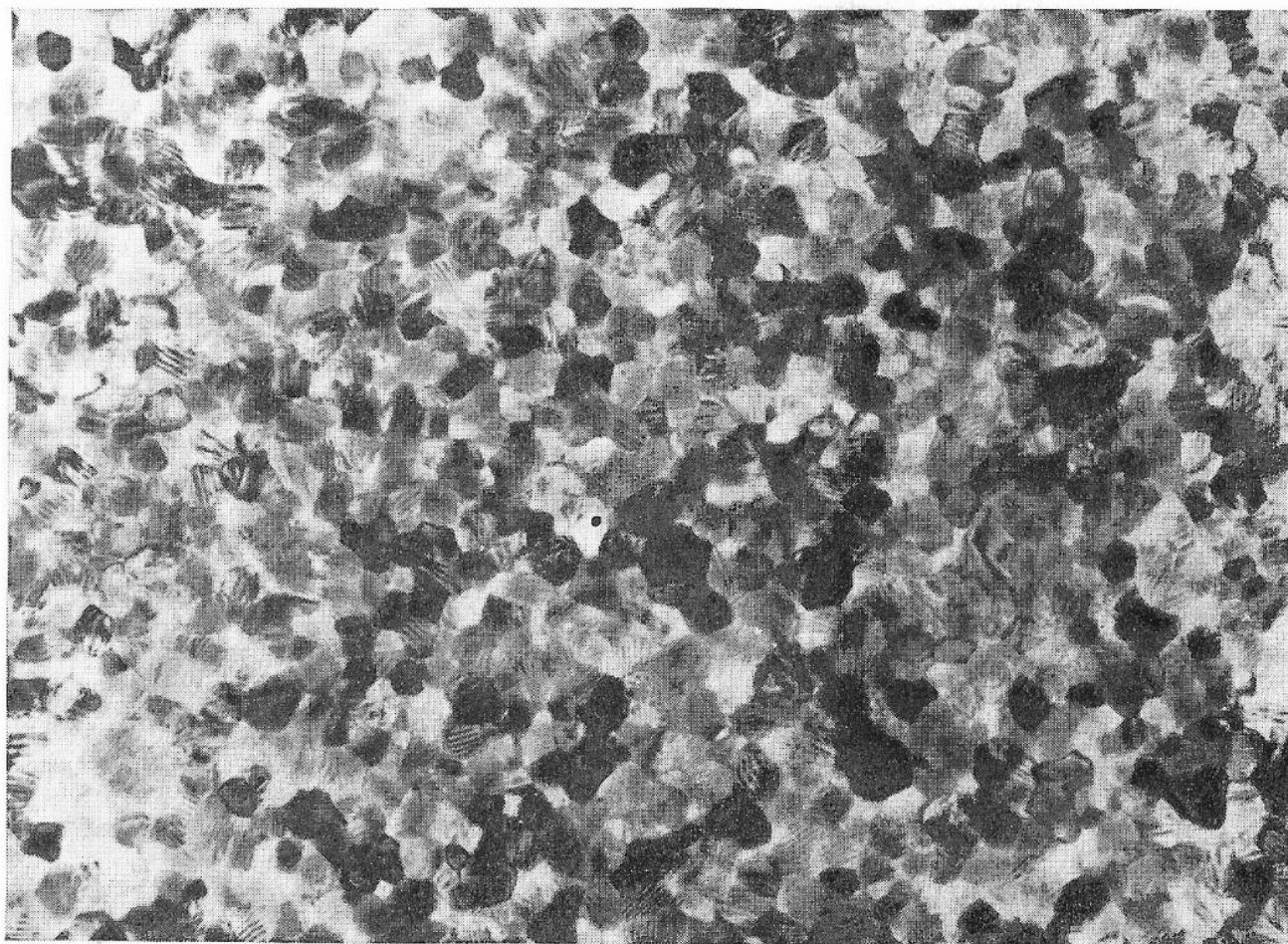


VEB KOMBINAT ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE TELTOW
Arbeitsausschuß Kondensatoren der Kammer der Technik

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

OPTISCHE ELEKTRONENSTRUKTURDIAGNOSTIK VON ANODISCHEN Ta_2O_5 -SCHICHTEN

Norbert Drechsler, H.-D. Langer

TU Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektronische Bauelemente

1. Einleitung

Der Tantal-Festkörperelektrolytkondensator ist ein wichtiges passives Bauelement. Auf einem Tantal-Sinterkörper (Anode) wird durch anodische Oxydation eine Ta_2O_5 -Schicht aufgebracht, die anschließend mit einer MnO_2 -Schicht (Katode) versehen wird. Das Dielektrikum Ta_2O_5 bestimmt wesentlich die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften des Kondensators und determiniert somit seine Einsatzmöglichkeiten. Zwischen den elektrischen Eigenschaften, wie Isolationswiderstand und Durchschlagspannung, und der Bandstruktur des Dielektrikums besteht ein unmittelbarer Zusammenhang. Deshalb kann bei Kenntnis der Bandstruktur eine gezielte Optimierung der Kondensator-Parameter erfolgen.

Ziel der Untersuchungen ist es, mittels optisch-elektronischer Meßmethoden die Einflüsse der technologisch wichtigen Parameter Formierstromdichte und Temperaturbehandlung auf die Bandstruktur anodischer Ta_2O_5 -Schichten zu klären.

