

# Diffusion in metallischen Werkstoffen

Vorträge, gehalten auf der 7. Metalltagung in der DDR am 1. und 2. April  
1970 in Dresden

Veranstalter:

Kooperationsgemeinschaft Metallforschung  
Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin  
Gesellschaft Deutscher Berg- und Hüttenleute  
Physikalische Gesellschaft in der DDR  
Deutsche Vereinigung für Kristallographie

Wissenschaftliche Leitung:  
Prof. Dr. G. E. R. SCHULZE, Dresden

Gesamtredaktion:  
Dr.-Ing. H. RINGPFEIL, Dresden

Als Manuskript gedruckt

ES 20 F 9  
Redaktionsschluß: 1. 4. 1970  
Lektor: FRIEDRICH BLASS  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig  
Druck: Leipziger Druckhaus, Werk 9  
Einband und Schutzumschlag: HELMUT MATTHIEU  
VLN 152-915/83/70  
Bestell-Nr.: 540 462 3

Zur Diffusion von Sauerstoff in aufgedampften, dünnen  
Tantalschichten

Von H.-D. LANGER

Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt,  
Sektion Physik/Elektronische Bauelemente

1. Einleitung

Tantal und seine Verbindungen (Oxide, Nitride, Karbide u. a.) bzw. Legierungen weisen als dünne Schicht in Verbindung mit einem geeigneten Substrat zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften auf, die ihren Einsatz als elektrischen Widerstand, Leiterbahn, Grundelektrode bzw. Dielektrikum von Dünnschichtkondensatoren oder als Schutz- bzw. Zwischenschicht rechtfertigen. Bekanntlich ist deshalb und infolge ihrer technologischen Kompatibilität und Variabilität die Tantaltechnik eine bewährte und weitverbreitete Sonderform der Dünnschichttechnik innerhalb der Mikroelektronik. Die Zuverlässigkeit von Dünnschichtschaltelementen hängt weitgehend von der Stabilität der physikalisch-chemischen Parameter ihrer einzelnen Schichtbestandteile ab, wofür die Art, Intensität und Kopplung der einzelnen Alterungsmechanismen verantwortlich zeichnen. In diesem Sinne sind bei Tantal und anderen, in der Mikroelektronik gebräuchlichen hochschmelzenden Metallen und Legierungen nachfolgende Alterungsmechanismen bevorzugt zu beachten:

1. Oberflächenkorrosion (insbesondere Oxydation)
2. Interkristalline Korrosion (insbesondere Korngrenzenoxydation)
3. Interstitielle (insbesondere Sauerstoff) und/oder substitutionelle Fremdstoffaufnahme
4. Rekristallisation
5. Ausheilung von Punktgitterdefekten (insbesondere Leerstellen)
6. Innere Phasengrenzreaktionen (insbesondere an Grenzfläche zum Substrat)
7. Allotrope Umwandlungen
8. Rißbildung
9. Fremdstoffadsorption an Oberflächen und in Schichtartefakten

Es konnte in [1] nachgewiesen werden, daß der Korrosion - speziell der diffusionsgesteuerten Oxydation bzw. interstitiellen Sauerstoffaufnahme - hinsichtlich der Alterungsintensität eine dominierende Rolle zukommt. Ein wesentliches Anliegen dieses Beitrages ist es deshalb, auf die Problematik des Mechanismus der Sauerstoffaufnahme dünner Tantalschichten hinzuweisen.

