Messungen der 100 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer wurden am Berliner Synchrotron ausgeführt. Zur Messung wurde der (310) Reflex verwendet.

Die Spannung bei Raumtemperatur liegt bei -4.9 GPa. Beim Heizen der Probe entwickelten sich die Spannungen, ganz im Gegensatz zum System W/Si, mit zunehmender Temperatur linear thermoelastisch, sodass die Werte nach und vor dem Thermozyklus annähernd ident sind (Abb. 31).



**Abb. 31:** Spannungs- Temperaturverlauf der 100 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer. Das Schichtsystem zeigt linear thermoelastisches Verhalten.

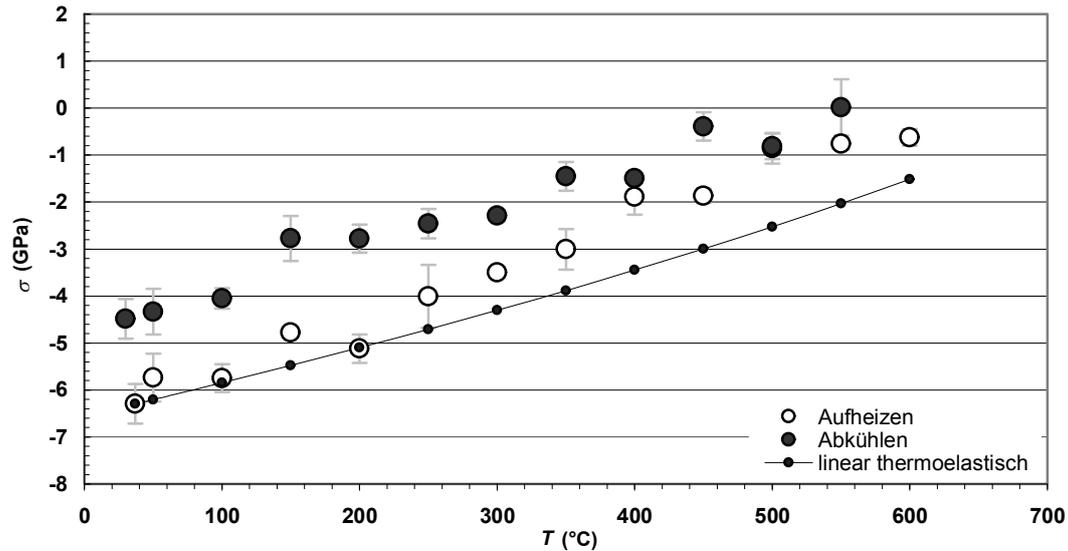
Beim zweiten Thermozyklus (Abb. 32), der bis 800°C geführt wurde, zeigt sich zuerst wiederum linear elastisches Verhalten. Die Druckspannungen werden bis 700°C gänzlich abgebaut, sodass das System spannungsfrei wird und beim weiteren Aufheizen auf 800° auch bleibt bzw. wieder leicht in den Druckbereich sinkt. Beim Abkühlen entsteht eine Hysterese, die Spannungswerte bei tieferen Temperaturen kehren wieder zum Ausgangsniveau zurück.



**Abb. 32:** Spannungs- Temperaturverlauf der  $100\text{ nm}$  dicken Wolframschicht auf Kupfer. Es sind beide Thermozyklen dargestellt, wobei der erste bis  $600^\circ\text{C}$  und der zweite bis  $800^\circ\text{C}$  geführt wurde. Es zeigt sich hauptsächlich linear thermoelastisches Verhalten mit Tendenz zu Relaxation bei Temperaturen oberhalb  $700^\circ\text{C}$ .

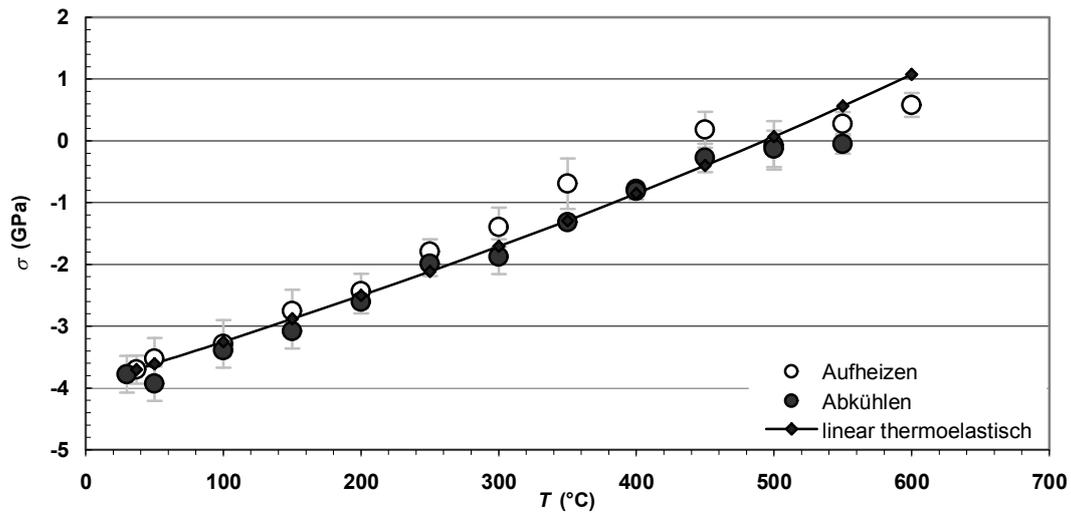
Die temperaturabhängigen Spannungsmessungen der  $200$ ,  $400$  und  $800\text{ nm}$  dicken Wolframschichten auf Kupfer (Abb. 33, Abb. 34 und Abb. 35) wurden am Erich Schmid Institut durchgeführt. Der zur Messung verwendete Reflex (110) der  $\alpha$  Phase wurde dabei möglicherweise von einem an derselben  $2\theta$  Position befindlichen  $\beta$  Reflex überlagert. Etwaige Schultern in den Messdaten, die dafür ein Indiz wären, konnten aufgrund zu großer Schrittweite, nicht festgestellt werden, sehr wohl aber Oszillationen bei Auftragung des Netzebenenabstandes über  $\sin^2\psi$ .

Die  $200\text{ nm}$  dicke Schicht zeigt während des Aufheizens eine deutliche Abweichung vom rein linear thermoelastischen Verhalten. Die Steigung der Aufheizkurve ( $10.7\text{ MPa}/^\circ\text{C}$ ) ist deutlich höher als jene der thermoelastischen Gerade ( $8.4\text{ MPa}/^\circ\text{C}$ ). Im Gegensatz dazu entspricht die Steigung der Abkühlkurve jener der thermoelastischen Gerade. Die Spannungen bei Raumtemperatur liegen nach dem Thermozyklus bei  $-4.5\text{ GPa}$ . Bei Wiederholung der Messung wurde derselbe Verlauf erhalten.



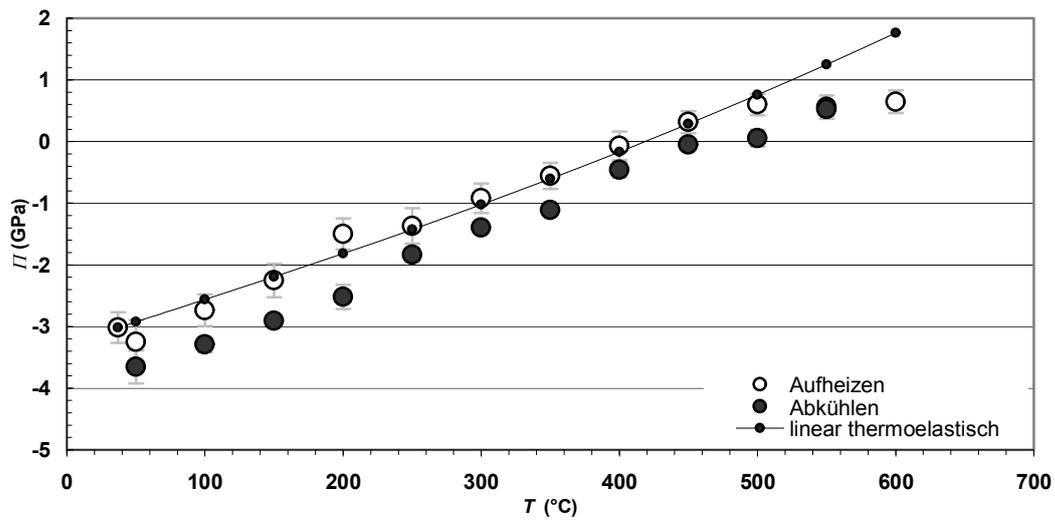
**Abb. 33:** Spannungs- Temperaturverlauf der 200 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer. Während die Abkühlung linear thermoelastisch verläuft zeigt die Aufheizkurve Zeichen von Relaxation.

Die 400 nm dicke Schicht (Abb. 34) weist bei Raumtemperatur Spannungen von -3.7 GPa auf und baut bis 450°C mit 9.1 MPa/°C Spannungen ab. Das bedeutet einen um 14% höheren Spannungsabbau pro °C als bei rein linear thermoelastischem Verhalten. Ab 450°C ist, gleichzeitig mit Erreichen des spannungsfreien Zustandes der Schicht ein Rückgang des Spannungsabbaus auf ein Drittel zu verzeichnen. Bis zur Maximaltemperatur werden dennoch 0.58 GPa Zugspannung aufgebaut. Die Abkühlungskurve verläuft bis 450°C mit geringerer Steigung als jene der linear thermoelastischen Kurve, darunter stimmen beide aber gut überein.



**Abb. 34:** Spannungs-Temperaturverlauf der 400 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer. Der Verlauf zeigt großteils linear thermoelastisches Verhalten. Ab 500°C bzw. dem annähernden Erreichen von Spannungsfreiheit steigt die Spannung nur mehr wenig.

Die 800 nm dicke Schicht weist bei Raumtemperatur eine Spannung von 3.0 GPa auf und zeigt bis 500°C rein linear thermoelastisches Verhalten. Trotz dem Erreichen der Spannungsfreiheit bei ca. 400°C bauen sich noch 0.6 GPa Zugspannung auf. Danach bleibt die Spannung bis zur Maximaltemperatur jedoch konstant. Anschließend kühlt die Schicht linear thermoelastisch ab und es stellt sich eine höhere Druckspannung als vor dem Thermozyklus, nämlich 3.7 GPa ein.