2. Bandstruktur und deren Bedeutung

Aus der Halbleiter-Physik ist bekannt, daß das Ergebnis der Lösung der genäherten Schrödinger-Gleichung des Kristallgitters das Auftreten erlaubter Energiebereiche ist, die durch Energielücken voneinander getrennt sind. Bei Fehlen der Translations-symmetrie, wie z. B. beim amorphen Ta_2O_5 , ist die Elektronenstruktur des reinen, defektfreien Festkörpers durch ein Pseudogap mit lokalisierten Zuständen an dessen Rändern und nicht lokalisierten Zuständen in der Mitte charakterisiert, wobei die Zustandsdichte kleiner ist als im Valenz- bzw. Leitungsband. Im Pseudogap des nichtkristallinen Festkörpers können durch Verunreinigungen bzw. Störstellen zusätzliche lokalisierte Zustände bzw. erlaubte Energiebänder auftreten. (Streng genommen ist der Begriff "Band" durch "Bereich relativ hoher Elektronenzustandsdichte" zu ersetzen.)

Das Mott-Fröhlich-Modell eines defektbehafteten a-Isolators veranschaulicht schematisch Abb. 1, /1/.

Der optisch bestimmte "energetische Abstand zwischen" vollbesetztem Valenzband und leerem Leitungsband ist bei Isolatoren groß und wird für Ta_2O_5 zu etwa 4,1 eV angegeben. Der Lokalisierungsgrad der dem Valenz- bzw. Leitband vorgelagerten lokalisierten Niveaus nimmt mit steigendem Bandabstand zu und deren Zustandsdichte sinkt. Diese lokalisierten Niveaus werden teilweise durch Störstellen- und Verunreinigungsbander überlagert.

Die in diesem Sinne durch strukturelle und chemische Fehlorderungen modifizierte Bandstruktur des Ta_2O_5 wird somit durch die verwendeten technologischen Parameter beeinflusst. Eine strukturelle Fehlordnung wird z. B. durch inhomogenes Oxidwachstum während der anodischen Oxydation verursacht. Die chemische Fehlordnung kann durch den Einbau von Verunreinigungen aus der Formierlösung bzw. dem Tantal-Substrat entstehen oder von gezielten Dotierungen (z. B. Al, Ti, Si, Cr) herühren.

Abb. 2 stellt das schematische Bandmodell des Ta_2O_5 dar, das aus zahlreichen Literaturangaben und eigenen Untersuchungen gewonnen wurde /2/. Das flache 3,9 eV-Störstellenband wird durch einfach ionisierte Sauerstoff-Leerstellen verursacht. Das 3,6 eV-Verunreinigungsband wird der Diffusion mobiler Ionendefekte (z. B. Phosphor zugeschrieben. Das 3,4 eV-Zwischenband ist ein von Tantalionen besetztes Trapniveau, das bei entsprechender Anregung Elektronen abgibt. Das 3,1 eV-Zwischenband wird durch den Einbau von Stickstoff verursacht. Es gilt ebenfalls als Trapzentrum. Das 2,6 eV-Zwischenband wird beim Einbau von Fremdatomen aus Dotierungen oder Verunreinigungen gebildet: Sauerstoff-Leerstellen im zweiten Ionisierungszustand bewirken das Auftreten des 2,0 eV-Störstellenbandes.

Anhand dieses Bandstrukturmodelles können mögliche Ladungsträgerübergänge als Grundlage von Stromflußmechanismen zumindestens prinzipiell, wie in Abb. 2 schematisch dargestellt,

angenommen werden. Zusätzliche Trapzentren innerhalb der verbotenen Zone erhöhen lokal die elektrische Feldstärke und gelten damit als Ursache von Durchschlagsphänomenen.

3. Meßverfahren und Probenherstellung

Zur Bandstrukturuntersuchung wurde häufig das Fotoleitfähigkeits-Verfahren verwendet /3, 4, 5/. Die Bestrahlung des Dielektrikums mit Licht bestimmter Wellenlänge führt zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Dielektrikums. Die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen eingestrahelter Lichtwellenlänge und Leitfähigkeitsveränderungen läßt dabei Rückschlüsse auf die Bandstruktur zu.

Für praktische Untersuchungen mußten deshalb Ta-Ta₂O₅-Dünnschichtstrukturen mit einer lichtdurchlässigen Goldelektrode realisiert werden. Die verwendete Probenkonfiguration ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

Als Ausgangsmaterial dienten metallographisch präparierte und vakuumgereinigte Tantal-Einkristallscheiben, die auf der Rückseite mittels HF-gesputtertem SiO₂ passiviert wurden. Die Vorderseite wurde durch anodische Oxydation (Formierstromdichten $I_F = 5,10$ und $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) in 0,1 % KH₂PO₄-Elektrolyt mit Tantalpentoxid versehen. Darauf wurde zur Vermeidung von Isolationsdefekten zwischen den anschließend aufzubringenden Bondinseln und dem Tantalsubstrat sowie zur Minimierung der parasitären Kapazitäten über eine Wechselmaske eine SiO₂-Schicht aufgebracht. Die Realisierung der lichtdurchlässigen Gegenelektrode erfolgte durch Aufdampfen von Gold über eine Wechselmaske. Um eine sichere Kontaktierung zu gewährleisten, wurde die Goldschicht auf den Bondinseln abschließend verstärkt.

4. Meßmethode und Meßanordnung

Zur Erhöhung der Nachweisbarkeit der Ladungsträgerübergänge innerhalb der Bänder wurde das Fotoleitfähigkeits-Verfahren mit zusätzlicher UV-Stimulation verwendet /6/. Ausgegangen wird dabei von der Annahme, daß die Trap-Niveaus teilweise

von in geringer Anzahl vorhandenen Leitbandelektronen besetzt sind (vgl. Abb. 4, linke Seite). Diese werden bei entsprechender Anregungsenergie des eingestrahlten Lichtes ins Leitband überführt und tragen zur Erhöhung der Leitfähigkeit bei. Bei gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht werden zusätzliche Elektronen vom Valenzband ins Leitband gehoben und erzeugen dort eine hohe Dichte freier Elektronen. Diese Leitband-Elektronen werden von den Traps eingefangen, so daß deren Besetzungsdichte bei UV-Anregung bedeutend zunimmt. Deshalb werden bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht entsprechender Wellenlänge mit gleichzeitiger UV-Anregung viel mehr getrappte Elektronen ins Leitband abgegeben, und die Signalnachweisbarkeit wird erhöht. Wenn das UV-Licht kontinuierlich eingestrahlt und das monochromatische Licht moduliert wird, können beide Anteile getrennt nachgewiesen werden.

