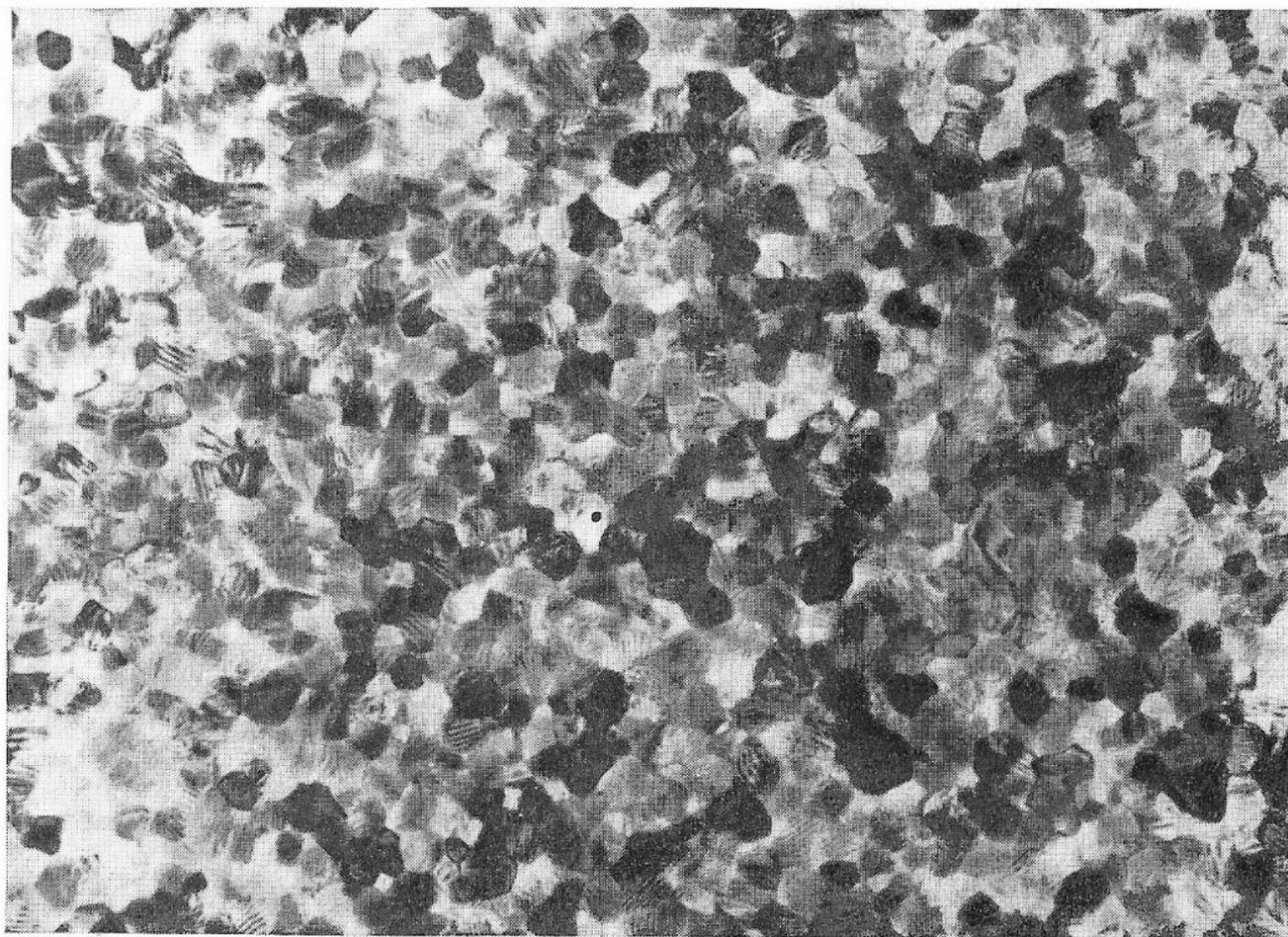


VEB KOMBINAT ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE TELTOW
Arbeitsausschuß Kondensatoren der Kammer der Technik

