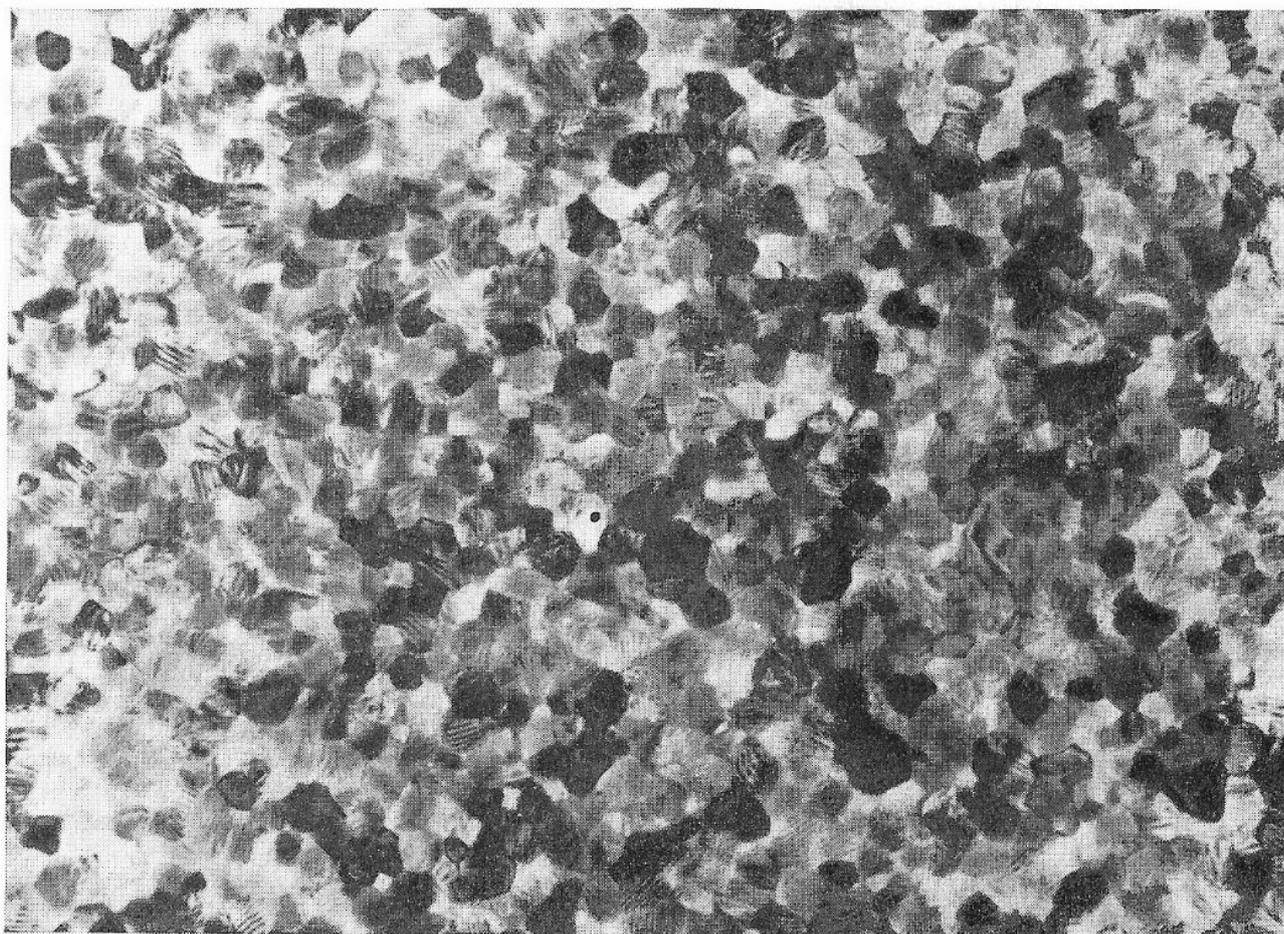


VEB KOMBINAT ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE TELTOW
Arbeitsausschuß Kondensatoren der Kammer der Technik

BERICHTSBAND

zur 4. Fachtagung „Kondensatoren“
mit internationaler Beteiligung



17. bis 19. März 1987

Karl-Marx-Stadt

Herausgegeben im Auftrag
des Generaldirektors des
VEB Kombinat Elektroni-
sche Bauelemente Teltow

Doz. Dr. sc. nat. H.-D. Langer
(Herausg.)
Technische Universität
Karl-Marx-Stadt, Sektion
Physik/Elektronische Bau-
elemente

Normaldruck - CVD - Abscheidung von Isolatorschichten

E. Erben, H. Cebulla, H. Burghardt, H.-D. Langer
TU Karl-Marx-Stadt

1. Einleitung

Isolatorschichten finden beim gegenwärtigen Stand der Entwicklung integrierter Schaltkreise für die Mikroelektronik vielfältige Anwendung.

So unter anderem zur Passivierung von Bauelementeoberflächen, als Haftmasken zur selektiven Diffusion mit passivierender Wirkung, als Zwischenebenenisolatoren in VLSI - Schaltkreisen und insbesondere auch in der Speichertechnik.

Für die Speichertechnik sind neben den konventionellen Isolatoren SiO_2 und Si_3N_4 in zunehmenden Maße Materialien wie Al_2O_3 oder Ta_2O_5 interessant. Anhand der in Tabelle 1 zusammengestellten Kennwerte wird deutlich, daß diese Isolatoren den Anforderungen, die an ein Speicherdielektrikum gestellt werden (wie z.B. hohe ϵ_r , geringe Schichtdicke $d_I \leq 80 \text{ nm}$, hohe $E_D \geq 10 \text{ MV cm}^{-1}$, kleine Leitfähigkeit σ) genügen können.

