

Flüssigphasenabscheidung freistehender Kupferfolien und Kupferdünnschichten auf ein Substrat und deren Strukturierung zu Leiterbahnmustern**

Niklaus Kränzlin, Stefan Ellenbroek, Desirée Durán-Martín und Markus Niederberger*

Die Bedeutung von Kupfer in der Elektronik ist grundlegend. Der geringe elektrische Widerstand, die hohe thermische Leitfähigkeit, die guten Bearbeitungs- und Fügeigenschaften und die hohe Verfügbarkeit tragen hauptsächlich dazu bei, dass mehr als 60 % allen Kupfers in der Elektronikindustrie verarbeitet wird. Erfindungen wie der Telegraph, das Telefon und das Radio zu Beginn des 20. Jahrhunderts bildeten die Grundlage für die Entwicklung der gedruckten Leiterplatten mit Kupfer als Leiterbahnmateriale.^[1] Diese Leiterplatten haben in den 1960er Jahren die Entstehung des integrierten Schaltkreises inspiriert, und um 1990 feierte Kupfer seinen Durchbruch in der Verwendung als Leiterbahnmateriale in den Forschungs- und Entwicklungsbereichen der Mikroelektronik.^[1,2] Die bevorzugte Verwendung von Kupfer als Leiterbahn- und Verbindungsmateriale in der Mikroelektronik gründet hauptsächlich auf seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und seiner höheren Resistenz gegen Elektromigration im Vergleich zum Alternativmateriale Aluminium.^[2–8]

Die rasant voranschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauteile diktiert die Skalierung der Kupferleiterbahnen und -verbindungen in den Submikrometerbereich. Vor kurzem erst wurde sogar die Herstellung leitender Nanokabel beschrieben, die als Konnektoren in nanoskaligen Funktionseinheiten Verwendung finden könnten.^[9] In Abhängigkeit des Grades an geometrischer Einschränkung der Bahnbreite oder Foliendicke führen Streuphänomene von Elektronen zu einer ungewollten Zunahme des elektrischen Widerstandes.^[10–12] Dabei wird der Elektronenfluss hauptsächlich behindert durch inelastisches Streuen entweder an Korngrenzen, Ober- und Grenzflächen, oder auch durch Streuphänomene verursacht durch die Gegebenheiten einer rauen

Oberfläche. Zusätzlich beeinträchtigt die Elektromigration die Verlässlichkeit auf eine langfristige Funktionalität des Bauteils.^[1] Angetrieben durch den Impulsübertrag von Elektronen erleichtern schnelle atomare Diffusionswege wie Oberflächen/Grenzflächen oder Korngrenzen die Bewegung von Kupferionen, was zur Entstehung von Poren/Buckeln und zur Verdünnung der Leiterbahnen führt und schließlich in einem vollständigen Unterbruch der Leiterbahn enden kann.^[13,14] Da der elektrische Widerstand proportional zur Korngrenzfläche pro Einheitsvolumen ist und Korngrenzen (vor allem Korngrenztripelpunkte) die Elektromigration begünstigen, würde eine bambusartige Mikrostruktur idealerweise dem Problem des ansteigenden Widerstandes und dem Bauteilversagen aufgrund von Elektromigration entgegenwirken. Allerdings erscheint es mit der gängigen Technologie schwierig, Kontrolle über die Mikrostruktur zu erlangen. Üblicherweise ist die Mikrostruktur der resultierenden Kupferleiterbahnen oder Kupferfolien hauptsächlich durch deren geometrische Größe und die angewendete Herstellungstechnologie vordefiniert.