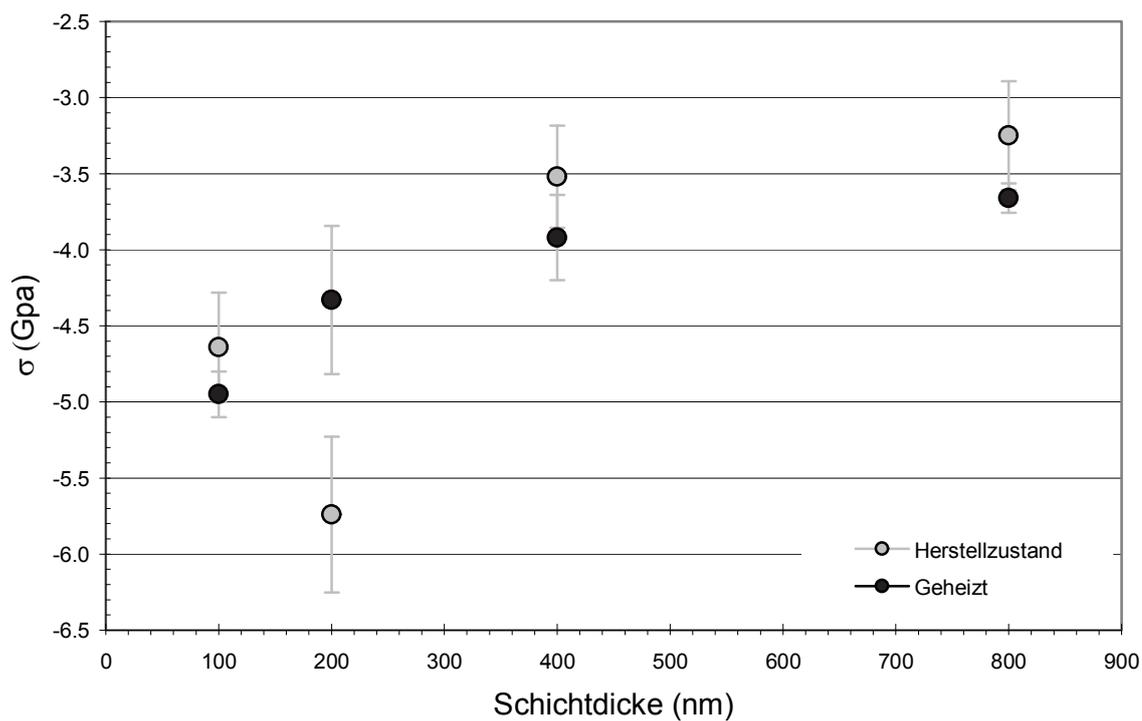
**Abb. 35:** Spannungs- Dehnungsdiagramm der 800 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer. Bis 500°C verläuft die Spannung linear thermoelastisch, weist dann aber konstante Spannungswerte auf.

### 3.2.2.2 Raumtemperaturspannungen

Es konnte auch hier ein Zusammenhang der Spannungen mit der Schichtdicke gemäß

$$\Delta\sigma \sim h^{-\alpha} \quad \text{Formel 12}$$

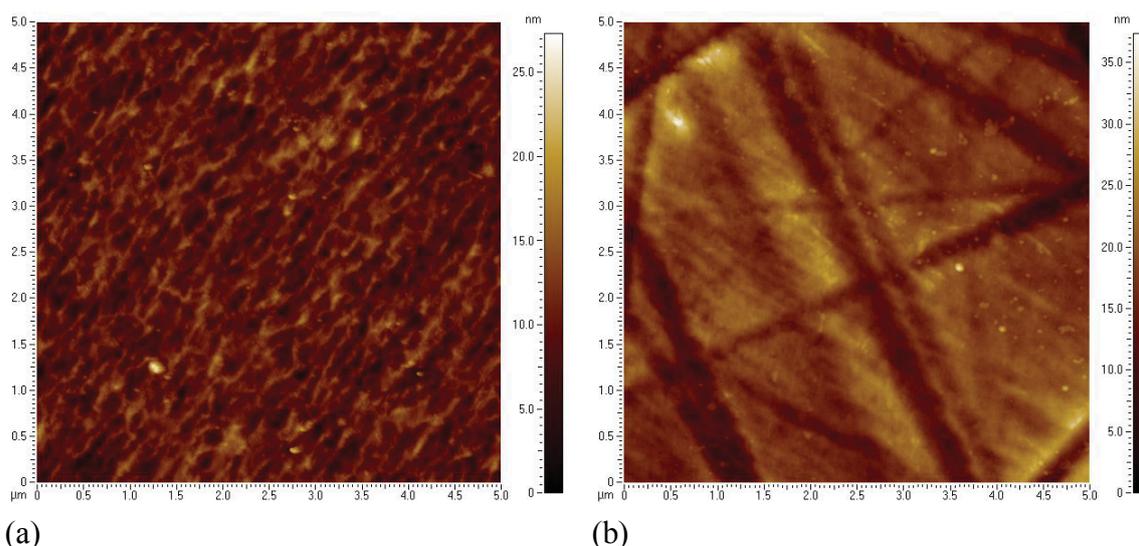
gefunden werden (Abb. 36). Eine Ausnahme bildet dabei die 200 nm dicke Schicht, die im Herstellzustand eine sehr hohe Druckspannung aufweist (siehe Kap. 4.4).



**Abb. 36:** Gegenüberstellung der Spannungen bei Raumtemperatur vor und nach dem Heizzyklus in Abhängigkeit der Schichtdicke der W/Cu Schichten. Abgesehen von der 200 nm dicken Schicht weisen alle Schichten, gemäß  $-h^{-\alpha}$ , mit zunehmender Dicke niedrigeren Spannungszustand auf.

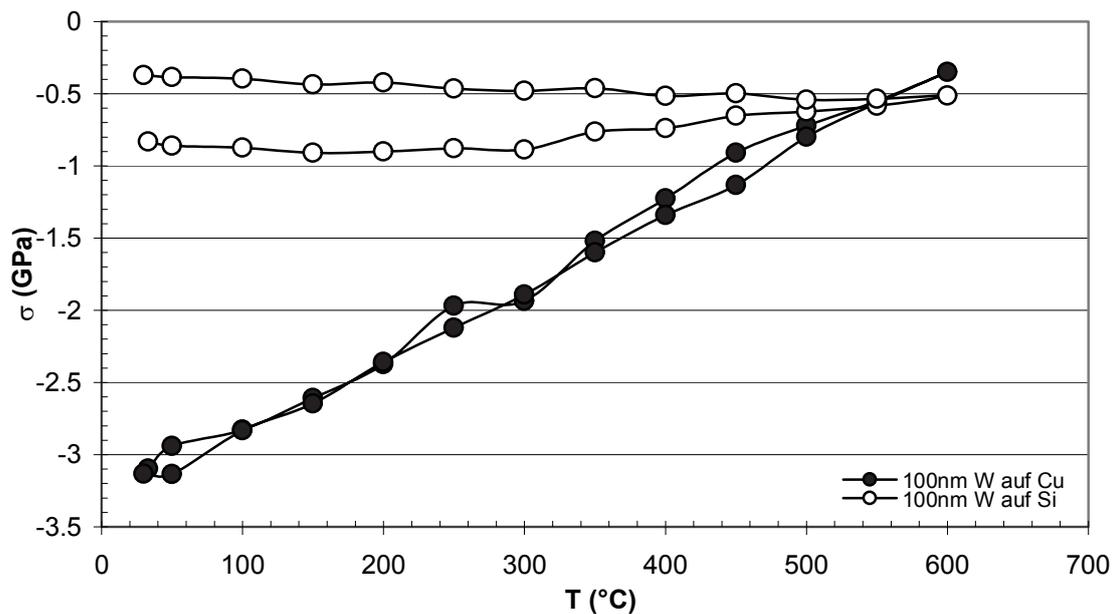
### 3.3 Vergleich der beiden Schichtsysteme

Beide Schichtsysteme sind gekennzeichnet durch eine (111) Vorzugsorientierung, deren genaue Ausprägung von Schichtdicke und Vorgeschichte (Temperatureinwirkung) abhängt. Bei W/Si äußert sich diese als voll ausgebildete Fasertextur im Gegensatz zu W/Cu, bei der sich die Orientierung innerhalb der Schichtebene nicht fasertexturiert, also zufällig, sondern in starker Abhängigkeit zur Orientierung des darunter liegenden Kupferkornes ausbildet. Dabei entwickeln die Wolframschichten auf Silizium eine Kornstruktur mit einer Korngröße im Zehntel Mikrometerbereich, während jene auf Kupfer teilweise mehr als 5  $\mu\text{m}$  (Abb. 37) beträgt. Nach dem Thermozyklus wurde ein Einformen von Körnern in der Wolframschicht auf Kupfer beobachtet, welches zu einer ähnlichen Kornstruktur wie im System W/Si führt, bei welchem keine merkliche Veränderung der Korngröße unter Temperatureinwirkung beobachtet wurde.



**Abb. 37:** Die AFM Aufnahme der 1000 nm dicken W/Si Schicht (a) zeigt die Köpfe der Kristallite und eine leicht schräg ausgerichtete Wachstumsrichtung, im Gegensatz zur AFM Aufnahme der 800 nm dicken W/Cu Schicht (b), welche eine homogene Schicht aufweist.

Die Spannungen in den beiden Schichtsystemen verhalten sich bei Temperatureinwirkung grundsätzlich konträr. Während das System W/Cu zum Großteil linear thermoelastisches Verhalten zeigt, ist bei W/Si ab einer, von der Schichtdicke unabhängigen Starttemperatur Spannungsrelaxation zu beobachten. Aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien sind sowohl die Spannungsniveaus bei Raumtemperatur als auch die gemäß der Thermoelastizität abgebauten Spannungen bei W/Cu um ein Vielfaches größer als bei W/Si (Abb. 38).



**Abb. 38:** Vergleich der zwei Systeme. Während W/Si deutlich Spannungserholung zeigt, weist W/Cu vorwiegend linear thermoelastisches Verhalten auf.

## 4 Diskussion

### 4.1 Ausbildung der Kornstruktur und Orientierung

#### 4.1.1 W/Si

Die Orientierung die eine Schicht während der Abscheidung ausbildet, hängt von den Oberflächen-, Grenzflächen- und Verzerrungsenergien der beteiligten Materialien ab. Für kubisch raumzentrierte Metalle und im Speziellen für Wolfram weist üblicherweise die (110) Ebene die geringste Oberflächenenergie auf [8] und sollte demnach unter Vernachlässigung der weiteren Energieanteile an der Schichtoberfläche mittels EBSD nachweisbar sein. Dies konnte allerdings in den Untersuchungen dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Vielmehr weisen die Schichten des Systems W/Si eine (111) nahe bzw., wie für die *1000 nm* dicke Schicht mittels Röntgendiffraktometrie genauer festgestellt wurde, eine (221) Fasertextur mit (110) und (111) Komponenten auf. Offensichtlich wird das Bestreben nach Minimierung der Oberflächenenergie, welches durch eine (110) Orientierung am Besten realisiert werden würde, von dem Bestreben nach Minimierung der Verzerrungsenergie derart beeinflusst, dass das System die (221) Orientierung an der Schichtoberfläche als Kompromiss wählt.

Kennzeichnend für diese These ist die Tatsache, dass bei den dünneren Schichten eine merkliche Verschiebung der Orientierung in Richtung (110) zu beobachten ist. Hier ist das Verhältnis von Oberfläche zu Inselgrenzfläche größer, weswegen die Oberflächenenergie eine dominantere Rolle einnimmt. Nichtsdestotrotz ist die Bevorzugung einer derart hoch indizierten Ebene, wie der (221) Ebene ungewöhnlich und lässt auf ein sich im thermodynamischen Ungleichgewicht befindliches System schließen, was angesichts der für Wolfram niedrigen Substrattemperatur von  $450^{\circ}\text{C}$  nahe liegend ist. Eine solch niedrige Substrattemperatur führt zu einer eingeschränkten Beweglichkeit der Atome an der Oberfläche und hat eine kleine Korngröße zur Folge. Dies spiegelt sich in den Ergebnissen, die eine Korngröße im Zehntelmikrometerbereich aufweisen, was knapp dem Zehntel der jeweiligen Schichtdicke entspricht, wieder.

Wie schon in Kapitel 2.1.1 beschrieben und für die in dieser Arbeit untersuchten Proben nachgewiesen, liegen dünne Wolframschichten im thermodynamischen Ungleichgewicht zweiphasig, als  $\alpha$  und  $\beta$  Phase vor. Bisher wurde dies nur für bis zu 200 nm dicke Proben festgestellt [3], in dieser Arbeit wurde die  $\beta$  Phase aber auch in

der 1000 nm dicken Schicht gefunden. Dabei unterscheiden sich die in der Literatur von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten in Beschichtungsart und Substrattemperatur. Man kann also davon ausgehen, dass die Existenz der  $\beta$  Phase und ihr Anteil am Gesamtvolumen stark von diesen Faktoren abhängen und dementsprechend weitere Parameterstudien, ergänzend zu den Untersuchungen von Djerdj *et al.* [4] von Interesse wären.