Zur Realisierung von Stapelkondensator (SHC) - dRAM - Zellen kommt dem Speicherdielektrikum eine besondere Rolle zu. Es wurden daher ausführliche Untersuchungen an unterschiedlichen Isolatormaterialien und Herstellungsverfahren durchgeführt. In diesem Beitrag werden physikalische Eigenschaften von Al_2O_3 - und Ta_2O_5 - CVD - Schichten vorgestellt, die für den Einsatz als Speicherdielektrikum in Stapelkondensatorzellen relevant sind.

2. Normaldruck - und Hochtemperaturprozeß zur CVD - Abscheidung der Isolatorschichten

Die Aluminiumoxid - und Tantaloxidschichten werden durch Reaktionen in der Gasphase erzeugt (chemical vapor deposition). Die Reaktionen laufen nach folgenden Bruttogleichungen ab:





Damit der Abscheideprozeß erst in unmittelbarer Substratnähe stattfindet, muß das für die Hydrolyse benötigte Wasser erst in der Reaktionszone gebildet werden. Dazu nutzt man die Reaktion von H_2 und CO_2 gemäß:



Erst bei $T \approx 1100 \text{ K}$ verschiebt sich das chemische Gleichgewicht deutlich zu Gunsten der Endprodukte CO und H_2O . Auf diese Art und Weise bleibt die Reaktion zur Bildung von Aluminium - bzw. Tantaloxid auf diese heiße Zone der Reaktoreinheit beschränkt.

Das für den CVD - Prozeß benötigte Aluminiumchlorid - bzw. Tantalchloridpulver wird in einer Feststoffquelle, die der Reaktoreinheit direkt angeschlossen ist gelagert (Abb. 1). Die Chloridkonzentration ist über den Dampfdruck des Feststoffes in der Quelle (beheizbares Verdampfergefäß) regelbar. In Abb. 1 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Es handelt sich dabei um zwei Reaktoreinheiten, die alternierend betrieben werden können. Einen Überblick über die realisierten experimentellen Parameter zeigt Tabelle 2.

3. Ergebnisse

3.1. Schichtdicke und Abscheiderate

Aluminiumoxid

Im experimentell bearbeiteten Gebiet konnte kein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Abscheidezeit beobachtet werden (Abb. 2a). Es liegt eine ausgeprägte Induktionsperiode für die Aluminiumoxidabscheidung vor (Größenordnung 10 Minuten). Für die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidezeit läßt sich die Beziehung

$$d = d_0 + R' (t - t_0)$$

für $t \geq t_0$ und $R' = d_0(t_0) / t_0$

angeben. Tabelle 3 enthält die Zusammenfassung der wichtigsten Meßwerte / 1 / .

Tantaloxid

In Abb. 2b ist zu erkennen, daß bei den angegebenen Prozeßparametern ein linearer Zusammenhang zwischen d und t

existiert .

3.2. Struktur und Topographie

Aluminiumoxid

Mittels Transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen an dünnen Isolatorschichten wurden folgende Eigenschaften gefunden :

- durchgängig polykristalliner Schichtaufbau
- auftretende Modifikationen sind
 - bei $T > 1300 \text{ K}$... α -, β - Al_2O_3
 - $T < 1300 \text{ K}$... γ -, χ - Al_2O_3
- kein Einfluß des Aluminiumchloridbeladungsverhältnisses auf die Modifikationen feststellbar

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Oberflächentopographie mittels C/Pt -Abdrucktechnik sind :

- durchschnittliche laterale Kristallitabmessungen bei $T = 1173 \text{ K}$, $P_{\text{AlCl}_3} = 1.35 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ und $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 30 \dots 80^3 \text{ nm}$ beträgt ,10 60 nm (Abb. 3a)
- relativ geringe mittlere Probenrauhigkeit wurde festgestellt ;
durchschnittliche Kristallithöhe : 5... 10 nm

Tantaloxid

Die TEM - Untersuchungen der Tantaloxidschichten erbrachten folgende Ergebnisse zur Struktur der Schichten :

- durchgängig polykristalliner Schichtaufbau
- im gesamten Temperaturgebiet auftretende Modifikation : β - Ta_2O_5
(mittels TEM konnten keine Tantalsilicidphasen nachgewiesen werden)
- kein Einfluß des Tantalchloridbeladungsverhältnisses auf die auftretenden Modifikationen

Die Oberflächentopographieuntersuchungen erbrachten folgende experimentellen Ergebnisse :

- durchschnittliche Kristallitabmessungen bei $T = 1173 \text{ K}$, $P_{\text{TaCl}_5} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ und $d = 40 \dots 80 \text{ nm}$ betragen
60 150 nm
(laterale Kristallitabmessungen)

- hohe Oberflächenrauigkeit (1) : 20... 40 nm (Abb. 3b).
 Für Aluminium - und Tantaloxid gilt gleichermaßen :
 Mit steigender Prozeßtemperatur T wachsen die Kristallit -
 abmessungen und Oberflächenrauigkeiten .
 Mit sinkendem Chloriddampfdruck p (bzw. sinkenden Chlorid-
 beladungsverhältnis) werden alle Kristallitabmessungen
 kleiner .