Die konventionellen Abscheidungsverfahren können grob in physikalische Gasphasenabscheidungsverfahren (physical vapor deposition, PVD), chemische Gasphasenabscheidungsverfahren (chemical vapor deposition, CVD), galvanische Methoden (electroplating, EP) und stromlose Verfahren kategorisiert werden.^[6,15–19] Im Damascene-Prozess für die Herstellung aktueller integrierter Schaltkreise werden die Kupferleiterbahnen durch die Abscheidung eines Kupferdünnschichtes auf eine strukturierte Oberfläche fabriziert. Neben seiner strukturellen Stabilität ist eine lückenlose und homogene Abscheidung des Kupferdünnschichtes die wichtigste Anforderung,^[19–23] welcher Rechnung getragen wird durch die galvanische Abscheidung des Kupfers auf eine mit Wachstumskeimen versehene Schicht. Diese Schicht, bestehend aus Kupferkeimen abgeschieden mittels CVD, PVD oder stromlosen Verfahren, ist essentiell für die Nukleierung und das Wachstum des darauf galvanisch abgeschiedenen Kupfers. Eine vollständige Bedeckung der darunterliegenden Barrierschicht durch die Keimschicht ist notwendig, um jegliche Hohlraum- oder Porenbildung im sauren, galvanischen Bad zu vermeiden. Nichtsdestotrotz sind die meisten Techniken, wie sie im Damascene-Prozess angewendet werden, nicht mehr geeignet, um die Anforderungen an zukünftige integrierte Schaltkreise zu erfüllen.^[1] Obwohl PVD im Allgemeinen eine zweckmäßige Technik darstellt, um uniforme und isotrope Dünnschichten über Stufen, Kanten und Linien abzuscheiden, ist es ihr beispielsweise nicht möglich, geometrische Formen mit großen Aspektverhältnissen (Tiefe/

[*] N. Kränzlin, S. Ellenbroek, Dr. D. Durán-Martín, Prof. M. Niederberger
Laboratorium für Multifunktionsmaterialien
Departement Materialwissenschaft, ETH Zürich
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: markus.niederberger@mat.ethz.ch

Dr. D. Durán-Martín
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/ Marie-Curie, 2
Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid (Spanien)

[**] Wir danken der ETH Zürich für finanzielle Unterstützung und S. Köppl für die Rasterkraftmikroskop-Messungen. D.D.M. dankt dem spanischen Bildungsministerium für ein Forschungsstipendium und dem Spanish National Research Council für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200428> zu finden.

Breite) aufgrund geringer Bedeckung der Seitenwände zu füllen.^[24] CVD-Verfahren weisen andere Probleme wie die Verwendung von teuren Vorstufenmaterialien und/oder langsame Abscheidungsgeschwindigkeiten auf, welche die Bildung von dickeren Schichten verhindern. Im Vergleich zu diesen zwei Verfahren benötigt die EP-Technik keine teuren Hochvakuumkammern. Jedoch rekristallisieren galvanisch hergestellte Kupferbahnen und Kupferdünnschichten bereits bei Raumtemperatur, was zu einer drastischen Änderung der Mikrostruktur und der Betriebsverlässlichkeit führt.^[25,26] Um den EP-Prozess zu kontrollieren, werden unterschiedliche Additive dem galvanischen Bad zugegeben. Diese wiederum erhöhen aber den elektrischen Widerstand des Endproduktes, weil sie als Fremdatome und Fremdphasenpartikel eingeschlossen werden können.^[27,28] Demzufolge erscheinen stromlose Verfahren als interessante Alternative für die Abscheidung von Kupferdünnschichten. Jedoch stellt die geschickte Kontrolle über den Abscheidungsprozess eine große Herausforderung dar. Die typische Korngröße von stromlos abgeschiedenen Kupferdünnschichten ist zu klein, wodurch viele Streuzentren für Elektronen und Diffusionswege für elektromigrierende Kupferionen geschaffen werden.

Hier beschreiben wir ein neuartiges und grundlegend einfaches, stromloses, nicht-wässriges Abscheidungsverfahren zur Herstellung sowohl freistehender, submikrometerdünner Kupferfolien als auch von Kupferdünnschichten anhaftend auf flexiblen Substraten, wie z.B. Kapton. Beide Erscheinungsformen sind aus technologischer Sichtweise höchst relevant. Die Verwendung von Kupferfolien mit minimierter Dicke wird benötigt, um den Grad an Unterschneidung während dem Ätzen von feinsten Mustern in hochintegrierten gedruckten Schaltungen zu vermindern, wohingegen das auf Kapton abgeschiedene Kupfer die Herstellung mechanisch und thermisch stabiler, flexibler Schaltungen ermöglicht.