### **Veränderung der Mikrostruktur während des Heizzyklus**

Nachdem die Schichten sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden ist bei erneutem Energieeintrag, wie einem Heizzyklus mit einer Veränderung der Mikrostruktur und einer damit verbundenen Spannungsrelaxation zu rechnen. Allerdings muss beachtet werden, dass Vorgänge dieser Art üblicherweise erst ab 50-100°C über der Substrattemperatur bei Beschichtung [22], also in diesem Fall bei 500-550°C, und oft erst ab  $0.3 T_M$  beginnen.

Die nach dem Heizzyklus ( $T_{\max} = 600 \text{ °C}$ ) beobachtete Kornstruktur, entspricht einer beginnenden Zone T Struktur nach Grovenor [19]. Bei dem vorhandenen Restgasdruck von 2-3 Pa und der homologen Temperatur von  $0.2 T_M$  war dies zu erwarten. Die Temperatureinwirkung bewirkt also keine Veränderung diesbezüglich, Was die Korngröße angeht, kann diese Vermutung bestätigt werden; sie ändert sich nicht signifikant.

Sehr wohl ist eine leichte Veränderung der Orientierung festzustellen. Was in der Farbdarstellung der Orientierungsaufnahmen im REM mittels EBSD, als eine Änderung der Farben von violett nach hellblau bzw. grün [Abb. 21] erkennbar ist, entspricht einer Drehung der Ebenen an der Oberfläche von (111) nach (221) bzw. (110). Dies ist aus energetischer Sicht für das System sinnvoll, da letztere Ebenen die geringste Oberflächenenergie aufweisen. Diese Beobachtung konnte durch die Messung mittels Röntgendiffraktometrie nur teilweise bestätigt werden. Es wurde hierbei zwar die (221) Ebene als Vorzugsorientierung bestätigt, allerdings wurde keine Veränderung dieser nach dem Thermozyklus festgestellt, was aber mit der größeren Eindringtiefe der Röntgenstrahlen im Vergleich zum Elektronenstrahl und dem damit größeren erfassten Volumen zusammenhängt. So ist eine selektive Anpassung der obersten Körner denkbar, während die nicht im Kontakt mit der Umgebung stehenden Körner unverändert bleiben. Dieser Unterschied kann in den röntgenographischen Messungen unbemerkt bleiben.

Grundsätzlich wird ein Umwandeln der  $\beta$  in die  $\alpha$  Phase bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C erwartet [3]. In den durchgeführten  $\Theta/2\Theta$  Analysen zeigt sich ein Fortbestehen der  $\beta$  Phase auch nach dem Heizzyklus bis 600°C, was bedeutet das Zeit

und Temperatur offensichtlich nicht ausreichen um den Umwandlungsprozess abzuschließen.

Während des Heizzyklus ist eine  $WSi_2$  Verbindungsbildung denkbar [18] aber aufgrund der  $SiN_x/SiO_x$  Diffusionssperre unwahrscheinlich.

#### 4.1.2 W/Cu

Im Gegensatz zum System W/Si wächst die Schicht im System W/Cu auf einer kristallinen Oberfläche auf. In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass dies einen beträchtlichen Einfluss auf die Ausbildung der Mikrostruktur und Orientierung ausübt. So ist beobachtet worden, dass sich die Schicht sowohl ihrer Korngröße als auch Orientierung nach dem Substrat anpasst. Bezüglich Erstem ist ein Übernehmen der Kupferkorngröße erkennbar, bezüglich Zweitem, kann man von einer definierten Orientierungskorrelation zwischen dem kubisch flächenzentriertem Kupfer und kubisch raumzentriertem Wolfram ausgehen. Dies wird insbesondere in **Abb. 21** sichtbar, in der die Grenzen eines Kupferzwillings als Orientierungsänderung in der Wolframschicht erkennbar sind. Dies bedeutet, dass das System zusätzlich zur Oberflächen- und Verzerrungsenergie, die Energie der Grenzfläche W-Cu einen maßgeblichen Einfluss auf die Entwicklung der Mikrostruktur hat (ansonsten gelten die gleichen energetischen Gesetzmäßigkeiten wie in Kap. 4.1.1 beschrieben). Dieser Aspekt beeinflusst vor allem die Orientierung innerhalb der Schichtebene, also die Ebenen normal zur Oberfläche. Sie sind innerhalb den Grenzen eines Kupferkornes annähernd gleich ausgerichtet und ändern sich nur nach Erreichen einer Kupferkorn- oder einer Zwillingsgrenze. Weniger beeinflusst dies die sich an der Oberfläche einstellende Orientierung. Sie stellte sich, gleich wie beim System W/Si, als (111) nahe heraus. Wie sich nun die genaue Beziehung zwischen Kupfer- und Wolframorientierung ausbildet, könnte durch weitere EBSD Untersuchungen vom unbeschichteten Substrat und der Schicht lokal festgestellt werden.

Erstaunlich ist des Weiteren eine relativ große (bis zu 16%) kontinuierliche Verdrehungen der Ebenen (**Abb. 21 (a), (b)**). In der  $400\text{ nm}$  dicken Schicht erfolgt sie ohne (das heißt, die Ebenen drehen sich kontinuierlich in Schritten unter  $5^\circ$ ), in der  $800\text{ nm}$  dicken Schicht mit der Bildung von Klein- oder Großwinkelkorngrenzen. Dieses Phänomen kann nur durch den Versuch des Systems, durch eine günstige Versetzungsanordnung Verzerrungsenergie abzubauen, erklärt werden und wird später noch näher erklärt werden.

Prinzipiell ist die Ausbildung dieser Orientierungskorrelation überraschend, da die niedrige homologe Temperatur von  $0.2 T_M$  zu einer geringen Adatombeweglichkeit und damit zu einer hohen Keimdichte am Substrat führt. Das ließe kleine Körner wie

beim System W/Si erwarten. Um zu der beobachteten Mikrostruktur zu führen, müsste es demnach so sein, dass sich alle Keime auf einem Kupferkorn von vornherein gleich ausrichten. Oder aber, die Diffusion der Wolframatome auf Kupfer ist um ein Vielfaches schneller als auf dem amorphen  $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x$ , wodurch ankommende Atome schneller schon vorhandene Keime „finden“ und dort gebunden werden. Begünstigt wird diese Art des Wachstums jedenfalls von der vergleichsweise geringen Wachstumsrate (0.05 nm/min).

Da auch in diesem System die metastabile Wolfram  $\beta$  Phase festgestellt wurde, wird hier ebenfalls von einem System weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen. Wie schon für das System W/Si erklärt, ist diese Vermutung wegen der niedrigen Substrattemperatur und dem vergleichsweise hohen Argonrestgasdruck während der Beschichtung, nahe liegend.

Verbindungsbildung kann zwischen Wolfram und Kupfer ausgeschlossen werden da die beiden Elemente keine Löslichkeit miteinander zeigen. Die Haftung beruht also rein auf Adhäsion.

### **Veränderung der Mikrostruktur während des Heizzyklus**

Während sich das System W/Si mikrostrukturell nur wenig verändert, wurden beim System W/Cu signifikante Änderungen beobachtet. Überraschend ist vor allem, das Einformen von Körnern innerhalb der, vor dem Heizzyklus, gleich orientierten Bereiche.

Ansätze dazu, in Form von vereinzelt kleinen Körnern innerhalb der großen Körner sind schon vor dem Heizzyklus erkennbar (Abb. 21 (c), (d)). Da in der 400 nm dicken Schicht vor dem Heizzyklus keine dieser kleinen Körner erkennbar sind, kann geschlossen werden, dass zur Korngrenzenbildung eine gewisse Aktivierungsenergie (für das „zum Laufen bringen“ der Versetzungen) benötigt wird, welche offensichtlich teilweise aus der Beschichtungswärme entnommen werden kann. Dementsprechend bildet die 800 nm dicke Schicht, welche längere Zeit auf Beschichtungstemperatur war, kleine Körner aus und die 400 nm dicke Schicht nicht. Durch den neuerlichen Energieeintrag des Heizzyklus kann aber die thermische Schwelle auch bei der 200nm dicken Schicht endgültig überwunden werden und die Formation von Großwinkelkorngrenzen findet statt. Die maßgebliche Triebkraft hinter diesem Phänomen ist vermutlich der Abbau von Verzerrungsenergie. Wie schon erwähnt weisen die ursprünglichen Schichten signifikante aber unter  $5^\circ$  liegende Orientierungsänderungen innerhalb eines Kornes auf. Diese können entweder durch große Dehnungen des Gitters oder durch den Einbau von Fehlpassungsversetzungen realisiert werden, was beides Energie kostet. Offensichtlich kann der energetische Zustand verringert werden, indem diese sehr verspannte Struktur aufgelöst und durch

die Bildung von kleinen Körnern ersetzt wird. Die Bildung von neuer (Korn-) Grenzfläche wird dabei in Kauf genommen. Der Vorgang der Korngrenzenbildung wird durch die kurze Zeit auf erhöhter Temperatur gestoppt und es bleiben unveränderte Gebiete zwischen den neuen Körnern zurück. Dies wird erkennbar durch das Aufscheinen einer zweiten oder mehrerer Vorzugsorientierungen in den Polfiguren (Abb. 24 (c), (d)). Sie entsprechen der ursprünglichen Wolframmatrix und den neuen darin eingebetteten Körnern.

Generell ändert sich die Orientierung aber nur wenig. Es ist eine leichte Verschiebung der Vorzugsorientierung in Richtung (110) zu erkennen, welche bei der dünneren Schicht stärker ausgeprägt ist. Dies wurde bei W/Si auch schon beobachtet und ist auf die mit abnehmender Schichtdicke dominanter Rolle der Oberflächenenergie im Vergleich zur Verzerrungsenergie ((110) besitzt die niedrigste Oberflächenenergie) zurückzuführen.

Ein Einfluss des Substrates auf die Eiformung der Körner ist auch denkbar. Bei Temperaturen bis 600°C ist massives Kornwachstum beobachtet worden. Dies würde die Wolframschicht zwingen sich bezüglich Orientierung und Korngröße anzupassen.

## 4.2 Entstehung der Eigenspannungen

### 4.2.1 W/Si

Die resultierende Eigenspannung einer Schicht kann als Summe von thermischen, Wachstums- und Gitterfehlpassungsspannungen mit dem Substrat gesehen werden, wobei Fehlpassungsspannungen in diesem Fall wegen der amorphen  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$  Diffusionssperre nicht zu erwarten sind. Diese dient vielmehr als Versetzungssenke durch die es zu Spannungsabbau kommen kann.

Die in den vorliegenden Schichten beobachtete Druckspannung ist also ein Ergebnis der ersten beiden Faktoren, wird aber zudem stark von den verwendeten Beschichtungsparametern, wie der homologen Temperatur  $T_S/T_M$  und dem Argonrestgasdruck, beeinflusst [21]. Dies und der Einfluss der Zweiphasigkeit bzw. der  $\alpha$  -  $\beta$  Umwandlung sollen im Folgenden diskutiert werden.