3.3. Optische Eigenschaften

Aluminiumoxid

Der Brechungsindex n und die Schichtdicke d wurden ellip -
 sometrisch bestimmt ($\lambda = 546,1 \text{ nm}$, $\varphi^\circ = 70^\circ$). Wie in
 Abb. 4a dargestellt ist , existiert eine Abhängigkeit des
 Brechungsindex n von der Schichtdicke d :

- für T 1300 K gilt : $n = 1,4 \dots 1,5$ (d = 35 nm)
- für T 1300 K gilt : $n = 1,68$ (d = 35 nm) .

Ein Zusammenhang dieser Abhängigkeiten mit den ermittelten
 strukturellen Eigenschaften der Aluminiumoxidschichten ist
 naheliegend .

Tantaloxid

In Abb. 4b ist die Abhängigkeit $n = f(d)$ für die Prozeß-
 parameter T = 1173 K und $p_{\text{TaCl}_5} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ dargestellt.
 Es wurde festgestellt , daß Schichtbereiche existieren , mit
 Werten für n von 2,30 ... 2,60 . Diese Bereiche
 treten insbesondere bei T 1173 K und a 80
 nm auf . Es wurde geschlossen , daß es sich hierbei um eine
 Absorption in den Isolatorschichten handelt . Dieses Ergeb-
 nis ist in Übereinstimmung mit AES - Untersuchungen , die
 auf eine Si - Diffusion aus dem Si - Substrat in die
 Isolatorschicht während des CVD - Prozesses hindeuten
 (Abb. 5) .

3.4. Elektrische Eigenschaften

Als eine für die Anwendung des Stapelkondensatordielektri-
 kums entscheidende Größe wurde die Spannungsfestigkeit
 bzw. Durchbruchfeldstärke der Schichten gemessen . Als
 Durchbruchfeldstärke E_D wurde diejenige Feldstärke de -

finiert . Es gilt : $E_D = \frac{U}{d_I}$, $I = 10^{-8}$ A .

- Eine Kapazität im fF - Bereich bleibt während eines Speicherzyklus erhalten , wenn der Reststrom $I \leq 10^{-8}$ A beträgt .

Aluminiumoxid

Abb. 6 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen E_D und der Schichtdicke d . Bei einer Schichtdicke die im Bereich von bzw. größer als 60 nm ist liegt die Durchbruchfeldstärke bei 4 MV cm^{-1} . Ist die Schichtdicke der Isolatorschichten jedoch geringer als 40 nm ($d = 20 \dots 40 \text{ nm}$) können mit dem hier angewandten CVD - Verfahren keine Isolatorschichten erzeugt werden , die den oben genannten Anforderungen genügen . Es wurde kein Einfluß der übrigen Prozeßparameter (T , p_{AlCl_3}) festgestellt .

Tantaloxid

Hier wurden mit Hilfe der $I(U)$ - Messungen unabhängig vom Schichtdickenbereich stets Werte $E_D < 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$ aufgenommen . Die Durchbruchfeldstärke ist unabhängig von den Prozeßparametern T , p_{TaCl_5} und der Abscheidezeit t . Als mögliche Ursache dafür wird die Si - Diffusion während des CVD - Prozesses angesehen .

4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Aus den hier aufgeführten Ergebnissen der elektrischen Messungen und der Strukturuntersuchungen folgt für die Eignung der Isolatorschichten in kapazitiven Anordnungen :

- CVD - Aluminiumoxidschichten sind gut geeignet
- CVD - Tantaloxidschichten (Hochtemperaturprozeß !) sind nicht geeignet .

Um zu testen , inwieweit eine Oxidschicht den Anforderungen die an ein Stapelkondensatordielektrikum gestellt werden genügt sind jedoch weitergehende Untersuchungen notwendig . So liegen u. a. Untersuchungsergebnisse zur α - Strahlenfestigkeit der CVD-Oxide , zu frequenzabhängigen $C(V)$ -Messungen, zu ISC - und TSC-Messungen u.a. vor . Auch die Auswertung dieser Messungen unterstützt die obige Einschätzung der Oxide. Um jedoch die mögliche Speicherkapazität weiter erhöhen zu können , werden weiterhin Untersuchungen an CVD-Doppel -

Isolatorschichtanordnungen mit einem Dielektrikum von $Ta_2O_5 / Al_2O_3 / Si$ - Substrat durchgeführt. Die Aluminiumoxidschicht soll dabei sowohl als strombegrenzende und diffusionshemmende als auch als Isolatorschicht wirken. Die Tantaloxidschicht dient in erster Linie der Erhöhung der Speicherkapazität der Anordnung.