## 2. Experimentelle Bedingungen

Die Tantal-schichten wurden mit Hilfe einer elektronisch stabilisierten, tiegelfrei arbeitenden Elektronenstoßanordnung im Hochvakuum aufgedampft (nähere Angaben hierzu in [1 und 2]). Als Pumpaggregat diente der Hochvakuumpumpstand HVP-500 vom VEB Hochvakuum Dresden (Saugleistung:  $500 \text{ l s}^{-1}$ ; wassergekühltes Baffle; zusätzliche  $\text{N}_2$ -Tiefkühlung). Der Restgasdruck  $p_r$  betrug vor der Aufdampfung  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr und stieg während des 10minütigen Aufdampfprozesses auf 7 bis  $8 \cdot 10^{-6}$  Torr an. Die Aufdampfrate  $\beta$  betrug 4 bis  $7 \text{ \AA s}^{-1}$ . Als Substrate dienten plättchenförmiges, vorkristallines Quarzglas bzw. NaCl-Einkristalle, die vor Einbringen in den Rezipient zu spalten waren. Das Quarzglas wurde chemisch vorgereinigt. Anschließend wurden mechanisch mit Hilfe eines speziellen Lackverfahrens feinste Staubteilchen entfernt, um lochfreie Schichten zu erhalten. Abschließend ist das Substrat unmittelbar vor der Aufdampfung 30 min bei einer Temperatur von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgeheizt worden.

Zur weiteren Behandlung der Schichten ist zusammenfassend folgendes zu bemerken. Ein Teil der auf Quarzglas aufgebracht und mit Gold kontaktierten Schichten wurde in einem Quarzglasröhrenofen in zirkulierender Luft unter Atmosphärendruck bis zu 7 h thermisch oxydiert (Langzeitoxydation). Vor und während der Begasung, die zu diesem Zweck kurzzeitig zu unterbrechen war, wurde mit Hilfe einer Wheatstoneschen Meßbrücke der elektrische Widerstand und interferrometrisch nach TOLANSKY die Schichtdicke bestimmt. In einer anderen Versuchsreihe, bei der NaCl als Substrat diente, wurden die bei Raumtemperatur aufgebracht, etwa  $450 \text{ \AA}$  dicken Ta-Schichten auf heizbare elektronenmikroskopische Platin-Netzobjektträger präpariert und an Luft, in reinem Sauerstoff sowie im Hochvakuum mit stufenweise erhöhter Temperatur 1 min bzw. 5 min wärmebehandelt (Kurzzeitoxydation). Das Gefüge und die Phasenzusammensetzung sind elektronenmikroskopisch bzw. mit Hilfe der Elektronenbeugung im Präzisionsstrahlengang nach LEBEDEW bestimmt worden. Zu diesem Zweck standen das japanische Elektronenmikroskop JEM-150 des ehemaligen Instituts für Metallphysik und Reinstmetalle der DAW in Dresden und die Elektronenoptischen Anlagen EF 4/Z5 vom VEB Carl Zeiss Jena im ehemaligen VEB Keramische Werke Hermsdorf und an der Technischen Hochschule Ilmenau zur Verfügung.

## 3. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Einen Eindruck vom Gefügestand der Ta-Schichten sollen die ersten zwei Bilder vermitteln. Bild 1 (s. Bildanhang, Tafel VII) ist repräsentativ für Schichten, die bei Raumtemperatur (hohe Übersättigung, geringe Oberflächenbeweglichkeit) kondensieren. Der mittlere laterale Kristallitdurchmesser beträgt 15 bis  $20 \text{ \AA}$ . Bild 2 (s. Bildanhang, Tafel VII) zeigt die Gefügaufnahme einer bei  $T_{\text{Su}} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$  auf (100)-NaCl kondensierten Schicht ( $T_{\text{Su}}$ ... Substrattemperatur). Der mittlere laterale Kristallitdurchmesser beträgt hier 200 bis  $600 \text{ \AA}$  und ist sicher größer als im

