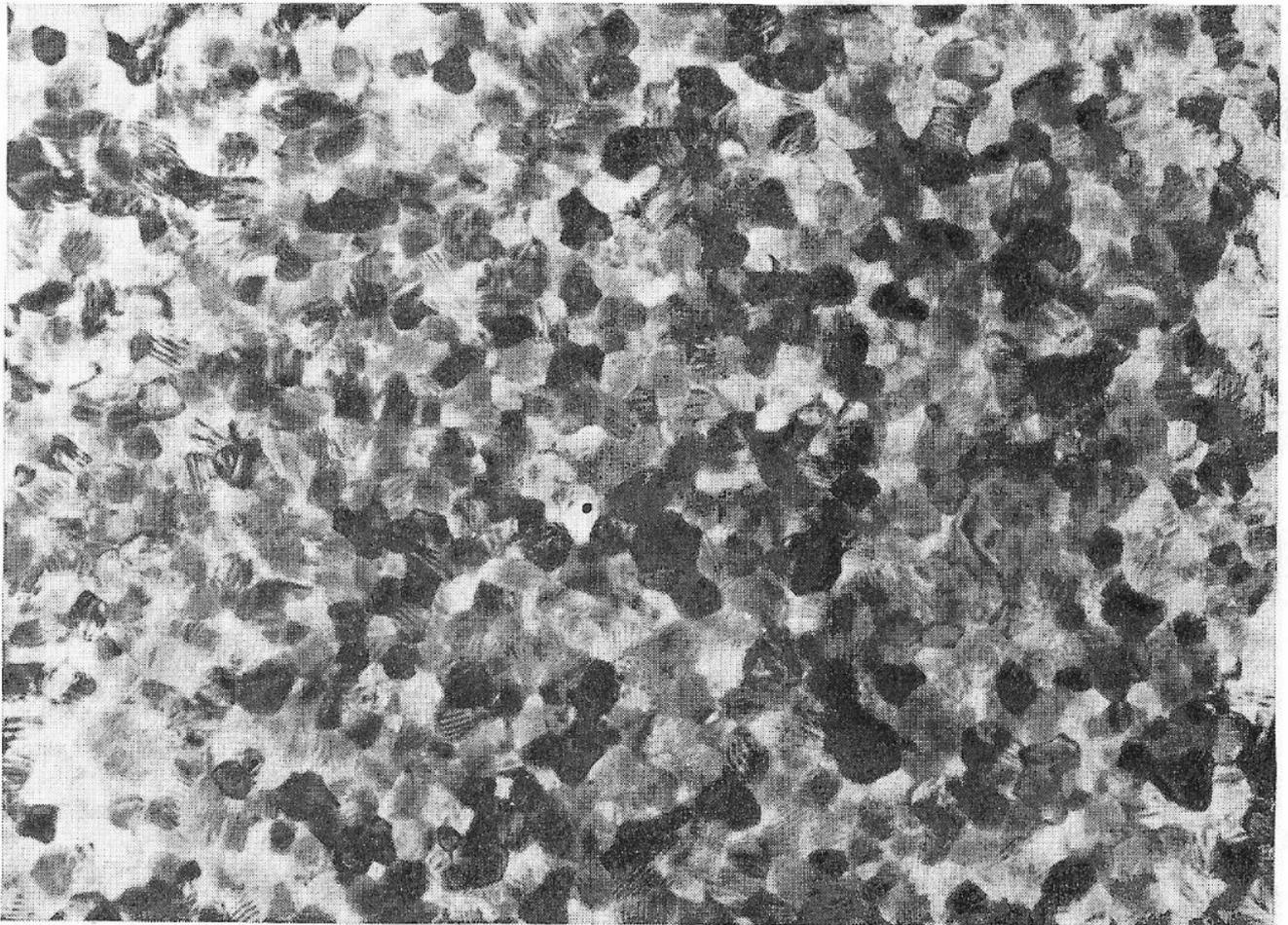


VEB KOMBINAT ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE TELTOW
Arbeitsausschuß Kondensatoren der Kammer der Technik

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

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN PLASMATRONGESPUTTERTEN TANTAL-SCHICHTEN

Dr.rer.nat. H. Podlesak, Dr.rer.nat. U. Bröhl,
VEB Werk für Fernsehelektronik Berlin

Doz.Dr.sc.nat. H.-D. Langer, TU Karl-Marx-Stadt

Dipl.-Phys. A.Adamcewska, Institut für Elektronentechnologie
Warschau

Die Tantal-Dünnschichttechnik hat international einen hohen Stand erreicht. Zu den vielen praktisch genutzten Realisierungsvarianten gehören unter anderem :

- aktive Filter in der Hybridtechnik (RC-Netzwerke, RC-Netzwerke mit verteilten Parametern)
- Dünnschicht-Chipkondensator für Hybridschaltkreise
- aktive Filter in der integrierten Silicium-Tantal-Mischtechnologie (STIC)
- Stapelkondensatorzelle für 1Chip-Mbit-dRAM-Speicher.