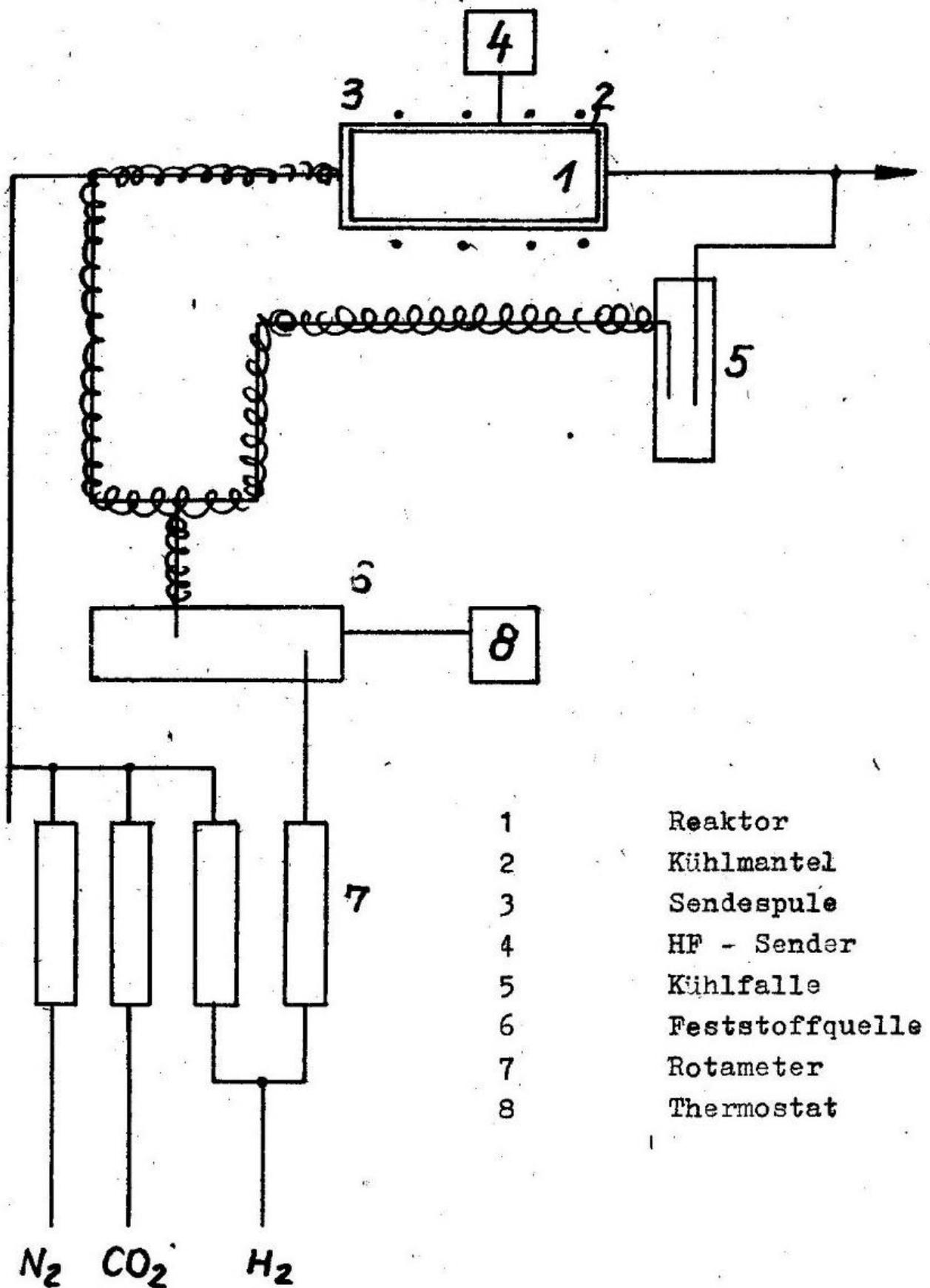
/ 1 / G 4 - Bericht " Stapelkondensatorzelle "
TH Karl-Marx-Stadt, Sektion PEB 1985

Material	ϵ_r	E_D MVcm ⁻¹	$\epsilon_r \cdot E_D$ MVcm ⁻¹	σ (Ω cm) ⁻¹	$\epsilon_r / \epsilon_{SiO_2}$
SiO ₂	3,5	6,0	21	10 ⁻¹⁶	1
Si ₃ N ₄	6,2	4,0	24,8	10 ⁻¹⁴	1,77
Al ₂ O ₃	9	6...8	54...72	10 ⁻¹⁸	2,57
Ta ₂ O ₅	22	2...4	44...88	10 ⁻¹⁴	6,28

Tabelle 1 Charakteristische Isolatorwerte 141

Bezeichnung	Durchflußmenge l/min	Dampfdruck Pa	Temperatur K
H ₂ -Hauptstrom	50		
H ₂ -Nebenstrom	1		
Co ₂	9,5 · 10 ⁻³		
AlCl ₃	1,3 · 10 ⁻³	66,5 133 266	1163... 1303
H ₂ -Hauptst.	50		
H ₂ -Nebenstr.	1		
CO ₂	5,3 · 10 ⁻¹		
TaCl ₅		130;200 670;1300	1173 ... 1373

Tabelle 2 Prozeßparameter des CVD - Prozesses 171



- 1 Reaktor
- 2 Kühlmantel
- 3 Sendespule
- 4 HF - Sender
- 5 Kühlfalle
- 6 Feststoffquelle
- 7 Rotameter
- 8 Thermostat