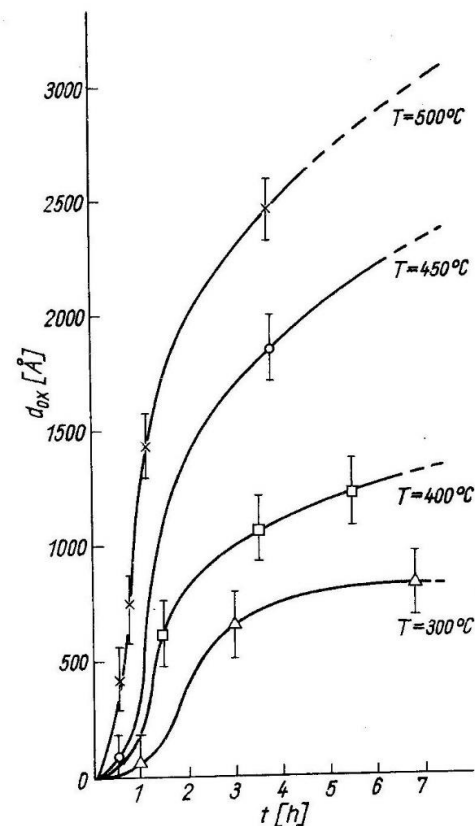


Bild 3  
Schichtdicke thermischer Tantaloxidschichten bei Begasung an Luft in Abhängigkeit von der Begasungszeit; Temperatur als Parameter

Fall von Quarzglas als Substrat bei gleichem  $T_{\text{Su}}$ . Im ersten Fall liegt eine „Entartung“ des Elektronenbeugungsdiagramms vor, die mit der geringen Kristallitgröße in Zusammenhang steht [3]. Im zweiten Fall sind kurz Tantal, tetragonales Tantal ( $\beta$ -Ta) und  $\beta_1$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>1)</sup> nachweisbar.

Bei Langzeitoxydation bis zu einer Temperatur von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  wächst ein amorphes Oxid auf, dessen Zusammensetzung der des  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit Sauerstoffmangel entspricht, denn aus einer Rechnung, die in [1] durchgeführt wurde, folgt für den Zahlenwert  $x$  in  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$  der Wertebereich  $0 < x < 2,5$ . In Bild 3 ist die Schichtdicke  $d_{\text{ox}}$  des Oxids für verschiedene Begasungstemperaturen -  $T = 300$  bis  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  - über der Begasungsdauer  $t$  aufgetragen. Abgesehen von einer Inkubationsperiode, die auf die Keimbildung zurückzuführen ist, liegt in allen Fällen ein parabolisches Zeitgesetz vor. Das gleiche gilt für die Zunahme des elektrischen Widerstan-

1) Polymorphe Form des  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (s. in [1])

des im Temperaturbereich von 175 bis 410 °C. Trägt man die nach einer bestimmten Begasungsdauer erhaltene Oxidschichtdicke bzw. relative Widerstandsänderung logarithmisch über der reziproken absoluten Temperatur auf, so erhält man Geraden, deren Anstiege Energien von 0,25 bzw. 0,21 eV entsprechen. Die bemerkenswerte Übereinstimmung beider „Aktivierungsenergien“ bedeutet, daß der Sauerstofftransport im Oxid geschwindigkeitsbestimmend ist, sofern die Diffusion des Tantals im Oxid vernachlässigt werden darf. Für die Gültigkeit letzterer Voraussetzung gibt es zahlreiche Hinweise, über die an anderer Stelle berichtet wird. Mit anderen Worten bedeutet es, daß die Aktivierungsenergien der Zwischengitterplatz- bzw. Korngrenzendiffusion in der Tantaloxidschicht für den betrachteten Temperaturbereich (175 °C  $\leq$  T  $\leq$  500 °C) kleiner oder höchstens gleich 0,21 bis 0,25 eV sein müssen. Zum Vergleich sei erwähnt, daß für kompaktes Tantal bei T = 400 °C  $\Delta E_{Akt, V} = 1,1$  eV gilt ( $\Delta E_{Akt, V}$ ... Aktivierungsenergie für Volumendiffusion). Ein ähnlicher Betrag - nämlich 1,2 eV bei T < 200 °C - wurde für aufgestäubte Tantaloxidschichten kürzlich publiziert [4] und der Volumendiffusion zugeschrieben.