Die elektrischen Eigenschaften dünner Schichten sind von ihrer "Struktur" und damit stark von den Herstellungsbedingungen abhängig. Vertiefte Erkenntnisse in diesem Korrelationskomplex sind Voraussetzung für eine gezielte Eigenschaftsmanipulation in der Dünnschichttechnologie. In einem Überblick sind wichtige, aus der Literatur /1 bis 12/ bekannte Werte zu Struktur und Eigenschaften dünner Schichten auf Tantal-Basis in Abhängigkeit vom Dotierungs- bzw. Legierungszustand (Tabelle 1), vom Herstellungsverfahren und Substratzustand (Tabelle 2) sowie vom Partialdruck des Reaktionsgases (N_2 , O_2) beim reaktiven Sputtern zusammengefaßt (Abb. 1).

Die zwei wichtigsten kristallinen Modifikationen des Tantals stellen die α (krz)- und die β (tetragonal)-Phasen mit ihrem stark verschiedenem elektrischen Verhalten dar. Aufgrund der Komplexität der den Kristall- und Schichtwachstum beeinflus-

Tabelle 1 Struktur und Eigenschaften dünner Schichten auf Ta-Basis (Literaturübersicht)

Bezeichnung	α -Ta	β -Ta	amorph	TaN _{0,05}	Ta _x O _y	Ta _x N _y O _z	TaAl _x	TaTi _x	TaSi _x
Struktur	krz	tetrag	-	tetrag	α -, β -Ta, β -Ta ₂ O ₅ je nach O-Gehalt und max. Prozestemp.	α -, β -Ta, Ta ₂ N, TaN, Ta ₄ O, β -Ta ₂ O ₅ u. Oxinitr. je nach N- u. O-Gehalt	β -Ta, a, TaAl ₃ , kfz-Al	hex.: <20At%Ta, kub.: 20-40 At%Ta, tetr.: >40At%Ta	β -Ta: <15At%Si, a: >15At%Si
Gitter- konstante (Å)	a= 3,31 bis 3,43	a=5,34 c=9,94	-	-	phasen- abhängig	phasen- abhängig	phasen- abhängig	hex.: a=2,96 c=4,72, kub.: a=3,30, tetr.: a=5,42	-
spezif. elektr. Widerstand ($\mu\Omega\text{cm}$)	25bis 50	150bis 220	~610	~150	50 bis $\geq 10^4$	250 bis 20000	20 bis 750	80 bis 320	200 bis 90000
TKR (ppm K ⁻¹)	500 bis 800	-150 bis 100	-200	~200	<-300 bis 500	-850 bis 500	-140 bis 340	≥ -30	-100 bis 3000
spezif. Dichte (g cm ⁻³)	15,6	15,9	-	-	7,6 bis 16,3	-	3,4 bis 16,0	4,5 bis 14,4	-

Tab.2 Struktur von Ta-Schichten in Abhängigkeit vom Substratzustand und vom Herstellungsverfahren (Literaturübersicht)

Substrat		Verfahren				
Zustand/ Material	Struktur	Aufdampfen	DC	HF	Sputtern	Ionenstrahl
					Magnetron	
<u>O-haltig:</u>						
SiO ₂	a		β	Bias: α Vorätz: β	β	
Ta ₂ O ₅	a		β		β	
Al ₂ O ₃	a		β			
Quarzglas Corning 7059	a	β		$\beta + \alpha$ $\beta + \alpha$		
Al ₂ O ₃ -Keramik	poly			Bias: $\beta + \alpha$ Vorätz: β		a(T _S ↑: β, α)
<u>schweroxydierbar:</u>						
Pt, Au	poly, kfz		α		$\beta + \alpha$	
<u>frisch begast (O₂, H₂O):</u>						
Ti	poly, kfz		α		α	
Al	poly, kfz		α		$\beta + \alpha$	
SiC, TaSi ₅	a		α		$\beta + \alpha$	
<u>frisch präpariert und/ oder hochgereinigt:</u>						
W (T _S → 1000 °C) EK, krz		α				
Si	EK, kub			T _S ↑: α Vorätz: β (T _S ↓: β)		
NaCl (Spaltfläche, T _S → 400 °C)	EK, kub	$\alpha + \beta$				