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

CVD-Herstellungsprozeß von Ta₂O₅- und Al₂O₃- Schichten

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

1. Einführung

Dünne Ta₂O₅- und Al₂O₃- Schichten werden seit längerer Zeit als Isolatoren für die Realisierung mikroelektronischer Strukturen eingesetzt. Insbesondere bei der Herstellung geeigneter Speicherkapazitäten für hoch- und höchstintegrierte Anordnungen besitzen derartige Schichtarten gegenüber SiO₂- und Si₃N₄- Filmen vielfältige Vorteile. Jedoch ist der CVD-Herstellungsprozeß der betrachteten Isolator-Schichten durch Besonderheiten beim Einsatz verwendungsfähiger Ausgangssubstanzen mit zusätzlichen Aufwendungen verbunden, da nicht wie im allgemeinen üblich gasförmige Substanzen, sondern feste oder flüssige Metallverbindungen eingesetzt werden. Das führt dazu, daß für derartige CVD-Prozesse zum einen geeignete Verbindungen der verwendeten Metalle in der für den Halbleiterprozeß notwendigen hohen Reinheit zur Verfügung stehen müssen und zum anderem die Entwicklung entsprechender Quellsysteme notwendig ist. Auch die Anpassung solcher Quellen an den Abscheidvorgang muß berücksichtigt werden.

Für Tantal und Aluminium eignen sich als Quellensubstanz vor allem die bekannten Metallchloride-, Jodide-, Bromide- und Fluoride für den Einsatz in Feststoffquellen. Das bei Raumtemperatur feste Tantal-V-Chlorid ist die fast ausschließlich für die Abscheidung von Ta₂O₅-Schichten angewendete Ausgangssubstanz (/1/-/5/). Auch für den insbesondere für die Anforderungen der Höchstintegration in der Mikroelektronik untersuchten Prozeß der Tantal- und Tantal-silicid-CVD-Herstellung (Ta- und TaSi₂-Schichten) ist TaCl₅ die dominierende Quellsubstanz (/6/-/16/).

Die Erzeugung von CVD- Al_2O_3 -Schichten geschieht zu einem großen Teil unter Einbeziehung des gleichfalls bei Zimmertemperatur festen Aluminium-III-Chlorids (/17/-/26/).

In der Literatur sind jedoch für diese Quellsbstanz (und nur dafür!) experimentelle Anordnungen vorgestellt, welche von einer direkten Bevorratung mit der Ausgangsverbindung abgehen, da die Standfestigkeit der Feststoffverdampfer im allgemeinen nicht sehr hoch ist. Diese als Chloridgenerator bezeichneten Aufbauten nutzen die Reaktion von HCL mit dem entsprechenden Metall zu Metallchlorid, um das für die Abscheidung benötigte AlCl_3 erst unmittelbar vor dem Abscheidungsprozess herzustellen und als kontinuierlichen Strom dem Reaktor zuzuführen (/27/-/32/).

2. Quellenpräparation

Der vorgestellte CVD-Prozess für Ta_2O_5 - und Al_2O_3 - Isolatorschichten beruht auf der Gasphasenhydrolyse des Systems TaCl_5 - H_2 - CO_2 bzw. AlCl_3 - H_2 - CO_2 . Voraussetzung dafür ist die Erzeugung und Bevorratung mit dem jeweiligen Metallchlorid.

Als Ausgangssubstanz für die Chloridgewinnung dient das jeweilige Metall. Eine thermisch stimulierte Reaktion zwischen eingesetztem Metall und Chlorwasserstoff führt zur Bildung des gewünschten Metallchlorids. Dafür lassen sich die folgenden Bruttoreaktionen angeben:



Dieses bekannte Verfahren wird zur Herstellung von Feststoffquellen verwendet. Den dazu benötigten Aufbau zur TaCl_5 -Präparation verdeutlicht Abb. 1. Die Darstellung läßt eine Unterteilung der Anordnung in drei Baugruppen erkennen.