Abb. 1 Gasflußschema der CVD - Anlage mit einem skizzierten Reaktor

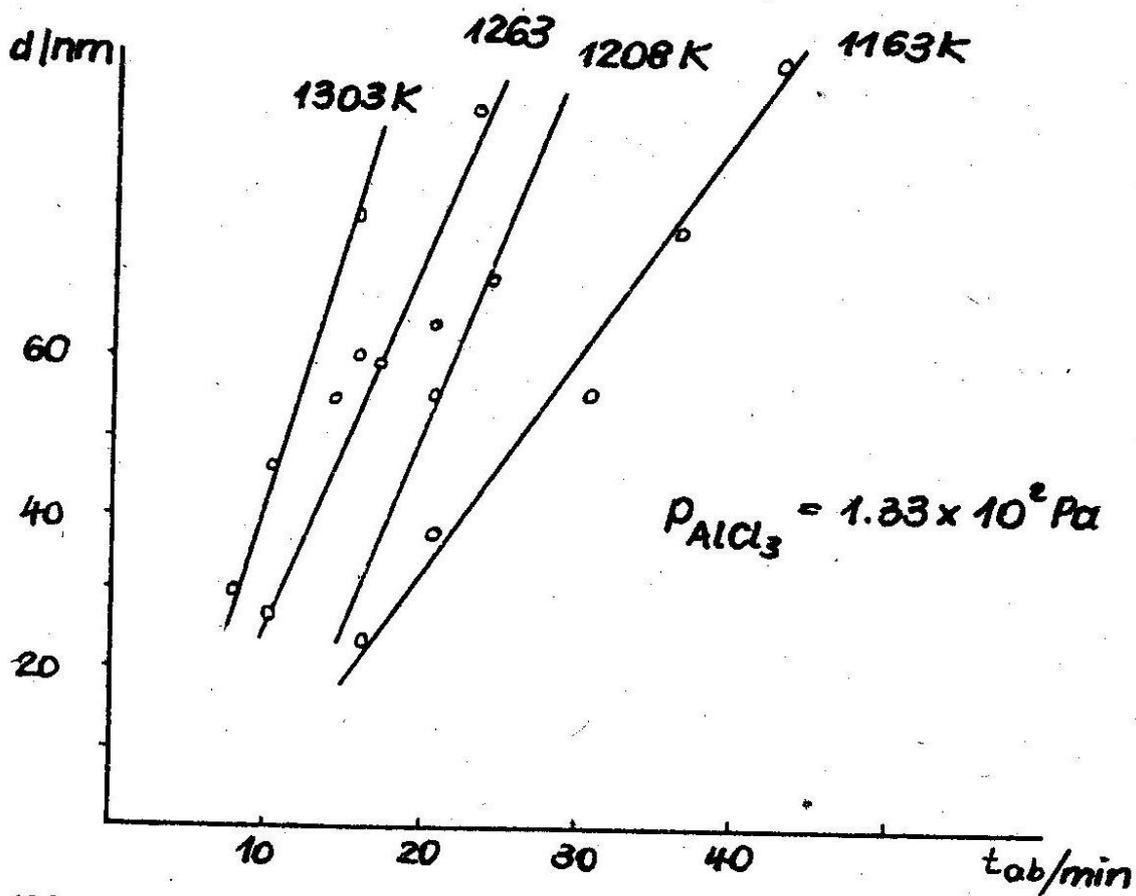


Abb. 2a Al_2O_3 - Schichtdicke in Abhängigkeit von t_{ab}

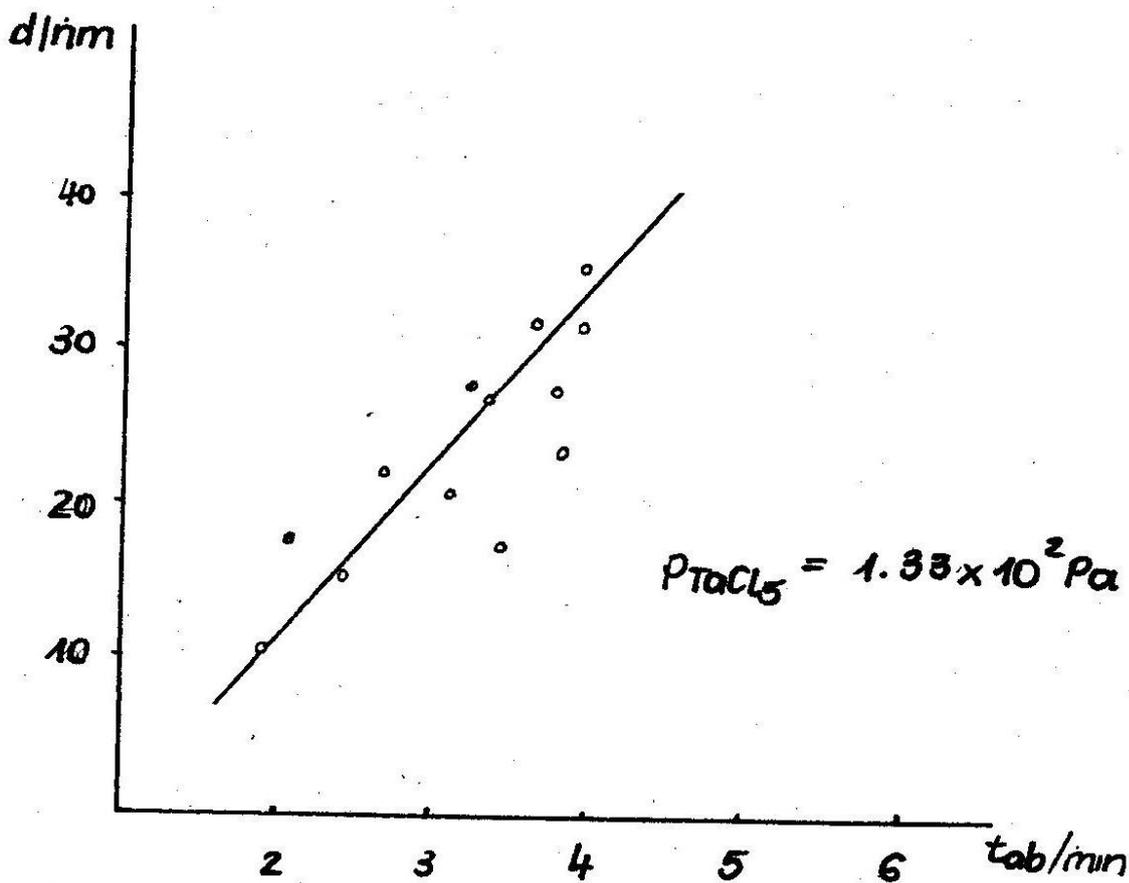


Abb. 2b Ta_2O_5 - Schichtdicke in Abhängigkeit von t_{ab}

Abb. 2 Schichtdicke der CVD-Oxide in Abhängigkeit der Zeit