Bei Kurzzeitoxydation konnten die auch am kompakten Tantal auftretenden Phasen (vgl. [5])  $\beta_1$  - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\beta$  - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und TaO<sub>2</sub> mit Sicherheit und die Phasen Ta<sub>2</sub>O, TaO bzw.  $\alpha$  - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Bild 4 (s. Bildanhang, Tafel VII) zeigt anhand der dunklen Inseln (z. B. Bereich A), die mit Hilfe der Feinbereichselektronenbeugung und der elektronenmikroskopischen Hell- und Dunkelfeldabbildungstechnik identifiziert wurden, daß  $\beta_1$  - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufwächst. Das Diagramm in Bild 5 veranschaulicht die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten  $\alpha_p$  des elek-

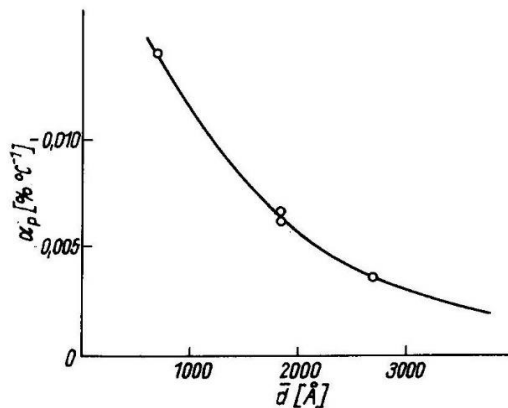


Bild 5  
Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von Tantaloxidschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke

trischen Widerstandes von der Dicke  $\bar{d}$  der Tantaloxidschicht.  $\alpha_p$  ist bis zu  $\bar{d} = 4000$  Å negativ, während kompaktes Tantal einen für Metalle charakteristischen positiven Temperaturkoeffizienten hat. Sobald die Schichten anoxidiert werden, nimmt der Absolutbetrag von  $\alpha_p$  zu. Dieses Verhalten lässt vermuten, daß an den Korngrenzen eine halbleitende, sicher oxidische

Phase einwächst bzw. ausgeschieden wird, wodurch metallisch leitende Bereiche durch halbleitende Bereiche getrennt werden, die den negativen Betrag von  $\alpha_p$  zur Folge haben. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, daß nach [6] der elektrische Widerstand von Tantaloxidschichten mit steigender Meßfrequenz oberhalb von 10 MHz stark abnimmt und zwar um so mehr, je länger oxidiert wird. Dieses halbleitende Oxid, das auch in frisch aufgedampften Schichten vorliegt, verdankt seine Existenz in diesen primär der auf dem Substrat befindlichen Adsorptionsschicht, deren Bestandteile - insbesondere Sauerstoff - interstitiell bzw. interkristallin aufgenommen werden und ein Fremdstoffkonzentrationsgefälle, ausgehend von der Grenzfläche Substrat/Tantal ins Innere der Ta-Schicht hervorrufen. (Letzteres wird durch die Abnahme von  $\alpha_p$  mit steigender Schichtdicke bestätigt.) Sekundär fördert - insbesondere bei höheren Temperaturen - die chemische Wechselwirkung zwischen Substrat und Ta-Schicht diesen Vorgang.

Die Bestimmung des Sauerstofftransportmechanismus wird wesentlich erleichtert, sofern eine gesicherte Kenntnis über den Endzustand vorliegt, in dem der Sauerstoff in der Schicht vorhanden ist. Es ist aus der Literatur bekannt (vgl. [1]), daß aufgestäubte Ta-Schichten große Mengen an Sauerstoff interstitiell aufnehmen. In Bild 6 sind der spezifische elektrische Widerstand  $\rho_K$  des kompakten Tantals in Abhängigkeit von der Meßtemperatur  $T_M$  und der entsprechende, bei Raumtemperatur gemessene Wert  $\rho_S$  von dünnen Schichten aufgetragen, die bei sonst gleichen Aufdampfparametern -  $\bar{d} = 3000$  bis  $4000$  Å,  $\beta = 4,5$  bis  $7,0$  Ås<sup>-1</sup>,  $p_r = 4$  bis  $8 \cdot 10^{-6}$  Torr - bei unterschiedlicher Substrattemperatur  $T_{Su}$  auf Quarzglas aufgebracht wurden. Im Diagramm sind  $T_M$  und  $T_{Su}$  durch T ersetzt worden. Man erhält zwei Geraden - die gestrichelte Kurve soll hier nicht diskutiert werden - die sich bei T  $\approx$  500 °C schneiden. Der Schnittpunkt kennzeichnet eine optimale Substrattemperatur für die Herstellung besonders