Beim Abkühlen von der Beschichtungstemperatur zu Raumtemperatur müssten sich rein thermoelastisch 0.2 GPa Zugspannung entwickelt haben. Tatsächlich weist die Schicht allerdings rund -1.3 GPa Druckspannung auf. Diese entstammt vermutlich aus Wachstumsprozessen bzw. vor allem den Umgebungsbedingungen während der Beschichtung selbst, wie dem Bombardement mit Teilchen des Argongases und des Beschichtungsmaterials. Mit einem Wert von -1.3 GPa Druckspannung liegt der in dieser Arbeit bestimmte Wert deutlich unter schon bekannten Literaturwerten wie

jenem von Durand *et al* [5], der die Spannung in einer 100 nm dicken Schicht auf Silizium mit -5.2 GPa bezifferte oder von Ely *et al* [10], der in einer Multilagenschicht auf Silikatglas einen Druckspannungsgradienten mit maximal -6 GPa feststellte. Vergleichbare Werte zu der vorliegenden Arbeit ergaben jedoch Untersuchungen von Maier *et al* [12] von Wolfram auf feinkörnigem Graphit (-1.7 GPa) und CFC (-0.1 GPa parallel und -0.5 GPa quer zur Faserachse).

Generell ist anzumerken, dass Beschichtungsvorgänge Prozesse sind, die zu einer thermodynamisch instabilen Struktur mit hoher Defektdichte führen. Umso mehr, wenn bei einer geringen homologen Temperatur  $T_M$  und hohen Argonrestgasdrücken beschichtet wird [21]. Ersteres trifft für das bei  $0.2 T_S/T_M$  abgeschiedene Wolfram sicher zu und führt zu geringer Adatommobilität und damit zu hoher Keimdichte, kleinen Körnern und einem hohen Anteil an Korngrenzfläche. Die beobachtete Korngröße unterstützt diese Aussage, da sie, abhängig von der Schichtdicke, bei 40 - 200nm weit unter der im Gleichgewicht erreichten Korngröße von 1-2 mal der Schichtdicke liegt [13]. Durch die niedrige Substrattemperatur wird auch die Ausheilung von Defekten, was üblicherweise zu Zugspannungen führt, erschwert. Mit 2-3 Pa Druck liegt des Weiteren ein vergleichsweise hoher Argonrestgasdruck vor. Es ist anzunehmen, dass durch Kollision der Argonatome und -ionen mit der Schichtoberfläche und den Wolframatomen Argon einerseits in das Gitter implantiert wurde, und andererseits durch Herausschießen von Schichtatomen Leerstellen und interstitielle Atome [19], also eine insgesamt erhöhte Defektdichte erzeugt hat. Diese Faktoren und das „atomare Sandstrahlen“ ( „Atomic Peening“ Modell, Kap. 2.1.2), führen zu dem Druckspannungszustand, wie er in dieser Arbeit beobachtet wurde.

Wie schon erwähnt, ist rein thermoelastisch bei einer Abkühlung um 430°C (Beschichtungstemperatur zu Raumtemperatur) ein Aufbau von Zugspannungen von 0.2 GPa zu erwarten. Tatsächlich wurden bei Raumtemperatur aber Druckspannungen von  $> 1$  GPa gemessen. Das würde bedeuten, dass die Schicht unter großen Druckspannungen abgeschieden worden ist. Eine genaue Aussage ist allerdings wegen der eventuell bei 200°C beginnenden Phasenumwandlung allerdings nicht möglich.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Eigenspannung ist die zweite Phase  $\beta$ . Da sie eine andere Kristallstruktur (A15) und eine um 40% größere Gitterkonstante als die  $\alpha$  Phase besitzt sind auf jeden Fall Einflüsse auf den Spannungszustand zu erwarten. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, gibt es zur Erklärung der Art dieses Einflusses bereits erste Modelle; in dieser Arbeit wurde dies jedoch nicht näher untersucht und könnte somit noch Gegenstand weiterer Forschung sein.

## 4.2.2 W/Cu

Betrachtet man die Spannungen im System W/Cu bei der Beschichtungstemperatur von 450°C (also bei Erreichen jener Temperatur während des Thermozyklus), so zeigen die 800 und 400 nm dicken Schicht wenig bzw. leichte Zugspannungen (<0.5 GPa) (Abb. 34 und Abb. 35). Höhere Spannungen wurden demnach schon während der Beschichtung abgebaut, oder, es wurden gar keine nennenswerten Spannungen eingebracht. Die hohen Druckspannungen bei Raumtemperatur resultieren hier jedenfalls hauptsächlich aus dem Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten (dies entspricht 3.3 GPa) und liegen damit deutlich höher als jene im System W/Si und W/CFC.

Anders verhalten sich die 100 und 200 nm dicken Schichten. Sie erreichen bei 450°C nicht Spannungsfreiheit und weisen Druckspannungen von knapp 2 GPa auf. Sie wurden also unter Druck beschichtet. Wie auch beim System W/Si ist diese Druckspannung unter anderem durch „Atomic Peening“ zu erklären [5]. Es wird dadurch eine hohe Fehlstellendichte, die aus Leerstellen, implantierten Argon und inter- und substitutionellen (Fremd-) Atomen besteht, erreicht. Dazu addiert sich die thermische Fehlpassungsspannung.

Es ergibt sich daraus annähernd ein  $\sigma \sim h^{-\alpha}$  Verlauf (Abb. 36), wie er auch schon für das System W/Si und in verschiedenen Arbeiten über Hartstoffschichten ([19]; [20]) beobachtet wurde. Eine Ausnahme bildet, aufgrund Unregelmäßigkeiten in der Auswertung, die auf die Zweiphasigkeit des Wolframs zurückzuführen sind, die 200 nm dicke Schicht beim Aufheizen (siehe Kap. 4.4.2).

## 4.3 Eigenspannungsentwicklung während des Thermozyklus und Zusammenhang mit den mikrostrukturellen Veränderungen

### 4.3.1 W/Si

Bedingt durch dieses metastabile Gleichgewicht, ist das System bestrebt seinen Energiezustand zu verringern und kann dies durch Erholung (Ausheilung von Defekten, Bildung von günstigen Versetzungsanordnungen) und Kornwachstum (Einsparung von Grenzfläche) realisieren, welche frühestens bei 50 – 100°C über der Beschichtungstemperatur [22] starten.

In den bis 600°C geheizten Schichten konnten deswegen erwartungsgemäß keine signifikanten Veränderungen beobachtet werden. Es fand kein Kornwachstum statt, und die Orientierung änderte sich nur leicht.

Während also die Mikrostruktur nur leichte Veränderungen aufweist, zeigen die Spannungs – Temperaturverläufe schon bei sehr niedriger Temperatur (~200-300°C) deutliche Anzeichen von Relaxation. Es kann angenommen werden, dass die  $\beta - \alpha$  Umwandlung, deren Start in früheren Arbeiten [3] mit 135°C angegeben ist, hierauf einen Einfluss ausübt. Der Unterschied zu der in dieser Arbeit festgestellten Starttemperatur von ca. 200°C kann auf die verschiedenen Beschichtungsparameter und –arten zurückgeführt werden. Es wurden damit unterschiedliche thermodynamische Zustände und Triebkräfte erreicht, die im Endeffekt zu unterschiedlichen Umwandlungsstarttemperaturen führten.

Alternativ könnte das Erreichen der Fließspannung von Wolfram für diese plötzliche Spannungserholung verantwortlich sein. Die Fließspannung liegt für Massivmaterialien bei 300°C bei ca. 1.1 GPa Zugspannung [23], ist aber unter Druckspannung üblicherweise höher. Zusätzlich kommt bei einer Dicke von 74 nm auch schon der Größeneffekt zu tragen (Erhöhung der Fließgrenze) und so ist die beobachtete Spannung von -1.3 GPa bei 300°C als Fließspannung denkbar.

Als dritter möglicher Grund für das Einsetzen von Erholung ist eventuell auf die Ungenauigkeit der Temperaturmessung während der Beschichtung zurückzuführen. Da nämlich nicht die Temperatur des Substrates selbst, sondern nur jene des Heizers gemessen wurde, ist eine wesentlich niedrigere Beschichtungstemperatur als 450°C denkbar, beispielsweise 200°C, der kritischen Temperatur, ab welcher das Einsetzen von Spannungsrelaxation beobachtet wurde. Dies und die sehr hohe Grenzflächen- und Defektdichte könnten den sehr frühen Spannungsabbau erklären.

Wie in 3.2.1.1 beschrieben sind die Intensität der Spannungsrelaxation und damit auch die werkstofflichen Vorgänge temperaturabhängig. Die Spannungs-Temperaturkurve bildet beim Aufheizen eine S-Kurve, mit einer Phase geringer, dann maximaler und schließlich wieder geringer Relaxation. Für die anfängliche Relaxation kann die  $\beta - \alpha$  Phasenumwandlung verantwortlich gemacht werden. Diese scheint bei 450°C, wegen der abflachenden Kurve, größtenteils abgeschlossen und wird ab 500°C schon von der beginnenden Erholung überlagert, welche ab 650°C deutlich an Intensität gewinnt. Die Schicht verhält sich beim zweiten Temperaturzyklus, wie auch schon für Hartstoffschichten [19] beobachtet wurde, bis zur Maximaltemperatur des ersten Zyklus rein thermoelastisch, beginnt sich aber, wie schon erwähnt, ab 650°C intensiv zu erholen. In diesem Stadium beginnt Defektausheilung, was zu Zugspannungen führt, die in diesem Fall die Druckspannungen abbauen. Die Relaxation setzt sich auch während der Abkühlung fort aber es ist, im Gegensatz zu anderen Arbeiten [11], keine kritische Temperatur, ab welcher die Abkühlung nur

mehr linear elastisch abläuft, erkennbar. Üblicherweise ist dies anhand einer abrupten Änderung der Steigung, welche das Einfrieren der Defekte kennzeichnet, typischerweise im Bereich der Beschichtungstemperatur, erkennbar. In der vorliegenden Arbeit ist also auch beim Abkühlen noch fortwährende Phasenumwandlung und Erholung denkbar.

Die Messungen mittels Krümmungsmethode zeigen zusätzlich, dass die Art des Spannungsverlaufes von der Schichtdicke abhängt. So ist in der dicksten Schicht noch kein Spannungssprung erkennbar während dieser in den dünnsten Schichten sehr ausgeprägt ist. Dies könnte man einerseits auf einen mit abnehmender Schichtdicke zunehmenden Volumsanteil an  $\beta$  Phase und damit durch die Umwandlung größeren Spannungsabbau zurückführen, was noch nachzuweisen wäre, oder einen Spannungsabbau durch plastische Verformung des Siliziumsubstrat bzw. einen Fließbeginn der  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$  Diffusionssperre. Im letzteren Fall wäre die Gültigkeit der Stoney Formel nicht mehr gegeben.

### 4.3.2 W/Cu

Im Gegensatz zum System W/Si verläuft bei W/Cu das Aufheizen über große Temperaturbereiche linear thermoelastisch. Dabei zeigen alle Schichten ähnliches Verhalten, das nun genauer analysiert werden soll. Vorneweg muss bemerkt werden, dass die *200 nm* dicke Schicht etwas aus der Reihe fällt, worauf später noch eingegangen werden wird und was vorerst unberücksichtigt bleibt.