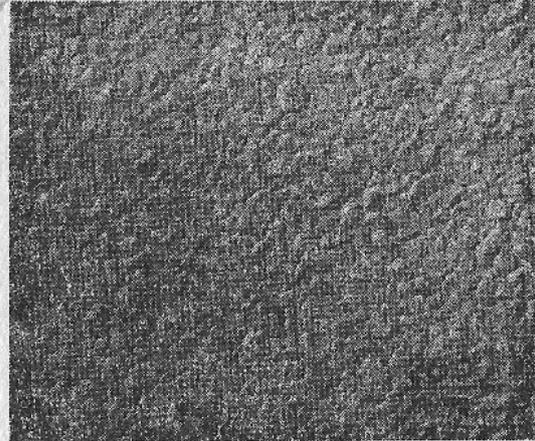
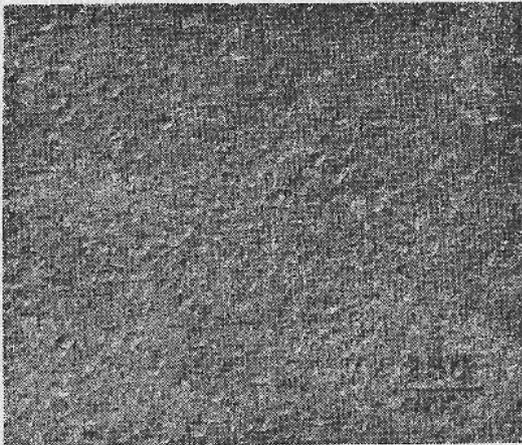


Abb.3a Al_2O_3 -Schicht, $T=1173\text{ K}$ Abb.3b Ta_2O_5 -Schicht, $T=1173\text{ K}$
 $P_{\text{AlCl}_3} = 1,33 \times 10^2\text{ Pa}$ $P_{\text{TaCl}_5} = 1,33 \times 10^2\text{ Pa}$
 Abb.3 C/Pt $\frac{3}{2}$ Oberflächenabdrücke