Im Vergleich zu PVD- und CVD-Verfahren benötigt der beschriebene Prozess weder eine Vakuumkammer noch teure chemische Ausgangsstoffe. Im Unterschied zu EP-Techniken sind keine leitenden Oberflächen nötig, und die hergestellten Kupferstrukturen weisen keine Rekristallisationsphänomene bei Raumtemperatur auf. Hinzu kommt, dass keine Fremdatome oder Fremdphasenpartikel (Katalysatoren) in der Reaktionslösung zugegen sind, welche das elektrische Verhalten der resultierenden Kupferfolie beeinflussen würden. Obwohl die Besonderheiten der freistehenden Folie für das Laminieren von hoch integrierten gedruckten Schaltungen vielversprechend erscheinen, haben wir uns im Folgenden entschieden, das hohe Potenzial der Abscheidungsmethode für Anwendungen im Bereich der flexiblen Elektronik hervorzuheben. Dazu wurde der auf Kapton abgeschiedene Kupferdünnschicht prozessiert, um eine Leiterbahnstruktur auf dem flexiblen Substrat zu bilden. In all den durchgeführten Experimenten dient wasserfreier Benzylalkohol (BnOH) als Lösungsmittel und Kupfer(II)-acetylacetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) als Ausgangsstoff. Die so hergestellten Kupferfolien und -filme weisen einen geringen elektrischen Widerstand, eine glatte Oberfläche und eine dichte Mikrostruktur auf, ohne jegliche Art von postsynthetischen Wärmebehandlungen. Dies macht sie zu idealen Kandidaten für Anwendungen im Bereich hoch integrierter und flexibler gedruckter Schaltungen.

Die experimentellen Details sowohl für die Herstellung der freistehenden Kupferfolien als auch für die Abscheidung des Kupfers auf Kapton, einschließlich der Strukturierung in ein Leiterbahnmuster, sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Freistehende Kupferfolie: Bei Raumtemperatur löst sich das $\text{Cu}(\text{acac})_2$ nur moderat im BnOH. Dennoch ändert sich nach dem Eintauchen des Reaktionsgefäßes in das vorgeheizte Ölbad die Farbe der Lösung bereits nach 5 min zu dunkelblau-schwarz (Abbildung 1 A, 5 min). Nach 24 h führt die Abscheidung von Cu_2O an der Gefäßwand zu einer

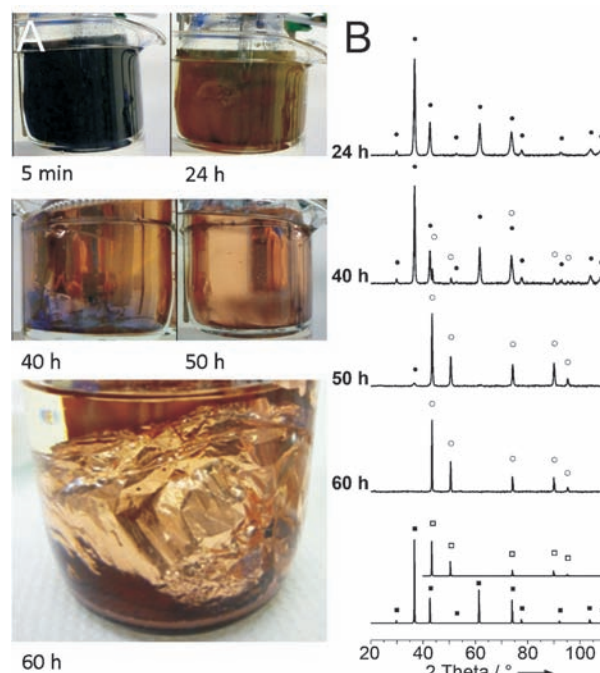


Abbildung 1. A) Bilder der Glasgefäße nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. B) Röntgenstrahldiffraktogramme der Proben, die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommen wurden. ●: Cu_2O , ■: Cu_2O , ICDD-Nr. 00-005-0667, ○: Cu, □: Cu, ICDD-Nr. 01-071-4610.