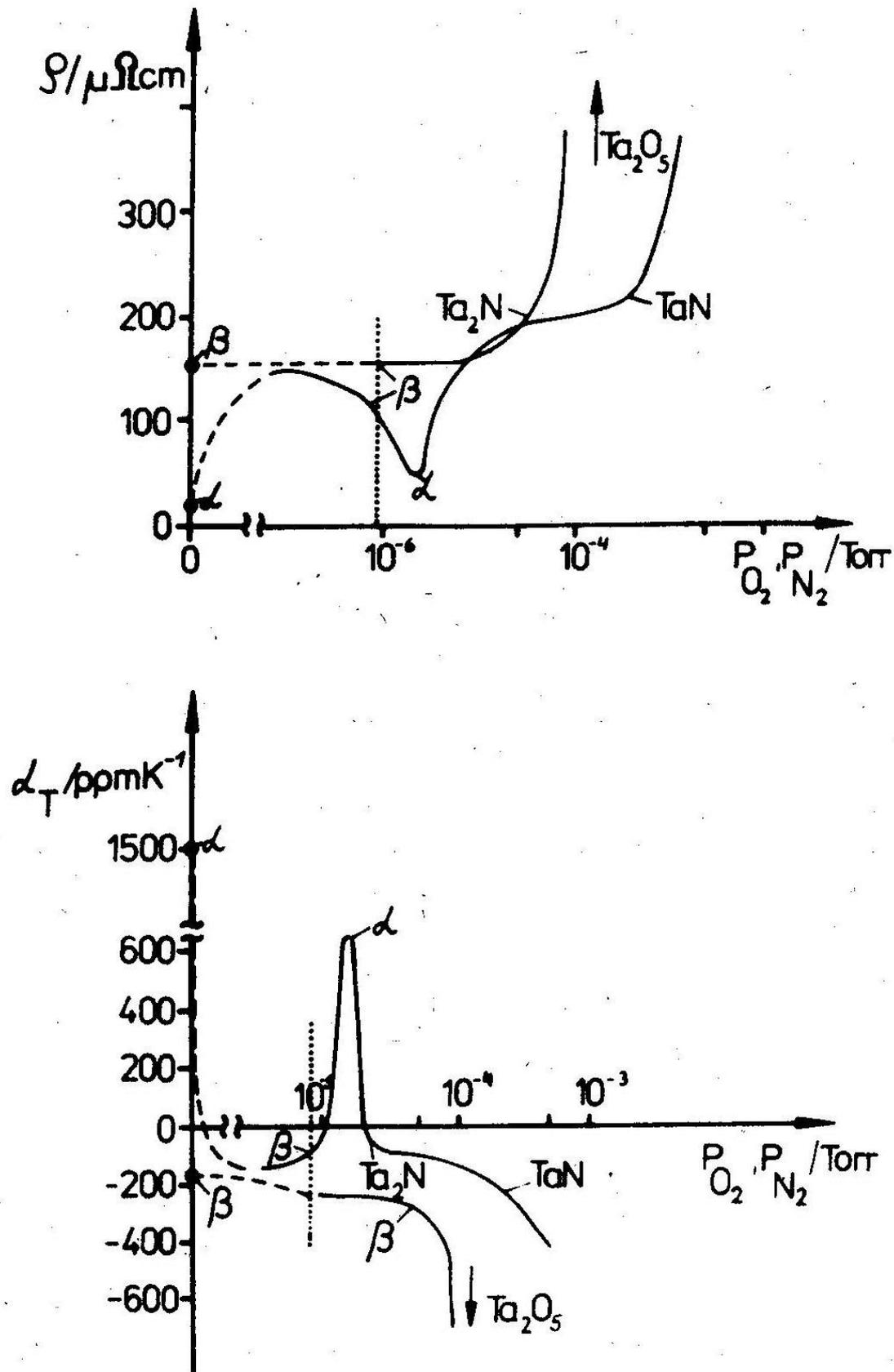


Abb.1 Spezifischer Widerstand und TKR von dotierten(O,N) Ta - Sputterschichten (punktierte Linien kennzeichnen eigenen experimentellen Arbeitspunkt)

senden Faktoren (Abscheidungsverfahren und -bedingungen, Restgasdruck, Substratbedingungen: Material, Kristallinität, Oberflächenreinheit, Temperatur) existieren verschiedene Meinungen zu den Phasenbildungsbedingungen. Die jüngeren Veröffentlichungen /9 bis 12/ deuten darauf hin, daß die α -Phase vorzugsweise bei verstärkter Schichtverunreinigung infolge Diffusion von Substratmaterial (Einfluß der Substrattemperatur!), aber auch bei hohem Kristallinitätsgrad des Substrats gebildet wird. Die β -Phase soll bei verringerter Substrattemperatur und -kristallinität dominieren.

