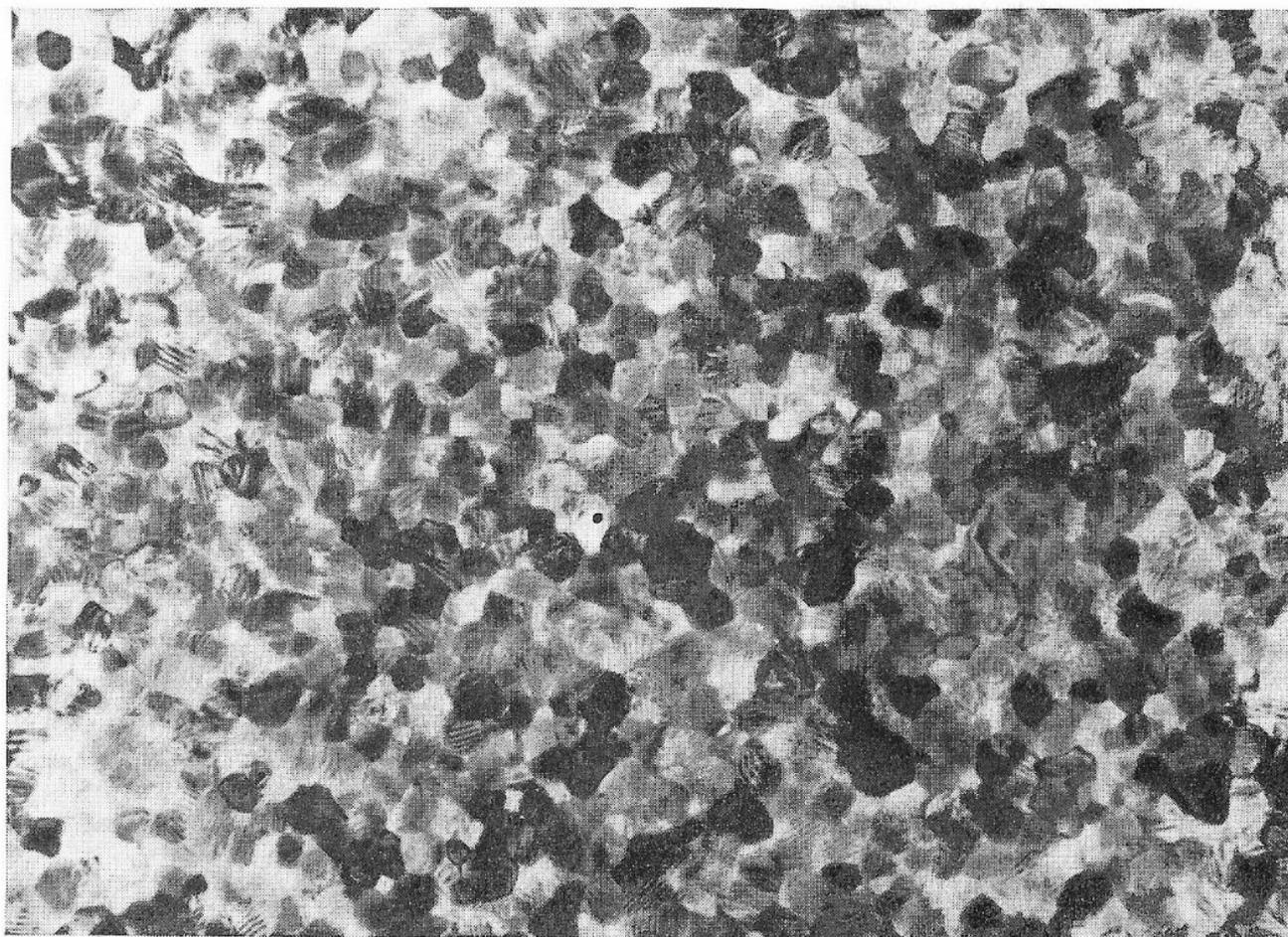


VEB KOMBINAT ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE TELTOW
Arbeitsausschuß Kondensatoren der Kammer der Technik