Generell weisen alle vier untersuchten Schichten ab  $500^\circ\text{C}$  verringerte Steigungen in den Spannungs- Temperaturverläufen auf, egal ob sie sich zu diesem Zeitpunkt im Druck oder Zug befinden. Die Starttemperatur von  $500^\circ\text{C}$  liegt  $\sim 50^\circ\text{C}$  über der Beschichtungstemperatur und ist charakteristisch für das Einsetzen von Erholungsprozessen [11]. Wie für Hartstoffschichten bereits untersucht, startet hier Defektausheilung und Versetzungsbewegung. Für die *400* und *800 nm* dicken Schichten ist dies gut nachvollziehbar, da der thermoelastischen Spannungserhöhung dadurch entgegengewirkt wird, was in den Spannungs-Temperaturverläufen ab  $500^\circ\text{C}$  erkennbar ist. Wie schon erwähnt ist dies jene Temperatur, ab welcher genug Energie vorhanden ist um etwaige Aktivierungsschwellen zu überwinden, darum ist dies vermutlich auch der Zeitpunkt, ab dem die beobachtete Korneinformung beginnt. Darunter ist die bei der Beschichtung entstehende Mikrostruktur eingefroren, erst nach der besagten Anlaufphase von  $50^\circ\text{-}100^\circ\text{C}$  über der Beschichtungstemperatur beginnt sie sich zu verändern [22].

Die *100* und *200 nm* Schicht betrachtend, würde dies allerdings bedeuten, dass die startenden Prozesse die Druckspannung aufrecht erhalten, da hier noch

thermoelastisch Spannung abgebaut wird. Dies ist unwahrscheinlich. Zur endgültigen Klärung jener Phänomene wären weitere Mikrostrukturuntersuchungen anzuraten. Die Abkühlung läuft bei allen W/Cu Schichten ab 500°C linear thermoelastisch und die Spannungen bei Raumtemperatur entsprechen wiederum dem Zusammenhang aus Formel 12. Erstaunlich ist, dass sich nun auch die 200 nm dicke Schicht gut dazufügt. Dies soll in Kap. 4.4.2 noch genauer diskutiert werden.

## 4.4 Nichtlinearität der $\sin^2\psi$ Kurven

### 4.4.1 W/Si

Trägt man bei bekannten elastischen Konstanten die experimentell ermittelten Werte für den Netzebenenabstand  $d$  über  $\sin^2\psi$  auf so ergibt sich eine Gerade. Aus der Steigung dieser kann von Formel 6 ausgehend die Spannung der untersuchten Probe ermittelt werden. Ist diese Linearität nicht gegeben, erwachsen daraus Schwierigkeiten bei der Auswertung.

Prinzipiell ist diese Linearität nur bei Werkstoffen mit ideal isotropen elastischen Konstanten gegeben. Wolfram gehört neben Aluminium zu den wenigen Werkstoffen die diese elastische Isotropie aufweisen. Trotzdem zeigten die gemessenen Kurven meist Oszillationen oder Ausreißer. Bei Ausschluss elastischer Anisotropie kann dies noch auf plastische Verformung (in diesem Fall sehr unwahrscheinlich) und dem Vorhandensein eines Spannungsgradienten zurückzuführen sein. Durch Letzteres in Verbindung mit der Zweiphasigkeit kann das Problem erklärt werden.

Es wurden die Reflexe (110), (210) und (321) der  $\alpha$  Phase für die Auswertung herangezogen, wobei der (110) Reflex beinahe an exakt der gleichen  $2\Theta$  Position wie der (210) Reflex der  $\beta$  Phase liegt. Es ist also möglich, dass sich während Erwärmung die Gitterabstände einer Phase vergrößern und die der anderen Verkleinern, was bei einer Überlagerung der Reflexe das Wandern eines Reflexes nach rechts und des anderen nach links zur Folge hätte. Werden nun zu große Schrittweiten verwendet oder streuen die Werte ist dieser Effekt nicht unmittelbar erkennbar und verschiebt scheinbar willkürlich die Position des Maximums der untersuchten Reflexe, was zu unerklärlichen Oszillationen in der Auftragung des Netzebenenabstandes gegenüber  $\sin^2\psi$  führt. *Ely et al.* [10] wiesen bereits starke Spannungsgradienten für Schichten dieser Art nach. In der vorliegenden Arbeit konnten diese Theorie bestärkt werden, da eine Aufspaltung in der Auftragung der Netzebenenabstände gegenüber  $\sin^2\psi$  für verschiedene Reflexe beobachtet wurde (Abb. 30). Diese Änderung der Steigung bedeutet, dass in den unterschiedlichen Tiefen der Schicht unterschiedliche

Spannungszustände herrschen. Hierbei wäre eine röntgenographische Untersuchung der Probe mittels Streifendem Einfall zur Bestätigung anzuraten. Trotz alledem zeigen die Proben, welche nur Oszillationen und keine bzw. wenig Streuung der Werte aufweisen, Spannungs – Temperaturverläufe, die gut auswertbar und interpretierbar sind. Als unbrauchbar erwiesen sich jedoch jene, die Oszillationen und Streuung aufwiesen und wurden deshalb im Ergebnisteil nicht berücksichtigt.

#### 4.4.2 W/Cu

Auch beim System W/Cu wurden Nichtlinearitäten in der Auftragung des Netzebenenabstandes in Abhängigkeit von  $\sin^2\psi$  (kürzer:  $\sin^2\psi$  Kurven) festgestellt. Die Abweichungen sind aber im Vergleich W/Si von vernachlässigbarer Natur. Eine Ausnahme bildet die 200 nm dicke Wolframschicht. Hier fällt die im Vergleich zu den anderen Schichtdicken hohe Druckspannung bei Raumtemperatur auf, die aber danach mit einer überdurchschnittlich hohen Abbaugeschwindigkeit (um 30% höher als bei rein linear thermoelastisch) und nachfolgender rein linear thermoelastischer Abkühlung auf ein Spannungsniveau bei Raumtemperatur kommt, das sich sehr gut in die Abhängigkeit  $\sigma \sim h^{-\alpha}$  fügt. Betrachtet man nun die  $\sin^2\psi$  Kurven, so ist darin ein abruptes Verschieben des Netzebenenabstandes ab 400°C zu kleineren Werten zu erkennen, auch die Steigung vermindert sich relativ plötzlich. Da die Messung mit ähnlichem Ergebnis wiederholt wurde, ist ein Messfehler auszuschließen und dieses Phänomen auf mikrostrukturelle Vorgänge zurückzuführen. Dazu ist noch zu bemerken, dass unter 400° die Gitterkonstante mit  $\sim 0.321$  nm überdurchschnittlich hoch liegt.

Eine Erklärung hierfür liefert wiederum die Zweiphasigkeit des Wolframs. Bei Annahme des Vorhandenseins der  $\beta$  Phase, wird der gemessene  $\alpha$  Reflex nämlich von einem  $\beta$  Reflex überlagert. Ist dieser nun ausreichend intensiv kann er die  $2\Theta$  Position des ersten verschieben und so zu der beobachteten Unregelmäßigkeit führen. Bezüglich der Frage der Intensität kann angemerkt werden, dass der Anteil an  $\beta$  Phase am Gesamtvolumen vermutlich mit abnehmender Schichtdicke zunimmt [3]. Dies würde auch erklären, warum die dickeren Schichten dieses Phänomen nicht zeigen. Zur Messung der zweiten dünnen Schicht (100 nm) wurde wiederum ein anderer, von  $\beta$  Reflexen isolierter, Reflex verwendet, weswegen auch hier keine derartigen Phänomene ersichtlich sind.

Die Änderung des Netzebenenabstandes kann nun also mit der Umwandlung der  $\alpha$  in die  $\beta$  Phase zu tun haben. Angenommen der Großteil der  $\beta$  Phase wird umgewandelt würde damit auch der Einfluss auf den gemessenen Reflex schwinden und damit die

bezüglich Steigung und Raumtemperatur wieder ins Konzept passenden Werte liefern, was beobachtet wurde.

## 5 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich mit der Analyse und Charakterisierung von Eigenspannungen und Mikrostruktur in dünnen Wolframschichten. Es konnten grundlegende Zusammenhänge zwischen diesen beiden Eigenschaften für die Schichtsysteme W/Si und W/Cu gefunden werden. Die Schichten wurden durch Laserablation hergestellt.

Die Mikrostruktur der beiden Systeme im Herstellzustand ist sehr unterschiedlich. Dies ist vor allem auf die verschiedenen verwendeten Substrate zurückzuführen, wobei der entscheidende Unterschied die Kristallinität des Kupfers im Vergleich zur amorphen Oberfläche des  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$  ist. Während sich nun Wolfram auf Silizium in Körner bis maximal 200 nm abscheidet, richtet sich W/Cu sowohl in der Korngröße als auch der Orientierung nach dem Substrat aus. Es besteht hier also ein korreliertes Aufwachsen der Schicht auf dem Substrat.

Betrachtet man die Eigenspannungen, so weisen beide Systeme im Herstellzustand Druckspannungen auf, wobei diese in W/Cu hauptsächlich, aufgrund des größeren Unterschiedes der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat, verglichen mit dem System W/Si, um knapp das Vierfache höher sind. Beide Systeme zeigen während einer Temperatureinwirkung zusätzlich zum thermoelastischen Spannungsabbau, Spannungsrelaxation, die im System W/Si bei ca. 200°C und im System W/Cu bei ca. 500°C beginnt. Beim System W/Si kann dies entweder auf die  $\alpha/\beta$  Phasenumwandlung, das Erreichen der Fließspannung bei erhöhter Temperatur oder auf gewöhnliche Erholung, die aufgrund einer eventuell sehr niedrigen Substrattemperatur und einer hohen Grenzflächen- und Defektdichte schon sehr früh beginnt, zurückzuführen sein. Obgleich des deutlichen Spannungsabbaus sind im System W/Si in der Mikrostruktur nur eine leichte Veränderung zu erkennen, welche vor allem dazu dienen die Energie des Systems durch einnehmen einer günstigeren Orientierung zu erniedrigen. Daraus ist abzuleiten, dass sich das System nach der Beschichtung in einem metastabilen Zustand befindet, wie es für Schichten üblich ist und diesen durch die erneute Energiezufuhr in einen stabilen Zustand überzuführen versucht. Eine Veränderung der Korngröße ist dabei nicht zu verzeichnen.

Die Spannungsrelaxation bei W/Cu ist bis 500°C hauptsächlich linear thermoelastischer Natur. Die beginnende Erholung bei 500°C kann mit dem Einformen von Körnern (Bildung von Großwinkelkorngrenzen) in ehemals großen gleich orientierten Bereichen in Zusammenhang gebracht werden.

Interessant wäre nun das Verhalten von Wolframschichten bei noch höheren Temperaturen zu testen, wobei das Kupfer gekühlt werden müsste. Dabei könnte die Frage, ab wann sich erste Anzeichen von Schädigung zeigen und damit bei welcher Temperatur die Einsatzgrenze der vorliegenden Schichtsysteme liegt, geklärt werden. Diesbezüglich wären auch Versuche mit wiederholter thermischer Belastung aufschlussreich.

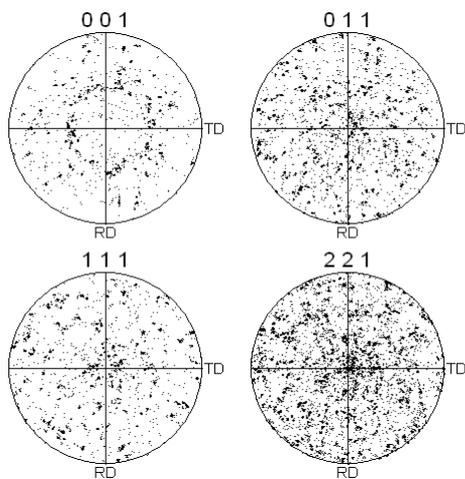
Weiters konnte die Rolle der  $\alpha/\beta$  Phasenumwandlung noch nicht vollständig geklärt werden. Dazu bedarf es weiterer Untersuchungen, vor allem was die anteilmäßigen Veränderungen mit sich ändernder Schichtdicke und die effektiven Auswirkungen auf den Spannungs-Temperaturverlauf, betrifft.