Eigene Arbeiten haben das Ziel, das Verfahren der Plasmatronzerstäubung in einer Laboranlage (TUK) für die Herstellung der Grundelektrode von Tantal-Dünnschichtkondensatoren zu testen (Parameterwerte siehe Tab.3) und dabei grundsätzliche Fragen der Phasenbildung und des Schichtwachstums zu untersuchen. Im folgenden werden Ergebnisse zur Tantal-Schichtstruktur vorgestellt. Zu vergleichenden Untersuchungen standen auch im Institut M.v.Ardenne plasmatrongesputterte Tantalschichten zur Verfügung. Für die strukturelle Schichtcharakterisierung wurden bei einer Schichtdicke von 40 nm die Transmissionselektronenmikroskopie und -beugung, bei einer Schichtdicke von 200 nm die Röntgen- und Reflexions-elektronenbeugung genutzt (siehe Tab.3).

Die aus präparativen Gründen auf einkristall. NaCl-Spaltflächen abgeschiedenen ca. 40 nm dicken Tantalschichten sind polykristallin und enthalten sowohl die α - als auch die β -Phase (siehe Abb.2,3 und Tab.4). Der β -Phasenanteil weist eine Textur auf. Die Erhöhung der Substrattemperatur bis 200 °C bewirkt keine merkliche Änderung der Korngröße (ca. 10 nm), aber eine Änderung der Phasenanteile. Während bei ungeheiztem Substrat ($T_S \approx 50$ °C) die α -Phase dominiert, entsteht bei $T_S \approx 100$ °C ein α/β -Phasengemisch mit gleichberechtigten Anteilen. Wird die Kristallinität der NaCl-Spaltfläche vor der Beschichtung mittels Schleifen vermindert, bildet sich ein ausgeglichenes Phasengemisch bereits bei ungeheiztem Substrat.

Tab.3 Angaben zu Schichtherstellung, Untersuchungsverfahren und Strukturauswertung

Sputter- anlage	Sputterbedingungen			Substratbeding.		Schicht- dicke/nm	Prob.- bezeich- nung	Untersuch.- verfahren	Phasen- nachweis
	p_r/Pa	p_{Ar}/Pa	β/nms^{-1}	Material	$T_S/^\circ\text{C}$				
Eigenbau- Laboran- lage (TUK)	10^{-3} (ohne Kühl- falle)	0,3	1,5... 2,0	NaCl	50,	~ 40	A	TEM, HEED	α, β (gleichbe- rechtigt)
				(ein- krist.)	100,		B		
					200		B		
				Si	200	200	C	Röntgen- beugung, RHEED	β, α möglich
				Si/poly- Ta_2O_5	200	200	D		$\alpha, (\beta)$
	10^{-4} (mit KF)			Si	200	200	E		β
IMvA	$<10^{-5}$	0,5	4,4	Si	50	200	F		β