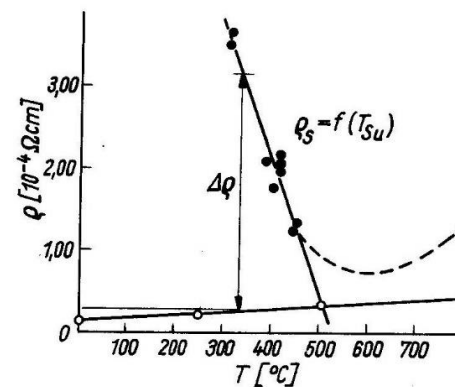


Bild 6  
Zur Abschätzung der Sauerstoffkonzentration aus dem spezifischen elektrischen Widerstand

reiner Tantal aufdampfschichten unter den oben aufgeführten sonstigen Aufdampfbedingungen. Ohne hier näher darauf eingehen zu können, sei betont, daß die Wahl der Herstellungsbedingungen alle anderen, den Betrag des spezifischen elektrischen Widerstandes beeinflussenden Faktoren außer dem der interstitiell gelösten Verunreinigungen und anderer Punktgitterfehler weitgehend ausschließt (vgl. [1]). Nimmt man an, daß die Differenz  $\Delta\varrho$  des spezifischen elektrischen Widerstandes  $-\Delta\varrho \approx \varrho_S(T_{Su}) - \varrho_K(T_M)$  mit  $T_{Su} = T_M = T$  entsprechend Bild 6 - allein aus der interstitiellen Sauerstoffaufnahme resultiert und daß für alle Konzentrationen die Matthiesensche Regel Gültigkeit besitzt, so führt ein Vergleich der prozentualen, auf  $\varrho_K^0$  ( $\varrho_K$  bei  $T = T_{Su}$ ) bezogenen Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes mit entsprechend extrapolierten Werten des kompakten Tantals (vgl. [1]) zu dem in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnis.

Tabelle 1. Zur Abschätzung der Sauerstoffkonzentration aus der Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes

$T_{Su}$ [°C]	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_K} \cdot 100\%$	$C_O$ [Atom-%]
450	340	9
400	665	18
350	1040	28

Die Sauerstoffkonzentration  $C_O$  nimmt demnach sehr hohe Werte an, wobei zu beachten ist, daß der schwach negative Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes für  $\bar{d} \approx 3000 \text{ \AA}$  die  $C_O$ -Werte nur geringfügig verringert. Der Anstieg von  $C_O$  mit fallendem  $T_{Su}$  ist sicher ein Ausdruck für die Zunahme der Adsorptionsschichtdicke und die verstärkte Wirksamkeit des Gittereffektes.

Man kommt zu einem ähnlichen Ergebnis, wenn man zur Abschätzung von  $C_O$  die im Vergleich zum kompakten Material größere Gitterkonstante  $a$  heranzieht und annimmt, daß dies allein aus der interstitiellen Sauerstoffaufnahme folgt. Die aus Präzisionselektronenbeugungsaufnahmen erhaltenen Werte der Gitterkonstante - es wurde stets der (110)-Reflex zugrunde gelegt - führen bei unterschiedlicher Vorbehandlung der Ta-Schicht zu dem aus Tabelle 2 ersichtlichen Resultat.

Die beiden Abschätzungen führen auf gänzlich verschiedenen Wegen zu einer bemerkenswerten Übereinstimmung der  $C_O$ -Werte, deren Maximalbeträge der Sauerstoffkonzentration des stöchiometrischen  $Ta_2O$  ( $C_O \approx 33 \text{ Atom-%}$ ) nahekommen und dessen Existenz zu bestätigen scheinen.

Schlußfolgernd darf also festgehalten werden, daß die Tantal aufdampfschichten, die bei  $T \leq 500 \text{ °C}$  in sauerstoffhaltiger Atmosphäre gelagert bzw. wärmebehandelt wurden, mit einer amorphen Oxidschicht der Zu-

Tabelle 2. Zur Abschätzung der Sauerstoffkonzentration aus der Änderung der Gitterkonstante

Einkrist. Substrat.	$T_{Su}$ [°C]	$a_{110}$ [Å]	$C_O$ [Atom-%]	Bemerkung
(100)-NaCl	420	3,35	12	Reines Substrat, da Spaltfläche und hohes $T_{Su}$ !
(110)-W	920	3,47	28	Existenz einer W-Oxidschicht vor Aufbringen des Ta?
(100)-NaCl	20	3,50	31	Kurzzeitoxydation der abgelösten Schicht. bei $T = 750$ bis $1100 \text{ °C}$ an Luft

sammensetzung  $Ta_2O_{5-x}$  ( $0 < x < 2,5$ ) bedeckt sind. Inwieweit dieses Oxid bei gleichzeitiger Zunahme von  $x$  an den Korngrenzen einwächst bzw. eine andere, halbleitende Sauerstoffverbindung (möglicherweise  $Ta_2O$ ) an diesen ausgeschieden wird, wäre noch zu klären. Sicher ist, daß sich ein ähnlicher Vorgang an der Grenzfläche Substrat/Ta-Schicht vollzieht, wobei die Adsorptionsschicht und das Substrat als Sauerstofflieferant mit begrenztem Sauerstoffabgabevermögen wirksam sind. Es gibt ferner Anzeichen dafür, daß der Sauerstoff sowohl auf Zwischengitterwegen als auch über die Korngrenzen - bevorzugt bei tiefen Temperaturen und mit dem dort befindlichen Oxid als Transportmedium - zur Reaktionsfront gelangt und daß an Aufdampfschichten die Oxidschicht die Geschwindigkeit des Sauerstofftransports bestimmt.

Da die hier angerissenen Probleme für die Mikroelektronik von großer Bedeutung sind, wären zu ihrer endgültigen Klärung Vergleichsuntersuchungen an grobkristallinen bzw. einkristallinen Tantalschichten zu empfehlen, die auch auf den Temperaturbereich unterhalb  $200 \text{ °C}$  auszudehnen wären.

Abschließend seien einige komplizierende Faktoren genannt, die dabei nach Kenntnis des Verfassers vordringlich zu beachten sind:

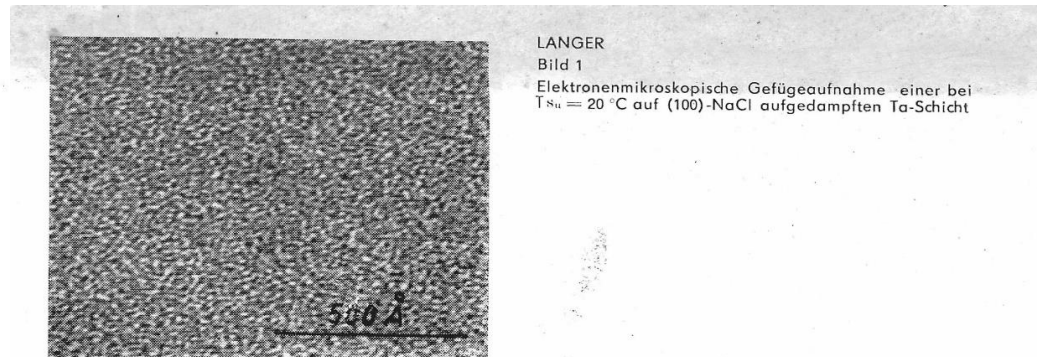
1. Der Schichtwachstumsmechanismus und - damit ursächlich zusammenhängend - die vertikale Kristallitgrößenverteilung der bei tiefen Temperaturen kondensierenden Tantalschichten sind weitgehend unbekannt.
2. Die Gültigkeit der Matthiesenschen Regel bei den abgeschätzten, hohen Sauerstoffkonzentrationen ist anzuzweifeln.
3. Für die Gitterkonstantenbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung wurde nur der (110)-Reflex berücksichtigt.