Alles in allem konnten grundlegende Mechanismen des Verhaltens von Wolframschichten unter Temperatureinwirkung geklärt werden und können somit als Grundlage für weiterführende Untersuchungen dienen.

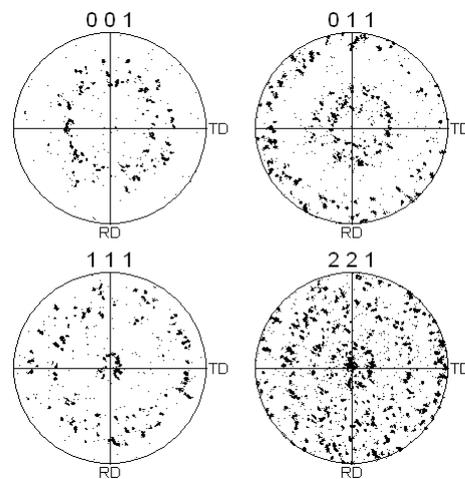
## 6 Anhang

### 6.1 Mittels EBSD ermittelte Polfiguren

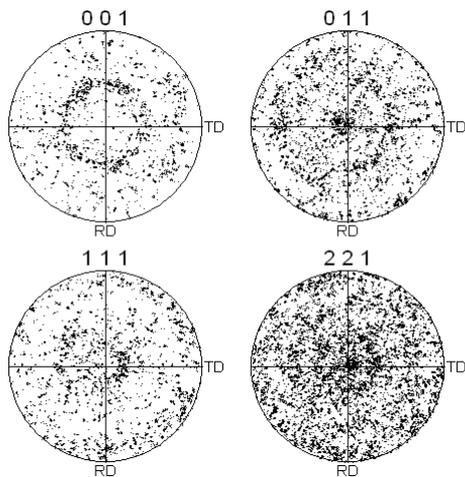
Bei der Electronic Backscatter Diffraction wird für jeden Analysepunkt die Orientierung bestimmt. Diese kann durch farbliche Zuordnung oder mittels Polfiguren dargestellt werden. Letztere sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.



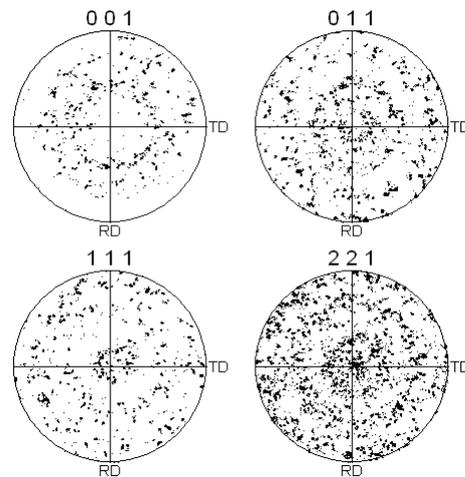
**Abb. 39:** Polfiguren der 412 nm dicken Wolframschicht auf Silizium, berechnet aus EBSD Aufnahmen.



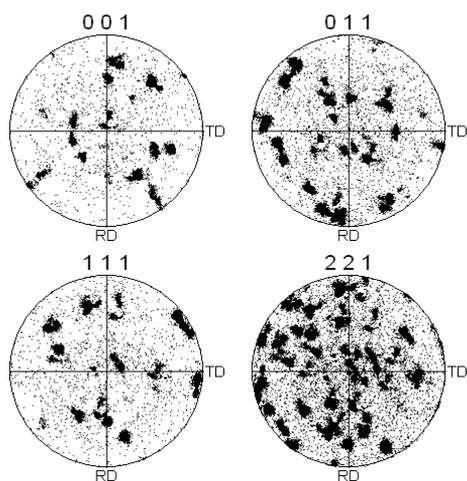
**Abb. 40:** Polfiguren der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium, berechnet aus EBSD Aufnahmen.



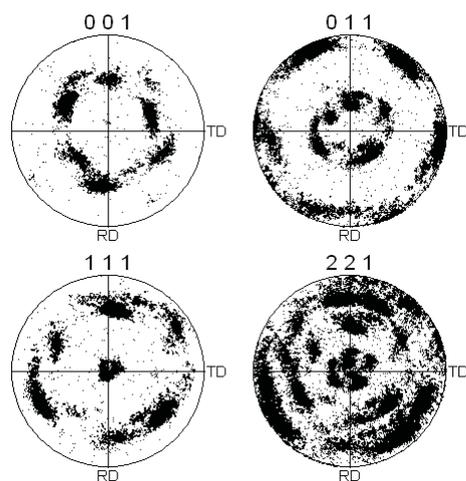
**Abb. 41:** Polfiguren der 412 nm dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus, berechnet aus EBSD Aufnahmen.



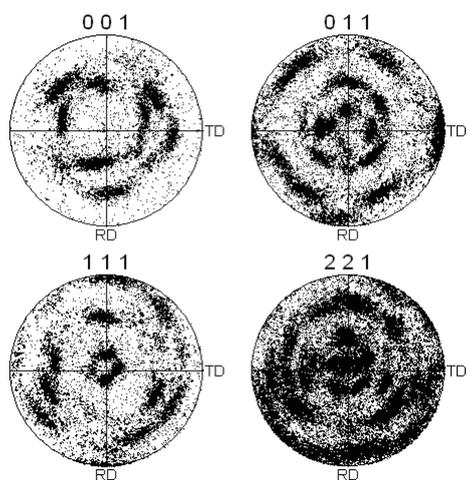
**Abb. 42:** Polfiguren der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus, berechnet aus EBSD Aufnahmen.



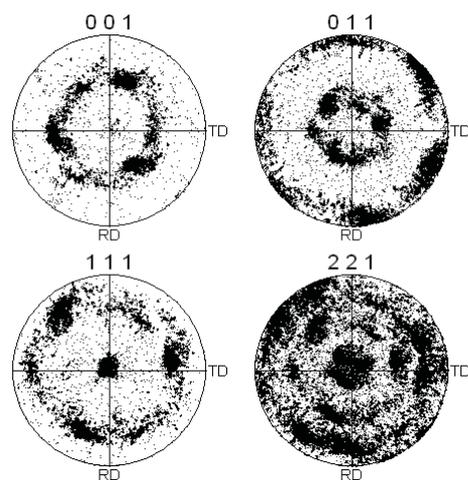
**Abb. 43:** Polfiguren der 400 nm dicke Kupferschicht im Herstellzustand, berechnet aus EBSD Aufnahmen.



**Abb. 44:** Polfiguren der 1000 nm dicken Kupferschicht im Herstellzustand, berechnet aus EBSD Aufnahmen.



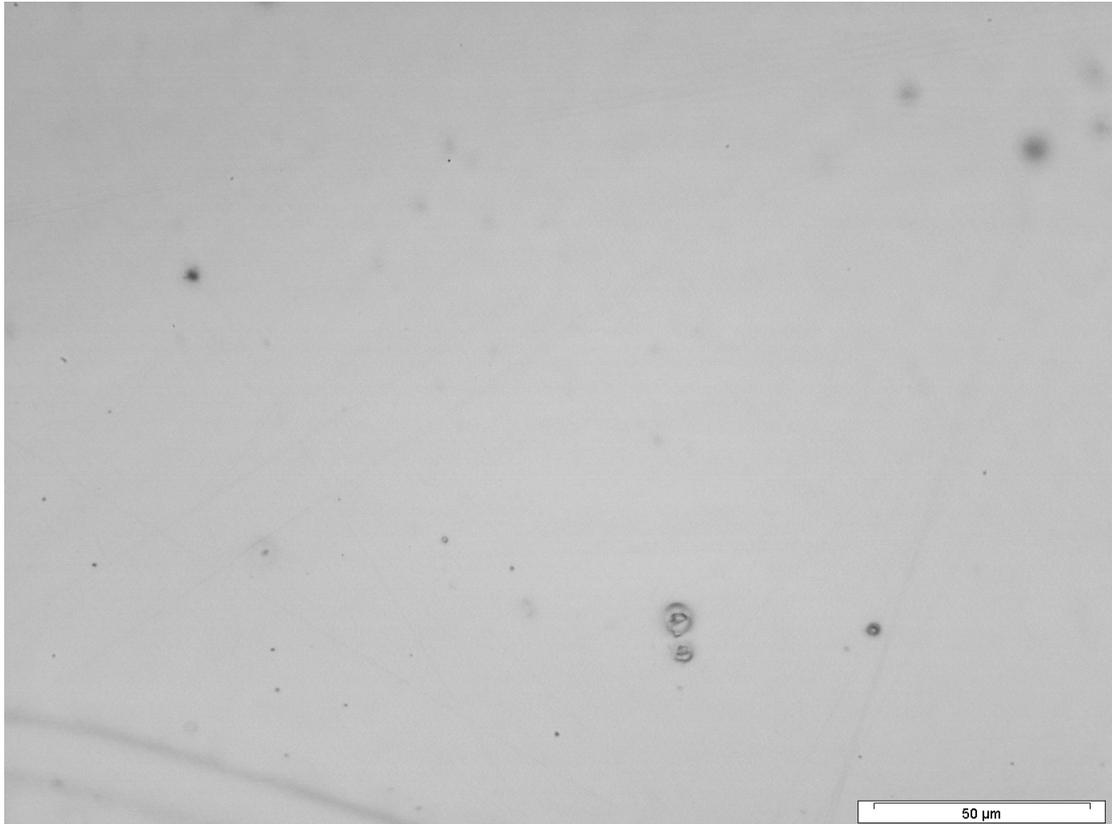
**Abb. 45:** Polfiguren der 400 nm dicken Kupferschicht nach dem Heizzyklus berechnet aus EBSD Aufnahmen



**Abb. 46:** Polfiguren der 1000 nm dicke Wolframschicht auf Kupfer nach dem Heizzyklus berechnet aus EBSD Aufnahmen

## 6.2 Lichtmikroskopische Aufnahmen

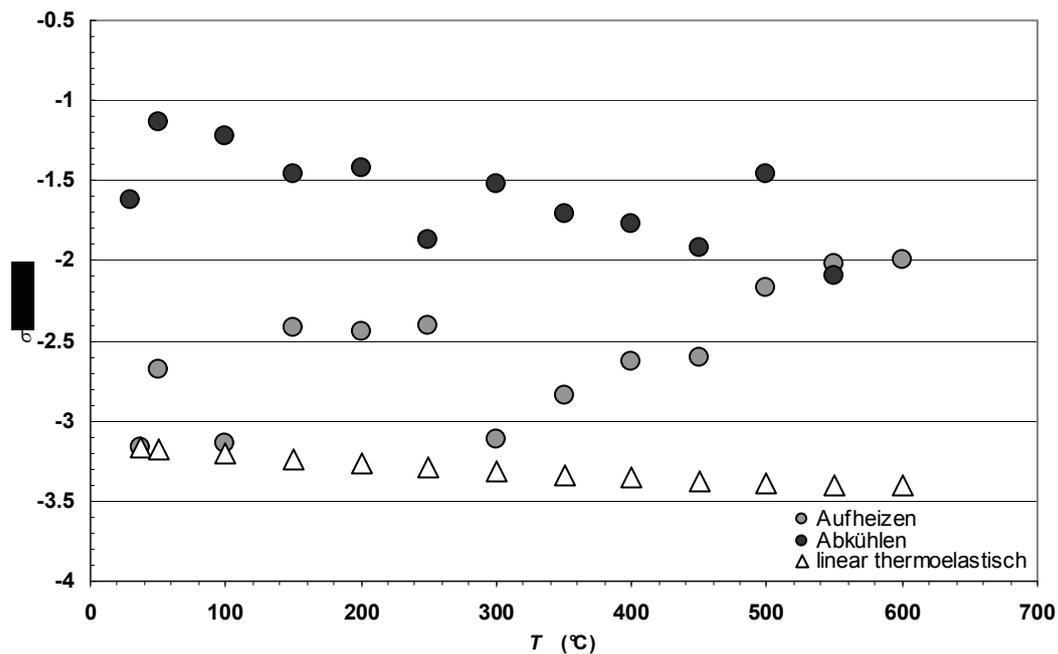
Im System Wolfram auf Kupfer wurde weder Oxidation noch Schichtablösung festgestellt.