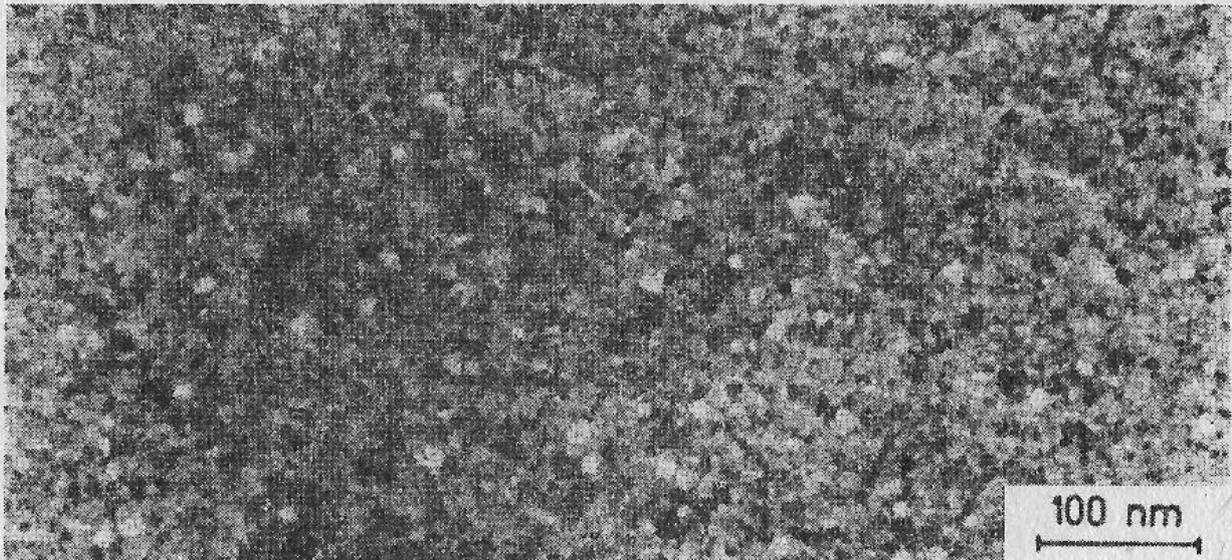


Abb.2 TEM - Hellfeldaufnahme einer ca. 40 nm dicken Ta-Schicht

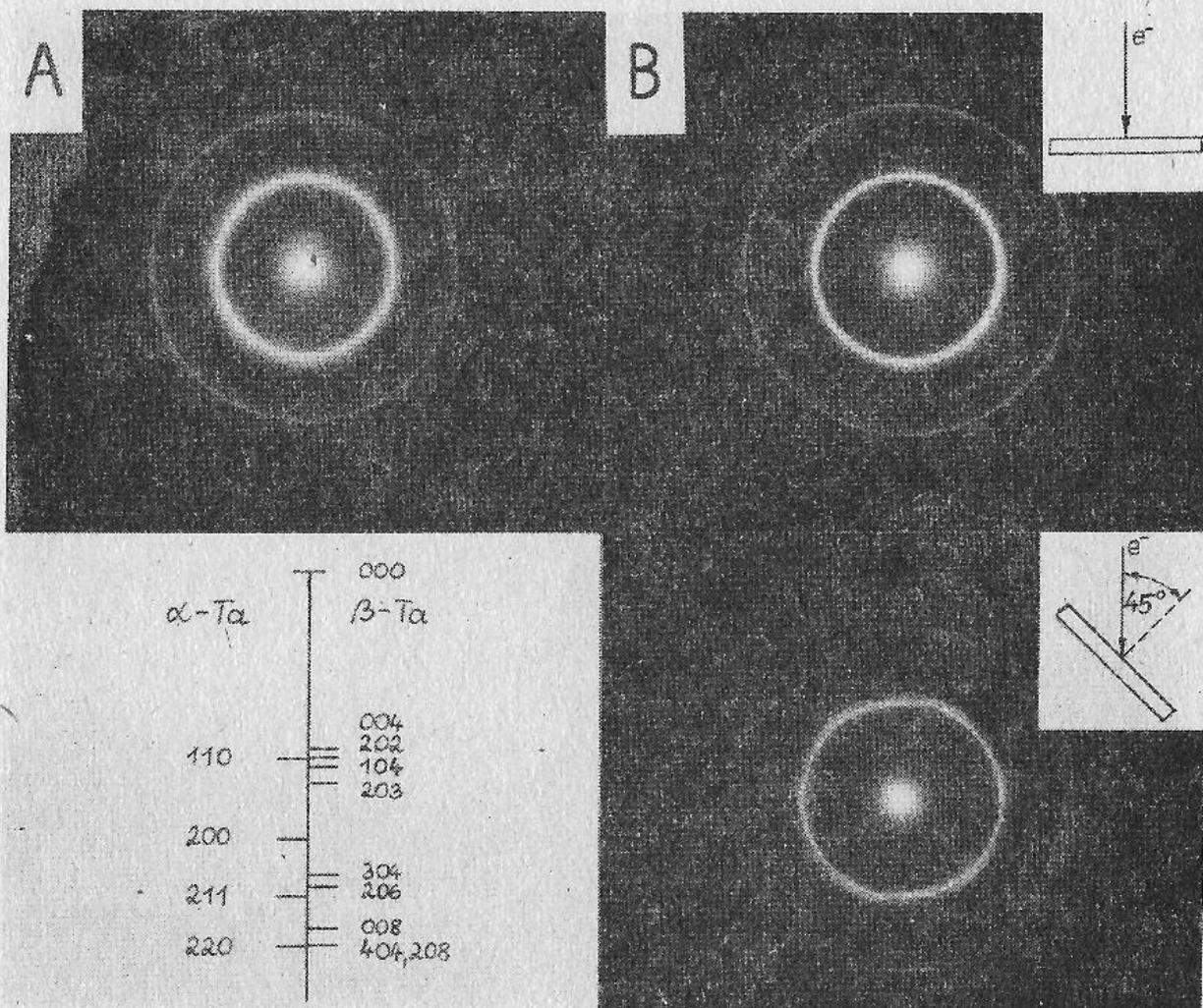


Abb.3 Transmissionselektronenbeugungsaufnahmen von ca. 40 nm dicken Ta - Schichten
 A: $T_S \approx 50^\circ\text{C}$, α - Phase dominant
 B: $T_S \approx 100^\circ\text{C}$, α - und textur. β - Phase mit gleichberechtigten Anteilen

Tab.4 Auswertung der Transmissionselektronenbeugungsaufnahmen von 40 nm dicken Ta - Schichten