braun-rötlich erscheinenden Farbe (Abbildung 1 A, 24 h). Fortwährendes Heizen bei 140°C führt zur langsam voranschreitenden Reduktion des Kupferoxids zu metallischem Kupfer und schließlich zur Abscheidung eines glänzenden Kupferspiegels an der Gefäßwand (Abbildung 1 A, 50 h). Zwischen 50 und 60 h Reaktionszeit setzt die Delamination der Kupferfolie von der Gefäßwand ein (Abbildung 1 A, 60 h), wonach die freistehende Folie schwimmend in der Reaktionslösung vorliegt. Nach gründlichem Waschen mit absolutem Ethanol bleiben Folienstücke in der Größenordnung von einigen Zentimetern (Abbildung 2 A) zurück. Die gesamte Charakterisierung wurde an den so hergestellten Kupferfolien, ohne jegliche Art von postsynthetischen Wärmebehandlungsschritten, vorgenommen.

Die Röntgenstrahldiffraktogramme der Proben, welche nach unterschiedlichen Reaktionszeiten extrahiert wurden (Abbildung 1 B), geben Aufschluss über den chemischen Reaktionsweg. Das Diffraktogramm nach 24 h stimmt mit

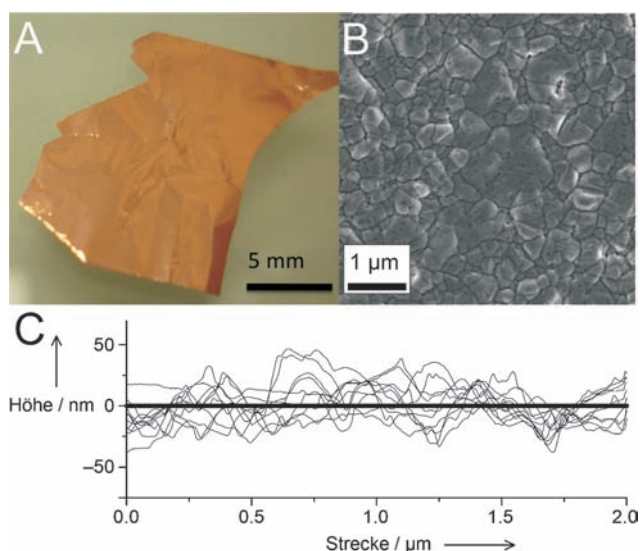


Abbildung 2. A) Bild der freistehenden Kupferfolie. B) REM-Aufnahme der Oberfläche der Kupferfolie, welche eine dichte Mikrostruktur mit einer breiten Korngrößenverteilung aufweist. C) Oberflächenprofillinien, mit dem Rasterkraftmikroskop über die Oberfläche der Kupferfolie gerastert.

dem Referenzbeugungsbild von Cu_2O überein. Zwischen 40 und 50 h Reaktionszeit ist die Zusammensetzung eine Mischung aus Cu_2O und metallischem Kupfer. Nach 60 h entspricht das Diffraktogramm reinem metallischem Kupfer. Dasselbe gilt auch für das Diffraktogramm der Folie, welches exakt den Referenzdaten von metallischem Kupfer (ICDD No. 01-071-4610) entspricht.

Wie der Glanz der Folie bereits andeutet (Abbildung 2A), bestätigt ein Rauigkeitsmittelwert von 15.03 ± 2.19 nm, erhalten durch Rasterkraftmikroskopmessungen, die geringe Oberflächenrauigkeit der Kupferfolie (Abbildung 2C). Untersuchungen eines Kupferfolienstücks mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen eine dichte Mikrostruktur mit einer breiten Korngrößenverteilung (Abbildung 2B). Die Körner bilden eine erstaunlich starke Bindung untereinander, bedenkt man die tiefe Synthesetemperatur von nur 140°C . Diese Beobachtung wird makroskopisch dadurch bekräftigt, dass die Folie stabil genug ist, um mit einer Pinzette gehandhabt zu werden ohne auseinanderzufallen. Die dichte Mikrostruktur und die hohe Reinheit und Kristallinität der Kupferfolie haben einen positiven Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften. Ohne zusätzliche Wärmebehandlungsschritte weist die so hergestellte Folie mit einer Dicke von 500 ± 50 nm einen tiefen spezifischen elektrischen Widerstand von $2.2 \pm 0.2 \mu\Omega\text{cm}$ auf, vergleichbar mit dem theoretischen Wert für Kupfer von $1.68 \mu\Omega\text{cm}$.