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

Herstellung und Untersuchung von Dünnschicht-
kondensatoren auf der Basis von
Al-Ti- und Ta-Si- Mischoxid-
Dielektrika

U. Bröhl VEB WF Berlin

H.-D. Langer TU Karl-Marx-Stadt

1. Werkstoffliche Basis

Dünnschichtkondensatoren waren in den letzten Jahren wiederholt Gegenstand intensiver Untersuchungen. Besonders die Kombination mit integrierten Schaltungen führte zu einer weiteren Miniaturisierung von Bauelementen und Modulen bei gleichzeitiger Erhöhung der Zuverlässigkeit. So sind Dünnschichtkondensatoren z. B. in R-C-Netzwerken aktiver Filter auf Si-Chips und bei der Realisierung höchstintegrierter dynamischer Speicher (dRAM) sowie in diskreter SMD-Bauform zum Einsatz gekommen.

Die Metall-Isolator-Metall - sowie die MOS-Struktur bieten nach wie vor nicht nur ein weites Betätigungsfeld der Erkundungsforschung für Kondensatoren, sondern besitzen auch fundamentale Bedeutung im Rahmen der festkörperphysikalischen Grundlagenforschung.

Neben der Verwendung verschiedener Schichtmaterialien für die Elektroden und das Dielektrikum werden auch Herstellungsverfahren und Design in weiten Grenzen variiert und ihr Einfluß auf die Bauelementefunktion untersucht. Der Einsatz von Festelektrolyten in Dünnschicht-Kondensatoren bietet eine weitere technologische Möglichkeit, um die Probleme des Festelektrolytkondensators (FEK) mit poröser Anode zu erforschen.

Häufig verwendete Substratmaterialien sind Gläser, Keramik und in der integrierten Technik Silizium und SiO_2 .

Als Anodenmaterial (Grundelektrode) werden vorwiegend die Ventilmetalle Al, Ta, Ti, Hf, Nb, Zr sowie Silizium in elementarer Form, als Schichtstapel (z. B. Ta auf Al) oder als Gemisch verschiedener Zusammensetzung (z. B. Al-Ta, Al-Ti, Ta-Ti, Si-Ta,

Ta-O/N) verwendet. Das liegt in der Möglichkeit begründet, auf ihnen ein amorphes Dielektrikum durch Oxydation einer Oberflächenschicht in einfacher Art und Weise zu erhalten, welches neben guten elektrischen (Durchbruchfeldstärke, Isolation, Grenzflächen- und Volumenzustandsdichte) und dielektrischen Eigenschaften (ϵ , $\tan \delta$) auch über eine hervorragende Haftfestigkeit verfügt.

Die Stapelung von Anodenmaterialschichten mit Aluminium als Grundsicht dient der Verringerung des Bahn- und Flächenwiderstands, was insbesondere bei Verwendung von β -Ta oder Ta-Oxynitrid als folgende funktionelle Schicht der Verringerung der Grenzfrequenz durch zu hohe Verlustfaktoren ($\tan \delta$) bzw. zu hohem Bahnwiderstand (R_B) entgegenwirkt /1/.

Der Einsatz von Ta-Oxynitrid anstelle von Tantal führte zu einer Verbesserung der Stabilität der entsprechenden Dünnschichtkondensatoren /2/. Mit der Verwendung von Mischelektroden und Mischoxiden werden im wesentlichen drei Ziele verfolgt.

Erstens sucht man auf der Basis von Ventilmetallegierungen nach einem Konzept zur Substitution von Tantal, welches auf dem Weltmarkt knapp und daher teuer ist, aber noch weltweit zur Massenproduktion von Sinteranoden für Ta-Festelektrolytkondensatoren eingesetzt wird. Insbesondere wurden Al-Ta- und Al-Ti-Legierungen auf ihre Eignung zur Produktion von Kondensatoren untersucht. Neben den Eigenschaften von Dünnschicht-Kondensatoren liegen auch erste Ergebnisse von FEK mit Al-Ti-Sinteranoden vor /3/, /4/, /5/.