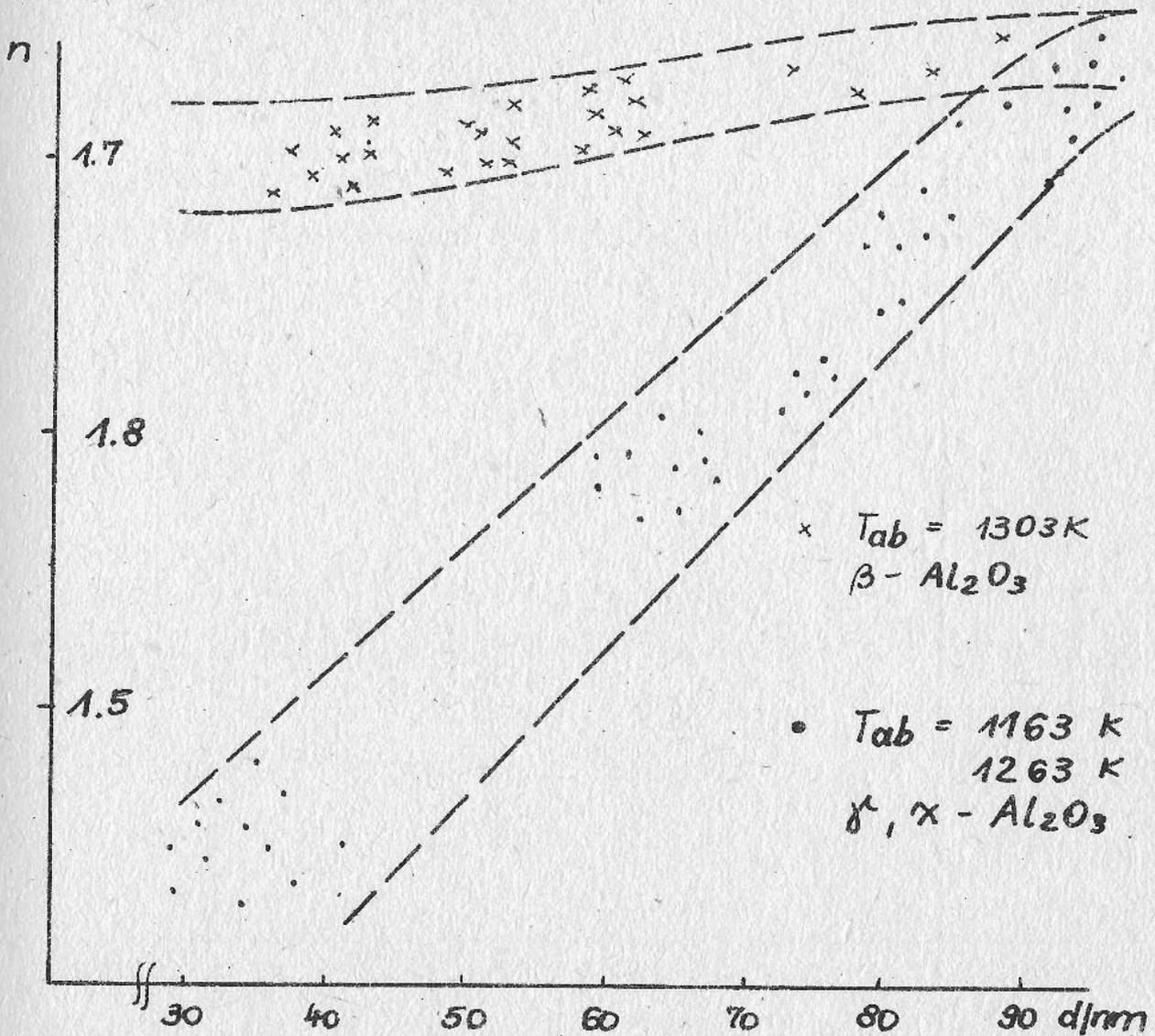


Abb. 4a Al_2O_3 - Schichten

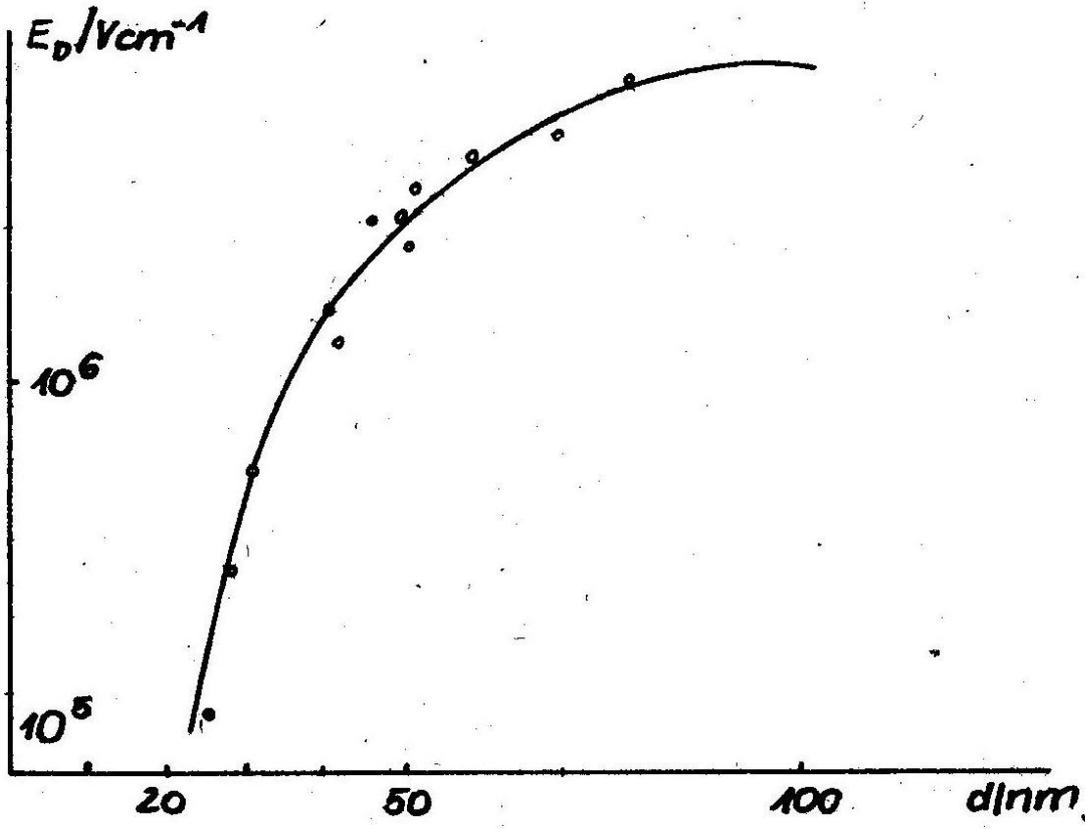


Abb. 6 Durchbruchfeldstärke als Funktion der Schichtdicke

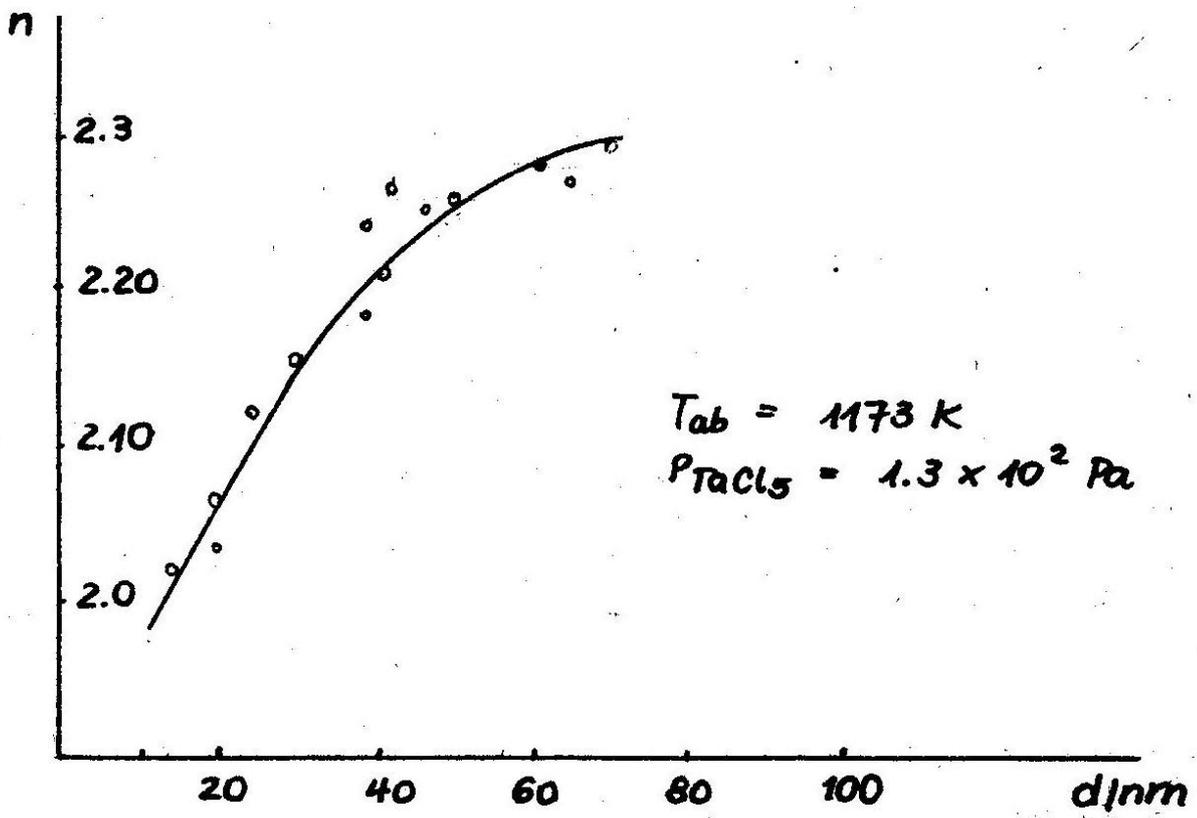