Bei den eigenen Vorversuchen wurde eine wichtige Feststellung getroffen, die zur UV-Stimulation im Widerspruch steht. Die Leitfähigkeitserhöhung, verursacht durch das monochromatische Licht, war bei zusätzlicher UV-Anregung geringer. Dieses Verhalten ist im Rahmen der Modellgrundvorstellung nur dann erklärbar, wenn der untersuchte Teil des Dielektrikums als p-leitend angesehen wird (vgl. Abb. 4, rechte Seite). In der Literatur /7/ wird eine pin-Struktur des Oxides angenommen mit p-Leitung in Nähe der Goldelektrode. Da im vorliegenden Fall die Lichtanregung durch die dünne Goldschicht erfolgte, wird offenbar hauptsächlich der p-leitende Bereich des Oxides untersucht. Prinzipiell haben Ladungsträgerübergänge über das Fermi-niveau hinweg die höchste Wahrscheinlichkeit. Es besteht daher Grund zu der Annahme, daß im p-leitenden Oxid bei monochromatischer Lichtanregung Elektronen vom Valenzband auf Trap-Niveaus gehoben werden. Je mehr diese Traps schon von Leitbandelektronen infolge UV-Anregung besetzt sind, desto weniger Platz ist für Elektronen aus dem Valenzband vorhanden. Deshalb ist der Fotostrom, verursacht durch Löcher im p-leitenden Oxid, bei zusätzlicher UV-Anregung geringer.

Die Meßanordnung ohne UV-Anregung ist in Abb. 5 dargestellt. Auf die Ta_2O_5 -Schicht fällt 25 Hz-moduliertes monochromatisches Licht. Das selektive Mikrovoltmeter mißt den Wechselanteil des 25 Hz-modulierten Fotostromes und gibt das Signal an den Synchrondetektor weiter, der die Empfindlichkeit der Meßanordnung um eine Größenordnung erhöht. Bei Übereinstimmung von Frequenz und Phase des Nutz- und Stützsignales leitet der Synchrondetektor das Signal an den Schreiber weiter.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Untersuchung diskreter Intensitäten der 2; 2,6; 3,1 und 3,4 eV-Zwischenbänder

Untersucht wurden drei Proben, die bei verschiedenen Formierstromdichten ($I_F = 5, 10$ und $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) hergestellt wurden. Die Gegenüberstellung erfolgte im Ausgangszustand, nach einer Wärmebehandlung (250°C , 30 min, $5 \cdot 10^{-3}$ Pa) und nach dreiwöchiger Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der diskreten Intensitäten des Fotostromes von der eingestrahnten Lichtwellenlänge.

Beim 3,4 eV-Band ist eine deutliche Zunahme der Energiezustände nach der Wärmebehandlung zu erkennen. Eine Abhängigkeit von der Formierstromdichte ist nicht so deutlich ausgeprägt. Das 3,1 eV-Band konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Tatsache würde darauf hindeuten, daß das Element Stickstoff in zu geringer Konzentration vorhanden war. Im 2,6 eV-Band nehmen die Energiezustände nach der Wärmebehandlung und mit steigender Formierstromdichte zu. Für diese Erscheinung sind wahrscheinlich Phosphoratome verantwortlich, die, wie aus der Literatur bekannt /8/, bei hohen Formierstromdichten verstärkt in das Oxid eingebaut werden. Ebenso kommt Aluminium als Verunreinigung des Tantals infolge des Poliervorganges in Frage. In den Proben wurde mit Hilfe der Mikrosonde ein Aluminiumanteil von 0,3 % festgestellt. Während der Temperaturbehandlung können diese Verunreinigungen in Richtung der Goldelektrode diffundieren und ein Anwachsen der Energiezustands-

dichte im Dielektrikum verursachen. Im 2 eV-Band nimmt die Zustandsdichte nach der Wärmebehandlung ab. Da dieses Band, wie eingangs festgestellt wurde, durch Sauerstoff-Leerstellen verursacht wird, bedeutet somit eine Wärmebehandlung deren Konzentrationsverringering.

(Bezüglich der Wärmebehandlung verhalten sich das 3,4 eV- und das 2,6 eV-Band ähnlich, d. h., die Temperatur erhöht die Energiezustandsdichte.)

Es wird nun vorausgesetzt, daß eine geringe Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke prinzipiell gute elektrische Kennwerte bewirkt. Deshalb ist als technologische Forderung eine starke Verringerung der Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke anzustreben. Ein Vergleich zwischen den untersuchten Bändern zeigt aber keine gleiche Tendenz der Veränderung der Zustandsdichten hinsichtlich Formierstromdichte und Wärmebehandlung. Technologisch gesehen ist deshalb eine wichtige Fragestellung, welches Zwischenband mehr zum Ladungsträgertransport beiträgt bzw. in welchem Band vorrangig eine minimale Zustandsdichte anzustreben ist.