α - Ta (ASTM 4-795)		β - Ta (ASTM 19-1290)		exp. Ergebnis	
hkl	$d_{hkl}/\text{\AA}$	hkl	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$d_{exp}/\text{\AA}$	Zuordnung
		004	2,48	2,44	β
110	2,34	202	2,36	2,36	α, β
		104	2,25	2,25	β
		203	2,08	2,08	β
200	1,65			1,66	α
		304	1,45	1,44	β
		206	1,40	1,40	β
211	1,35			1,36	α
		008	1,24	1,23	β
220	1,17	404	1,17	1,15	α, β

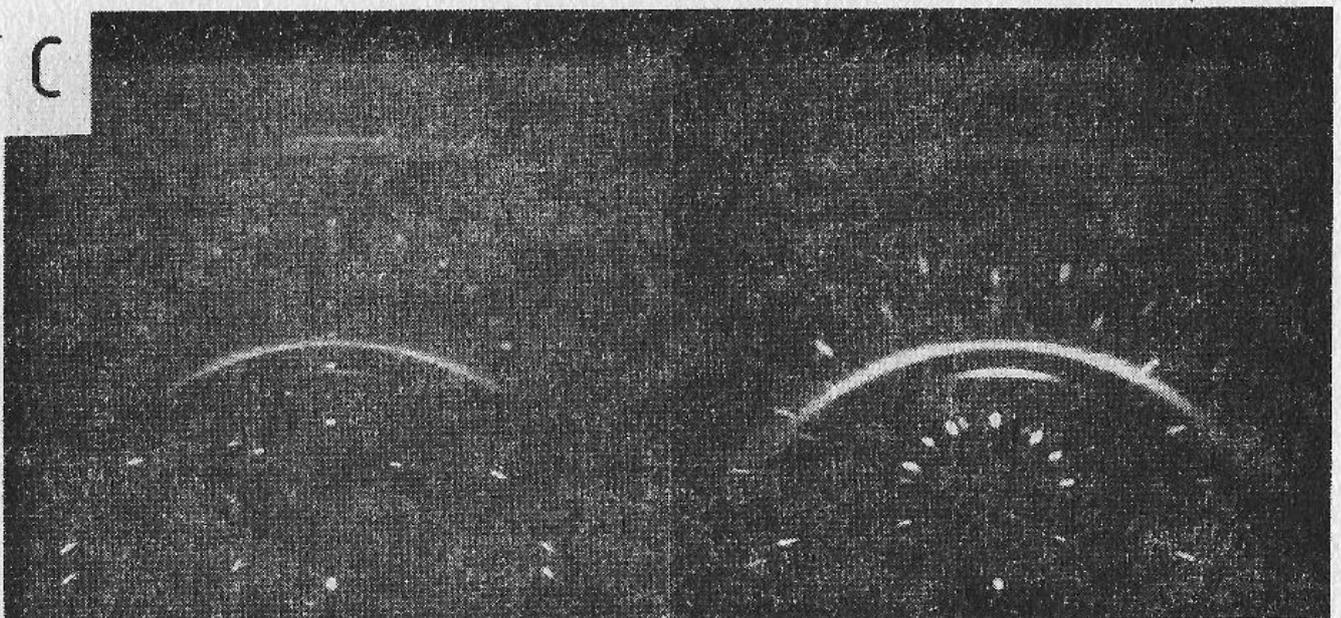
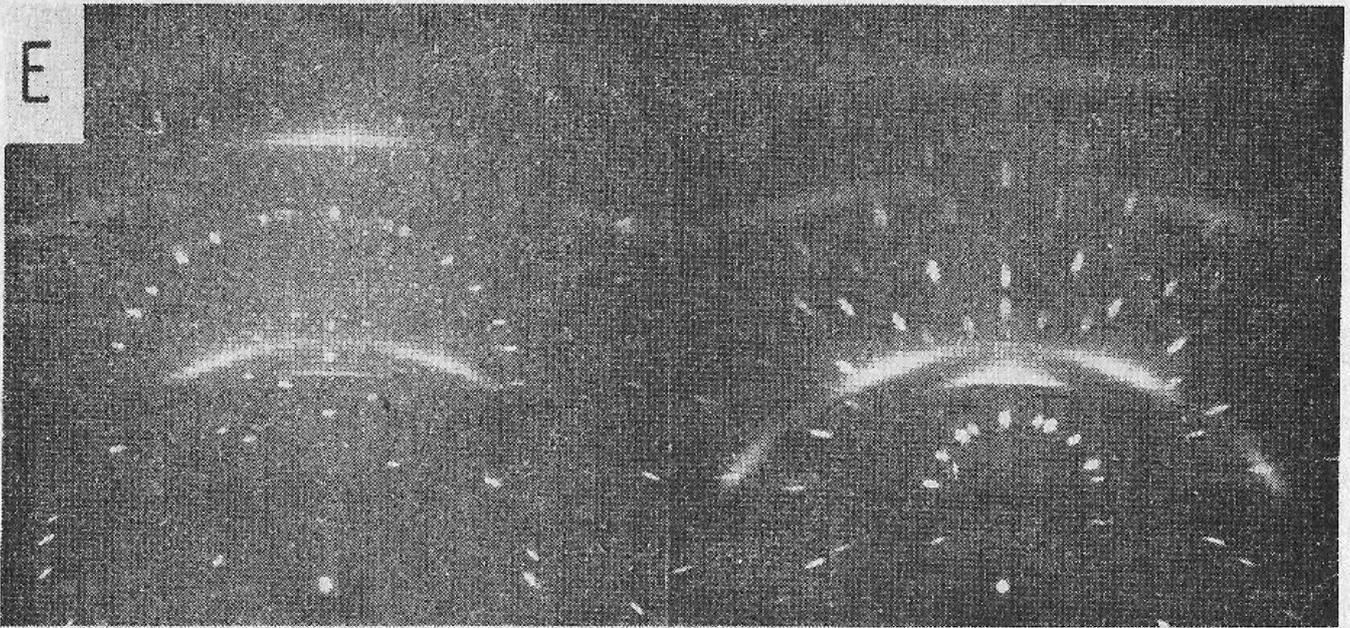