Zweitens hofft man durch titanhaltige Legierungen Dielektrika mit hohem ϵ und damit hoher Flächenkapazität zu erhalten. Experimente mit reinem TiO_2 als Dielektrikum führten zu sehr widersprüchlichen Resultaten. Die erhaltenen Werte schwankten zwischen $\epsilon = 31$ /6/ und $\epsilon = 107$ /7/. Unter Annahme eines binären Phasengemisches lassen sich obere ($\epsilon^{(+)}$) und untere Grenzen ($\epsilon^{(-)}$) für das zu erwartende ϵ folgendermaßen berechnen /8/:

$$\epsilon^{(+)} = \epsilon_2 + \frac{v_1}{\frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} + \frac{v_2}{3\epsilon_2}} \quad (1)$$

$$\epsilon^{(*)} = \epsilon_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + \frac{v_1}{3 \epsilon_1}} \quad (2)$$

Dabei werden nur die Volumenanteile v_1 und v_2 sowie die Dielektrizitätskonstanten ϵ_1, ϵ_2 (mit $\epsilon_2 > \epsilon_1$) der beiden Phasen berücksichtigt.

In diese Gruppe gehören Untersuchungen an den Systemen Ta-Ti /9/ und Al-Ti /10/. Eigene Ergebnisse mit Al-Ti- Dünnschicht-Kondensatoren werden im Abschn. 3 vorgestellt.

Drittens bietet der Einsatz von Mischanoden und Mischoxiden gegebenenfalls technologische Vorteile bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen. So konnten mit dem System Al-Ta durch Variation der Zusammensetzung während der Abscheidung R-C-Netzwerke mit guten Eigenschaften hergestellt werden, bei gleichzeitiger Minimierung der Anzahl der Prozeßschritte /11/. Mit Legierungen des Systems Si-Ta steht ebenfalls eine günstige Variante (Kompatibilität mit Si-Substraten!) zur Herstellung von R-C-Netzwerken zur Verfügung. Optimale Eigenschaften der Kondensatoren und Widerstände werden durch unterschiedliche Behandlung der betreffenden Schichtgebiete nach der Abscheidung erreicht /12/. Die Verwendung der Zusammensetzung $TaSi_2$ bietet zusätzlich den Vorteil der monolithischen Integrierbarkeit, da Tantaldisilicid auch als Metallisierung in Si-Schaltkreisen eingesetzt wird. Eigene Ergebnisse von Ta-Si- Dünnschicht-Kondensatoren werden ebenfalls im Abschn. 3 vorgestellt.

Neben Mischoxiden kommen auch Stapeloxide als Dielektrikum zum Einsatz (s. Abb. 1). Teils entstehen sie bei der thermischen Oxydation von Mischelektroden unbeabsichtigt infolge von Diffusionsprozessen /13/, teils werden sie auch gezielt zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften hergestellt. So ist bekannt, daß man neben einem effektiven ϵ (ϵ_{eff}) entsprechend (3) auch den Temperaturkoeffizienten der Anordnung nach (4) und den Verlustfaktor $\tan \delta$ nach (5) in bestimmten Grenzen variieren kann:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_1 v_1 + \epsilon_2 v_2 \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \alpha_2 + \frac{C_2}{C_1 + C_2} \alpha_1 \quad (4)$$

α TKC des Sandwich-Dielektrikums

α_1, α_2 TKC der Oxidphasen 1 bzw. 2

C_1, C_2 Kapazitäten der Teilkondensatoren mit den Oxiden 1 bzw. 2

$$\tan \delta = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \tan \delta_2 + \frac{C_2}{C_1 + C_2} \tan \delta_1 \quad (5)$$

$\tan \delta$ Verlustfaktor des Sandwich-Dielektrikums

$\tan \delta_{1,2}$ Verlustfaktoren der Teilkondensatoren mit den Oxiden 1 bzw. 2

C_1, C_2 Kapazitäten der Teilkondensatoren mit den Oxiden 1 bzw. 2.

Beispiele dafür sind die Stapelung von SiO_2 auf Al/Ta-Oxid /11/ und SiO_2 auf Ta_2O_5 /14/.