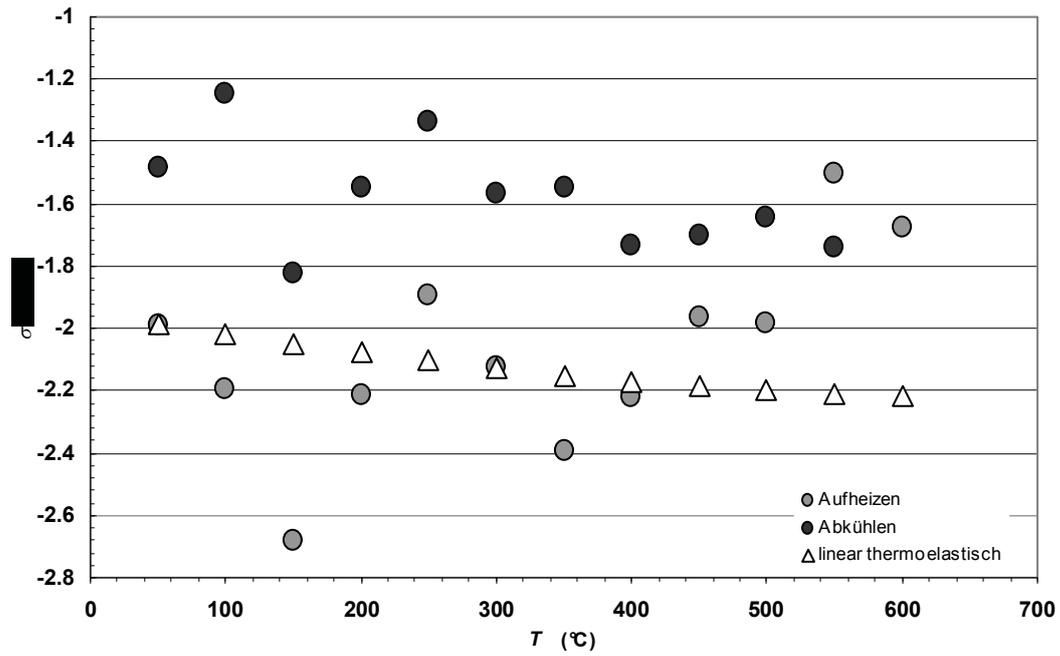
**Abb. 47:** 1000 nm dicke Wolframschicht auf Kupfer nach dem Temperaturzyklus ( $T_{\max 1}=T_{\max 2}=600^{\circ}\text{C}$ ). Es sind weder Schichtablösung noch Oxidationsspuren erkennbar.

### 6.3 Spannungs- Temperaturverläufe

Die 412 und 1000 nm dicken W/Si Schichten wurden am Erich Schmid Institut mittels  $\sin^2\psi$  Methode auf Eigenspannungen untersucht, wiesen aber eine große Streuung auf und wurden deshalb nicht im Detail für die Analyse herangezogen. Erkennbar ist aber trotzdem das Vorhandensein von Druckspannungen nach der Herstellung und das Einsetzen von Spannungsrelaxation ab ca. 300°C.



**Abb. 48:** Spannungs- Temperaturverlauf der 412 nm dicken Wolframschicht auf Silizium. Trotz der großen Streuung der Werte ist ein Einsetzen der Spannungsrelaxation ab 300°C und ein linear thermoelastische Abkühlverhalten zu erkennen.



**Abb. 49:** Spannungs- Temperaturverlauf der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium. Spannungsrelaxation startet vermutlich bei ca. 400°C und die Abkühlung verläuft linear thermoelastisch.

## 7 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

### 7.1 Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb. 1: Schematischer Aufbau der Laserablation [12]. Ein Laserstrahl trifft auf ein rotierendes Target, welches durch die hohe Energiedichte verdampft und ein Plasma bildet. Dieses kondensiert auf dem Substrat. ....	6
Abb. 2: Darstellung des Laborsystems $L_i$ und des Probensystems $S_i$ , mit den Winkeln $\phi$ (Winkel innerhalb der Schichtebene) und $\psi$ (Winkel bei Verkippung der Schichtebene). ....	8
Abb. 3: Beispiel einer Auftragung des (110) Netzebenenabstandes $d$ über $\sin^2\psi$ . Aus der Steigung kann die Spannung $\sigma_{II}$ berechnet werden. ....	10
Abb. 4: Messaufbau der Beamline KMC2. Der Strahl trifft auf die Probe in der Heizkammer und wird gemäß dem Bragg Gesetz gebeugt; der gebeugte Strahl bildet am Detektor Debye Scherer Ringe und wird mittels CCD Kamera aufgezeichnet. ....	11
Abb. 5: Messaufbau Erich Schmid Institut. Der Strahl trifft die Probe in der Heizkammer und wird gestreut; die Intensität des Photonenstroms mittels Liniendetektor in Abhängigkeit des Braggwinkels aufgezeichnet. ....	13
Abb. 6: Im oberen Diagramm wird die elastische Fehlpassung durch eine extern aufgebrachte Zugspannung der Höhe $\sigma_m$ ausgeglichen; das Substrat mit der Dicke $h_s$ bleibt in diesem Fall unverspannt. Wird die extern aufgebrachte Spannung relaxiert, ruft die Fehlpassungsdehnung, wie im unteren Diagramm ersichtlich, eine Krümmung $\kappa$ im Substrat-Schicht-Verbund hervor. ....	16
Abb. 7: Schematischer Aufbau einer Substrat-Krümmungsapparatur, die mit einem Laserstrahl arbeitet, der mit Hilfe eines Spiegels auf die Probe gelenkt wird und von dort auf einen Photodetektor reflektiert wird. Eine Änderung der Krümmung ändert die gemessene Position am Photodetektor. ....	17
Abb. 8 : Es ist die Erzeugung der Kikuchi Linien (a) und deren Erscheinungsform auf dem Phosphorschirm (b) dargestellt [15]. ....	19
Abb. 9: Lichtmikroskopaufnahme der 74 nm dicke Wolframschicht auf Silizium im Herstellzustand. Es sind lokale Ausbrüche und mitbeschichtete Staubpartikel zu erkennen. ....	22
Abb. 10: Mittels Farbdreieck (a) können den jeweiligen Orientierungen Farben zugeordnet werden. EBSD Aufnahme der 412 nm (b) und 1000 nm (c) Wolframschicht auf Silizium im Herstellzustand. Die Farbverteilung gibt die unterschiedlichen Orientierungen wieder. Die schwarzen Bereiche konnten nicht indiziert werden.	

	Aus den inversen Polfiguren (d) und (e) kann eine leichte Verschiebung der Orientierung erkannt werden.....	24
Abb. 11:	Röntgenographisch bestimmte Polfiguren für die 1000nm Wolframschicht auf Silizium, wobei (200), (110) und (111) gemessen und (221) berechnet wurde. Als Vorzugsorientierung scheint die (221) Richtung auf, aber auch (110) und (111) scheinen als wichtige Komponenten der Textur auf. ....	25
Abb. 12:	Debye Scherer Ring der 412 nm Wolframschicht auf Silizium im Herstellzustand. Es ist ein Intensitätsmaximum zu erkennen.....	26
Abb. 13:	$\theta/2\theta$ Analyse der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium. Die schwarz indizierten Reflexe gehören zur $\alpha$ Phase die rot indizierten bzw. kursiv geschriebenen zur $\beta$ Phase. ....	27
Abb. 14:	Die REM Aufnahmen der 412 nm (a) und der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium zeigen stängeliges Wachstum der Kristallite. Die Körner vergrößern mit zunehmender Schichtdicke.....	28
Abb. 15:	EBSD Aufnahme der 412 nm (a) und der 1000 nm (b) dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus. Die Farbverteilung gibt die unterschiedlichen Orientierungen wieder. Die schwarzen Bereiche konnten nicht indiziert werden. Die dazugehörigen Inversen Polfiguren (c) und (d) zeigen eine leichte Verschiebung zu (111) mit zunehmender Schichtdicke. ....	29
Abb. 16:	Röntgenographisch bestimmte Polfiguren für die 1000nm Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus, wobei (200), (110) und (111) gemessen und (221) berechnet wurde. Als Vorzugsorientierung scheint die (221) Richtung auf.....	30
Abb. 17:	Debye Scherer Ring der 400 nm dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus. Es ist ein Intensitätsmaximum zu erkennen.....	31
Abb. 18:	$\theta/2\theta$ Analyse der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus. Die schwarz indizierten Reflexe stellen $\alpha$ die rot indizierten bzw. kursiv geschriebenen $\beta$ Phase dar.....	32
Abb. 19:	Lichtmikroskopaufnahme der 100 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand. Kratzer, mitbeschichteter Staub und Substratunebenheiten sind erkennbar.....	33
Abb. 20:	Lichtmikroskopische Aufnahme des Kupfersubstrates. Es sind Zwillinge erkennbar. Die Korngröße kann in Walzrichtung auf über 20 $\mu\text{m}$ abgeschätzt werden.....	34
Abb. 21:	EBSD Aufnahme der 400 nm Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand. Die Farbverteilung entspricht den Orientierungen der Ebenen in Aufsicht (a) und in Seitenansicht (b). Die schwarzen Bereiche konnten, wegen hier verlaufender Kratzer nicht indiziert werden. Darunter die Aufnahme der 800 nm Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand in Aufsicht (c) und in Seitenansicht (d). In (d) ist eine Korngrenze erkennbar.....	35