Vor der Wärmebehandlung wurden die Restströme der Kondensatorstrukturen in Abhängigkeit von der Formierstromdichte gemessen. Dabei ergaben sich bei Formierstromdichten von 5 und 10 mA·cm⁻² etwa gleiche Restströme, während bei einer Formierstromdichte von 50 mA·cm⁻² ein um 50 % höherer Reststrom auftrat. Aus der Literatur ist in Einklang damit bekannt, daß hohe Formierstromdichten eine große Fehlordnung und damit zusätzliche Energiezustände innerhalb der Bandlücke zur Folge haben /9/. Deshalb wird angenommen, daß das 2,6 eV-Band am stärksten zum Ladungsträgertransport beiträgt, da nur dort das oben genannte Verhältnis der Restströme in den Energiezustandsdichten widerspiegelt wird.

Damit ergibt sich für die Technologie folgende wichtige Feststellung: Hohe Formierstromdichten und Wärmebehandlungen bei

nachweisbar hohem Verunreinigungspegel verschlechtern die Isolatoreigenschaften und sind im Herstellungsprozeß zu vermeiden.

Nach dreiwöchiger Lagerung konnte eine Verschiebung der Zustandsdichten in Richtung Ausgangszustand festgestellt werden. Dies könnte damit erklärt werden, daß während der Wärmebehandlung der Sauerstoff im Ta_2O_5 teilweise durch die Tantalelektrode aufgebraucht wird und damit zusätzliche Sauerstoff-Leerstellen verursacht werden. Eindringende Feuchtigkeit während der Lagerung kann dagegen die Anzahl der Sauerstoff-Leerstellen wieder erniedrigen.

5.2. Untersuchung des dynamischen Verhaltens der Fotoleitfähigkeit im 2,6 eV-Zwischenband

Da das 2,6 eV-Band wahrscheinlich den Hauptbeitrag zur elektrischen Leitfähigkeit des Oxides liefert, wurden Untersuchungen zur Ladungsträgerdynamik durch wechselseitiges Ein-/Ausschalten der Lichtquelle durchgeführt.

Wie aus Bild 7 hervorgeht, unterscheiden sich die Zeitkonstanten des Einsetzens und des Abklingens der Fotoleitfähigkeit und zwar sowohl bei verschiedenen Formierstromdichten als auch vor/nach der Wärmebehandlung.

Das Einsetzen der Fotoleitfähigkeit erfolgt schneller als deren Abklingen. Dies ist eine typische Asymmetrie der Kinetik der Störstellenleitfähigkeit /10/.

In einer späteren Veröffentlichung wird dieses Verhalten anhand eines Generations/Rekombinations-Modells eingehend diskutiert, weshalb an dieser Stelle auf Deutungsversuche verzichtet werden soll.

6. Zusammenfassung

Der Leitfähigkeitstyp des untersuchten Bereiches des Dielektrikums ist entscheidend für die Meßmethode. Die Zustandsdichten der Energiebänder innerhalb der Bandlücke ändern sich in Abhängigkeit von den technologischen Parametern Formierstromdichte, Wärmebehandlung und Lagerung. Nimmt man an, daß das 2,6 eV-Zwischenband den Hauptteil zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Dielektrikums beiträgt, so sind schlußfolgernd beim Herstellungsprozeß hohe Formierstromdichten und Wärmebehandlungen bei erhöhtem Verunreinigungsgrad zu

vermeiden.

7. Literatur

- /1/ Mott, N.F.
Phil. Mag. 19 (1969) 835
- /2/ Drechsler, N.
Diplomarbeit, THK/PEB, 1983
- /3/ Chopra, K.L.
Solid State Electronics 8 (1965)715
- /4/ Thomas, J.H.
Appl. Phys. Letters 22 (1973) 406
- /5/ Ullmann, F.G.
J. Phys. Chem. Solids 28 (1966, 279
- /6/ Thomas, J.H.
J. Appl. Phys. 45 (1974) 835
- /7/ Gubanski, S.M.
Thin Solid Films 52 (1978) 119
- /8/ Takamura, T.
Z. of Elchem. Soc. 122 (1975) 386
- /9/ Young, L.
Anodic Oxide Films, Academic Press, London and
New York, 1961
- /10/ Rywkin, S.M.
Fotoelektriceskie javlenija v polyprovodnikach,
Moskwa, 1963

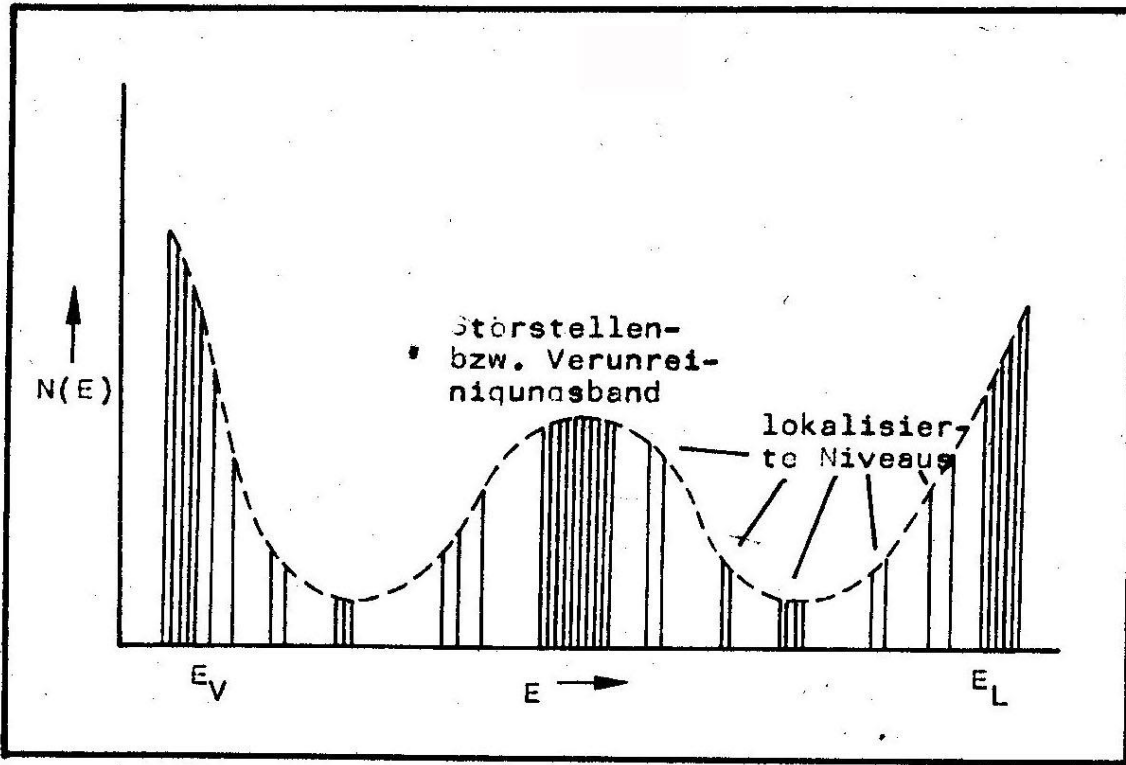


Abb. 1: Mott-Fröhlich-Modell des defektbehafteten Isolators (Der Lokalisierungsgrad der Zustände ist der Liniendichte umgekehrt proportional.)

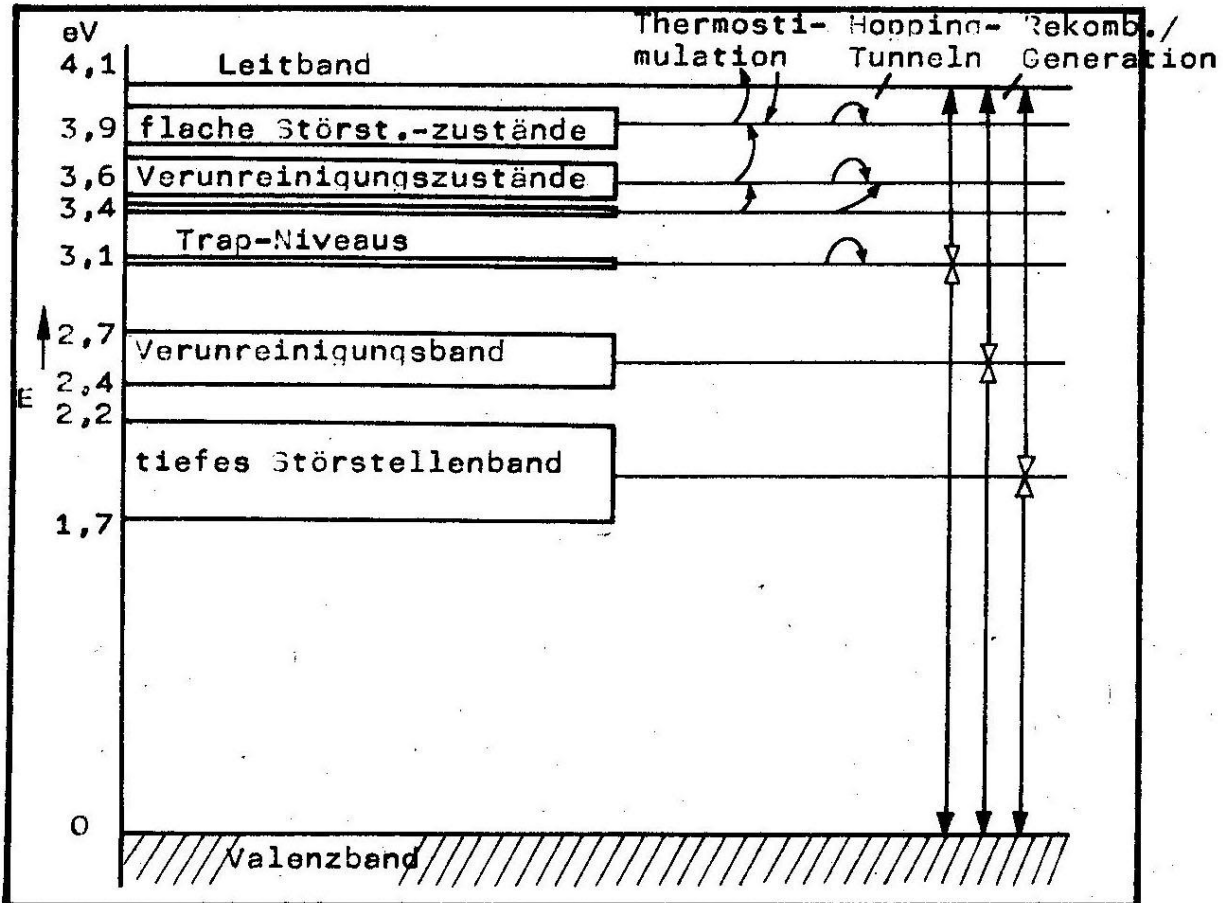


Abb. 2: Schematisches Bandmodell des Te_2O_5 und mögliche Ladungsträgerübergänge (nur oberer Energiebereich im Pseudogap berücksichtigt)