- Baugruppe I : Reaktionsrohr mit Heizung
- Baugruppe II : Kühler
- Baugruppe III : Feststoffquelle

Das aus Quarzglas bestehende Reaktionsrohr (1) nimmt das Ausgangsmaterial (Tantal) auf, und über eine Widerstandsheizung (2) wird Wärmeenergie zugeführt. Am Gaseinlaß (3) erfolgt die Einspeisung des benötigten HCl-Stromes. Die eingesetzten Flußmengen übersteigen 1 l/min nicht. Die Temperatur im Reaktionsrohr ist mit Hilfe der Widerstandsheizung einstellbar. Das im Rohr entstehende TaCl₅ gelangt über einen Schliff (4) in den Kühler (Baugruppe II). Der Kühlerausgang (5) ist über einen Schliff mit der Feststoffquelle aus Quarzglas (Baugruppe III) verbunden. Nachdem der Chloridstrom den Kühler verlassen hat, tritt er in das doppelwandige Quellgefäß ein und kondensiert an der Innenfläche. Der auf diese Art und Weise gefüllte Verdampfer kann für die CVD-Abscheidung eingesetzt werden (vgl. dazu Beitrag Erben u. M. im vorliegenden Berichtsband). Eine ausführliche Beschreibung des Herstellungsvorganges für AlCl₃ ist in /27/ enthalten.

3. Ergebnisse

3.1. Reinheit

Da die Tantal-V-Chlorid-Quellenpräparation größere Probleme in Bezug auf die notwendige hohe Halbleiterreinheit des erzeugten Metallchlorids bereitet, soll auf diesen Vorgang hier näher eingegangen werden. Im Vorversuch diente als Ausgangsmaterial Tantalblech in zerkleinerter Form. Die Reaktionstemperatur sollte für eine hohe Reinheit des TaCl₅ so niedrig wie möglich sein. Es zeigte sich jedoch, daß erst bei einer Temperatur von 823 K eine merkliche Reaktion einsetzt, welche selbst bei 1013 K nur sehr langsam abläuft. Das führt zur Anreicherung des entstehenden Präparats mit Chlorsilanen und Sauerstoff, da im Bereich 973 K bis 1073 K eine deutliche Reaktion von HCl und TaCl₅ mit Quarzglas zu verzeichnen ist. Darüber hinaus sind im genannten Temperaturbereich die Dampfdrücke der Chloride, die Gut mit eventuell vorhandenen Verunreinigungen wie Mo, W, Cu, Ti, Cr, Ni, Mn, Mg, K, Na bilden, hoch genug, um zu einer Ablagerung dieser Substanzen in der Quelle zu führen.

In einem weiteren Vorversuch wurde Tantalpulver mit Kornfrak-

tionen im Durchmesserbereich von 1 bis 50 μm verwendet. Dabei traten diese Schwierigkeiten nicht in dem Maße auf. Die Reaktion beginnt bei 613 K und läßt sich bei 723 K bis 773 K mit ausreichender Geschwindigkeit führen. Ursache dafür ist die im Vergleich zu Tantalblechstücken wesentlich größere Oberfläche für die Reaktion. Ein Angriff des Quarzglases konnte hier nicht nachgewiesen werden. Eine halbquantitative Übersichtsanalyse zeigt, daß die Mengen an Fremdstoffen wie Si, Fe, Mg, Cu, Na, Al um durchschnittlich zwei Größenordnungen geringer sind als beim Einsatz von Tantalblech (Tafel 1). Dies ist auch darauf zurückzuführen, daß hochreines Ta-Pulver von sogenannter Kondensatorqualität (Einsatz in Ta-Festelektrolytkondensatoren) zur Verfügung stand.

Tafel 1: Halbquantitative chemische Übersichtsanalyse zur Bestimmung der Reinheit von TaCl_5

Element	Masseprozent (%)	
Si	0,00080	0,025
Al	0,00018	0,088
Mg	0,000057	0,003
Mo	0,0166	0,06
W	0,00939	0,26
Cu	0,0053	0,002
Fe	0,0048	0,041
Na	nicht nachbar	1,12

Ausgangsmaterial:	Ausgangsmaterial:
Tantalpulver	Tantalblech

Für den CVD-Prozeß wurden daher Feststoffquellen mit Tantalpulver als Ausgangsstoff eingesetzt.

