

Struktur und elektrische Eigenschaften von gesputterten Al/Ti-Schichten

U. Bröhl, H.-D. Langer, B. Wallner TU Karl-Marx-Stadt
H. Podlesak VEB Elektronische Bauelemente Teltow

Einleitung

Metallische Legierungen des Systems Al-Ti finden in jüngster Zeit ein reges Interesse auch in der elektronischen Industrie. Die Ursachen dafür liegen in erfolgreichen Versuchen, Legierungen dieses Systems als Werkstoff für poröse Sinteranoden in der Kondensatorenfertigung einzusetzen /1/, /2/. Triebkraft der Suche nach neuen geeigneten Materialien ist die Notwendigkeit der Substitution von Tantal, welches auf dem Weltmarkt sehr knapp und daher teuer ist. Unter Beibehaltung der Forderung nach

- Bildung eines guten anodischen Oxides
(hohe DK, geringer Reststrom) und
- Herstellbarkeit poröser Sinterkörper mit hoher Kapazitätsdichte pro Volumen,

wurden daher verschiedene Systeme wie Ta-Ti, Al-Ta und Al-Ti auf ihre Eignung untersucht.

Im System Al-Ti gelang es im Legierungsbereich von 43 - 65 at%Al den obigen Forderungen entsprechende Sinteranoden herzustellen /1/. Die Untersuchungen beschränkten sich dabei auf die Sinterbarkeit, das Reststromverhalten, den Verlustfaktor und die Volumenkapazität. Über elektrische Eigenschaften des Legierungsmaterials wurde nicht berichtet.

Abb. 1 zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Al-Ti. Neben den intermetallischen Verbindungen AlTi und Al₃Ti liegen mehrere Mischkristallphasen vor. Zusätzlich wurde in das Bild qualitativ die zu erwartende Abhängigkeit des spezifischen elek-

trischen Widerstandes von der Zusammensetzung aufgenommen. Während Mischkristalle etwa in der Mitte ihres Zusammensetzungsbereiches ein Widerstandsmaximum aufweisen, regelt sich die Abhängigkeit des Widerstandes von der Zusammensetzung bei metallischen Kristallgemischen oftmals nach dem Gesetz von Lichten-ecker und Rother /5/.

Speziell im angegebenen Legierungsbereich von 43 - 65 at% sind große Schwankungen im spezifischen elektrischen Widerstand zu erwarten.

Da der Widerstand der Anode bei Kondensatoren einen beträchtlichen Einfluß auf den Verlustfaktor und die kritische Frequenz hat /6/, ist eine präzise Auswahl der Legierungsbereiche und der Herstellungsbedingungen der Legierungen erforderlich. Während für das System Al-Ti einige ältere Angaben über den spezifischen elektrischen Widerstand des Volumenmaterials

/4/ verfügbar sind, soll in der vorliegenden Arbeit über Ergebnisse^{an} dünnen Al-reichen Al-Ti-Schichten berichtet werden.

2. Experimentelles

Die dünnen Schichten im Bereich von 80 ... 340 nm wurden durch Plasmatronzerstäuben bei einem Argonarbeitsdruck von ca. 0,67 Pa hergestellt. Der Restgasdruck der Anlage betrug etwa $2,4 \cdot 10^{-4}$ Pa. Als Substrat dienten einseitig poliertes Quarzglas für die elektrische Charakterisierung, NaCl-Einkristalle für Strukturuntersuchungen und Si-Einkristallscheiben zur Bestimmung der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Elektronenstrahlmikroanalyse. Weiterhin erfolgte eine Variation der Substrattemperatur (T_{Zi} bis 200°C) und der Sputterrate (1,0 - 3,4 nm/s)

Als Sputterquelle diente ein sogenanntes Mosaiktargget. Es bestand aus einem Al-Grundtarget (5N), welches im zu erwartenden Sputtergraben Bohrungen enthielt, die mit Titanstäben (2N) versehen wurden. Durch Erhöhung der Anzahl der Ti-Stäbe konnte der Ti-Gehalt in gewissen Grenzen variiert werden.

Für die elektrische Charakterisierung wurden die Schichten mittels einer Wechselmaske in Form von van der Pauw-Strukturen abgeschieden, an denen Flächenwiderstand und Temperaturkoeffizient bestimmt wurden. Die Schichtdicke wurde anschließend nach dem Verfahren von Tolansky ermittelt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Es zeigte sich, daß eine Variation der Schichtdicke und der Sputterrate im angegebenen Bereich keinen signifikanten Einfluß auf die elektrischen Parameter der Schichten ausübt. Dagegen spielen die Substrattemperatur während des Abscheidvorgangs und der Titangehalt der Legierung eine bedeutende Rolle. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes vom Titangehalt der Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen.

Erwartungsgemäß steigt der Widerstand mit wachsendem Titan-gehalt, während der Temperaturkoeffizient ρ sinkt (s. Abb. 3) und sogar negative Werte annehmen kann. Im betrachteten Legierungsbereich ist mit einem Kristallgemisch aus Al und Al_3Ti zu rechnen. Nach dieser Vorstellung könnte man das Ansteigen des Widerstands damit erklären, daß die Al-Kristalle durch die Al_3Ti -Phase mit steigendem Ti-Gehalt zunehmend voneinander isoliert werden. Es ist bekannt, daß oxidische bzw. nitridische Phasen aufgrund der Einwirkung von Restgasbestandteilen, speziell an Korngrenzen, absinkende bzw. negative TKR zur Folge haben könnten. Entsprechende Untersuchungen zum O- und N-Nachweis sind vorgesehen. Der Einfluß der Substrattemperatur läßt sich gut anhand von Abb. 4 diskutieren. Sie zeigt TEM-Aufnahmen von auf NaCl abgeschiedenen Al-Ti-Schichten; wie ersichtlich, wächst die Korngröße der Al-Körner mit steigender Substrattemperatur beträchtlich an. Die damit verbundene Abnahme der Korngrenzendichte bedingt ein Sinken des spezifischen elektrischen Widerstandes der Al-Ti-Schichten bei höheren Substrattemperaturen. Es ist anzunehmen, daß mit $T_s = 200^\circ\text{C}$ das Minimum noch nicht erreicht ist.

Neben dem Ansteigen der Al-Korngröße, kann aus entsprechenden Beugungsbildern in Abb. 5 eine Ausrichtung eines Teils der Al-Kristalle in Abhängigkeit von der Substrattemperatur entnommen werden. Außer den Aluminium-Beugungsreflexen kann eine zweite kristalline Phase nachgewiesen werden, deren intensitätsschwächere und verbreiterte Beugungsringe vor allem im Fall der Abscheidung auf ungeheiztem Substrat von den intensitätsstärkeren Beugungsringen des Aluminiums zu trennen ist. Aus der Bestimmung der Netzebenenabstände kann nicht entschieden werden, ob es sich dabei um hexagonales Titan oder um eine

4. Zusammenfassung

Im untersuchten Legierungsbereich zwischen den Zusammensetzungen Al bis Al₃Ti hat der Ti-Gehalt einen starken Einfluß auf den elektrischen Widerstand und seinen Temperaturkoeffizient. Bei Ti-Gehalten von 6 bis 10 at% ist mit einem TKR nahe 0 zu rechnen, was für Anwendungen dieser Legierungs-Zusammensetzung in elektronischen Bauelementen oder Schaltungen günstig ist. Von den Abscheideparametern spielt die Substrattemperatur eine bedeutende Rolle. Bei Temperaturen von $T_s \approx 200^\circ\text{C}$ abgeschiedene Schichten weisen in ihren elektrischen Parametern eine gute Reproduzierbarkeit auf. Über die Untersuchungen an anodischen Oxidschichten des Al-Ti-Systems (Kondensatorstrukturen) wird auf der 4. Tagung Kondensatoren im März 1987 in Karl-Marx-Stadt berichtet.

Literatur

- /1/ Igaraski, H. : IEEE Transactions on Components 6 (1983)
u.M. 363
- /2/ Patentschrift: DE 3113378 A 1, (H01-G9/24), v. 22.4.82
- /3/ Hansen, M.
Anderko, K. : Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill
Book Company, New York u. a. (1958)
- /4/ Elliott, R.P.: Constitution of Binary Alloys, First Supplement,
Mc Graw-Hill Book Company, New York
u.a. (1965)
- /5/ Weißmantel, C.
Hamann, C. : Grundlagen der Festkörperphysik,
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
(1982)
- /6/ Langer, H.-D.: Festkörperelektrolytkondensatoren,
Akademie-Verlag, Berlin (1982)