Abb.4 Röntgenbeugungsaufnahmen, hergestellt mittels Fein-
fokus - Röntgenanlage mit Strahleinfallswinkeln von
 30° (links) und 14° (rechts) zur Schichtfläche
Probenbezeichnung wie in Tabelle 3

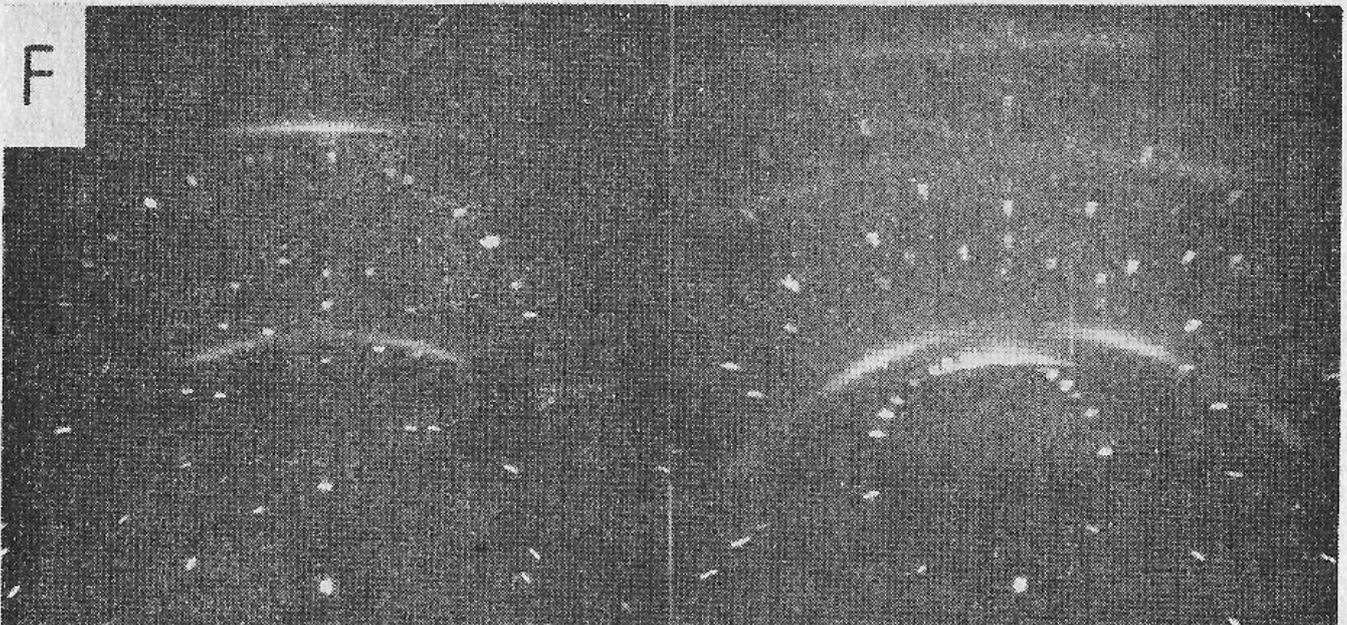
D



E



F



Die auf Silicium abgeschiedenen 200 nm dicken Schichten besitzen hauptsächlich die β -Gitterstruktur mit einer aus der Literatur bekannten Textur*. Der Vergleich der Röntgenbeugungsaufnahmen (Abb. 4, Tab. 5) läßt schließen, daß bei einem Restgasdruck $p_r = 10^{-3}$ Pa eine Nebenphase mit α -Gitterstruktur entsteht. Diese könnte vermutlich besonders in der ersten Schichtwachstumsetappe gebildet werden. Ein ausgeprägter α -Anteil entsteht dagegen bei mit poly-Ta₂O₅ beschichtetem Siliciumsubstrat. Bei Tantalbeschichtungen auf Silicium unter Einhaltung eines verringerten Restgasdruckes, $p_r \leq 10^{-4}$ Pa, konnte ausschließlich die β -Phase nachgewiesen werden.