3.2. Schichtdicken-Abscheidezeit-Verhalten

Der CVD-Prozeß für beide Isolatorschichtarten wurde mit Wasserstoff als Trägergasstrom (51,43 l/min für Ta₂O₅-Herstellung, 51 l/min für Al₂O₃-Abscheidung) und mit Kohlendioxidflußmengen von 280 ml/min bzw. 95 ml/min durchgeführt. Die Abscheidetemperaturen lagen zwischen 1173 K und 1373 K bzw. zwischen 1163 K und 1303 K. Der Dampfdruck im Quellgefäß betrug für TaCl₅ 1,33 x 10² Pa bis 1,33 x 10³ Pa und für AlCl₃ 6,65x10¹ Pa bis 2,66 x 10² Pa. Die damit für das Verdampfergefäß entsprechend dem Dampfdruck erforderlichen Temperaturen können Abb. 2 entnommen werden. Sie liegen zwischen 391 K und 424 K bzw. zwischen 372 K und 396 K.

In Abb. 3 ist für typische Abscheidebedingungen die Abhängigkeit der Isolatorschichtdicken von der Abscheidezeit aufgetragen. Für Ta₂O₅-Schichten konnte ein linearer Zusammenhang ermittelt werden. Die Abscheiderate ergibt sich aus der Beziehung

$$R_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = \frac{d_{\text{Ta}_2\text{O}_5}}{t} = 15,8 \text{ nm/min} .$$

Ein anderes Verhalten ist bei der Al₂O₃-Schichtherstellung zu beobachten. Wie Abb. 3 demonstriert, ergeben sich für kleine Abscheidezeiten Abweichungen vom im untersuchten Intervall angenommenen linearen Verlauf, was auf eine Induktionsperiode für den Schichtbildungsprozeß schließen läßt. Für die Abscheiderate kann

$$R_{\text{Al}_2\text{O}_3} = R_0 + R' = 4,4 \text{ nm/min}$$

angegeben werden (26).

4. Zusammenfassung

Der vorliegende Beitrag verdeutlicht Probleme der CVD-Technik für Ta_2O_5 - und Al_2O_3 - Schichten, welche durch Gasphasenhydrolyse aus dem System $TaCl_5-H_2-CO_2$ bzw. $AlCl_3-H_2-CO_2$ hergestellt wurden. Der Einsatz von Metallchloriden erfordert zusätzliche experimentelle Aufwendungen in Form der beschriebenen Feststoffquellen. Dabei bereitet besonders die Quellenpräparation von Tantal-V-Chlorid wegen der erforderlichen hohen Reinheit Schwierigkeiten. Die Ergebnisse der Abscheidung zeigen, daß für die Abhängigkeit der Isolatorschichtdicke von der Abscheidezeit zwei prinzipiell unterschiedliche Beziehungen vorliegen. Die Al_2O_3 -Herstellung weist eine deutliche Induktionsperiode für die Schichtbildung auf. Ein derartiges Verhalten ist jedoch für die Ta_2O_5 -Abscheidung nicht typisch.

5. Literatur

- /1/ Peacock, D.J. Elektrochem. Technol. 4,443 (1966)
- /2/ Wang, C. C. RCA Review 31, 728 (1970)
- /3/ Knausenberger, J. Electrochem. Soc. 120,7,927
W. H. (1973)
- /4/ Kaplan, E. J. Electrochem. Soc. 123,10,1570 (1976)
- /5/ Hänel, E. 3. Fachtagung "Kondensatoren - in For-
Cebulla, H. schung und Praxis" K.-M.-Stadt,
Langer, H.-D. 12. - 14. 3. 1985
- /6/ Perry, A. J.; Thin solid Films 66, 197
Deguinm C, (1980)
- /7/ Beguin, C.; Thin Solid Films 46, 209
Horvath, E; (1977)
Perry, A.J.
- /8/ Hieber, H, Thin Solid Films 24, 157 (1974)
- /9/ Stolz,M; Hüber,K; Thin Solid Films 100,209
Wieczoreck, C. (1983)