Leiterbahnstruktur auf flexibler Kaptonfolie: Die Herstellung der Leiterbahnstruktur auf der Kaptonfolie beinhaltet fünf Schritte, wie sie schematisch in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen zusammengefasst dargestellt sind. Die entsprechenden experimentellen Resultate sind in Abbildung 3 gezeigt. Mit der Kaptonfolie als Substrat (Abbildung 3, Schritt 1), wird diese zu Beginn in die Ausgangsreaktionslösung eingetaucht und anschließend bei 140°C ge-



Abbildung 3. Aufnahmen der Substrate während des fünfstufigen Herstellungsprozesses des Leiterbahnmusters ausgehend von der mit Kupfer beschichteten Kaptonfolie: 1) Unbeschichtetes Kaptonsubstrat, 2) Substrat nach Kupferabscheidung, 3) Substrat nach Übertrag des mit einem Laserdrucker gedruckten Tonerusters auf die Kupferoberfläche, 4) Substrat nach dem Wegätzen des exponierten Kupfers, 5) Substrat nach dem Wegwaschen des Toners mit Aceton und das daraus resultierende Kupferleiterbahnmuster.

heizt, wobei sich eine Kupferschicht auf der Kaptonfolie abscheidet (Abbildung 3, Schritt 2). REM-Aufnahmen von der Metalloberfläche (Abbildung S2) zeigen, dass die Metallschicht homogen und dicht ist und eine Mikrostruktur aufweist, welche vergleichbar ist mit derjenigen der freistehenden Kupferfolie. Die Körner besitzen merklich größere Abmessungen (um die 400 nm) als Körner von konventionell stromlos abgeschiedenen Kupferfilmen (ca. 50 nm).^[29–31] Diese Gegebenheit stellt einen beachtlichen Vorteil bezüglich der elektrischen Eigenschaften dar, insbesondere unter Berücksichtigung, dass diese Korngrößen ohne postsynthetische Wärmebehandlung erhalten wurden. Im nächsten Schritt wird ein polymeres Tonermuster auf den Kupferfilm aufgebracht (Abbildung 3, Schritt 3). Ähnlich der Herstellung von Leiterplatten wird das exponierte Metall (der Toner dient als Ätzschutz) in einer Eisenchloridlösung weggeätzt, und zurück bleibt das mit Toner bedeckte Leiterbahnmuster (Abbildung 3, Schritt 4). Zur Finalisierung des flexiblen Leiterbahnmusters wird der Toner in Aceton gelöst und vom darunterliegenden Kupfer gewegewaschen (Abbildung 3, Schritt 5). Um zu verdeutlichen, dass das Kupferleiterbahnmuster durch dieses Vorgehen nicht beschädigt wurde, wurde die Leitfähigkeit mit einem Multimeter gemessen. Die gesamte Kupferbahn misst eine Gesamtlänge von 21 cm. Über eine Strecke von 0.5 cm wurde ein Widerstand von 0.2Ω gemessen, und über 21 cm betrug der Wert der Messung 8.9Ω . Unter der Annahme, dass die Leiterbahn über die gesamte Länge dieselbe Geometrie aufweist, kann die Widerstandszunahme hauptsächlich der zunehmenden Strecke zwischen den zwei Elektroden zugeschrieben werden. Des Weiteren wurde die relative Abweichung des elektrischen Widerstandes von dem Mittelwert nach 500 Faltungen auf 0.34% berechnet (Abbildung S3).

Wir haben eine stromlose Flüssigphasenabscheidung für die Herstellung zweier Arten von Kupfer beschrieben: freistehende, dünne Kupferfolien und kupferbeschichtetes Kapton. Mit der Herstellung von hochreinen Kupferfilmen mit dichter Mikrostruktur, großen Körnern und infolgedessen exzellenter elektrischer Leitfähigkeit überwindet das Verfahren bedeutende Einschränkungen gängiger, stromloser Abscheidungsprozesse. Die tiefe Synthesetemperatur macht die

Methode zu einer kosteneffizienten Alternative für Hochvakuumtechniken, wie sie für die Herstellung von hoch technologisierten Bauteilen wie dünnen und flexiblen Kondensatoren, transparenten, leitfähigen Beschichtungen, Elektrodenmaterialien für Batterieanwendungen oder flexiblen Schaltkreisen angewendet werden – wie hierin durch die Herstellung des Kupferleiterbahnmusters auf Kapton verdeutlicht wurde.

Eingegangen am 16. Januar 2012

Online veröffentlicht am 5. April 2012

Stichwörter: Dünnschichten · Kupfer · Leitfähige Materialien · Metallfolien · Stromlose Abscheidungsverfahren

- [1] T. Gupta, *Copper Interconnect Technology, Vol. 1*, Springer, New York, **2009**.
- [2] C. A. Harper, *Electronic Materials and Processes Handbook, Vol. 3*, McGraw-Hill, New York, **2004**.
- [3] C. L. Gan, C. V. Thompson, K. L. Pey, W. K. Choi, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 1222–1228.
- [4] S. P. Hau-Riege, C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 2382–2385.
- [5] R. H. Havemann, J. A. Hutchby, *Proc. IEEE* **2001**, 89, 586–601.
- [6] J. Huo, R. Solanki, J. McAndrew, *J. Mater. Res.* **2002**, 17, 2394–2398.
- [7] A. Satta, D. Shamiryan, M. R. Baklanov, C. M. Whelan, Q. T. Le, G. P. Beyer, A. Vantomme, K. Maex, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, G300–G306.
- [8] P. J. Soininen, K. E. Elers, V. Saanila, S. Kaipio, T. Sajavaara, S. Haukka, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, G122–G125.
- [9] W. Xu, Y. Zhang, Z. Guo, X. Chen, J. Liu, X. Huang, S.-H. Yu, *Small* **2012**, 8, 53–58.
- [10] J. Y. Cho, K. Mirpuri, D. N. Lee, J. K. An, J. A. Szpunar, *J. Electron. Mater.* **2005**, 34, 53–61.
- [11] J. A. Davis, R. Venkatesan, A. Kaloyeros, M. Beylansky, S. J. Souri, K. Banerjee, K. C. Saraswat, A. Rahman, R. Reif, J. D. Meindl, *Proc. IEEE* **2001**, 89, 305–324.
- [12] V. Sukharev, E. Zschech, W. D. Nix, *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 053505.
- [13] A. Gladkikh, M. Karpovskii, A. Palevski, Y. S. Kaganovskii, *J. Phys. D* **1998**, 31, 1626–1629.
- [14] A. W. Hunt, S. P. Riege, J. A. Prybyla, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2541–2543.
- [15] M. D. Allendorf, F. Maury, F. Teyssandier, *Chemical Vapor Deposition, Vol. 14*, The Electrochemical Society, Pennington, **2003**.
- [16] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2001**.
- [17] J. Duffy, L. Pearson, M. Paunovic, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 876–880.
- [18] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition*, Andrew/Noyes, Park Ridge, **1998**.
- [19] T. P. Moffat, J. E. Bonevich, W. H. Huber, A. Stanishevsky, D. R. Kelly, G. R. Stafford, D. Josell, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 4524–4535.
- [20] J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon, London, **1965**.
- [21] L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials*, Cambridge University Press, London, **2003**.
- [22] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 8793–8841.
- [23] C. V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 159–190.
- [24] S. M. Rossnagel, *Thin Solid Films* **1995**, 263, 1–12.
- [25] H. Lee, S. D. Lopatin, *Thin Solid Films* **2005**, 492, 279–284.
- [26] K. Ueno, T. Ritzdorf, S. Grace, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 4930–4935.
- [27] J. M. E. Harper, C. Cabral, P. C. Andricacos, L. Gignac, I. C. Noyan, K. P. Rodbell, C. K. Hu, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 2516–2525.
- [28] C. Lingk, M. E. Gross, *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 5547–5553.
- [29] S. P. Chong, Y. C. Ee, Z. Chen, S. B. Law, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 198, 287–290.
- [30] Y. C. Ee, Z. Chen, S. Xu, L. Chan, K. H. See, S. B. Law, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2004**, 22, 1852–1856.
- [31] M. Teen-Hang, C. Wen Ray, H. Chien-Jung, C. Chih-Jen, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2004**, 43.