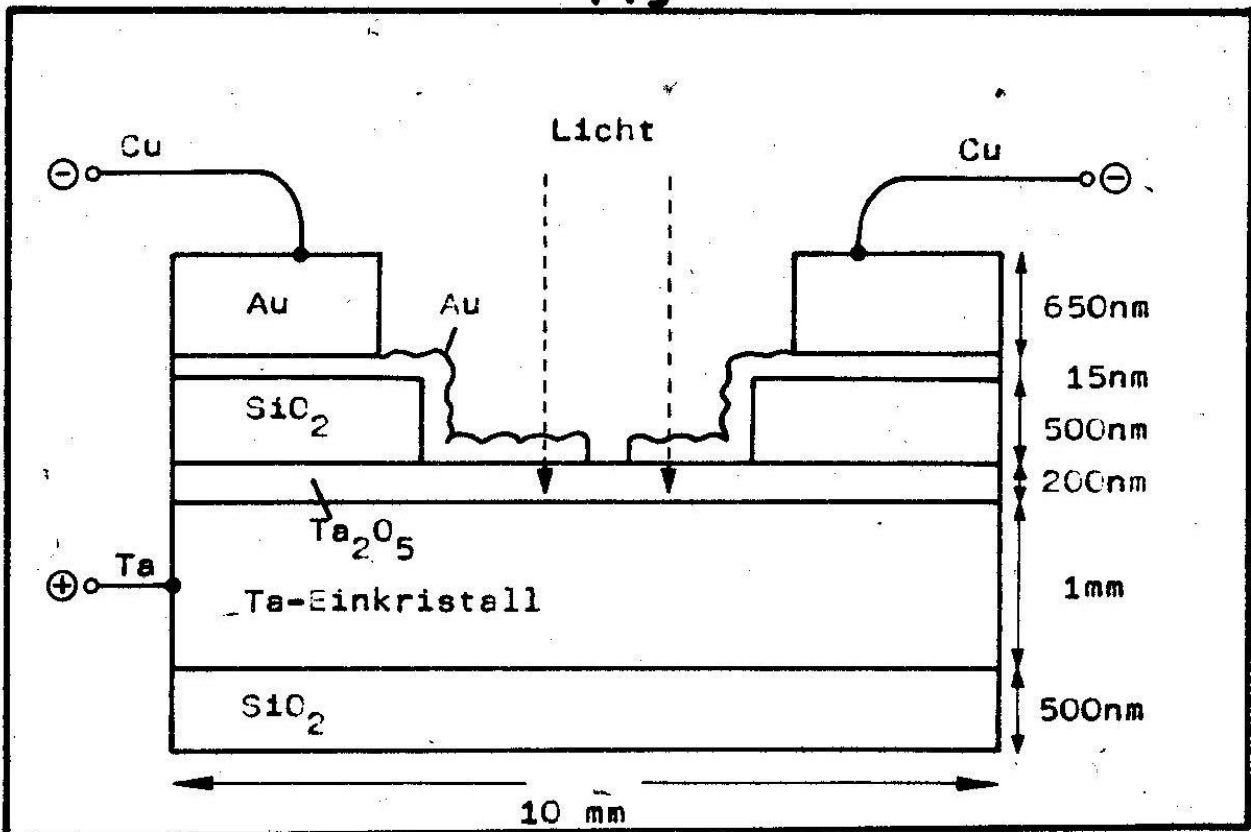


Abb. 3: Schichtaufbau der Probe

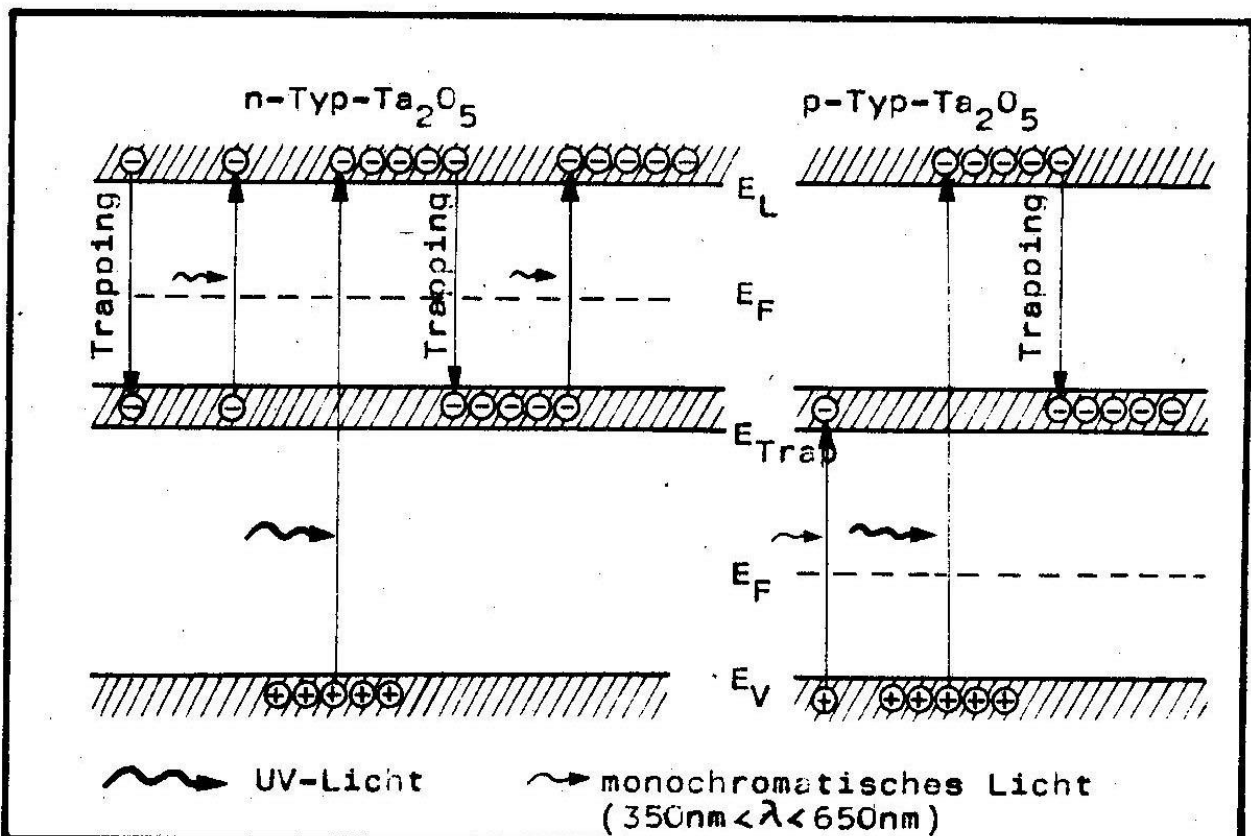


Abb. 4: Ladungsträgerübergänge im Dielektrikum bei optischer Anregung

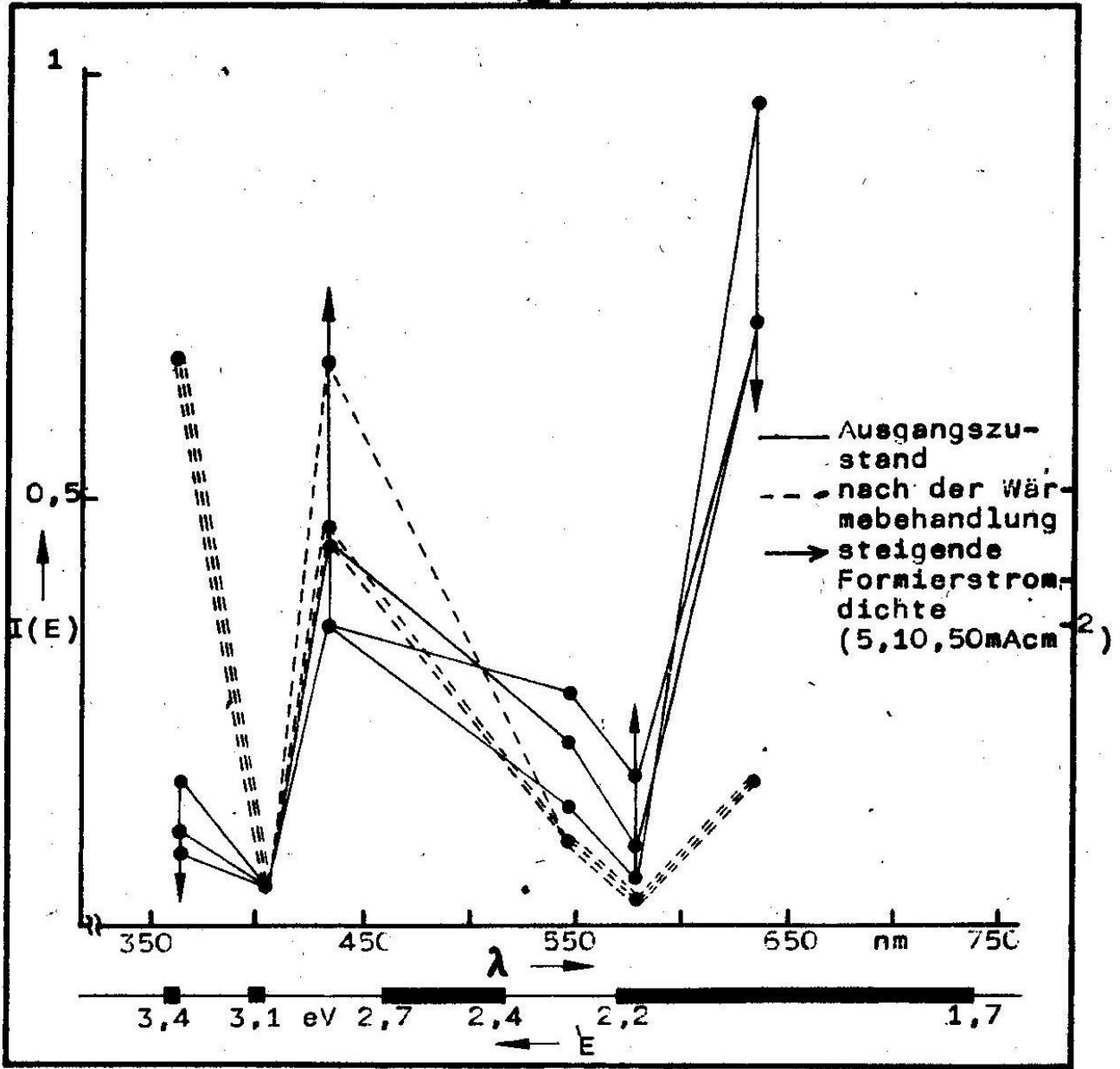


Abb. 6: Diskrete Intensitäten des Fotostromes in Abhängigkeit von der Wellenlänge des monochromatischen Lichtes