- /10/ Peschel, E. Zeitschrift für Werkstoffe 4,215 (1973)
- /11/ Lehrer, W.J. JES 129,8,326 (1982)
- /12/ Lehrer, W.J.; JES 130,8
Pieree, J.M. (1983)
- /13/ Shand, J.M.; RCA-Review 31,2,306
Annick, J.-D. (1970)
- /14/ DE-Offenlegungsschrift 3211752 vom 13.11. 1983
- /15/ Yee, K. K. Intern. Metals Review 23,1,19 (1978)
- /16/ Cebulla, H.; Cryst. Res. Technol. 22,3,301
E. Erben (1987)
- /17/ Chu, T.L. Solid State Technolgy 67,36 (1967)
- /18/ Chu, T.L. J. Vac. Sci. Technol. 6,1,25 (1968)
- /19/ Aboaf, J. A. J. Electrochem. Soc, 114,948 (1967)
- /20/ Doo, V.Y.; ECS-Spring Meeting, New York, 33
Tsang, P. J. (1969)
- /21/ Duffy, M. T. RCA-Review, 754
Kern, W. (1970)
- /22/ Abanasova, E.;
Kamadjev, P.;
Kirov, K.; Thin Solid Filme 32, 77 (1976)
Simeonov, S.
- /23/ Leimbrock, W.; Wiss. Z. d. Technischen Hochschule
Günther, S. K.-M.-Stadt, '21,7,835 (1978)
- /24/ Möller, R.;
Fabian, L.; Thin Solid Films 29,349 (1975)
Weise, H.;
Weißmantel, C.
- /25/ Colnet, R.; 8. th Conf. on CVD, Electrochemical Society
Naslain, R.;
Hagenmüller, P. (1981)
- /26/ Cebulla, H.;
Erben, E.; Wiss. Z. d. Techn. Hochschule K.-M.-Stadt,
Klaus, M.;
Burghardt, H. 28,4,462 (1986)

- /27/ Messier, Donald R.;
Wong, P. Electrochem. Soc. 118,5,772
(1971)
- /28/ Sin-Shong-Lin J. Electrochem. Soc. 122,10,1405
(1975)
- /29/ Johanneson, T.R.;
Lindström, Jan N. J. Vac. Sci. Technol. 12,4, 854
(1975)
- /30/ Lindström, Jan N.,;
Johanneson, T.R. J. Electrochem. Soc. 123,4, 555
(1976)
- /31/ Funk, R.;
Schachner, H.;
Trignet, C.;
Kornmann, H.;
Luse, B. J. Electrochem. Soc. 123, 2, 285
(1976)
- /32/ Park, Chul-Svon;
Kim, Jae-Gon;
John, S. J. Vac. Sci. Technol. A1, 4, 1820
(1983)