Neben oxidischen Dielektrika kommen auch nichtoxidische Isolatorschichten wie Si_3N_4 , BN und TiN zum Einsatz. Eine Zusammenstellung verschiedener Ausgangsmaterialien mit ihren typischen Eigenschaften ist in Tabelle 1 enthalten.

Bei der Realisierung von Deckelektroden sind zwei Aspekte zu beachten. Einerseits werden Eigenschaften von Dünnschichtkondensatoren wie ϵ , $\tan \delta$ und Durchbruchspannung U_D /15/ beeinflusst, andererseits muß die Konfektionierung der Bauelemente beachtet werden, d.h. die Deckelektrode muß haftfest, lötlöslich/bondbar und korrosionsbeständig sein. Unter Umständen erfordert das den Einsatz von Mehrschichtsystemen als Gegenelektrode. Übliche Materialien sind Al, Au, Zn und die Systeme NiCr/Au und NiCr/Cu/Au.

Tabelle 1: Zusammenstellung von Eigenschaften verschiedener Grundmaterialien der Dünnschicht-Kondensator-Technik (ρ spezifischer elektrischer Widerstand, TKR Temperaturkoeffizient des Widerstandes)

Material	ρ / $\mu\Omega\text{cm}$	TKR ppm/K	TKc ppm/K	Dielek- trikum	ϵ	Lit.
α -Ta	60	+500	+210	Ta ₂ O ₅	26	/16/
β -Ta	180... 220	-100... +100	+225	Ta ₂ O ₅	26	eigene Werte
Ta ₂ N	250	-100... -150				/17/
Ta ₂ N _x O _y	500... 1000	-150... +200				/2/
Al	4...20	1200... 3000	400	Al ₂ O ₃	8	eigene Werte
Ti	500	420	300	TiO ₂	31- 107	/18/
Si			10	SiO ₂	4	/8/
				Si ₃ N ₄	6,3	
Ta/Al	30(97at% Al) bis 300(11at% Al)	+500 bis -120	+400	Ta ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - Misch- oxid		/11/
Ta/Si	200... 15... 300 50at%	-100	215	Ta ₂ O ₅ - SiO ₂ - Misch- oxid	20,8 (35 at% Si)	/17/
50...61 at%	200... 250	-70... -213		"	11.. 12	eigene Werte
Ta/Ti				Ta ₂ O ₅ - TiO ₂ - Misch- oxid	24,7 (50 at%)	/9/
Al/Ti	3... 120 (0..14at%)	+400... -300	400... 600	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ - Misch- oxid	9,5 (14at%) 17 (46at%)	eigene Werte /4/

2. Herstellungsverfahren von Dünnschichtkondensatoren

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten technologischen Verfahren, die bei der Herstellung von Dünnschichtkondensatoren zum Einsatz kommen. Davon wurden von den Autoren die folgenden Varianten zur Herstellung von Ta-Si- und Al-Ti-Dünnschicht-Kondensatoren ausgewählt:

<u>Ta-Si</u>	<u>Al-Ti</u>
- Ionenstrahlzerstäuben von Ta-Si-Legierungstargets Anodenschichten der Zusammensetzung 50... 61 at%Si auf Glas	Plasmatronzerstäuben von Mosaiktargets Anodenschichten der Zusammensetzung 0 .. 14 at% Ti auf Quarzglas
- Anodische Oxydation der Grundschicht in 0,04 molarer Lösung von KNO_3 in Ethylenglykol bei verschiedenen Formierspannungen	Anodische Oxydation der Grundschicht im Standardformierelektrolyt für geätzte Al-Folie des VEB Kondensatorenwerk Freiberg bei versch. Formierspannungen
- Aufdampfen von Al-Deckelektroden durch Wechselmasken	Aufdampfen von Al-Deckelektroden durch Wechselmasken
- Temperaturbehandlung	Temperaturbehandlung

Die so entstanden Dünnschicht-Kondensatoren hatten durchschnittlich aktive Flächen von ca $2,6 \text{ mm}^2$ und wurden mit Hilfe von Spitzenkontakten bzw. über Klebekontakte mit Leitsilber vermessen. Abb. 2 zeigt einen Querschnitt der entsprechenden Anordnung.