Abb. 4b Ta_2O_5 - Schichten

Abb. 4 Abhängigkeit des Brechungsindex von der Schicht -
dicke

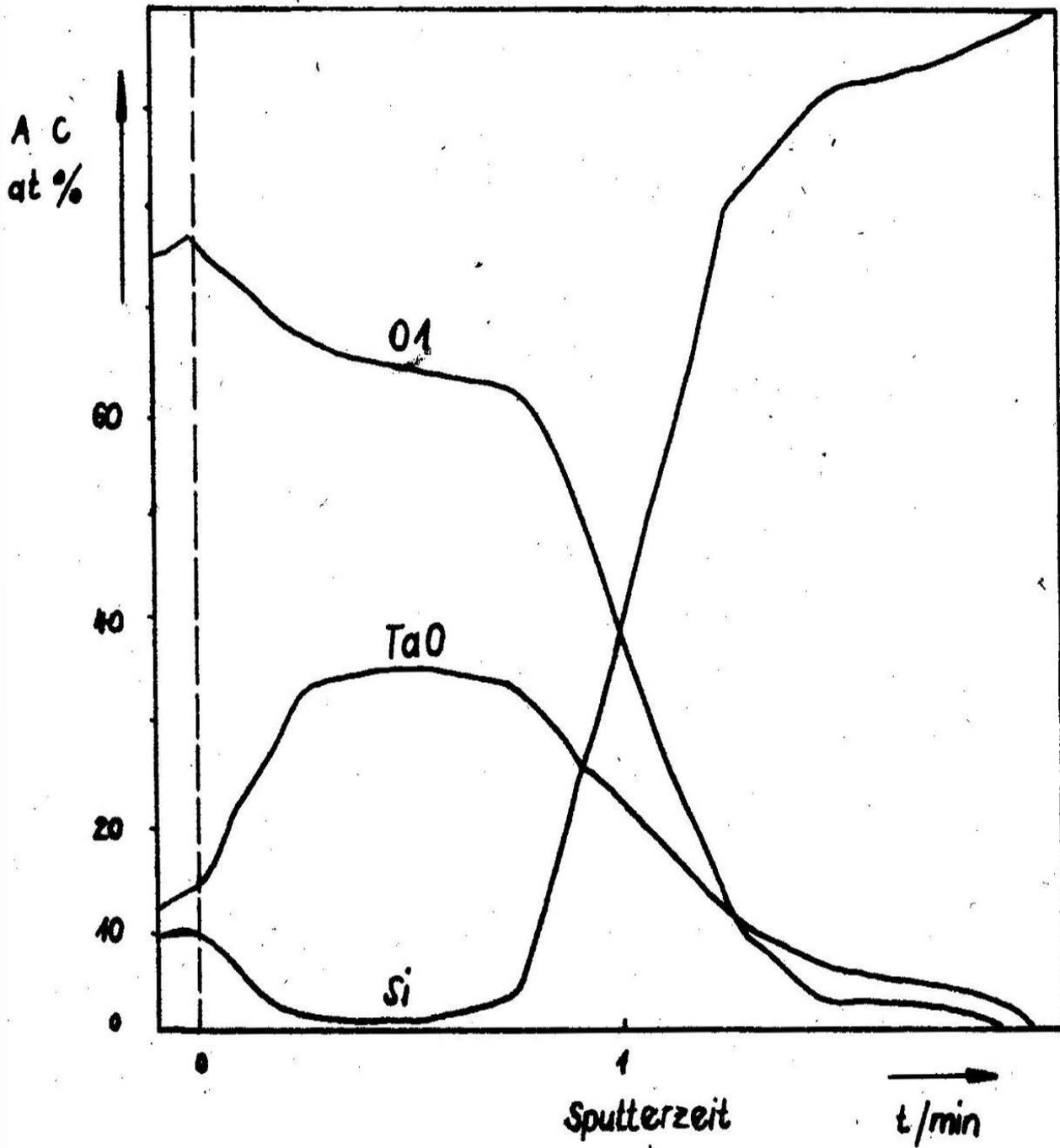


Abb. 5 AES - Profil einer Tantaloxid - Si(Substrat) - Probe