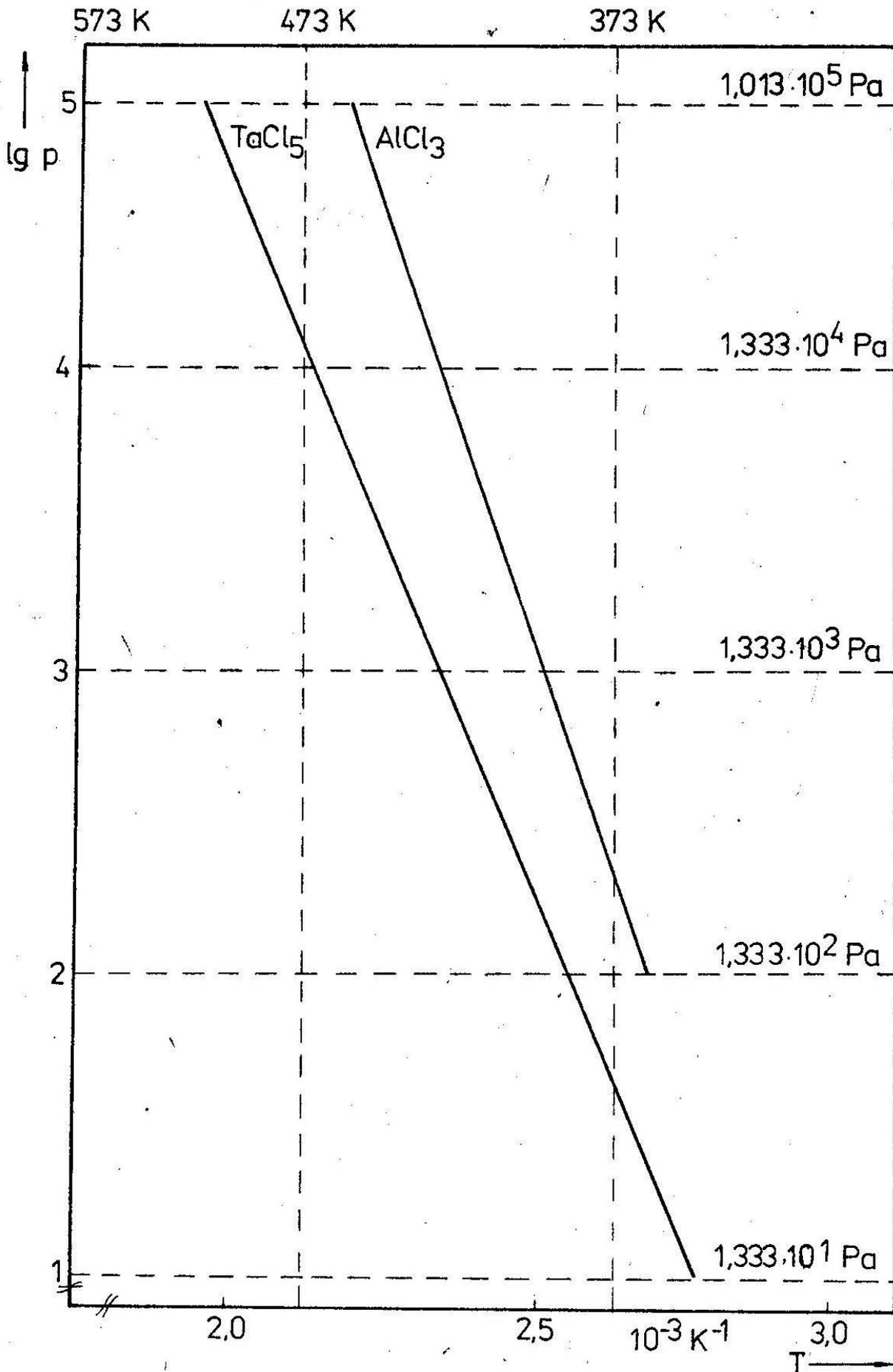


Abb. 2: Dampfdruckabhängigkeit von der Temperatur

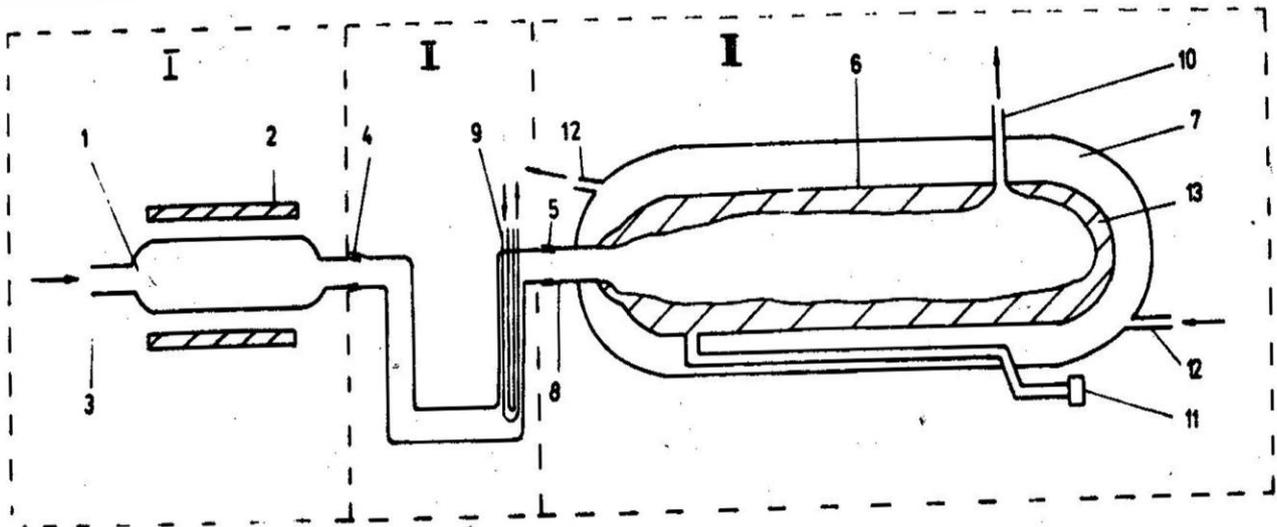


Abb. 1: Quellenpräparation

- (1) Reaktionsrohr, (2) Widerstandsheizung, (3) Gaseinlaß, (4) Schliff Kühlereingang,
 (5) Kühlerausgang, (6) Quelleninnenfläche, (7) Kühlbereich, (8) Quelleneingang,
 (9) Kühlschlange, (10) Gasaustritt, (11) Verschraubung, (12) Ein- bzw. Ausgang für
 Kühlmittel, (13) kondensiertes Metallchlorid