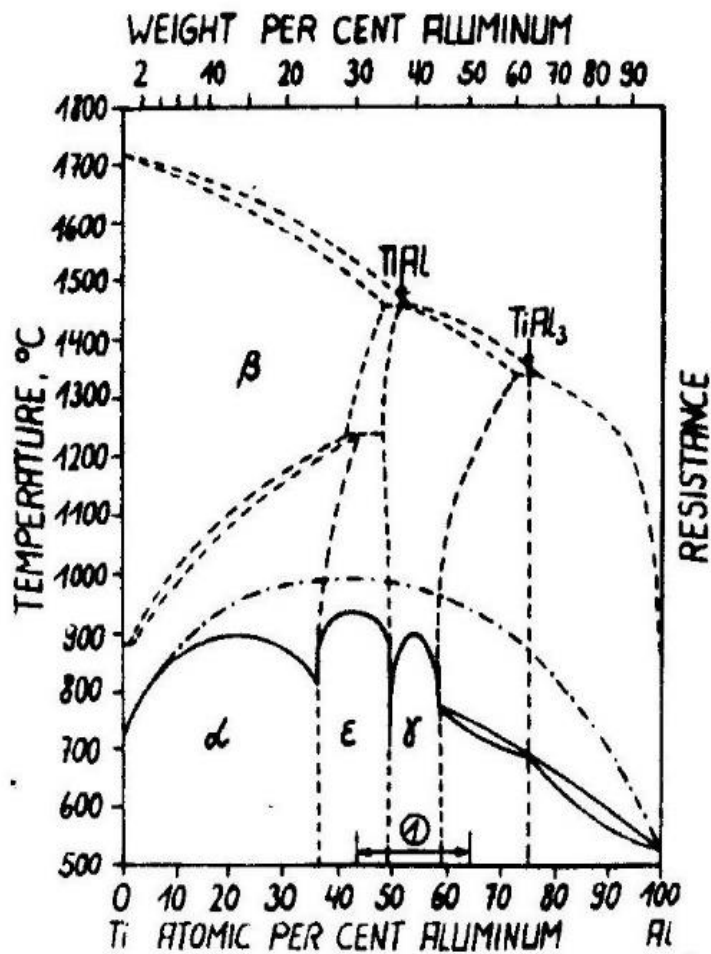


Abb. 1: Zustandsdiagramm des binären Systems Al-Ti nach /3/ und /4/ mit qualitativen Verlauf des zu erwartenden spezifischen elektrischen Widerstandes (getempert —, ungetempert -.-): ① in /1/ verwendeter Zusammensetzungsbereich

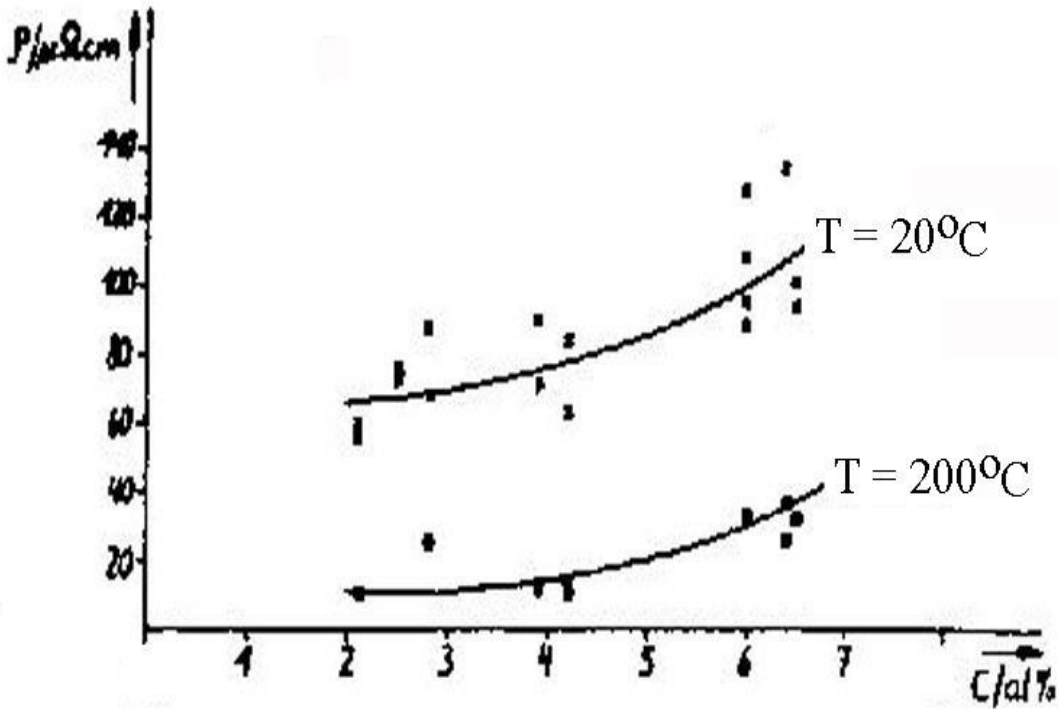


Abb. 2: Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt

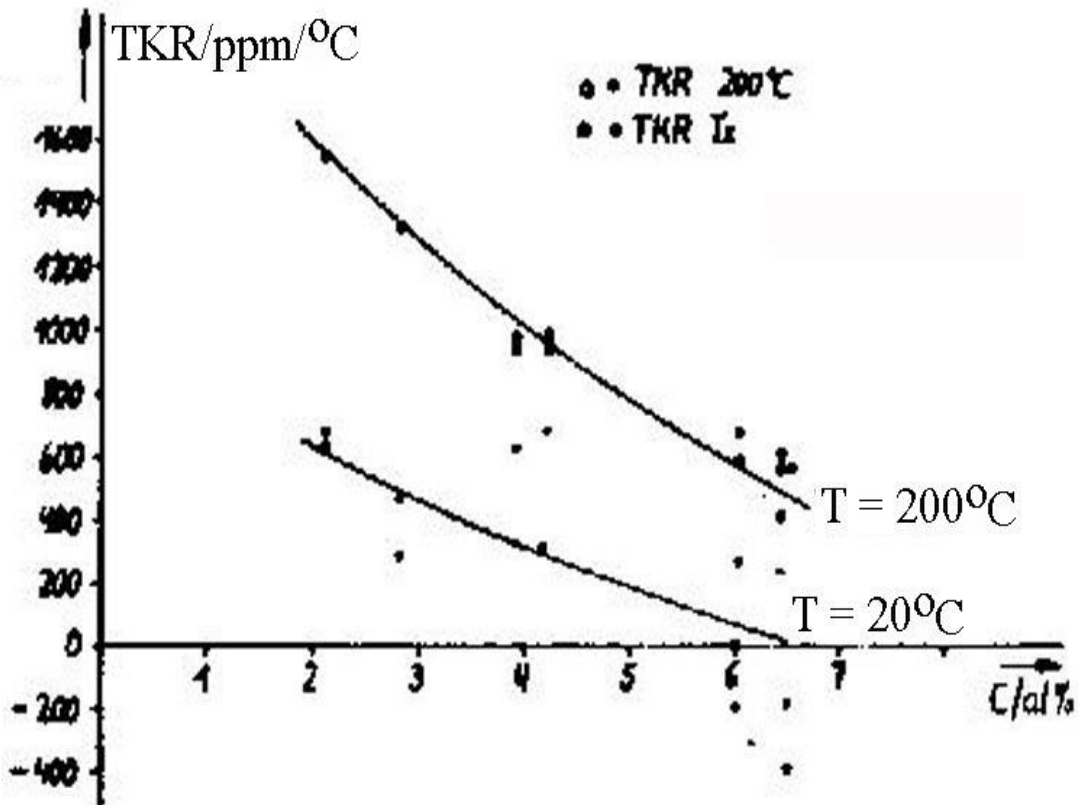


Abb. 3: Temperaturkoeffizient des Widerstands in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt

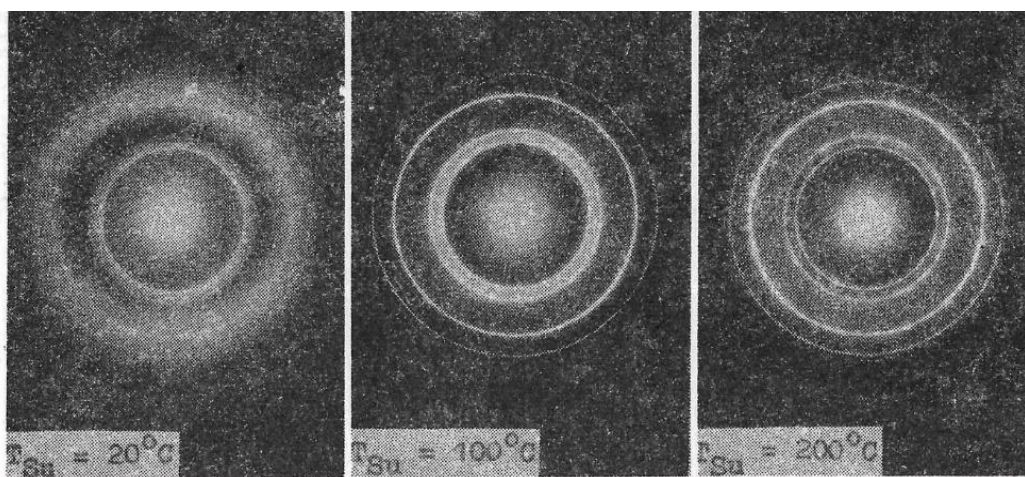
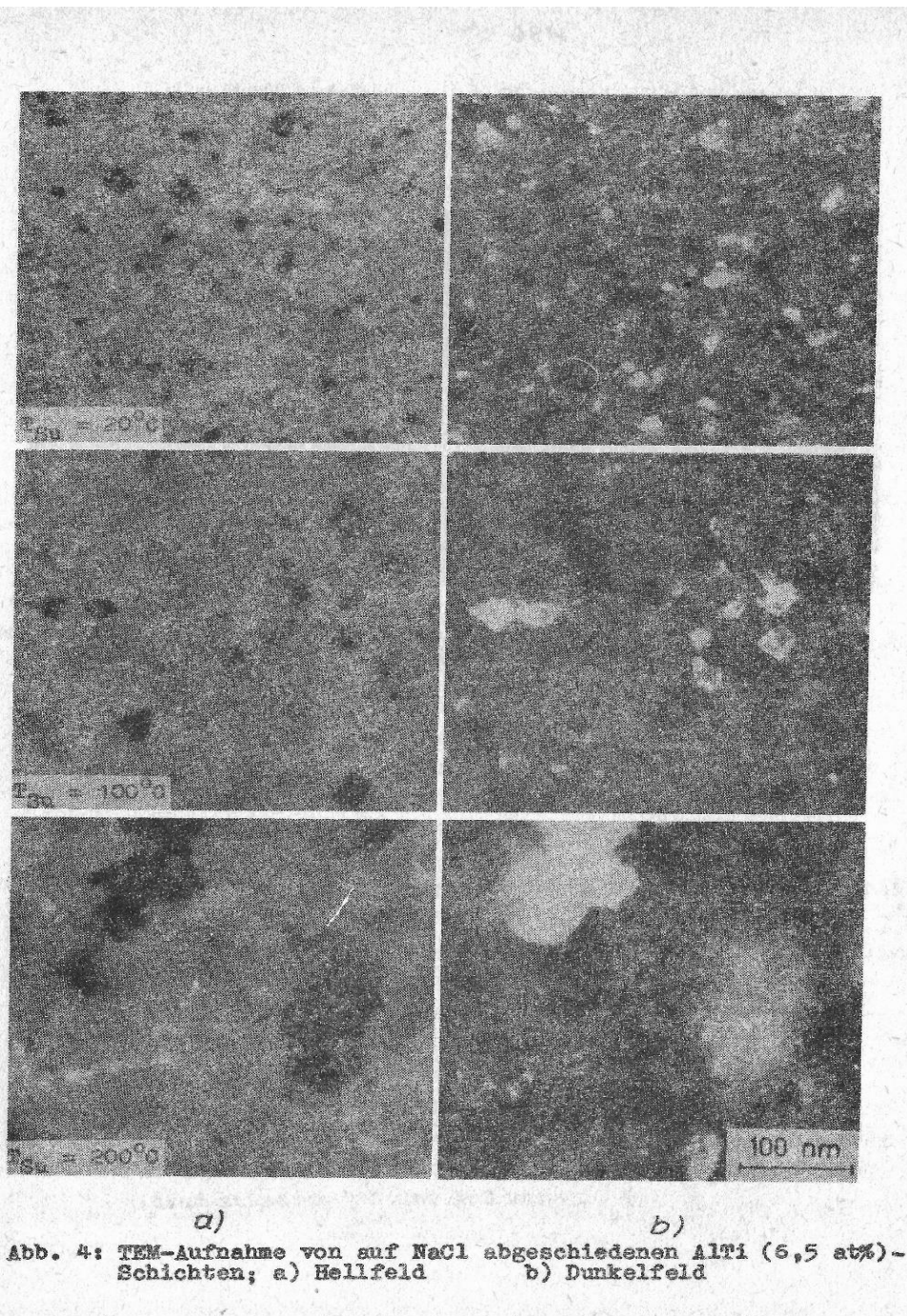


Abb. 5: Elektronenbeugungsaufnahmen von auf NaCl abgeschiedenen AlTi (6,5 at%)-Schichten