

Lichtinduziertes Trockenätzen von Kupfer und Kobalt mit Chlor

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

vorgelegt von

Verena Ney

aus

Mannheim

Mai 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. N. Schwentner
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Wolf

Tag der Disputation: 18. Juni 2004

... EIN LEGOBAUSTEIN ...

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Prozesse beim lichtinduzierten Trockenätzen für die Materialien Kupfer und Kobalt mit Chlor untersucht. Dazu wurde ein neuer Schwingquarzaufbau konzipiert und realisiert, der zeitaufgelöste und wellenlängenabhängige Messungen an dem zu BESSY II transferierten Monochromator 3m-NIM-1 ermöglichte. Eine wesentliche Neuerung ist die Möglichkeit, die zu ätzenden Materialien direkt *in situ* zu präparieren. Beide Materialsysteme wurden sowohl auf Dunkelreaktion als auch auf lichtinduzierte Reaktionen hin untersucht. Dies geschah sowohl *in situ* mittels Ratenbestimmung über Schwingquarze, als auch *ex situ* mit Mikroskop, Rasterkraftmikroskop (AFM) und - wenn auch sehr eingeschränkt - mit einem Infrarotspektrometer (FTIR).

Im Fall von Kupfer wurden um Größenordnungen höhere Raten der Dunkelreaktion (bis zu 90 nm/min) als in der bisherigen Literatur beobachtet. Die oxydarmen Kupferfilme reagierten schon bei geringen Chlorpartialdrücken von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar sehr schnell und vollständig zu CuCl. Im weiteren Reaktionsverlauf geht die Rate stark zurück auf $\sim 0,1$ nm/min und es bildet sich CuCl₂. Oxydreich präparierte Filme reagieren im Vergleich zu den oxydarmen mit deutlich geringeren Raten von typischerweise nur 0,1–1 nm/min, wobei die Rate durch den Oxydanteil bestimmt wird. Folglich hemmt ein Kupferoxydfilm auf dem Kupfer die Reaktion. Die Raten der oxydreichen Filme sind vergleichbar mit den Literaturwerten.

Lichtinduzierte Reaktionen wurden ausschließlich an oxydreichen Kupferfilmen untersucht, da die Dunkelreaktion der oxydarmen so hoch ist, daß sie alle weiteren Prozesse überlagert. Effiziente Ätzwellenlängen wurden in Banden bei 120–140 nm, um 175 nm und 200 nm gefunden. Die Rate erhöht sich lichtinduziert um etwa 0,05 nm/min, was einer Quanteneffizienz von z.B. 0,6 Cu/ γ bei 175 nm entspricht. Die Ätzung im Bereich von 140–200 nm erfolgt selektiv, d.h. sie wird durch Lichtabsorption auf der Oberfläche induziert. Dadurch tritt sie nur im direkt belichteten Bereich auf und kann damit prinzipiell zur Übertragung von Maskenstrukturen genutzt werden.

Die Dunkelrate von Kobalt ist im Rahmen der hier untersuchten Parame-

ter weitgehend unabhängig von Druck oder Gaskonzentration. Ähnlich wie bei Kupfer wird die Reaktion aber stark von Luftverunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, beeinflusst. Saubere Kobaltfilme reagieren mit Chlor und bilden dabei wahrscheinlich CoCl_2 , welches nicht flüchtig ist. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil im Ätzgas oder Kobaltfilm, bilden sich Produkte die desorbieren.

Lichtinduziert konnte eine Verstärkung der Reaktion in Banden bei 150 nm und 190–210 nm beobachtet werden. Im Kobalt erfolgt die lichtinduzierte Ätzung im gesamten Bereich selektiv. Die genaue Effizienz der Reaktion ist schwer zu quantifizieren, da Produkte sowohl auf der Oberfläche bleiben, als auch desorbieren. Netto desorbieren lichtinduziert Produkte mit einer Rate von 0,01 nm/min.

Generell konnte gezeigt werden, daß die beiden Materialien Kupfer und Kobalt lichtinduziert mit Chlor geätzt werden können. Die Reaktionsraten sind dabei in unterschiedlichem Maße durch den Sauerstoffgehalt im Ätzgas und im Metallfilm selbst beeinflussbar. Insbesondere ist die technologisch unerwünschte Dunkelreaktion durch Sauerstoff unterdrückbar.

Abstract

In this work light induced dry etching reactions of copper and cobalt with chlorine were investigated. A new quartz crystal microbalance setup was designed to perform time-resolved and wavelength-dependent measurements using synchrotron light from the monochromator 3m-NIM-1 which was recently transferred to BESSY-II. A major improvement is the possibility to prepare the metals for etching directly *in situ*. The dark reaction and the light induced reaction were analysed for both materials. This was done *in situ* via the change in frequency of the quartz crystal microbalance and *ex situ* with an optical microscope, an atomic force microscope (AFM) and to a lesser extent with an infrared-spectrometer.