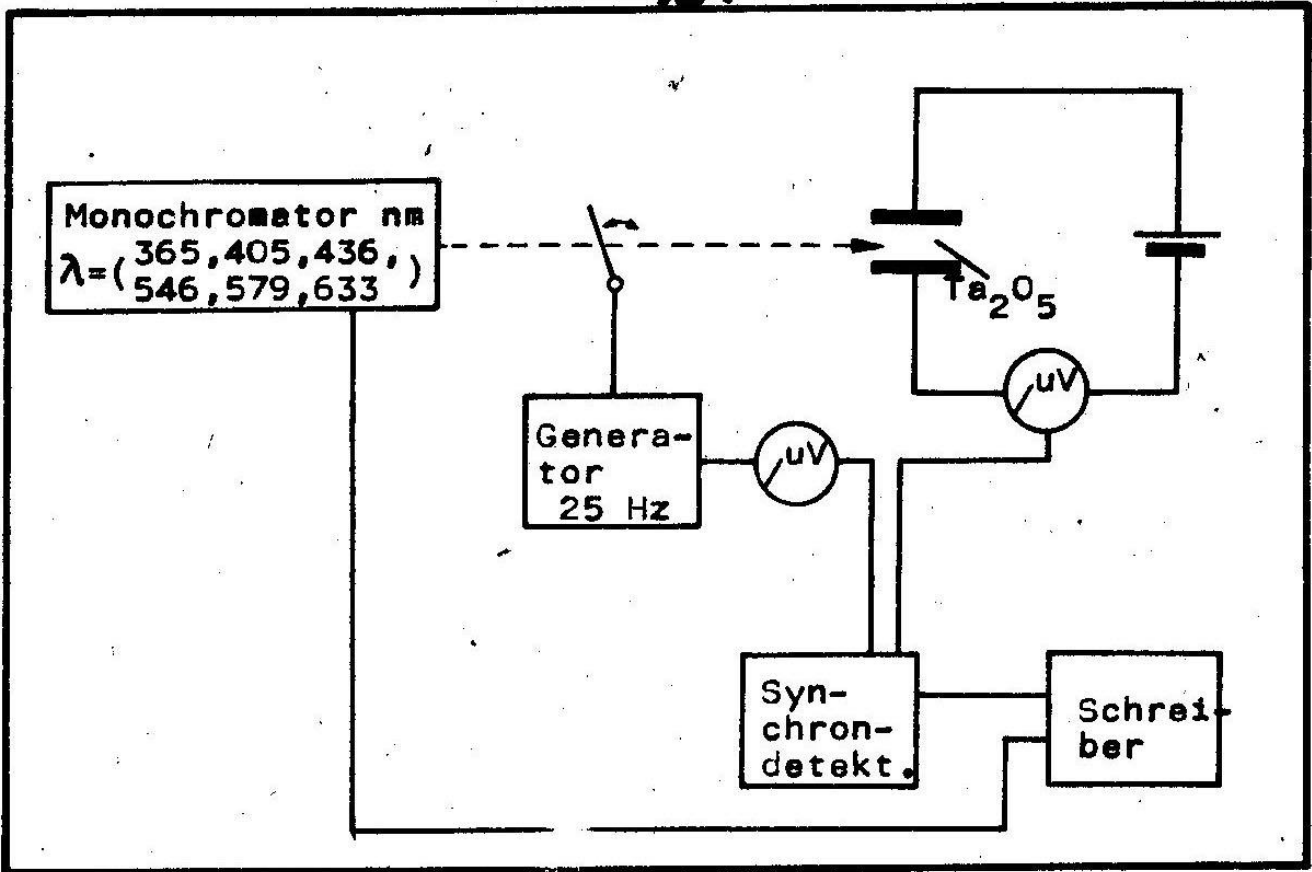


Abb. 5: Prinzipielle Meßanordnung

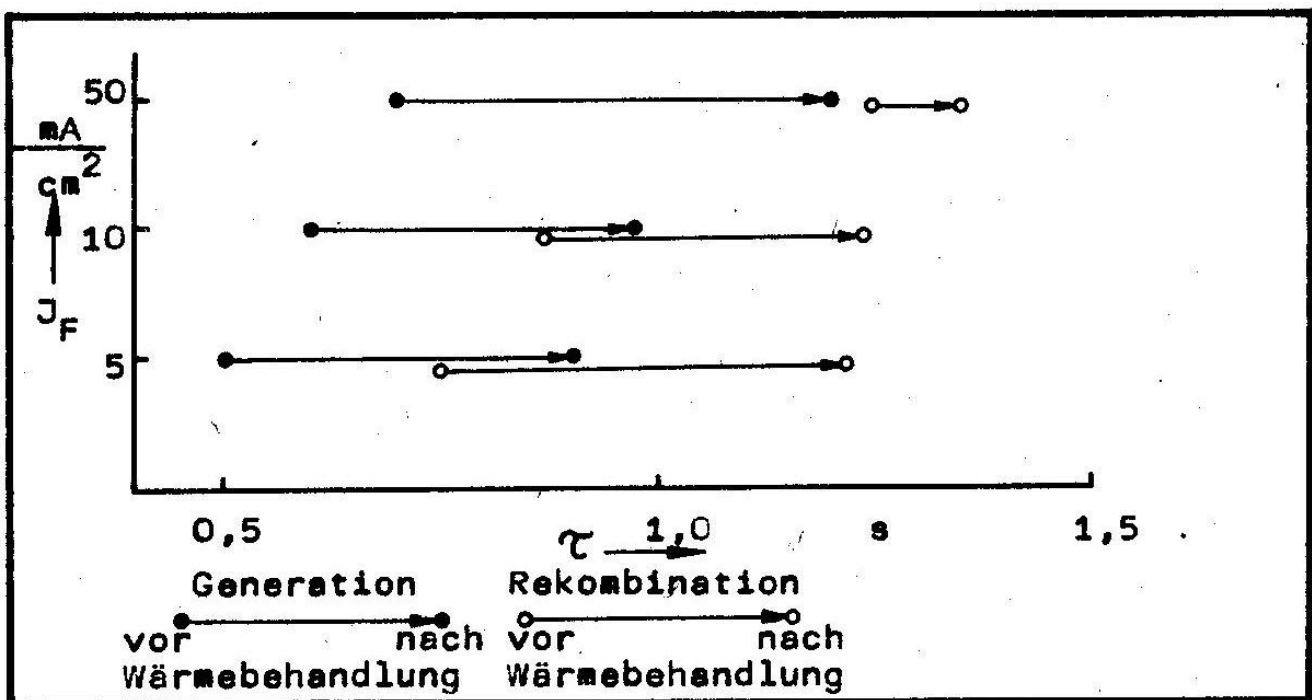


Abb. 7: Zeitkonstante τ des Einsetzens/Abklingens der Fotoleitfähigkeit