3. Eigenschaften von Ta-Si- und Al-Ti- Dünnschichtkondensatoren

Bei bekannter Kondensatorfläche A , bekannter Kapazität C und bekannter Schichtdicke d des Dielektrikums läßt sich die Dielektrizitätskonstante nach der Formel

$$\epsilon = \frac{C \cdot d}{A \epsilon_0} \quad (6)$$

berechnen.

ϵ_0 Influenzkonstante

Abb. 3 zeigt die erhaltenen Dielektrizitätskonstanten von Mischoxiden beider Systeme in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Grundelektrode. Für das System Ta-Si entsprechen sie etwa den Erwartungen, wenn man von der Gültigkeit der Gleichungen (1) und (2) ausgeht.

Anders dagegen verhalten sich die ϵ -Werte des Systems Al-Ti. Sie liegen außerhalb der kalkulierten Grenzen.

Eine ähnliche Erscheinung wurde bereits im System Ta-Ti beobachtet, wo ebenfalls die experimentellen Werte völlig von den theoretischen abweichen (s. Abb. 4).

Das läßt vermuten, daß der mit $\epsilon = 107$ angenommene Wert für TiO_2 sich nicht mit anodischem Dünnschicht-Oxid verwirklichen läßt. Ein realistischer Wert für die DK von TiO_2 in Dünnschichtkondensatoren wird bei $\epsilon \approx 30$ liegen (s. auch Anlage 1).

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Verlustfaktor $\tan \delta$, der für die Oxide des Systems Al-Ti in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Grundelektrode in Abb. 5 dargestellt ist. Parameter ist die Formierspannung. Es ist ersichtlich, daß mit steigendem Ti-Gehalt der Verlustfaktor sich leicht verschlechtert und daß dickere Oxide über kleinere Verlustfaktoren verfügen als dünnere.

4. Literaturverzeichnis

- /1/ DE 2758155
- /2/ G.I.Parisi, Electrochem. Soc. Spring Meeting, IEEE Trans.
PHP-8 (1972) 33
- /3/ EP 0038149 A 2
- /4/ K.I.Maki et.al. NEC Gihoo 36 (12) 123, 1983
- /5/ DE 3113378 A 1
- /6/ S. Minami et. al. Denki Kazuku 33 (1965) 36
- /7/ H. Hagiwara, A. Yamashita Proc. Inst. Radio Engrs. 51
(1963) 1320
- /8/ H.-D. Langer Festkörperelektrolytkondensatoren,
Akademie-Verlag Berlin 1982
- /9/ R.L. Ruth, N. Schwartz J. Electrochem. Soc. 123 (12)
1860, 1976
- /10/ H. Igarashi, S. Shimizu, Y. Kuko
IEEE Transactions CHMT 6(4) 363, 1983
- /11/ S. Bock et. al, Forschungsbericht T 80-015
Siemens Aktiengesellschaft, Munehen 1980
- /12/ WP (in Vorbereitung)
- /13/ J.EE. Baglin et. al. J. Applied Physics 54 (1983) 1849
- /14/ S. Sato et. al. Sonderdruck
- /15/ S. J. Osadnik, T. Berlich Electrocomponent Science
and Technology 6(1980) 219
- /16/ W.D. Westwood, N. Waterhouse, P.S. Wicox
Tantalum Thin Films
Academic Press, London, New York, San Fran-
cisco 1975
- /17/ N. Schwartz, F.G. Peteos
Proc. Electron. Components Conf.
Washington DC 1973, s. 251
- /18/ F. Huber Microelektronics and Reliability
4 (1965) 283
- /19/ H.-D. Langer
Hermsdorfer Technische Mitteilungen
64(1984)2043

Tabelle 2: Vorteile und Nachteile von Verfahren zur Herstellung von Dünnschicht-Kondensatoren (s. auch /8/)

Verfahren	Vorteile	Nachteile
• Verdampfen	hohe Wachstumsrate, einfache Technologie	Stöchiometrieprobleme, geringe Haftfestigkeit
• Zerstäuben	mittlere Wachstumsrate, homogene Schichtdickenverteilung, breiter Anwendungsbereich	Stöchiometrieprobleme, Einbau von Verunreinigungen
• Hochratezerstäuben	hohe Wachstumsrate, verringerter Verunreinigunseinbau	Stöchiometrieprobleme
• Pyrolyse org. u. anorg. Metallverbindungen (CVD)	mittlere Wachstumsrate, reproduzierbare Struktur und Stöchiometrie	hohe Arbeitstemperatur, komplizierte Technologie
• thermische Oxydation	einfache Technologie, reproduzierbare Struktur	hohe Arbeitstemperatur
• Plasmaoxydation	hohe Reinheit, niedrige Arbeitstemperatur	geringe Wachstumsrate
• Selbstanodisation (flüss. Elektrolyt ohne äuß. Spannung)	Einfache Technologie	begrenzte Schichtdicke
• anodische Oxydation (flüss. Elektrolyt mit äußerer Spannungsquelle)	einfache Technologie, einfache Schichtdickenkontrolle, niedrige Arbeitstemperatur	polare Stromspannungscharakteristik, chemische Verunreinigung durch Elektrolytbestandteile
• anodische Oxydation (Festelektrolyt/Flüssigelektrolyt mit äußerer Spannungsquelle)	einfache Technologie, niedrige Arbeitstemperatur	hoher Serienwiderstand des Festelektrolyten

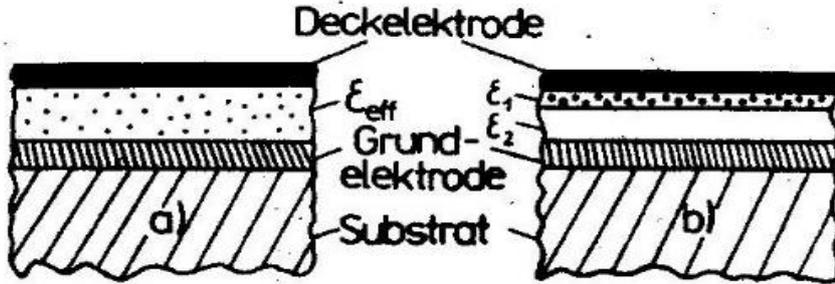


Abb.1 Dünnschichtkondensator-Anordnungen mit a) Mischoxid, b) Stapeloxid

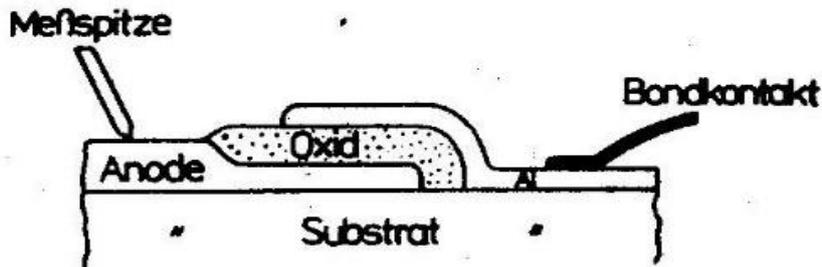


Abb.2 Querschnitt durch einen Dünnschicht-Kondensator

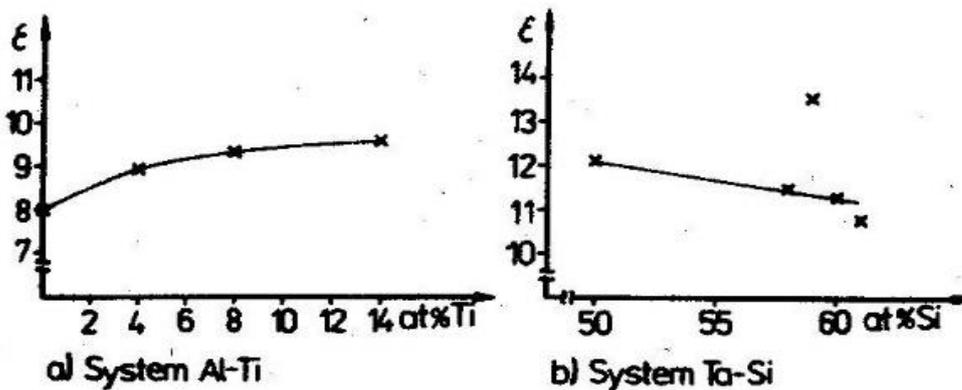


Abb. 3 Dielektrizitätskonstante von Mischoxiden der Systeme Al-Ti und Ta-Si in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Grundelektrode

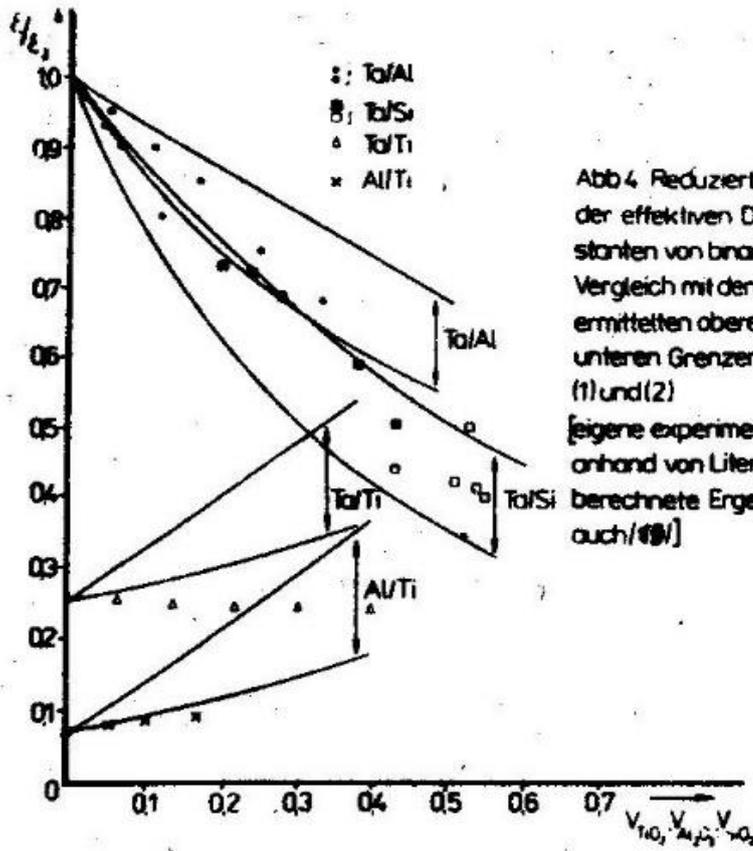


Abb 4 Reduzierte Darstellung der effektiven Dielektrizitätskonstanten von binären Oxiden im Vergleich mit den rechnerisch ermittelten oberen (ϵ''/ϵ_0) und unteren Grenzen (ϵ''/ϵ_0) gemäß (1) und (2) [eigene experimentelle (a, x) und anhand von Literaturangaben berechnete Ergebnisse, s auch (18)]

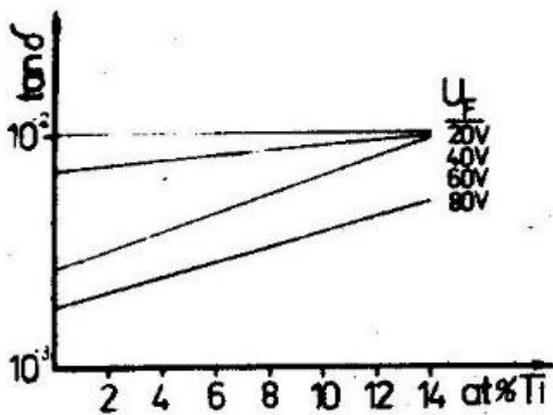


Abb 5 Abhängigkeit des Verlustfaktors $\tan \delta$ vom Ti-Gehalt der Grundelektrode

Anlage 1

Bestimmung der Volumenanteile bei gegebener Metallatomkonzentration

Bei gegebenen Atomen der Sorten 1 und 2 im binären Gemisch hat man die Atomkonzentration $C_M^{(i)}$ der Sorte i ($i = 1, 2$) durch

$$C_M^{(i)} = \frac{N_M^{(i)}}{N_M^{(1)} + N_M^{(2)}} \quad (1)$$

Betrachtet wird das Gemisch der zwei Oxide $A_{n_M^{(1)}}^{(1)} O_{n_O^{(1)}}$ und $A_{n_M^{(2)}}^{(2)} O_{n_O^{(2)}}$, für deren jeweilige Metallatom-Gesamtzahlen im Gemisch die Größen $N_M^{(i)}$ in (1) eingeführt wurden.

Es wird angesetzt

$$N_M^{(1)} = x n_M^{(1)} \quad (2)$$

$$N_M^{(2)} = y n_M^{(2)} \quad (3)$$

Nach Einsetzen von (3) in (1) folgt

$$y = \frac{N_M^{(1)} - C_M^{(1)} n_M^{(2)}}{C_M^{(1)} n_M^{(2)}} \quad (4)$$

Jedes Oxid nimmt im Gemisch ein Volumen $v^{(i)}$ ein, woraus man den Volumenanteil v_1 zu

$$v_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \quad (5)$$

mit

$$v_2 = 1 - v_1 \quad (6)$$

erhält.

Bei bekanntem Elementarzellenvolumen $V_{EZ}^{(i)}$ (kristallines Oxid vorausgesetzt) erhält man unter Berücksichtigung von (2) und (3) z. B.

$$V_1 = \frac{x V_{EZ}^{(1)}}{x V_{EZ}^{(1)} + y V_{EZ}^{(2)}} \quad (7)$$

Daraus folgt nach Einsetzen von (2) und (4)

$$\frac{1}{V_1} = 1 + \frac{1}{C_M^{(1)}} - 1 \frac{n_M^{(1)} V_{EZ}^{(2)}}{n_M^{(2)} V_{EZ}^{(1)}} \quad (8)$$

Bei bekannter spezifischer Dichte ρ_1 des Oxides i kann man ansetzen

$$V_{EZ}^{(i)} = \frac{M_{EZ}^{(i)}}{\rho_1} \quad (9)$$

Die Elementarzellenmasse $M_{EZ}^{(i)}$ ist gegeben durch

$$M_{EZ}^{(i)} = (n_M^{(i)} A_1 + n_O^{(i)} A_O) \cdot m_p \quad (10)$$

A_1 Atomgewicht der Metallatome der Sorte i

A_O Atomgewicht des Sauerstoffs

m_p Protonenmasse

Damit kann V_{EZ} in (8) durch Einsetzen von (9) und (10) substituiert werden:

$$\frac{1}{V_1} = 1 + \frac{1}{C_M^{(1)}} - 1 \frac{\rho_1 A_2 \left(1 + \frac{n_O^{(2)} A_O}{n_M^{(2)} A_2} \right)}{\rho_2 A_1 \left(1 + \frac{n_O^{(1)} A_O}{n_M^{(1)} A_1} \right)} \quad (11)$$

Für kristalline Oxide werden die in Tabelle A 1 aufgeführten ρ angegeben.

Tabelle A 1: Spezifische Dichten von Oxiden nach Literaturangaben

Oxid	Modifikation	n_M	n_O	ρ (gcm^{-3})
Al_2O_3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	3	3,99
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			3,42
SiO_2	<u>Quarz</u>	1	2	2,66
	Kristobalit			2,21
	Tridymit			2,26
TiO_2	<u>Rutil</u>	1	2	4,24
	Anatas			3,90
	Brookit			4,56
Ta_2O_5	<u>$\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$</u>	2	5	7,53

Im vorliegenden Beitrag wurde in (11) jeweils die spezifische Dichte der unterstrichenen Modifikationen eingesetzt.

Es ist zu beachten, daß die untersuchten Oxidschichten in Wirklichkeit im wesentlichen im amorphen Zustand vorlagen.