* In Zusammenfassung der Ergebnisse von Röntgen- sowie Transmissionselektronen- und Reflexionselektronenbeugungsuntersuchungen ergibt sich für die tetragonale Gitterstruktur der β -Phase eine bevorzugte Orientierung der (100)-Netzebenen und damit der c-Achse der Gitterelementarzelle parallel zur Schichtebene.

Tab.5 Auswertung der Röntgenbeugungsaufnahmen (Probenbezeichnung siehe Tab.3)

experimentelle Werte						Reflex- zuordnung **	Literaturwerte			
Probe:C	C *		D	E	F		α - Ta (ASTM 4-795)		B - Ta (ASTM 19-1290)	
$d_{hkl}/\text{\AA}$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	I_r				hkl	$d_{hkl}/\text{\AA}$	hkl	$d_{hkl}/\text{\AA}$	
2,67	2,68	87	nein	ja	ja	B			200	2,67
2,365	2,37	100	} ja	nein	nein	B, α	110	2,34	202	2,36
\approx 2,33	(nein)			ja	ja	B			211	2,32
\approx 2,24	(nein)		nein	ja	ja	B			104	2,25
?	(nein)		ja	nein	nein	B, α	200	1,65	205	1,59
\approx 1,44	(nein)		nein			B			304	1,44
1,38	1,37	12	} ja	nein	nein	B, α	211	1,35	323	1,37
1,34	1,34	30		ja	ja	B			400	1,34
	1,18	<10				B, α			220	1,17

* Messung mittels Zählrohrgoniometer-Anlage

** Die Reflex- und Phaseninterpretation erfolgte unter Beachtung der Texturercheinungen und der Tatsache, daß bei dünnen Schichten und verunreinigtem Bulkmaterial mit vergrößerten Gitterkonstanten zu rechnen ist.

Entsprechend dem ungünstigen Verhältnis von relativ bescheidenem Umfang der vorgestellten experimentellen Arbeiten zu der Vielzahl strukturbeeinflussender Schichtabscheidungsfaktoren sollten die erzielten Ergebnisse vorsichtig gewertet werden. Zunächst wurde klar, daß mit beiden, sowohl α - als auch β -Tantalphasen zu rechnen ist (siehe Tab.3). Die starke Variierung ihres jeweiligen Anteils durch Veränderung von Substratbedingungen und Restgasdruck zeigt die Notwendigkeit, den Abscheidungsprozeß im Detail zu beherrschen.

Unter der (experimentell nicht nachgewiesenen) Annahme, daß in dem genannten Substrattemperaturbereich Diffusionsprozesse zwischen Substrat und Schicht nicht die ausschlaggebende Rolle spielen, kann die Verminderung des β -Phasenschichtanteils einerseits auf den Einfluß eines hohen Kristallinitätsgrades der Substratoberfläche (Beachtung von Oberflächenbedeckungen!) und andererseits auf die Wirkung des Einbaus von Restgasatomen in die Schicht zurückgeführt werden.

Für die Gewinnung exakter, allgemeingültiger Aussagen ist ein entsprechend weit gefächertes Schichtherstellungs- und auch Untersuchungsprogramm notwendig.

- | | | |
|------|--|---|
| /1/ | E.M.Michalak: | Vacuum 17 (1966) 317 |
| /2/ | H.-D.Langer: | Dissertation A, TH Ilmenau(1970) |
| /3/ | A.Schauer, W.Peters,
W.Juergens: | TSF 8 (1971) R9 |
| /4/ | G.Wolf: | Dissertation A, TH Kmst. (1972) |
| /5/ | P.N.Baker: | TSF 14 (1972) 3 |
| /6/ | K.Hieber: | TSF 24 (1974) 157 |
| /7/ | W.D.Westwood, P.S.Wilcox,
N.Waterhouse: | Tantalum Thin Films, Acad.Press,
London (1975) |
| /8/ | S.Yamanaka, M.Naoe,
S.Kawai: | Japan. J. Appl. Phys.16(1977)1245 |
| /9/ | M.H.Rottersman, M.J.Bill: | TSF 61 (1979) 281 |
| /10/ | K.Hieber, N.M.Mayer: | TSF 90 (1982) 43 |
| /11/ | S.Sato: | TSF 94 (1982) 321 |
| /12/ | J.J.Hauser: | J. Appl. Phys. 55 (1984) 589 |