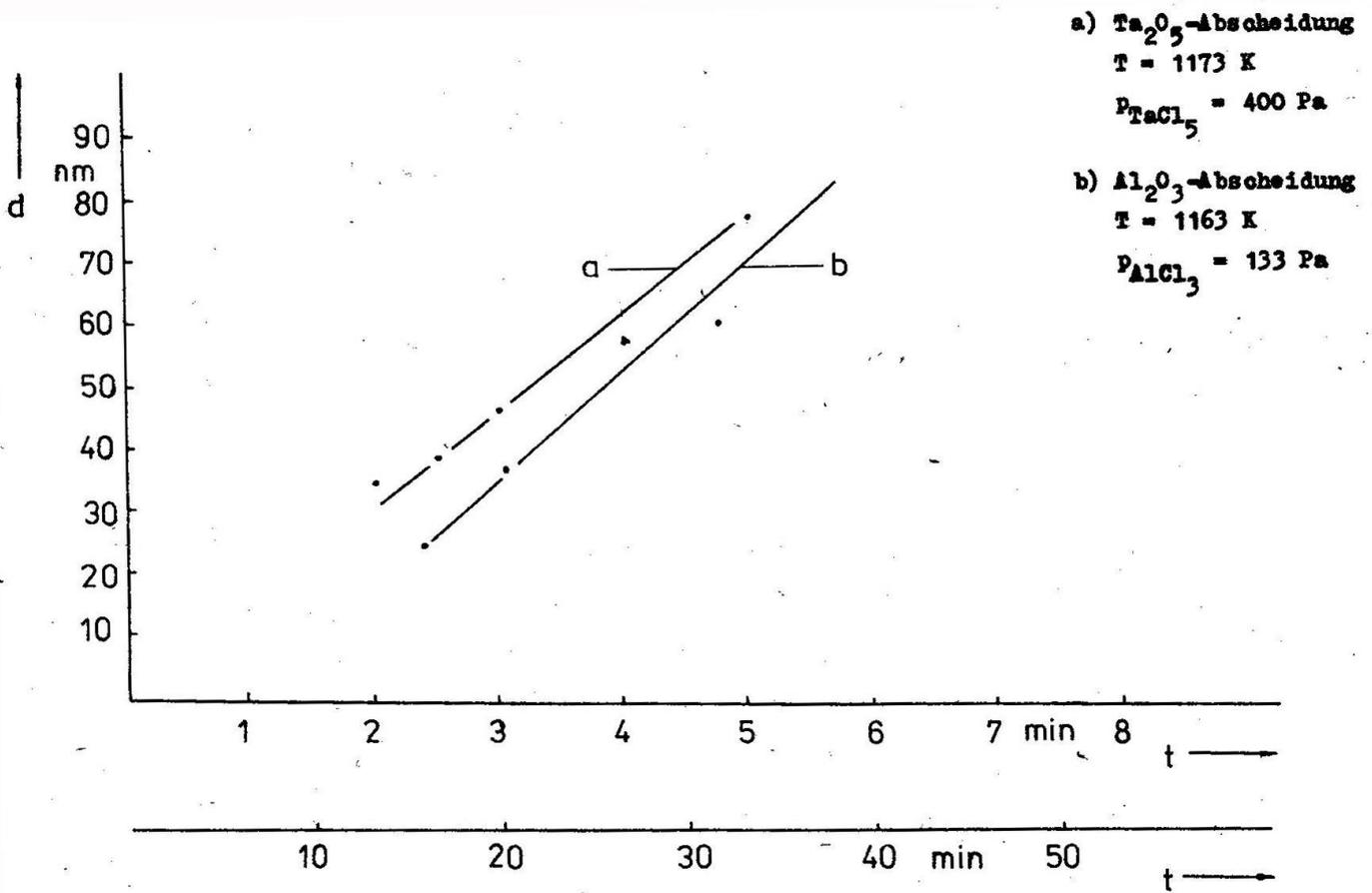


Abb. 3: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidezeit