

EIGENSCHAFTEN VON MOM- UND MOFE-KONDENSATOR-
STRUKTUREN AUF Ta - Ta₂O₅ - BASIS

B. Hannemann, H.-D. Langer

TU Karl-Marx-Stadt

H. Podlesak

VEB Elektronische Bauelemente Teltow

Einleitung:

Bei der Suche nach Wegen für die direkte Integrierbarkeit mittlerer Kapazitäten (im nF-Bereich) sind Kombinationen mit Ventilmetalloxiden auf Grund ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten von besonderem Interesse.

Darüber hinaus soll auf die bekannten Vorteile der Festelektrolytkondensatoren wie hohe Spannungsfestigkeit und Langzeitstabilität sowie niedrige Reststromwerte nicht verzichtet werden.

Im folgenden werden Möglichkeiten der technologischen Realisierung derartiger Strukturen aufgezeigt und es wird über damit im Zusammenhang stehende strukturelle und elektrische Eigenschaften berichtet. Dabei dienen die Systeme Ta-Ta₂O₅-Al (MOM) und Ta-Ta₂O₅-MnO₂-Al (MOFE) als Modellfälle.

Präparation der kapazitiven Strukturen und Schichteigenschaften

Als Substrat für die hier diskutierten Fälle werden ausschließlich 2"-Si-Scheiben((111), n, p, $\rho_{Si} = 0,02 \dots 0,03 \Omega\text{cm}$) benutzt. Andere, auch isolierende Substrate sind gleichfalls möglich.

Die Schichten wurden folgendermaßen hergestellt:

1. Ta-Schichten wurden durch Hochratezerstäuben erhalten. (Der Restgasdruck (Argon) lag zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Pa). Für die kapazitiven Strukturen betragen die Ta-Schichtdicken zwischen 140 und 380 nm.

Für die spezifischen Widerstände ρ_{Ta} ergaben sich Werte von 24 bis 116 $\mu\Omega\text{cm}$, der Temperaturkoeffizient TKR des Widerstandes betrug $-50 \dots +9000 \text{ ppm/K}$ /1/.

Ein Einfluß dieser Eigenschaftsschwankungen auf die Eigenschaften der kapazitiven Strukturen wurde nicht festgestellt.

2. Ta_2O_5 -Schichten wurden durch anodische Oxydation in 0,1% - iger, wäßriger Phosphorsäure bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 im üblichen galvanostatisch/potentiostatischen Regime hergestellt. Es wurde mit Elektrolytumlauf bei 25°C gearbeitet. Es konnten Formierendströme von $0,7 \mu\text{A/cm}^2$ erreicht werden.

Schichteigenschaften sind (ϵ_r relative Dielektrizitätskonstante, E_D Durchschlagsfeldstärke):

$$\epsilon_r = 20,9, \rho_{Ta_2O_5} = 0,93 \cdot 10^{13} \Omega\text{cm}, E_D = 2,3 \cdot 10^6 \text{ V/cm}.$$

Wie Vergleichsuntersuchungen gezeigt haben sind die durch anodische Oxydation erzeugten Ta_2O_5 -Schichten bezüglich der Anwendung in kapazitiven Strukturen den durch CVD-Abscheidung und Plasma- oder thermische Oxydation hergestellten Ta_2O_5 -Schichten überlegen.

3. Größere Probleme traten bei den MnO_2 -Schichten bezüglich ihrer Einbeziehung in Dünnschichtstrukturen auf.

Es wurden zunächst in üblicher Weise auf pyrolytischem Weg MnO_2 -Schichten auf planaren Substraten erzeugt.

Die Schichten hatten ohne wesentliche Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen ($\dot{V}_{\text{max}} - 250^\circ$ oder 300°C , Aufheizgeschw. 10 oder 100 grd/min , Atmosphäre - trocken oder feucht) eine Struktur, die für ihre Anwendung in Dünnschichtkondensatoren ungünstig ist.

Die Bilder 1 und 2 zeigen Bruch- u. Oberflächen-REM-Aufnahmen. Zu erkennen sind starke Schichtdickenschwankungen im Mikrobereich (d_{max} ca. $7,5 \mu\text{m}$) und ein relativ grobkristalliner Aufbau. Das bedingte schlechte Strukturierungseigenschaften (ungenügende Abätzung bei gleichzeitiger Unterätzung) und ein ungünstiges Kontaktierverhalten.

Der spezifische Widerstand dieser Schichten wurde mit

$0,75 \pm 0,05 \Omega \text{cm}$ gemessen. /2/

Als Alternative wurden elektrochemisch hergestellte MnO_2 -Schichten eingesetzt, die, wie in den Bildern 3 und 4 zu sehen ist, eine grundlegend andere Schichtmorphologie aufweisen.

Die Schichten wurden durch katodische Reduktion einer KMnO_4 -Lösung auf der Ventilmetalloberfläche vor deren anodischer Oxydation abgeschieden. Sie sind nicht porös und von einheitlicher, durch die Elektrolysebedingungen gut einstellbarer Schichtdicke. Die Strukturier- und Kontaktierbarkeit sind gut.

Bei Schichtdicken $> 1 \mu\text{m}$ treten bei thermischer Nachbehandlung bis zu 300°C Risse auf, dünnere Schichten blieben unbeeinträchtigt. Die nachfolgende anodische Oxydation im ungewälzten Elektrolytbad führte nicht zu Schichtabhebungen.

Für die Anwendung in kapazitiven Strukturen ist der erhöhte spezifische Widerstand der elektrochemischen MnO_2 -Schicht ($2 \dots 5 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}$) in bestimmter Hinsicht von Nachteil.

4. Als Deckelektrode bzw. Kontaktierbelag wurden Al-Schichten in einer Dicke von ca. $0,2 \mu\text{m}$ aufgedampft.

Mit diesen Schichten wurden die im Bild 5 dargestellten kapazitiven Strukturen auf fotolithografischem Weg präpariert. Die Größe der kapazitiv wirksamen Fläche A betrug zwischen $0,04$ und $0,32 \text{ mm}^2$.

Bild 6 zeigt als Flußschema den Ablauf der Strukturierung. Eine gestapelte Anordnung ist möglich.

Auf einem Drittel der Scheibe wurden jeweils MOM-Strukturen hergestellt, die analogen thermischen Belastungen wie die MOFE-Strukturen ausgesetzt waren.

Ergebnisse elektrischer Messungen und Diskussion

Eine Kurzschlußprüfung zu Beginn von U-I-Messungen erbrachte die in Tab. 1 dargestellte Verfahrensabhängigkeit der Ausbeute.

Tabelle 1: Ausbeute der U-I-Messung (%), $U_F = 30 \text{ V}$
(U_F Formierspannung)

Verfahrensbelastung d. Ta_2O_5	MOM $U_{\text{MeB}}=2\text{V}$	MOFE $U_{\text{MeB}}=5\text{V}$
ohne thermische Belastung	95%	100% (Elektrolytisches MnO_2)
250°C, 20 min	94%	94% (Pyrolytisches MnO_2)
250°C, 20 min	88%	90% (Elektrolytisches MnO_2 m. therm. Nachbehandlg.)

Es sind folgende Tendenzen abzuleiten:

1. Höhere Ausbeuten bei kapazitiven Strukturen mit MnO_2 .
2. Besonders hohe Ausbeuten werden erhalten, wenn keine thermische Belastung des Ta_2O_5 -Dielektrikums erfolgte, also bei elektrolytischer MnO_2 -Abscheidung.
3. Eine deutliche Ausbeuteerniedrigung ergibt sich, wenn die Strukturen mit elektrolytischem MnO_2 nach der anodischen Oxydation einer thermischen Belastung von 250°C über 20 min ausgesetzt werden.

Für alle Verfahren gilt, daß die Ausfallhäufigkeit mit zunehmender Fläche der kapazitiven Struktur ansteigt.

Bezüglich der Kapazitätsmessung bei 0,77 V, 1 kHz, war die Ausbeute unabhängig vom technologischen Verfahren.

Typische Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen die Bilder 7a u. b. Die MOFE-Strukturen mit elektrolytischem MnO_2 , die nicht nachträglich einer der Pyrolyse entsprechenden thermischen Belastung ausgesetzt wurden, zeigen ein sehr gutes Isolationsverhalten (Kurve 1).

Die Unterschiede zwischen den Kennlinien thermisch analog belasteter Strukturen erscheinen relativ groß (Kurven 2 und 3).

Als Ursachen können im vorliegenden Fall gewisse Differenzen im Formierprozeß des Ta_2O_5 -Dielektrikums (unterschiedliche Formierendstromdichten) genannt werden. Modifikationsänderungen des elektrolytischen MnO_2 bei thermischer Belastung sind anzunehmen /3/, wurden aber nicht genauer untersucht.

Die Auswirkungen der Temperaturbelastung auf das Ta_2O_5 -Dielektrikum verdeutlicht ein Vergleich der Kurven 4 und 5 für die MOM-Strukturen.

Obwohl alle thermisch belasteten Proben noch einer Zwischenformierung unterzogen wurden, wurde das Isolationsverhalten nicht belasteter Proben nicht annähernd erreicht.

Nach der im Bild 7b dargestellten Auftragung nach Poole-Frenkel bzw. Richardson-Schottky wurde ϵ_r berechnet. Es ergaben sich unrealistische Werte für ϵ_r , so daß andere Leitungsmechanismen im Ta_2O_5 zu diskutieren sind /2/.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht experimenteller Ergebnisse.

Tabelle 2: Elektrische Eigenschaften der MOM- und MOFE-Strukturen, $U_F = 30V$

Struktur	Therm. Belastung	$\frac{C}{A}$ Dielektr. (nF/mm ²)	$\tan \delta \cdot 10^{-3}$	ϵ_r	U_D (V)	R_{is} (M Ω mm ²)	f_r (MHz)
MOM	nein	3,04±0,14	10,4±6,0	16,3-17,9	10	13,4-26,7	14,5 ^a
MOM	ja	3,57±0,08	12,4±10	19,6-20,5	9	0,006-0,023	12,6
MOFE	nein	1,53±0,46	132±60		30	(0,386-15,9) · 10 ³	
MOFE	ja(PMD)	1,56±0,51	23,0±17		28	0,7-46,7	
MOFE	ja(EMD +Temp.beh.)	1,64±0,10	179±30		26	0,006-0,028	17,8

R_{is} ist der Isolationswiderstand. Die Resonanzfrequenz f_r wurde mit Hilfe von Impedanzmessungen bestimmt. Es soll nun versucht werden, die Abnahme der Kapazitätsdichte C/A bei MOFE-Strukturen und die Zunahme des Verlustfaktors $\tan\delta$ im Fall von elektrolytischem MnO_2 anhand der Ersatzschaltung in Bild 8 zu erklären /2/.

Es sind:

R_M	Widerstand der Metallelektrode
R_{MnO_2}	Widerstand der MnO_2 -Schicht
C_{Streu}	Streukapazität
C_{GF}	Kapazität der Grenzfläche MnO_2/Ta_2O_5
C_I	Isolatorkapazität
R_I	Isolatorwiderstand
R_{Ta}	Widerstand der Ta-Schicht.

Für niedrige Frequenzen kann C_{Streu} vernachlässigt werden. R_M , R_{MnO_2} und R_{Ta} werden zum Elektrodenwiderstand R_E zusammengefaßt, der im vorliegenden Fall nur von R_{MnO_2} abhängig ist.

Damit können für die Parallelersatzschaltung

$$C_p = \frac{C_{GF} + w^2 C_I^2 C_{GF} R_I + w^2 C_{GF}^2 C_I R_I^2}{(1 - w^2 C_{GF} C_I R_I R_E)^2 + (w C_{GF} R_I + w C_{GF} R_E + w C_I R_E)^2} \quad (1)$$

und

$$R_p = \frac{(1 - w^2 C_{GF} C_I R_I R_E)^2 + (w C_{GF} R_I + w C_{GF} R_E + w C_I R_E)^2}{w^2 C_{GF}^2 R_E + w^2 C_{GF}^2 R_I + w^4 C_{GF}^2 C_I^2 R_I R_E} \quad (2)$$

bestimmt werden (w Kreisfrequenz).

Für niedrige Frequenzen (Vernachlässigung aller Terme, die w^2 enthalten) bestimmt die Grenzflächenkapazität C_{GF} zwischen dem MnO_2 und dem Ta_2O_5 die Gesamtkapazität der Anordnung. Grenzflächenzustände können diese Kapazität vermindern und damit die Gesamtkapazität herabsetzen.

Mit Vergrößerung von R_E wird der Parallelverlustfaktor $\tan \delta_p$ größer. Bei niedrigen Frequenzen folgt aus (1) und (2) näherungsweise

$$\tan \delta_p \approx C_{GF} R_E \quad (3)$$

Der nachfolgende Zahlenvergleich zeigt, wie stark gemäß (3) wegen $R_E \sim R_{MnO_2}$ der Einfluß des elektrolytischen MnO_2 - im Vergleich zum pyrolytischen MnO_2 - auf $\tan \delta_p$ ist:

$$R_{\text{pyrolyt. MnO}_2} : \rho_{MnO_2} \approx 0,7 \Omega \text{cm}, d_{MnO_2} \approx 5 \mu\text{m}, A = 0,09 \text{mm}^2$$

$$\rightarrow R_{MnO_2} \approx 0,4$$

$$R_{\text{elektrolyt. MnO}_2} : \rho_{MnO_2} \approx 2 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}, d_{MnO_2} \approx 1 \mu\text{m}, A = 0,09 \text{mm}^2$$

$$\rightarrow R_{MnO_2} \approx 2,2 \cdot 10^3$$

Andererseits sind die positiven Wirkungen des Festelektrolyten auf die Erniedrigung des Reststromes, die Erhöhung der Durchschlagspannung und des Isolationswiderstandes bei Verwendung von elektrolytischem MnO_2 nicht zu übersehen.

Thermische Belastungen sind nachteilig.

Eine thermische Nachbehandlung des elektrolytischen MnO_2 sollte, wenn überhaupt, vor der anodischen Oxydation erfolgen.

Zusammenfassung

Die MOFE-Strukturen mit elektrolytischem MnO_2 haben hinsichtlich ihrer technologischen Realisierbarkeit und maßgeblicher elektrischer Eigenschaften gegenüber Strukturen mit pyrolytischem MnO_2 deutliche Vorteile. Für grundlegende Aussagen bezüglich der besseren Eignung der einen oder anderen Schicht oder Struktur nach Bild 5 sind weiterführende Untersuchungen zu Langzeitverhalten, Kontaktierverhalten, Grenzen der thermischen Belastbarkeit u. a. notwendig.

Danksagung

Frau Dipl.-Ing. C. Göllner sei gedankt für ihre Unterstützung bei den elektrischen Messungen und den Laborantinnen Frau V. Riemel und Frau K. Werner für ihre Bemühungen bei der Präparation und Untersuchung der kapazitiven Strukturen.

Literatur

- /1/ U. Bröhl persönliche Mitteilung
- /2/ V. Köhler Dissertation A, TH Karl-Marx-Stadt (1985)
- /3/ K.M. Parida, Thermochemica Acta,
S.B. Kanungo 66 (1983) 275 - 287

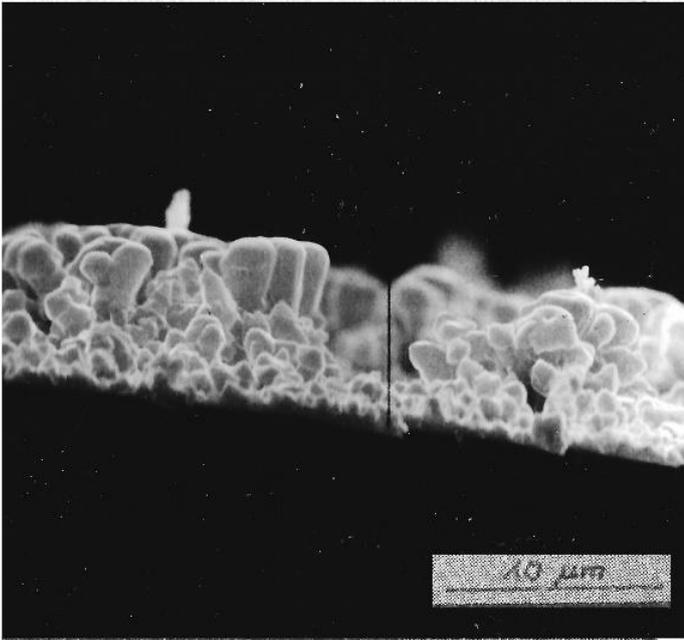


Bild 1:
Bruchflächen-REM-Aufnahme
einer pyrolytisch erzeug-
ten MnO₂-Schicht

Pyrolysebed.: Feucht,
100 grd/min,
250°C

3000 fache Vergrößerung
Schichtdicke max. 7 μm

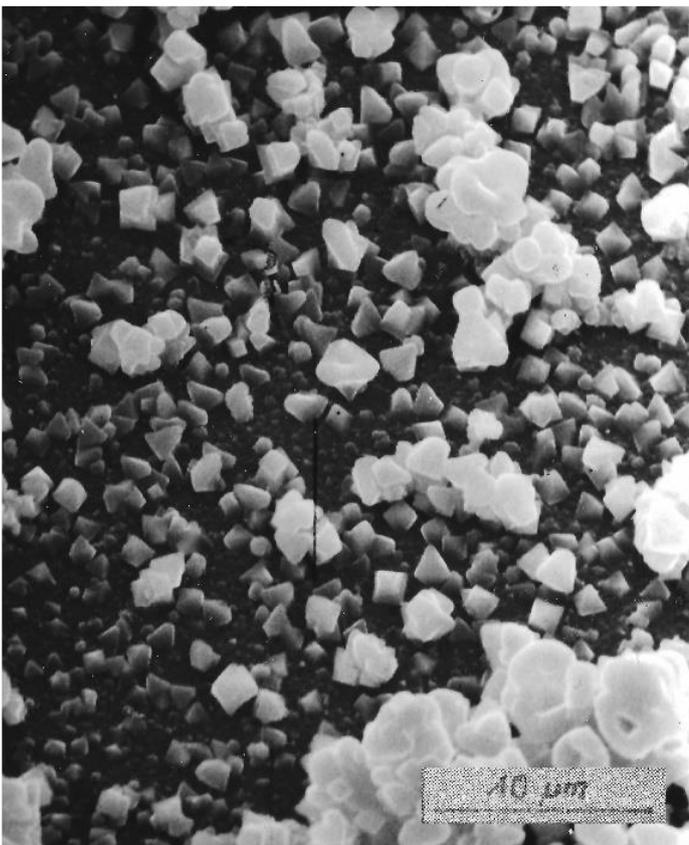


Bild 2:
Oberflächen-REM-Aufnahme
einer pyrolytisch erzeug-
ten MnO₂-Schicht

Pyrolysebed.: Feucht,
100 grd/min,
250°C

3000fache Vergrößerung

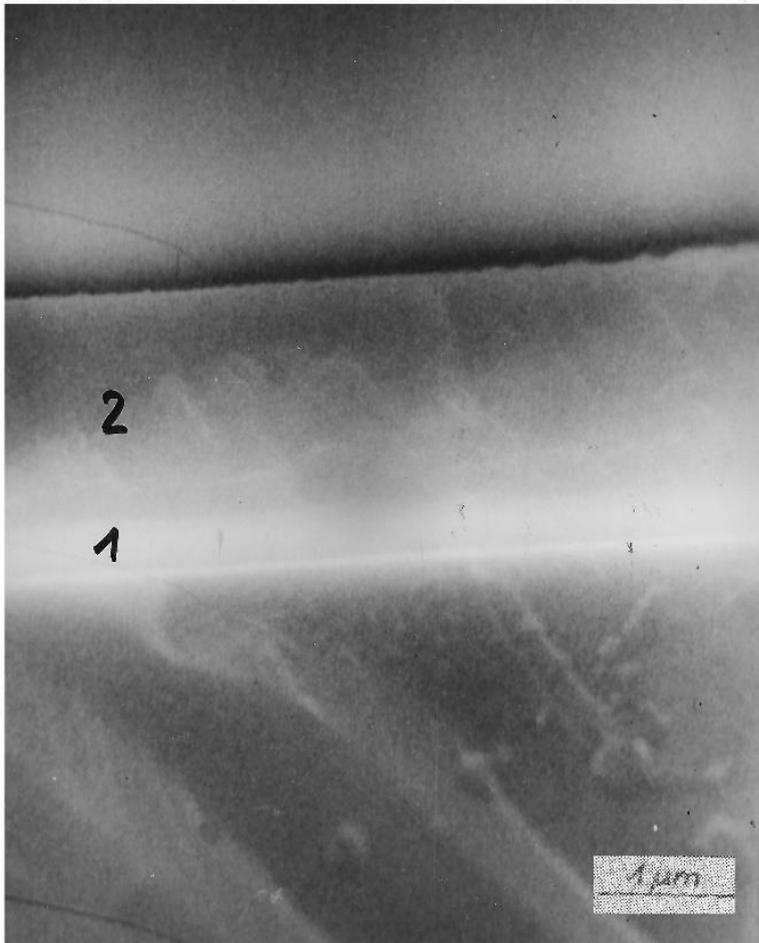


Bild 3:

Bruchflächen-REM-Aufnahme
einer elektrochem. erzeug-
ten MnO_2 -Schicht (2)

Elektrolysebed.: $0,25 \text{ mA/cm}^2$,
60 min

Therm. Nachbeh.: 30 min,
 250°C

20000fache Vergrößerung
Schichtdicke ($1 \pm 0,1$) μm

Ta u. Ta_2O_5 sind als ge-
meinsame Schicht zu er-
kennen (1)

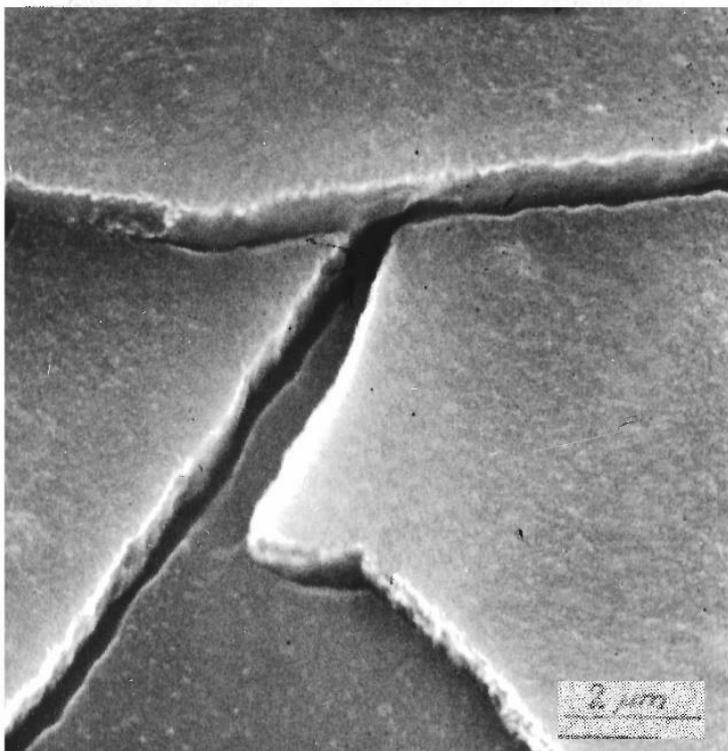


Bild 4:

Oberflächen-REM-Aufnahme
einer elektrochem. er-
zeugten MnO_2 -Schicht

Elektrolysebed.: $0,1 \text{ mA/cm}^2$,
120 min

10000fache Vergrößerung

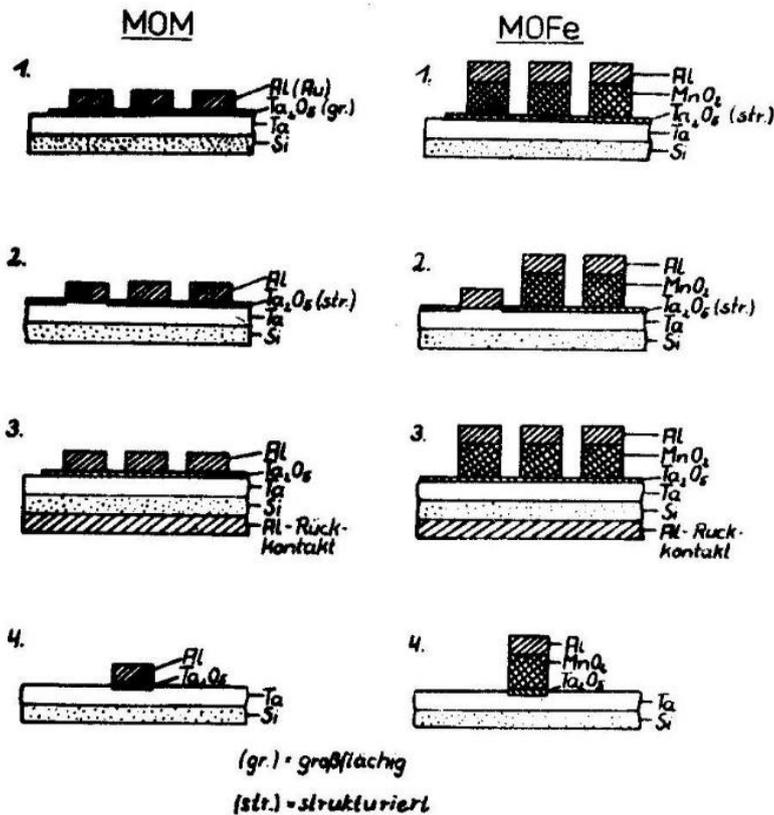


Bild 5: Prinzipskizzen der hergestellten kapazitiven Strukturen

Flußschema zur Technologie

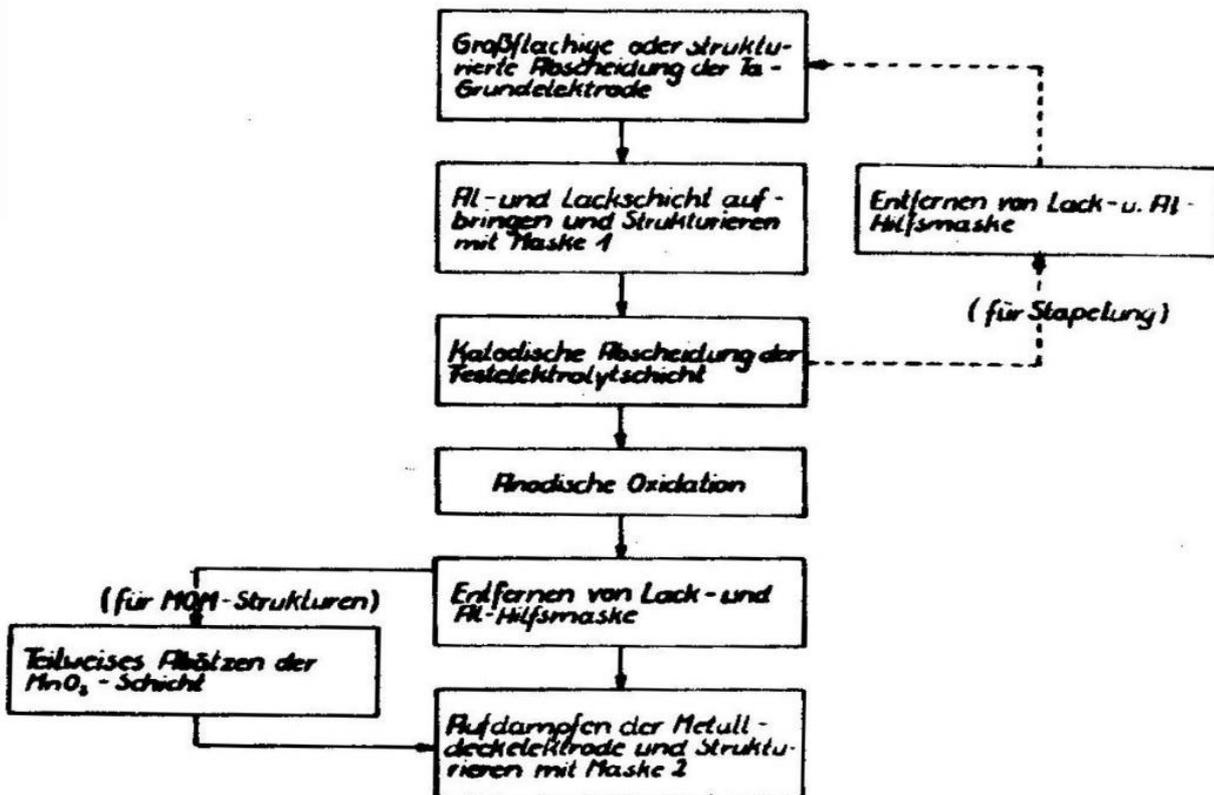


Bild 6: Technologischer Ablauf zur Präparation der kapazitiven Strukturen

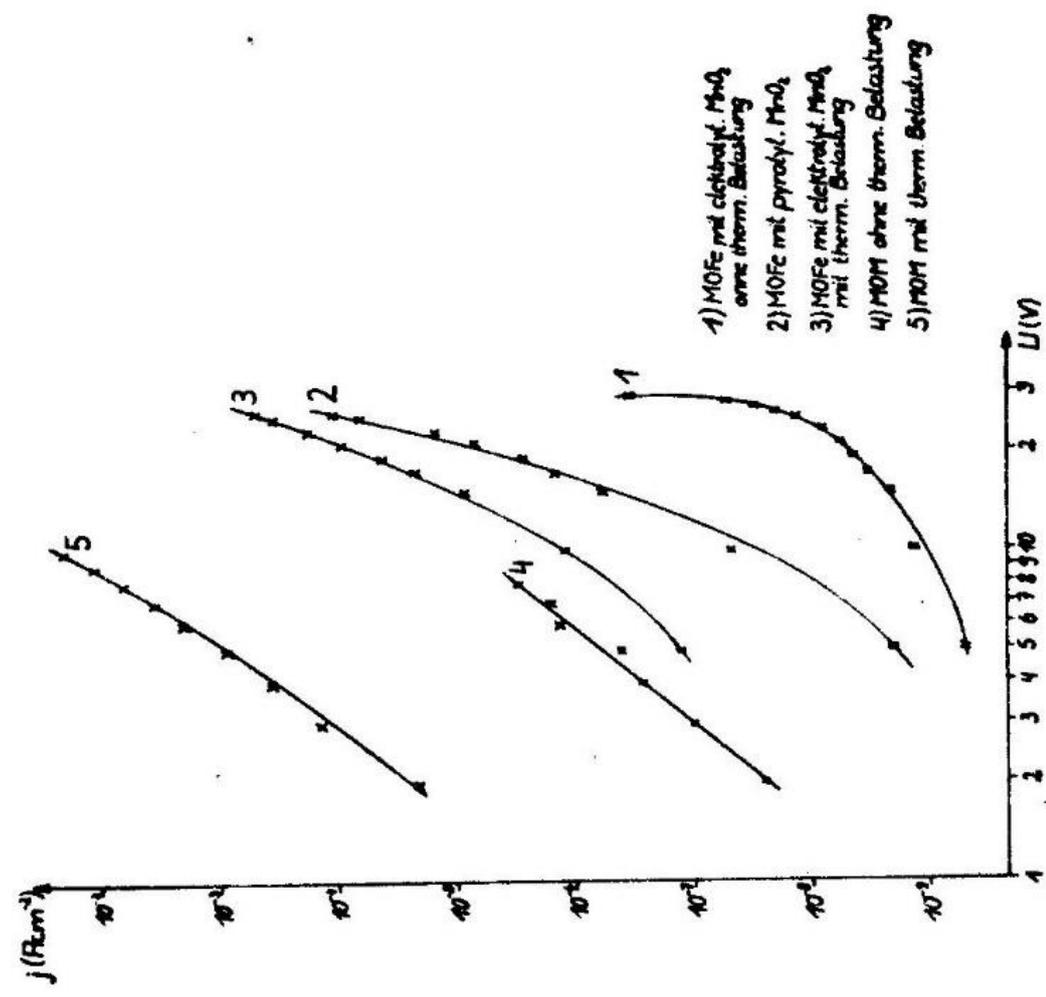
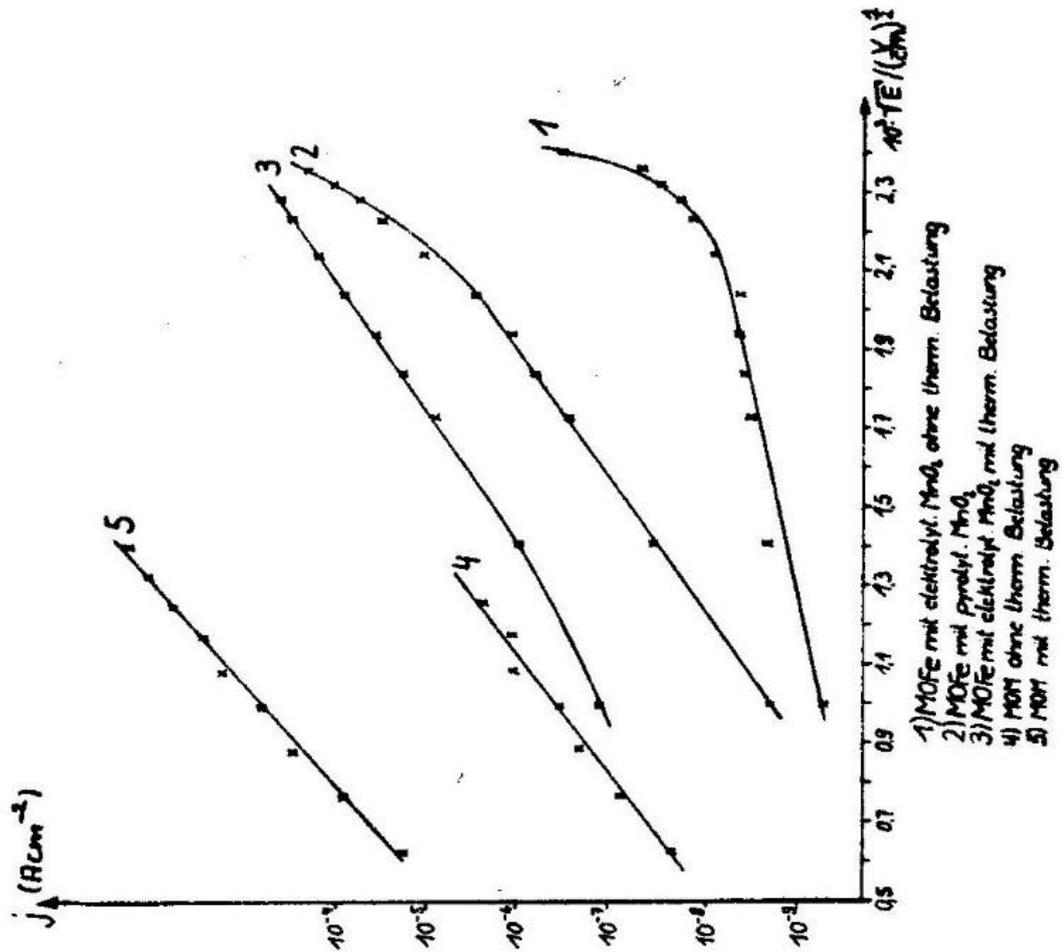
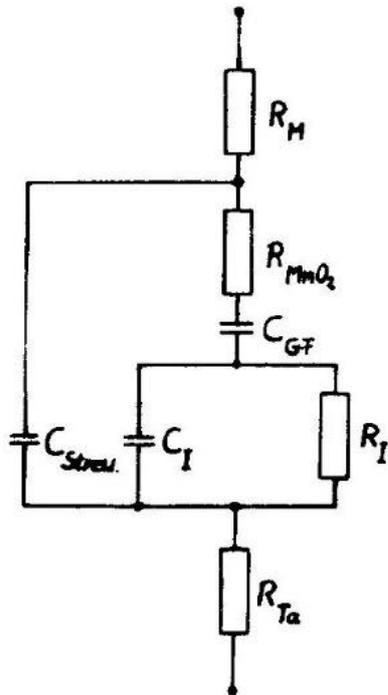


Bild 7: U-I-Kennlinien kapazitiver Strukturen mit elektrolytisch erzeugtem MnO₂ (1), mit pyrolytisch erzeugtem MnO₂ (2), mit elektrolytisch erzeugtem MnO₂ und thermischer Nachbehandlung (3), ohne MnO₂ (4), ohne MnO₂, aber mit thermischer Nachbehandlung (5)



- R_M Widerstand der Metallelektrode
- R_{MnO_2} Widerstand der MnO_2 -Schicht
- $C_{Streu.}$ Streukapazität
- C_{GF} Kapazität der Grenzfläche MnO_2/Ta_2O_5
- C_I Isolatorkapazität
- R_I Isolatorwiderstand
- R_{Ta} Widerstand der Ta-Schicht

$R_{Pyrolyt. MnO_2} \approx 0,4 \Omega$

$R_{Elektrolyt. MnO_2} \approx 2,2 \cdot 10^3 \Omega$

Bild 8: Ersatzschaltbild des Dünnschicht-FEK mit MnO_2 -Metall-Gegenelektrode /2/