4. Der Einfluß der „Entartung“ des Elektronenbeugungsdiagramms bei sehr geringen Kristallitabmessungen auf die Gitterkonstantenbestimmung ist quantitativ nicht bekannt.
5. Die Existenz des  $Ta_2O$  konnte nicht mit Sicherheit belegt werden, da die Elektronenstreuintensität erfahrungsgemäß Abweichungen gegenüber der Röntgenstrahlenstreuintensität zeigt.
6. Der relative Fehler der Größe  $x$  muß mit maximal bis zu 30% angesetzt werden.

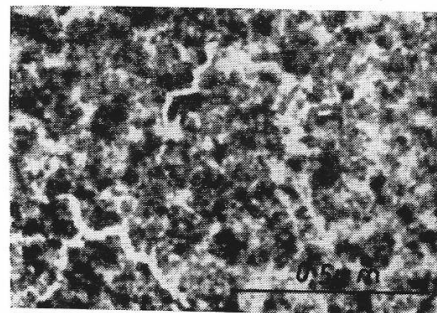
An dieser Stelle sei Herrn Dr. rer. nat. habil. H. G. SCHNEIDER, Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, für die fachliche Unterstützung und dem Kombinat Keramische Werke Hermsdorf sowie dem Institut für elektronische Bauelemente Berlin für die materielle Hilfestellung gedankt.

#### Literaturverzeichnis

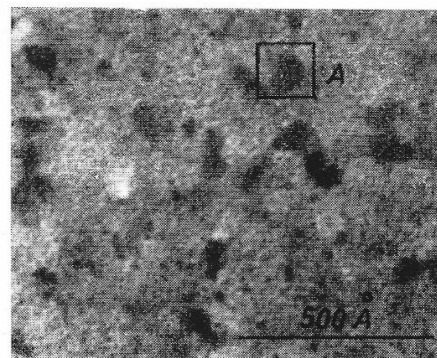
- [1] LANGER, H.-D.: Dissertation, Technische Hochschule Ilmenau, eingereicht im Januar 1970
- [2] LANGER, H.-D., u. S. MEYER: Kristall und Technik 4 (1969) K5
- [3] DENBIGH, P. N., u. R. B. MARCUS: J. appl. Physics 37 (1966) 4325
- [4] STEIDEL, C. A., u. D. GERSTENBERG: J. appl. Physics 40 (1969) 3828
- [5] SCHNEIDER, H. G., u. H.-D. LANGER: Wiss. Z. Techn. Hochschule Ilmenau 14 (1968) 165
- [6] WEBER, R. J. IEEE Trans. PMP-3 (1967) 14



LANGER  
Bild 1  
Elektronenmikroskopische Gefügeaufnahme einer bei  $T_{\text{su}} = 20^\circ\text{C}$  auf (100)-NaCl aufgedampften Ta-Schicht



LANGER  
Bild 2  
Elektronenmikroskopische Gefügeaufnahme einer bei  $T_{\text{su}} = 420^\circ\text{C}$  auf (100)-NaCl aufgedampften Ta-Schicht



LANGER  
Bild 4  
Elektronenmikroskopische Gefügeaufnahme einer bei  $T = 850^\circ\text{C}$  5 min im Hochvakuum getemperten Ta-Schicht