In the case of copper very high reaction rates of up to 90 nm/min were observed for films containing only a very small amount of oxygen. These are orders of magnitude higher than previously observed reaction rates. Even at very low chlorine partial pressures of $2 \cdot 10^{-5}$ mbar the copper films reacted completely to CuCl. This reaction is followed by the formation of CuCl₂ at very low rates ($\sim 0,1$ nm/min). In comparison to those films, partially oxidized copper films react with low rates of typically 0,1–1 nm/min. The rate depends on the amount of oxide in the film. The conclusion is, that copper-oxide suppresses the reaction, yielding rates comparable to those in literature.

For light-induced reactions only partially oxidized copper was used, since the dark reaction of the pure copper films is so high that other processes are minor. Efficient bands for etching were found at wavelengths of 120–140 nm, 175 nm and 200 nm. Induced by the light, the reaction rate was increased by 0,05 nm/min, which corresponds to a quantum efficiency of e.g. 0,43 Cu/ γ at 175 nm. The etching using wavelengths from 140–200 nm was selective, meaning that it occurs only in irradiated areas and is therefore suitable to pattern the surface.

The dark reaction of cobalt does not significantly depend on the pressure or gas concentrations used in this work. Comparable to copper, air has the predominant influence on the reaction rate, where oxygen is believed to play

the major role. Pure cobalt films react with chlorine forming most probably CoCl_2 , which is non-volatile. Increasing the amount of oxygen results in products which are in sum volatile.

The reaction is more efficient if the sample is irradiated with light in bands around 150 nm and 190–210 nm. Since some of the reaction products are volatile and some are not, it is difficult to provide meaningful numbers for the efficiency. At least a net amount equivalent to 0,01 nm/min cobalt desorbs.

In general it has been shown that for both materials, copper and cobalt, the reaction with chlorine can be amplified by irradiation with light. The rates themselves can be influenced by the amount of oxygen in the etching gas or the metal film. Especially the dark reaction, which is unwanted in technology, can be suppressed by oxygen.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iv
Abstract	vi
Einleitung	xi
1 Physikalische Grundlagen	1
1.1 Methoden zur Mikro- und Nanostrukturierung	1
1.2 Reaktionen von Gasen mit Metallen	5
1.2.1 Allgemein	5
1.2.2 Reaktionen von Kupfer und Kobalt mit Chlor	8
1.2.3 Reaktionen von Kupfer und Kobalt mit Luft	12
1.3 Lichtinduzierte Reaktionen	13
1.3.1 Wechselwirkung Licht/Gas	13
1.3.2 Wechselwirkung Licht/Adsorbat/Festkörper	17
2 Experimenteller Aufbau	20
2.1 Methode	20
2.2 Laborexperiment	21
2.2.1 Ätzaufbau mit Deuteriumlampe	21
2.2.2 Gasmischkammer	22
2.3 Experiment BESSY II	24
2.3.1 Monochromator 3m-NIM-1	24
2.3.2 Ätzkammer mit Schwingquarz	25
2.4 Analysemöglichkeiten	28
2.4.1 Optisches Mikroskop	28
2.4.2 AFM	29
2.4.3 FTIR	29
3 Charakterisierung	35
3.1 Lichtquellen	35

3.1.1	Monochromator 3m-NIM-1	35
3.1.2	Deuteriumlampe	39
3.2	Justage	40
3.3	Stabilität der Schwingquarze	44
3.4	Probenpräparation	47
3.4.1	Polierte Kupferplättchen	47
3.4.2	Metallfilme auf Schwingquarzen	48
3.5	Dickenkalibrierung	53
3.6	Methodik der Frequenzdatenanalyse	56
4	Das System Cu/Cl₂	60
4.1	Dunkelreaktion	60
4.1.1	Polierte Kupferplättchen	61
4.1.2	Schwingquarze	62
4.2	Lichtinduzierte Reaktionen	70
4.2.1	Deuteriumlampe	70
4.2.2	BESSY II	74
5	Das System Co/Cl₂	84
5.1	Dunkelreaktion	84
5.2	Lichtinduzierte Reaktionen	87
6	Diskussion	96
6.1	Kupfer	96
6.1.1	Dunkelreaktion	96
6.1.2	Lichtinduzierte Reaktionen	103
6.2	Kobalt	109
6.2.1	Dunkelreaktion	109
6.2.2	Lichtinduzierte Reaktionen	112
6.3	Wellenlängenabhängigkeit von Cu/Cl ₂ und Co/Cl ₂	113
6.4	Kritische Diskussion der Meßmethode	117
6.5	Ausblick	120
A	Anhang	122
A.1	Meßprogramm	122
A.2	Charakterisierung des Massenflußreglers	129
A.3	Ni-Netz	132
	Literatur	134
	Publikationsliste	141

Danksagung	143
Lebenslauf	145