- Abb. 22: Debye Scherer Ringe für Kupfer und Wolfram der  $800\text{ nm}$  Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand. Die Kupferringe weisen ausgeprägte die Wolframringe leichte Mosaiktextur auf. .... 36
- Abb. 23:  $\theta/2\theta$  Analyse der  $800\text{ nm}$  Wolframschicht auf Kupfer im Herstellzustand. Die schwarz bzw. groß geschriebenen Reflexe stellen die Wolfram  $\alpha$  - Phase, die roten bzw. kursiv geschriebenen  $\beta$  Phase und die blauen klein geschriebenen Kupfer dar. .... 37
- Abb. 24: EBSD Aufnahme der  $400\text{ nm}$  (a) und der  $800\text{ nm}$  (b) Wolframschicht auf Kupfer nach dem Heizzyklus. Die Farbverteilung gibt die unterschiedlichen Orientierungen wieder und ist in (c) für die  $400\text{ nm}$  und in (d) für die  $800\text{ nm}$  dicke Schicht in Form von Polfiguren dargestellt. Die schwarzen Bereiche konnten nicht indiziert werden. .... 39
- Abb. 25: Debye Scherer Ringe für Kupfer und Wolfram der  $800\text{ nm}$  Wolframschicht auf Kupfer nach dem Thermozyklus. Der Kupferring kann nur mehr annäherungsweise ausgemacht werden, da aufgrund der Korngröße nur mehr wenige Körner detektiert wurden. .... 40
- Abb. 26: Spannungs-Temperaturverlauf der  $74\text{ nm}$  Wolframschicht auf Silizium. Die Spannungen liegen bei Raumtemperatur im Druckbereich und beginnt ab  $200^\circ\text{C}$  zu relaxieren. Die Abkühlung verläuft linear thermoelastisch. .... 42
- Abb. 27: Spannungs-Temperaturverlauf der  $74\text{ nm}$  dicken Wolframschicht auf Siliziums. Es sind beide Thermozyklen dargestellt, wobei der erste bis  $600^\circ\text{C}$  und der zweite bis  $800^\circ\text{C}$  geführt wurde. Die Spannungen verschieben sich vom Druck- in den Zugbereich. .... 43
- Abb. 28: Spannungs-Temperaturverläufe der Schichtdicken  $1000\text{ nm}$ ,  $412\text{ nm}$ ,  $117\text{ nm}$ , und  $74\text{ nm}$  des Systems Wolfram auf Silizium. Die Spannungsauftragung erfolgte relativ. .... 44
- Abb. 29: Die während des Heizzyklus abgebauten Spannungen nehmen mit abnehmender Schichtdicke gemäß  $\Delta\sigma \sim h^{-\alpha}$  zu. Es wurden dabei jeweils die Spannungen bei Raumtemperatur vor und nach dem Heizzyklus zur Berechnung verwendet. .... 46
- Abb. 30: Auftragung des Gitterabstandes  $a$  über  $\sin^2\psi$  der  $1000\text{ nm}$  dicken Wolframschicht auf Silizium. Die Kurven spalten sich sowohl im niedrigen als auch im hohen  $\sin^2\psi$  Bereich auf, was ein Anzeichen für das Vorhandensein von Spannungsgradienten oder Spannungsinhomogenitäten ist. .... 47
- Abb. 31: Spannungs- Temperaturverlauf der  $100\text{ nm}$  dicken Wolframschicht auf Kupfer. Das Schichtsystem zeigt linear thermoelastisches Verhalten. .... 48
- Abb. 32: Spannungs- Temperaturverlauf der  $100\text{ nm}$  dicken Wolframschicht auf Kupfer. Es sind beide Thermozyklen dargestellt, wobei der erste bis  $600^\circ\text{C}$  und der zweite bis

	800°C geführt wurde. Es zeigt sich hauptsächlich linear thermoelastisches Verhalten mit Tendenz zu Relaxation bei oberhalb 700°C. ....	49
Abb. 33:	Spannungs- Temperaturverlauf der 200 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer. Während die Abkühlung linear thermoelastisch verläuft zeigt die Aufheizkurve Zeichen von Relaxation. ....	50
Abb. 34:	Spannungs-Temperaturverlauf der 400 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer. Der Verlauf zeigt groÙtenteils linear thermoelastisches Verhalten. Ab 500°C bzw. dem annähernden Erreichen von Spannungsfreiheit steigt die Spannung nur mehr wenig. ....	51
Abb. 35:	Spannungs- Dehnungsdiagramm der 800 nm dicken Wolframschicht auf Kupfer. Bis 500°C verläuft die Spannung linear thermoelastisch, weist dann aber konstante Spannungswerte auf. ....	52
Abb. 36:	Gegenüberstellung der Temperaturen bei Raumtemperatur vor und nach dem Heizzyklus in Abhängigkeit der Schichtdicke. Abgesehen von der 200 nm dicken Schicht weisen alle Schichten, gemäß $-h^{-\alpha}$ , mit zunehmender Dicke niedrigeren Spannungszustand auf. ....	53
Abb. 37:	Die AFM Aufnahme der 1000 nm dicken W/Si Schicht (a) zeigt die Köpfe der Kristallite und eine leicht schräg ausgerichtete Wachstumsrichtung, im Gegensatz zur AFM Aufnahme der 800 nm dicken W/Cu Schicht (b), welche eine homogene Schicht aufweist. ....	54
Abb. 38:	Vergleich der zwei Systeme. Während W/Si deutlich Spannungserholung zeigt, weist W/Cu vorwiegend linear thermoelastisches Verhalten auf. ....	55
Abb. 39:	Polfiguren der 412 nm dicken Wolframschicht auf Silizium, berechnet aus EBSD Aufnahmen. ....	70
Abb. 40:	Polfiguren der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium, berechnet aus EBSD Aufnahmen. ....	70
Abb. 41:	Polfiguren der 412 nm dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus, berechnet aus EBSD Aufnahmen. ....	70
Abb. 42:	Polfiguren der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium nach dem Heizzyklus, berechnet aus EBSD Aufnahmen. ....	70
Abb. 43:	Polfiguren der 400 nm dicke Kupferschicht im Herstellzustand, berechnet aus EBSD Aufnahmen. ....	71
Abb. 44:	Polfiguren der 1000 nm dicken auf Kupferschicht im Herstellzustand, berechnet aus EBSD Aufnahmen. ....	71
Abb. 45:	Polfiguren der 400 nm dicken Kupferschicht nach dem Heizzyklus berechnet aus EBSD Aufnahmen. ....	71
Abb. 46:	Polfiguren der 1000 nm dicke Wolframschicht auf Kupfer nach dem Heizzyklus berechnet aus EBSD Aufnahmen. ....	71

Abb. 47: 1000 nm dicke Wolframschicht auf Kupfer nach dem Temperaturzyklus ( $T_{\max 1}=T_{\max 2}=600^{\circ}\text{C}$ ). Es sind weder Schichtablösung noch Oxidationsspuren erkennbar.....	72
Abb. 48: Spannungs- Temperaturverlauf der 412 nm dicken Wolframschicht auf Silizium. Trotz der großen Streuung der Werte ist ein Einsetzen der Spannungsrelaxation ab $300^{\circ}\text{C}$ und ein linear thermoelastische Abkühlverhalten zu erkennen. ....	73
Abb. 49: Spannungs- Temperaturverlauf der 1000 nm dicken Wolframschicht auf Silizium. Spannungsrelaxation startet vermutlich bei ca. $400^{\circ}\text{C}$ und die Abkühlung verläuft linear thermoelastisch. ....	74

## 7.2 Tabellenverzeichnis

	Seite
Tabelle 1: Messparameter der Beschichtung. Die tatsächlichen Schichtdicken des Systems W/Si wurden am REM durch ausmessen des Querschnitts bestimmt und gehen in spätere Rechnungen ein. ....	7
Tabelle 2: Messparameter Bessy. Es sind die jeweils verwendeten Reflexe, die dazugehörigen Beugungswinkel, das verwendete Temperaturintervall, die Messzeit pro Aufnahme, die Aufheizrate und das erreichte Vakuum aufgelistet.....	12
Tabelle 3: Messparameter Erich Schmid Institut . Es sind die jeweils verwendeten Reflexe, die dazugehörigen Beugungswinkel, das verwendete Temperaturintervall, die Messzeit pro Aufnahme, die Aufheizrate und das erreichte Vakuum aufgelistet. Zusätzlich können die verwendeten Strom- und Spannungswerte der Tabelle entnommen werden.....	14
Tabelle 4: Messparameter der Messung mittels Krümmungsmethode. Es sind die Temperaturintervalle zwischen den Messungen, die Aufheizrate und das erreichte Vakuum aufgelistet.....	18
Tabelle 5: Der intensivste Spannungsabbau passiert zwischen $200$ und $400^{\circ}\text{C}$ . Die <i>412</i> und <i>1000 nm</i> dicken Schichten weisen dabei einen sehr viel geringeren Spannungsabbau auf als die <i>74</i> und <i>117 nm</i> dicken Schichten.....	45

## 8 Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	.....	stabile Wolframphase
$\beta$	.....	metastabile Wolframphase
$\delta$	.....	Kroneckerdelta
$\varepsilon$	.....	Dehnung
$\phi$	.....	Drehwinkel innerhalb der Schichtebene
$\kappa$	.....	Krümmung
$\lambda$	.....	Wellenlänge
$\nu$	.....	Querkontraktionszahl
$\Theta$	.....	Braggwinkel
$\sigma$	.....	absolute Spannung
$\sigma_{II}$	.....	Spannung innerhalb der Schichtebene
$\sigma_M$	.....	Spannung innerhalb der Schichtebene
$\psi$	.....	Kippwinkel zur Schichtebene
$d$	.....	Netzebenenabstand
$d_0$	.....	unverspannter Netzebenenabstand
$E$	.....	Elastizitätsmodul
$h_f$	.....	Schichtdicke
$h_s$	.....	Substratdicke
$M_S$	.....	biaxialer Modul des Substrats
$T_M$	.....	Schmelztemperatur
$T_s$	.....	Substrattemperatur
AFM	.....	Atomic Force Microscope
CCD	.....	Charge Coupled Device
CFC	.....	Carbon Fiber Reinforced Carbon
EBSD	.....	Electron Backscatter Diffraction
FIM	.....	Field Ion Microscope
GADDS	.....	General Area Detection Diffraction System
PVD	.....	Physical Vapour Deposition
REM	.....	Rasterelectrone Microscope
RF	.....	Radio Frequency

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] L.B. Freund und S. Suresh, „Thin film materials“, Cambridge University Press, 2003, ISBN 0 521 822 815
- [2] I.C. Noyan, J.B. Cohen, “Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation”, Springer Verlag 1987, ISBN 0 387 963 782
- [3] P. Petroff, T.T. Sheng, A.K. Sinha, G.A. Rozgonyi, and F.B. Alexander; J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 6, June 1973
- [4] I.Djerdj, A.M. Tonejc, A.Tonejc, N.Radic; Vacuum 80 (2005) 151–158
- [5] N. Durand , K.F. Badawi, Ph. Goudeau; Thin Solid Films 275 (1996) 168-171
- [6] I.C. Noyan, C.C. Goldsmith; “Origin of Oscillations in  $d$  vs  $\sin^2\psi$  plots measured from tungsten thin films”; JCPDS International Center for Diffraction Data 1997
- [7] L. Maillé, C. Sant, P. Garnier ; Materials Science and Engineering C 23 (2003) 913–918
- [8] A. Müller, M. Drechsler; Surface Science 13 (1969) 471-490
- [9] H. Maier, J. Luthin, M. Balden, J. Linke, F. Koch, H. Bolt; Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 733-737
- [10] T.Ely, P.K. Predecki, I.C. Noyan; JCPDS-International Centre for Diffraction Data 1999
- [11] C. Mitterer, P.H. Mayerhofer, J. Musil; Vacuum 71 (2003) 279-284
- [12] H. Maier; Material Science Forum Vols. 475-479 (2005) pp. 1377-1382
- [13] G. Dehm; Vorlesungsskriptum „Mechanik in kleinen Dimensionen“ (2006)
- [14] [www.joanneum.at/](http://www.joanneum.at/)
- [15] M. Birkholz; Thin Film Analysis by X-Ray Scattering (2006)
- [16] W.D. Nix; Metallurgical Transactions, Vol. 20A, Nov. 1989 2217-2245
- [17] V. Randle, Olaf Engler; Introduction to Texture Analysis, Microtexture, Microtexture and Orientation Mapping; CRC Press, 2000; ISBN 9056992244
- [18] E.G. Colgan, J.P. Gambino, Q.Z. Hong; Material Science and Engineering, R16 (1996) 43-96
- [19] P.H. Mayerhofer; Material Science Aspects of Nanochristalline PVD Hard Coatings, Dissertation, 2001
- [20] H. Köstenbauer, G. A. Fontalvo, M. Kapp, J. Keckes, C. Mitterer; Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issue 8, 15 January 2007, Pages 4777-4780
- [21] G.C.A.M. Jansson; Stress and strain in polycrystalline thin films, Dept. Materials Science & Engineering, TU Delft

[22] Harald Köstenbauer, persönliche Mitteilung, 2007

[23] J.W. Davis. Iter Materials Properties Handbook (to be published). Boeing  
Company 12, 1997